



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0125306
(43) 공개일자 2024년08월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/18 (2015.01) H01M 8/023 (2016.01)
H01M 8/04186 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/188 (2013.01)
H01M 8/023 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0018195
(22) 출원일자 2023년02월10일
심사청구일자 2023년02월10일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
김영식
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과
학기술원
박정우
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과
학기술원
이왕근
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과
학기술원
(74) 대리인
특허법인지원

전체 청구항 수 : 총 7 항

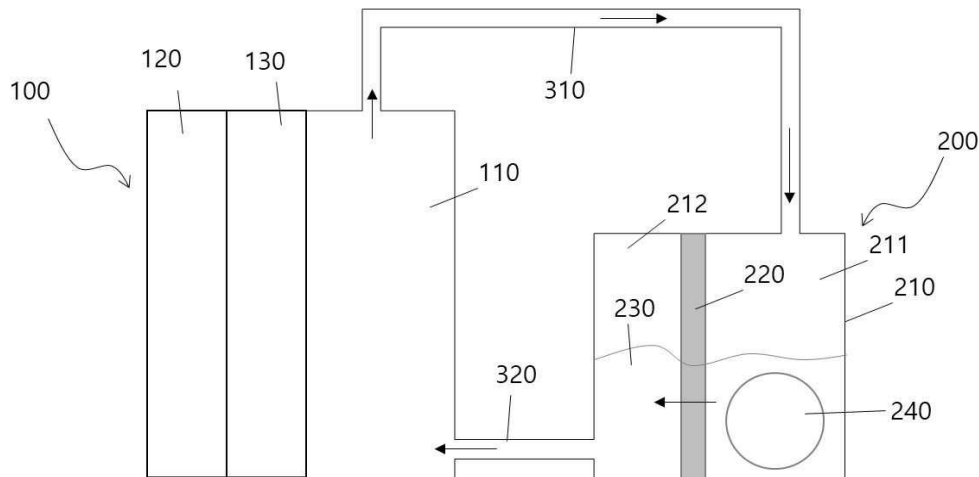
(54) 발명의 명칭 **활물질의 교체입자를 포함하는 레독스 플로우 배터리 시스템**

(57) 요약

본 발명은 레독스 플로우 배터리 시스템에 관한 것으로, 보다 상세하게는 외부 전해액 탱크에 있어서, 동일한 활물질이 액체의 전해액과 교체 입자로 동시에 존재하는 레독스 플로우 배터리 시스템에 관한 것이다.

대표도 - 도1

10



(52) CPC특허분류

H01M 8/04186 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415180606
과제번호	20215610100040
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	해수이차전지대용량모듈화및MW급ESS기술개발
연구과제명	해수이차전지 20Wh 이상급 단위 셀 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	주식회사 포투원
연구기간	2022.02.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

배터리 셀;

상기 배터리 셀과 연동되는 전해액 외부 탱크를 포함하며,

상기 전해액 외부 탱크는 활물질이 용해된 전해액과 용해되지 않은 상기 활물질의 고체 입자를 구비하는 것인,
레독스 플로우 배터리 시스템.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전해액 외부 탱크는,

상기 전해액을 수용하는 하우징;

상기 하우징 내 위치하는 격막; 및

상기 격막에 의하여 구획되는 일 영역 상에 위치하는 상기 활물질의 고체 입자를 포함하는 레독스 플로우 배터리 시스템.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 활물질은 페로시아나화 이온을 포함하는 것인,

레독스 플로우 배터리 시스템.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 격막의 두께는 0.9 내지 1.5 mm인 것인,

레독스 플로우 배터리 시스템.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 격막은 메쉬형 구조를 갖는 것인,

레독스 플로우 배터리 시스템.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 활물질의 고체 입자는 상기 격막에 의하여 구획되는 일 영역에 위치하는 것인,
레독스 플로우 배터리 시스템.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 일 영역은 전해액이 상기 배터리 셀로부터 상기 전해액 외부 탱크로 유입되는 측인 것인,
레독스 플로우 배터리 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 독스 플로우 배터리 시스템에 관한 것으로, 보다 상세하게는 외부 전해액 탱크에 있어서, 동일한 활물질이 액체의 전해액과 고체 입자로 동시에 존재하는 레독스 플로우 배터리 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 레독스 플로우 배터리에서는 일반적으로 제한된 용량을 극복하기 위해 반고체(semi-solid) 형태 또는 고체 표적(solid-targeted) 형태를 적용하여 문제를 극복하고자 하였다.

[0003] 그러나, 반고체 형태는 용액을 슬러리 형태로 사용하는 것으로 유동성이 매우 저하되는 고질적인 문제가 있으며, 고체 표적 형태의 시스템은 불용성 물질의 추가적인 합성과정 및 두 개 이상의 산화환원 매개체 사용으로 인한 낮은 전압 효율이 고질적인 문제가 되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 제2014-229519호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 레독스 플로우 배터리 양극의 용량은 일반적으로 사용된 활물질 이온의 용해도에 비례하며, 활성 종 이온의 최대 용해도 및 그 범위 내에서 용량이 제한되는 문제를 해결하기 위한 것으로, 본 발명은 최대 용해도의 활물질 용액과 고체상의 활물질 입자가 혼합된 양극을 활용하여, 기존 대비 향상된 용량을 구현함으로써 용량 제한 문제를 해결하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 레독스 플로우 배터리 시스템은 배터리 셀; 상기 배터리 셀과 연동되는 전해액 외부 탱크를 포함한다.

[0007] 상기 전해액 외부 탱크는 활물질이 용해된 전해액과 용해되지 않은 상기 활물질의 고체 입자를 구비하는 것일 수 있다.

[0008] 상기 전해액 외부 탱크는, 상기 전해액을 수용하는 하우징; 상기 하우징 내 위치하는 격막; 및 상기 격막에 의하여 구획되는 일 영역 상에 위치하는 상기 활물질의 고체 입자를 포함할 수 있다.

[0009] 상기 활물질은 페로시아나화 이온을 포함할 수 있다.

[0010] 상기 격막의 두께는 0.9 내지 1.5 mm일 수 있다.

- [0011] 상기 격막은 메쉬형 구조는 갖는 것일 수 있다.
- [0012] 상기 활물질의 고체 입자는 상기 격막에 의하여 구획되는 일 영역에 위치하는 것일 수 있다.
- [0013] 상기 일 영역은 전해액이 상기 배터리 셀로부터 상기 전해액 외부 탱크로 유입되는 측인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명은 양극부가 전기화학적 충전 및 방전 과정에서 화학적으로 고체인 활물질 입자의 용해 및 석출의 과정을 수반하며 이를 통해 기존 활성 중 이온의 용해도 이상의 더 높은 용량을 구현하는 효과가 있다.
- [0015] 또한, 본 발명은 양극부가 액체인 전해액에서의 활물질 이온 상태와 고체 입자의 활물질이 혼합되어 사용하고자 하는 활성 종의 최대 용해도 이상의 상태로 존재할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 레독스 배터리 시스템의 구성도를 도시한 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 레독스 배터리 시스템의 용량 평가 결과를 도시한 것이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 레독스 배터리 시스템의 활물질의 고체 입자의 용해-석출 과정 사진 이미지를 도시한 것이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 레독스 배터리 시스템의 활물질의 고체 입자의 용해-석출 과정 각 단계에서의 전압 측정 결과를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 레독스 플로우 배터리 시스템은 배터리 셀(100); 배터리 셀(100)과 연동되는 전해액 외부 탱크(200)를 포함한다.
- [0019] 배터리 셀(100)은 양극부(110); 음극부(120); 및 고체전해질(130)로 구성되는 것일 수 있으며, 양극부(110)와 음극부(120)는 서로 대향하도록 배치되며, 양극부(110)와 음극부(120) 사이에 고체전해질(130)이 위치하는 것일 수 있다.
- [0020] 양극부(110)는 탄소 기반의 집전체를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 집전체는 카본 클로스(Carbon cloth)로 구성된 것일 수 있다.
- [0021] 음극부(120)는 나트륨 전극(Na anode)일 수 있다.
- [0022] 고체전해질(130)은 나시콘(NASICON)일 수 있다.
- [0024] 전해액 외부 탱크(200)는 활물질이 용해된 전해액(230)과 용해되지 않은 상기 활물질의 고체 입자(240)를 구비할 수 있다. 전해액 외부 탱크(200)는 배터리 셀(100)의 양극부(110)와 연동되는 것일 수 있다. 전해액 외부 탱크(200)는 배출 배관(310) 및 유입 배관(320)에 의하여 양극부(110)와 연동되는 것일 수 있으며, 배출 배관(310) 및 유입 배관(320)에 의하여 전해액(230)의 배출 및 유입을 통한 전해액(230)의 순환을 제공하는 것일 수 있다.
- [0025] 보다 구체적으로, 전해액 외부 탱크(200)는 전해액(230)을 수용하는 하우징(210); 하우징(210) 내 위치하는 격막(220); 및 격막(220)에 의하여 구획되는 일 영역 상에 위치하는 상기 활물질의 고체 입자(240)를 포함한다.
- [0026] 하우징(210)은 소정의 공간을 갖는 부재로서, 하우징(210) 내부는 격막(220); 전해액(230); 및 고체 입자(230)를 수용한다. 하우징(210)은 격막(220)에 의하여 구획되는 일 영역(211)과 타 영역(212)을 포함할 수 있으며, 일 영역(211)은 배터리 셀(100)로부터 배출되어 배출 배관(310)을 통해 전해액(230)이 유입되는 것일 수 있으며, 타 영역(212)은 전해액(230)이 유입 배관(320)을 통해 배터리 셀(100)로 유입되는 것일 수 있다.

- [0027] 격막(220)의 두께는 0.9 내지 1.5 mm일 수 있으며, 0.3 mm의 두께를 갖는 단위 격막을 3 내지 5개로 적층하여 구성하는 것일 수 있다. 상기 격막은 메쉬형 구조는 갖는 것일 수 있으며, 상기 활물질의 고체 입자가 통과하지 않는 크기의 격자를 갖는 것일 수 있으며, 상기 격막은 전해액(230)은 자유롭게 이동가능한 것일 수 있다.
- [0028] 격막(220)은 하우징(210) 내부에 위치하는 것으로, 격막(220)에 의하여 하우징(210) 내부 영역을 구획하는 것일 수 있다. 이에 따라, 격막(220)에 의하여 하우징(210)은 일 영역(211)와 타 영역(212)으로 구획될 수 있다. 격막(220)에 의하여 구획되는 하우징(210)에서의 일 영역(211)에는 상기 활물질이 용해된 전해액(230)과 상기 활물질의 고체 입자(240)가 함께 위치하는 것일 수 있다. 또한, 격막(220)에 의하여 구획되는 하우징(210)에서의 타 영역(212)에는 상기 활물질이 용해된 전해액(230)이 위치하는 것이며, 상기 활물질의 고체 입자(240)는 위치하지 않는 것일 수 있다.
- [0029] 상기 활물질이 용해된 전해액(230)은 하우징(210) 내부에 수용되는 것이며, 전해액(230)은 유입 배관(320)을 통하여 배터리 셀(100)로 유입되었다가, 배출 배관(310)을 통하여 하우징(210)으로 재유입되는 것일 수 있으며, 격막(220)을 자유롭게 이동할 수 있는 것일 수 있다. 전해액(230)은 배터리 셀(100)의 양극부(110)로 유입되는 양극액(catholyte)일 수 있으며, 이때, 상기 활물질은 양극 활물질일 수 있다.
- [0030] 상기 활물질의 고체 입자(240)는 격막(220)에 의하여 구획되는 일 영역에 위치하는 것일 수 있으며, 보다 구체적으로 상기 활물질의 고체 입자(240)는 격막(220)에 의하여 구획되는 일 영역 상에 상기 활물질이 용해된 전해액(230)과 함께 위치하는 것일 수 있으며, 격막(220)에 의하여 구획되는 타 영역에는 상기 활물질이 용해된 전해액(230)만 위치하는 것일 수 있다. 상기 활물질의 고체 입자(240)는 충전 및 방전 과정에서 용매 및 석출 과정을 수반하는 것일 수 있다.
- [0031] 전해액(230)과 고체 입자(240)는 동일한 활물질일 수 있으며, 동일한 화학조성을 갖는 활물질일 수 있으며, 전해액(230)은 상기 활물질의 최대 용해도를 갖는 것일 수 있으며, 고체 입자(240)는 상기 활물질이 고체 분말의 형태를 갖는 것일 수 있다. 상기 활물질은 양극 활물질일 수 있으며, 페로시아나화 이온을 포함하는 것일 수 있으며, 짝이온으로는 소듐 이온(Na^+), 칼륨 이온(K^+) 또는 암모늄 이온(NH_4^+)을 포함하는 것일 수 있으며, 일례로서, 상기 활물질은 페로시아나화나트륨일 수 있다.
- [0033] 본 발명은 이하의 실시예를 통하여 보다 상세히 설명한다. 이하의 실시예는 본 발명을 일례로서, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0035] **실시예 1. 레독스 플로우 배터리 시스템의 구성**
- [0036] 도 1을 참조하여, 양극부(110)의 집전체로서 카본 클로스(carbon cloth)를 구성하고, 음극부(120)로 소듐 전극(Na anode)(음극액 : Saturated sodium / 2 M biphenyl(BP) / dimethoxyethane(DME)(Na-BP-DME), 집전체 : Stainless use stainless(SUS))으로 구성하고, 고체전해질(130)로서 나시콘(NASICON)을 구성하여 셀(cell)을 준비하였다. 양극액(catholyte)은 외부의 전해액 탱크로 양극액 탱크로 구성하였으며, 양극액 내 탱크는 양극액은 0.6 M의 페로시아나트륨(Sodium ferrocyanide: $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$) 용액(용매: 물(water)) 0.2 L을 준비하였으며, 추가적으로 26g의 페로시아나트륨 분말(Sodium ferrocyanide powder)을 양극액 탱크에 투입하여 양극액에서 전체 조성(페로시아나트륨 용액 + 페로시아나트륨 분말)의 활물질(페로시아나화 이온) 농도를 0.87M으로 설정하였으며, 양극액 탱크는 내부에 메쉬(mesh) 격막(선폭: 0.14 mm, 격자 크기: 0.36 mm x 0.36 mm)을 구비하며, 격막에 의하여 페로시아나트륨 분말은 구획되며, 격막을 기준으로 양극액이 양극에서 배출되어 전해액 탱크로 유입되는 측에 페로시아나트륨 용액과 페로시아나트륨 분말이 함께 위치하고, 격막을 기준으로 양극액이 양극으로 유입되도록 전해액 탱크에서 배출되는 측에 페로시아나트륨 용액만 존재한다. 이때 격막의 두께는 0.9 mm(0.3 mm 격막 3개 적층)이다.
- [0038] **비교예 1. 레독스 플로우 배터리 시스템의 구성**
- [0039] 상기 실시예 1과 동일하게 구성하되, 페로시아나트륨 분말(Sodium ferrocyanide powder)을 투입하지 않았으며, 양극액의 전체 조성의 농도를 0.6M으로 설정하였다.

실험예 1. 용량성능 평가

상기 실시예 1 및 상기 비교예 1에서 각각 구성한 레독스 플로우 배터리 시스템에서, 용량테스트를 수행하였으며, 상기 실시예 1 및 상기 비교예 1에서 각각의 실험 조건은 다음 표 1과 같다.

표 1

구분	실시예 1	비교예 1
양극액 농도(용해도)	0.87 M	0.6 M
이론 용량	4.66 Ah	3.22 Ah
실험 용량	4.66 Ah	3.22 Ah
양극액 부피	0.2 L	0.2 L
전류밀도(NASICON 면적 기준)	1 mA/cm ²	1 mA/cm ²

상기 표 1의 조건에서 수행한 용량 평가 결과를 도 2에 도시하였다.

도 2를 참조하면, 실시예 1에 구성한 레독스 플로우 배터리(“0.87 M”)는 비교예 1에서 구성한 레독스 플로우 배터리(“0.6M (solubility limit)”) 대비 44% 수준의 용량 발현이 증가한 것을 확인할 수 있다.

실험예 2. 활물질의 고체 입자의 용해-석출 과정

상기 실시예 1에서 구성한 레독스 배터리 시스템에서의 전기화학적 충전 및 방전 과정에서 활물질의 고체 입자의 용해-석출 과정 사진 이미지를 도 3에 도시하였으며, 사진 이미지 상에서의 각 단계의 전압변화를 도 4에 도시하였다. 도 3 및 도 4를 참조하면, 전기화학적 충전 및 방전 과정에서, 고체 입자의 활물질이 용해-석출 과정을 보이는 것을 확인할 수 있다. 도 3을 참조하면, 활물질의 산화/환원 반응은 기본적으로 집전체(Current collector)에서 발생하므로, 침전(precipitated) 과정 시 우선적으로 집전체 표면 위에서 생성되며, 그 침전물은 전해액(양극액)의 흐름에 의해 전해액 탱크(양극액 탱크)에 수용될 수 있습니다.

실시예 2. 레독스 플로우 배터리 시스템의 구성

상기 실시예 1과 동일하게 구성하되, 격막의 두께는 1.5 mm(0.3 mm 격막 5개 적층)이다.

비교예 2. 레독스 플로우 배터리 시스템의 구성

상기 실시예 1과 동일하게 구성하되, 격막의 두께는 0.3 mm이다.

실험예. 리튬계 고체전해질로 전환의 확인

상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 2에서 각각 구성한 레독스 플로우 배터리 시스템에서, 각각의 격막을 통과하는 활물질 고체 입자(용질)의 질량을 측정하였으며, 펌프(pump)(전압 12 V, 출력 6 W, 유속 : 400 mL / min)를 이용하여 분(min) 당 격막(면적: 가로 25 mm x 세로 90 mm)을 통과하는 활물질 고체 입자의 질량측정 결과를 하기 표 2에 도시하였다.

표 2

구분	실시예 1	실시예 2	비교예 2
격막을 통과하는 활물질 고체입자(용질)의 질량(g/min)	0.015	0.006	1.154

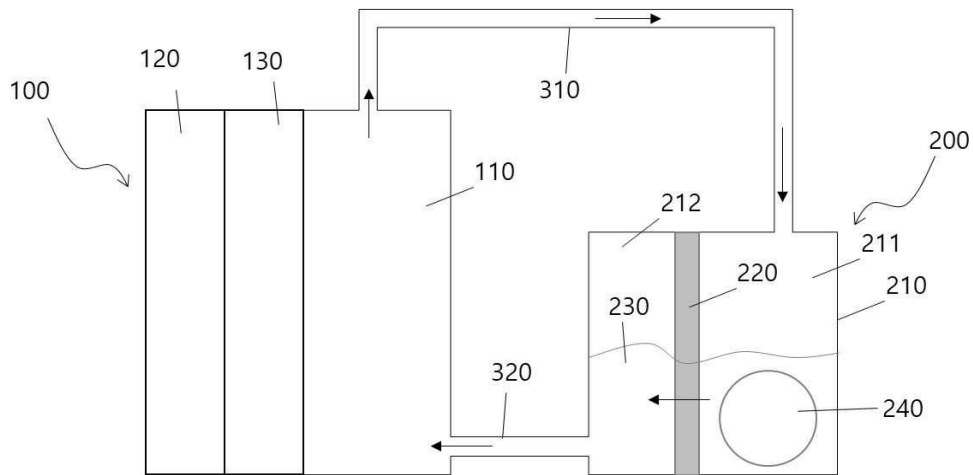
이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것

은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

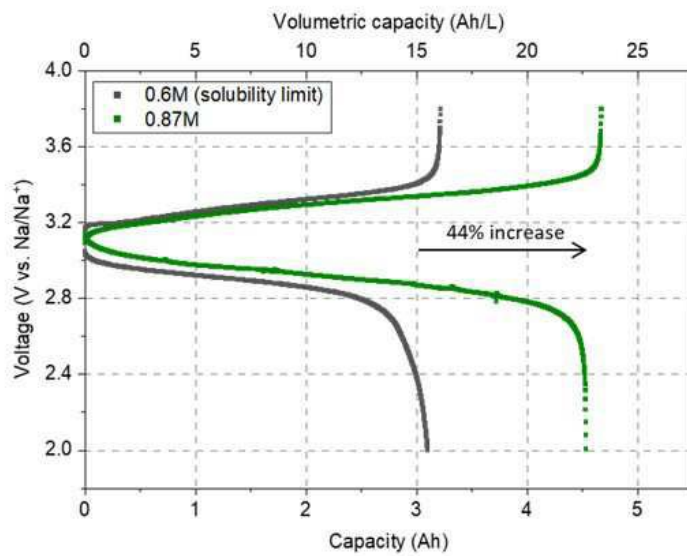
도면

도면1

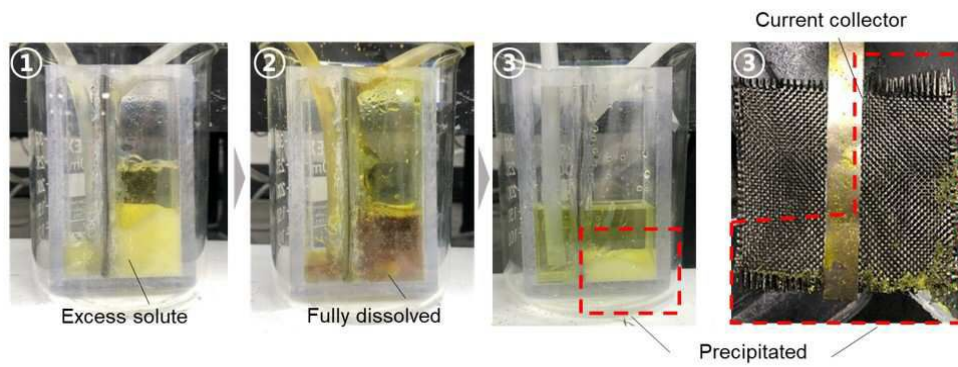
10



도면2



도면3



도면4

