



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0160367
(43) 공개일자 2024년11월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/139 (2010.01) H01L 31/0224 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0566 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/1397 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/139 (2013.01)
H01L 31/022425 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0057055

(22) 출원일자 2023년05월02일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

한국전력공사
전라남도 나주시 전력로 55(빛가람동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

송현곤
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
권대혁
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

(유)한양특허법인

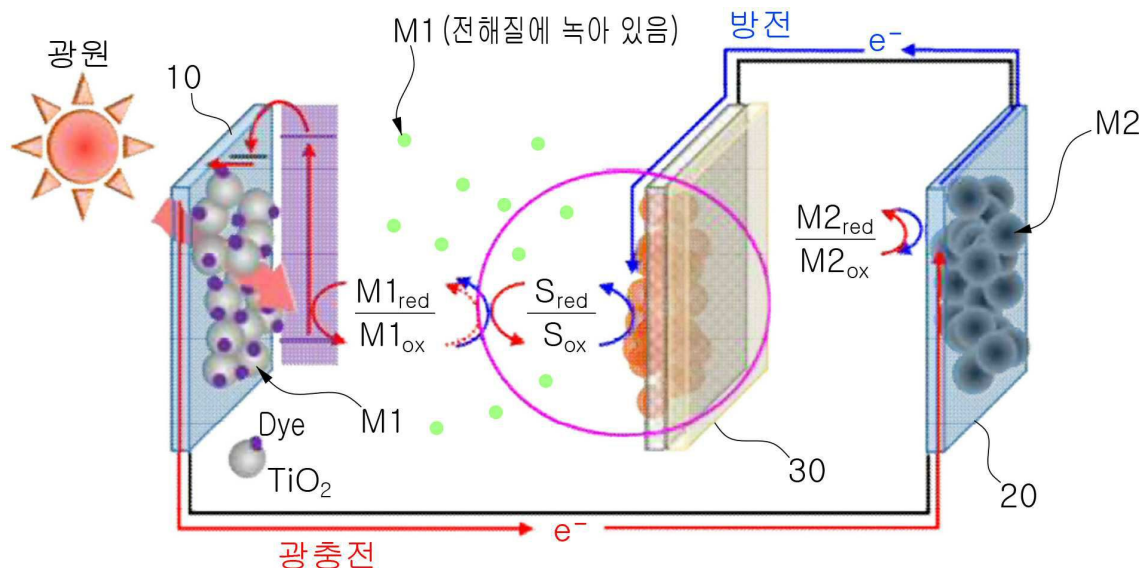
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 염료감응형 자가 광충전 화학전지용 방전전극의 제조방법, 그 방법에 의해 제조된 방전전극 및 그 방전전극을 구비한 염료감응형 자가 광충전 화학전지

(57) 요약

본 발명은 고에너지 밀도 및 높은 충전 효율을 갖는 염료감응형 자가 광충전 화학전지용 방전전극의 제조방법, 이에 의해 제조된 방전전극 및 그 방전전극을 구비한 염료감응형 자가 광충전 화학전지에 관한 것이다. 구체적으로 (a) 양극 전해질용 고체 활물질로 리튬인산(LiFePO_4), 도전재, 바인더 및 용매를 포함한 고체 활물질 슬러리 제조하는 단계 및 (b) 염료감응형 자가 광충전 화학전지용 방전전극의 상에 상기 고체 활물질 슬러리를 필름 형태로 도포하고 건조하여 고체 활물질이 포함된 방전전극을 형성하는 단계를 포함하여 염료감응형 자가 광충전 화학전지용 방전전극을 제조하고, 이를 통해 고에너지 밀도 및 높은 충전 효율을 향상시킨 염료감응형 자가 광충전 화학전지 구성한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 10/0566 (2013.01)

H01M 4/0409 (2013.01)

H01M 4/0471 (2013.01)

H01M 4/1397 (2013.01)

H01M 4/622 (2013.01)

H01M 4/623 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

이명희

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

윤소연

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 양극 전해질용 고체 활물질로 리튬인산(LiFePO_4), 도전재, 바인더 및 용매를 포함한 고체 활물질 슬러리 제조하는 단계; 및

(b) 염료감응형 자가 광충전 화학전지용 방전전극의 상에 상기 고체 활물질 슬러리를 필름 형태로 도포하고 건조하여 고체 활물질이 포함된 방전전극을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 자가 광충전 화학전지용 방전전극의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계는,

상기 고체 활물질 슬러리를 막 또는 필름 형태로 형성되도록 상기 방전전극의 상에 캐스팅하고 건조하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 자가 광충전 화학전지용 방전전극의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 도전재는 카본블랙, 그래핀 및 탄소 나노 튜브로 이루어진 군으로 부터 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 염료감응형 자가 광충전 화학전지용 방전전극의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 바인더는 폴리플루오르화비닐리덴(poly(vinylidene fluoride)), 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene), 폴리이미드(polyimide), 폴리아미드(polyamide), 폴리 아미드이미드(poly(amide imide)), 폴리 아크릴(polyacryl), 스티렌부타디엔고무(styrene-butadiene rubber), 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 공중합체(styrene-ethylene-butadiene-styrene copolymer) 및 카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethyl cellulose)로 이루어진 군으로 부터 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 염료감응형 자가 광충전 화학전지용 방전전극의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone), 물, 알코올, 크실렌(xylen) 및 톨루엔(toluene) 중에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 염료감응형 자가 광충전 화학전지용 방전전극의 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 염료감응형 자가 광충전 화학전지용 방전전극.

청구항 7

외부 빛에 의해 전자를 생성하는 광전극;

상기 광전극에서 생성된 전자를 저장하는 저장 전극 활물질을 포함하는 저장전극; 및

방전 시 상기 광전극의 양극 활물질을 환원시키는 양극 전해질용 고체 활물질이 필름 형태로 제작되어 이루어지는 제6항의 방전전극;을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응형 자가 광충전 화학전지.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 고에너지 밀도 및 높은 충전 효율을 갖는 염료감응형 자가 광충전 화학전지용 방전전극의 제조방법, 이에 의해 제조된 방전전극 및 그 방전전극을 구비한 염료감응형 자가 광충전 화학전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 탄소 중립에 대한 중요성이 대두되면서 신재생 에너지에 대한 관심이 증가하고 있다. 그 중에서 태양광의 경우 대량의 에너지 생산이 가능하여 고효율의 광 화학전지의 발전이 꾸준히 이루어지고 있다. 하지만 발전 시간대와 전력 사용시간대가 일치하지 않아 태양광 발전의 사용 범위가 제한적이다.
- [0003] 이를 극복하기 위해 광 화학전지-저장 일체형 시스템이 개발되었으며, 상기 광 화학전지-저장 일체형 시스템은 시간적 제약을 극복하여 사용 범위를 넓혀주는 효과를 보여주고 있다. 특히 염료감응형 태양전지 일체형 시스템의 경우, 실내/외 모두 발전이 가능하여 에너지 재활용의 새로운 시각을 제시하였다.
- [0004] 그러나 현재 염료감응형 태양전지 일체형 시스템은 제한된 배터리 크기로 인한 배터리 내부 액체 활물질의 농도 의존성(용해도 한계)으로 인해 발전 가능한 에너지양에 한계가 있는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2021-0152867호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 본 발명은 발전 가능한 에너지양 및 저장 효율 개선을 통한 에너지 전환 및 저장 효율 극대화를 위해서 내부 액체 활물질에 적합한 고체 활물질을 도입한 염료감응형 자가 광충전 화학전지용 방전전극의 제조방법, 그 방법에 의해 제조된 방전전극 및 그 방전전극을 구비한 염료감응형 자가 광충전 화학전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 염료감응형 자가 광충전 화학전지용 방전전극의 제조방법은, (a) 양극 전해질용 고체 활물질로 리튬인산(LiFePO_4), 도전재, 바인더 및 용매를 포함한 고체 활물질 슬러리 제조하는 단계 및 (b) 염료감응형 자가 광충전 화학전지용 방전전극의 상에 상기 고체 활물질 슬러리를 필름 형태로 도포하고 건조하여 고체 활물질이 포함된 방전전극을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0008] 본 발명의 염료감응형 자가 광충전 화학전지용 방전전극의 제조방법에서, 상기 (b) 단계는 상기 고체 활물질 슬러리를 막 또는 필름 형태로 형성되도록 상기 방전전극의 상에 캐스팅하고 건조할 수 있다.
- [0009] 상기 도전재는 카본블랙, 그래핀 및 탄소 나노 튜브로 이루어진 군으로 부터 선택된 어느 하나 이상 것을 사용할 수 있다.
- [0010] 상기 바인더는 폴리플루오르화비닐리덴(poly(vinylidene fluoride)), 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene), 폴리이미드(polyimide), 폴리아미드(polyamide), 폴리 아미드이미드(poly(amide imide)), 폴리 아크릴(polyacryl), 스티렌부타디엔고무(styrene-butadiene rubber), 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 공중합체(styrene-ethylene-butadiene-styrene copolymer) 및 카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethyl cellulose)로 이루어진 군으로 부터 선택된 어느 하나 이상인 것을 사용할 수 있다.
- [0011] 상기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone), 물, 알코올, 크실렌(xylen) 및 톨루엔(toluene) 중에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 사용할 수 있다.

[0012] 본 발명의 염료감응형 자가 광충전 화학전지용 방전전극은 앞서 설명한 제조방법을 통해 제조될 수 있다.

[0013] 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 염료감응형 자가 광충전 화학전지는 외부 빛에 의해 전자를 생성하는 광전극, 상기 광전극에서 생성된 전자를 저장하는 저장 전극 활물질을 포함하는 저장전극, 및 방전 시 상기 광전극의 양극 활물질을 환원시키는 양극 전해질용 고체 활물질이 필름 형태로 제작되어 이루어지는 방전전극을 포함하되, 상기 방전전극은 앞서 설명한 염료감응형 자가 광충전 화학전지용 방전전극의 제조방법을 통해 제조된 것을 사용할 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명은 염료감응형 자가 광충전 화학전지용 방전전극에 고체 활물질을 적용하여 이를 구비한 염료감응형 자가 광충전 화학전지의 저장 효율을 향상시키는 효과가 있다.

[0015] 이렇게 증가한 저장효율을 토대로 실질적 활용 측면은 최근 사물인터넷 (IoT)기반 무선 센서, 스마트 폰 및 태블릿 PC를 포함한 저전력 구동 실내 전자 장치의 사용이 급격히 증가함에 따라 반영구적으로 사용 가능한 에너지원에 대한 수요 충족이 가능하다.

[0016] 본 발명의 염료감응형 자가 광충전 화학전지는 실외 및 실내에서 사용이 가능한 염료감응형 태양전지-리튬이차전지 일체형 시스템이므로, 이와 같은 일체형 시스템의 장점을 살려 충전 후 필요에 따른 사용은 다양하거나 불균일한 센서 운영 시간대에 대해 유연하게 대처할 수 있어 차세대 사물인터넷 (IoT) 산업에 매우 적합하게 적용할 수 있다.

[0017] 사물 인터넷(IoT) 산업은 그 성장과 함께 시장성 또한 우수하다고 할 수 있으며, 미래 스마트 그리드 도시에 산업에 필수적으로 요구되는 부분으로써 그 가치가 매우 우수한 바, 저장효율이 개선된 본 발명의 염료감응형 자가 광충전 화학전지를 효과적으로 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료감응형 자가 광충전 화학전지용 방전전극의 제조방법의 개략적인 순서도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 염료감응형 자가 광충전 화학전지의 구조를 나타낸 것이다.

도 3은 양극 전해질 내에서 광전극의 양극 활물질(M1)과 고체 활물질(S) 간에 전자(e^-) 이동 원리를 나타내는 것이다.

도 4는 실외(태양광)에서 염료감응형 자가 광충전 화학전지를 5분 충전 후 방전 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 실내(1,000 lux LED 조명)에서 염료감응형 자가 광충전 화학전지를 10분 충전 후 방전 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하 본 발명을 예시된 도면을 참조로 상세히 설명한다.

[0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료감응형 자가 광충전 화학전지용 방전전극의 제조방법의 개략적인 순서도이다.

[0021] 도 1에 도시된 바와 같이 염료감응형 자가 광충전 화학전지용 방전전극의 제조방법은, (a) 고체 활물질 슬러리 제조하는 단계(S100) 및 (b) 염료감응형 자가 광충전 화학전지용 방전전극 상에 고체 활물질 슬러리를 도포 및 건조하는 단계(S200)을 포함한다.

[0022] 상기 (a) 단계(S100)는 양극 전해질용 고체 활물질로 리튬인산(LiFePO_4), 도전재, 바인더 및 용매를 포함한 고체 활물질 슬러리 제조하는 과정이다.

[0023] 상기 고체 활물질 슬러리에 사용되는 도전재는 카본블랙, 그래핀 및 탄소 나노 튜브로 이루어진 군으로 부터 선택된 어느 하나 이상의 전도성 탄소계 소재를 사용할 수 있다.

[0024] 또한, 상기 고체 활물질 슬러리에 사용되는 바인더는 예를 들면 폴리플루오르화비닐리덴(poly(vinylidene fluoride); PVDF), 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene; PTEE), 폴리이미드(polyimide; PI), 폴

리아미드, 폴리 아미드이미드(poly(amide imide), PAI), 폴리 아크릴, 스티렌부타디엔고무(styrene-butadiene rubber; SBR), 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 공중합체(styrene-ethylene-butadiene-styrene copolymer; SEBS), 카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethyl cellulose; CMC)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상을 병용할 수도 있다.

- [0025] 상기 고체 활물질 슬러리에 사용되는 용매는 전술한 고체 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 혼합물을 슬러리로 만들기 위해 상기 혼합물과 섞는 것으로 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone; NMP), 물, 알코올, 크실렌(xylen) 및 톨루엔(toluene) 중에서 선택된 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0026] 상기 용매는 상기 고체 활물질 슬러리가 적절한 점성을 가지고, 이후 과정에서 용이하게 캐스팅될 수 있을 정도의 함량으로 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는 상기 슬러리의 중량을 기준으로 약 20wt% 내지 약 70wt%로 포함될 수 있으나, 이에 반드시 한정된 것은 아니다.
- [0027] 또한, 상기 고체 활물질 슬러리는 분산성 및 공정성을 향상시키기 위해 분산제 또는 소포제 등과 같은 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0028] 상기 (a) 단계(S100)에서 고체 활물질, 도전재, 바인더 및 용매는 소정의 비율로 혼합된 후, 일정 속도로 볼밀공정(ball mill)에 의해 고체 활물질 슬러리로 제조될 수 있다.
- [0029] 고체 활물질 슬러리에 포함되는 활물질, 도전재, 바인더 및 용매의 비율은 특별히 한정되지 않고, 당 업자에 의해 다양하게 변경이 가능하다.
- [0030] 그 다음 (b) 단계(S200)는, 염료감응형 자가 광충전 화학전지용 방전전극의 상에 상기 (a) 단계(S100)에서 제조된 고체 활물질 슬러리를 막 또는 필름 형태로 형성되도록 도포하고 건조하여 고체 활물질이 포함된 방전전극을 형성한다.
- [0031] 상기 고체 활물질 슬러리를 방전 전극상에 막 또는 필름 형태로 도포하는 방법은 다양한 방법이 사용될 수 있으나, 두께를 쉽게 조절할 수 있고 방법이 간단하기 때문에, 테이프 캐스팅(tape casting) 또는 스크린 프린팅(screen printing)을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0032] 상술된 바와 같은 염료감응형 자가 광충전 화학전지용 방전전극의 제조방법을 통해 제조된 방전전극은 염료감응형 자가 광충전 화학전지에 적용한다.
- [0033] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 염료감응형 자가 광충전 화학전지의 구조를 나타낸 것이다.
- [0034] 도 2에 나타낸 것과 같이 염료감응형 자가 광충전 화학전지는 실외 및 실내에서 모두 사용이 가능한 염료감응형 태양전지-리튬이차전지 일체형 시스템으로, 외부 광원에 의해 전자를 생성하는 광전극(photo-electrode; 10), 상기 광전극(10)에서 생성된 전자를 저장하는 저장 전극 활물질(M2)이 필름 형태로 제작되어 포함하는 저장전극(storage-electrode; 20), 및 방전 시 상기 광전극(10)의 전해질에 녹아있는 양극 활물질(M1)을 환원시키는 양극 전해질용 고체 활물질(S)이 필름 형태로 제작된 방전전극(discharge electrode; 30)로 구성되어 있다.
- [0035] 염료감응형 자가 광충전 화학전지의 구동 과정은 충전/방전 시 변하게 되는 양극 활물질의 평형 전위를 이용한 것이다.
- [0036] 구동 과정에서 양극 활물질의 산화/환원으로 인해 산화종/환원종의 농도가 변하게 되면 네른스트(Nernst) 식에 의해 평형전위가 변하게 된다. 이때, 양극 활물질(M1)과 동일한 산화/환원 전위를 갖는 고체 활물질(S)이 서로 맞닿아 있으면, 이동된 양극 활물질(M1)의 전위로 인해 에너지 준위가 높은 쪽에서 낮은 쪽으로 전자(e^-) 전달이 일어나게 되며, 이와 같은 염료감응형 자가 광충전 화학전지의 충전/방전 시에 양극 전해질 내에서 광전극의 양극 활물질(M1)과 고체 활물질(S) 간에 전자(e^-) 이동 원리를 도 3에 나타내었다.
- [0037] 도 3에서와 같이, 충전 시에는 환원 상태의 양극 활물질($M1_{red}$)이 산화 상태의 양극 활물질($M1_{ox}$)로의 변화로 인해 양극 활물질(M1)의 산화/환원 준위가 낮아지면, 이와 맞닿아 있는 환원 상태의 고체 활물질(S_{red})로부터 광전극으로의 전자 전달이 자발적으로 일어나고, 고체 활물질(S_{red})은 산화 상태(S_{ox})가 된다.
- [0038] 방전 시에는 산화 상태의 양극 활물질($M1_{ox}$)이 환원 상태의 양극 활물질($M1_{red}$)로 변함으로 인해 양극 활물질(M1)의 산화/환원 준위가 높아지면, 맞닿아 있는 산화 상태의 고체 활물질(S_{ox})로 전자 전달이 일어나면서 고체 활물질은 환원 상태(S_{red})가 된다. 이러한 원리를 통해 방전전극 상에 고체 활물질을 사용하게 되면, 양극 활물질

의 용해도로 인해 사용할 수 있는 활물질의 양의 제한을 해결할 수 있고, 고체 활물질이 모두 소진되기까지 양극 활물질의 양을 유지시켜주는 효과로 인해 전자 전달의 속도도 유지되어 동일한 시간동안 저장할 수 있는 에너지 양이 개선된다. 이를 통해 염료감응형 자가 광충전 화학전지의 발전 혹은 저장할 수 있는 최대 용량이 증가함과 더불어 저장/충전 효율도 개선할 수 있다.

[0039] 이하 실시예를 통해 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명한다.

[0040] [실시예 1]

[0041] 실시예 1은 고체 활물질로 리튬인산(LiFePO_4), 도전제로 카본블랙, 바인더로 PVdF (Polyvinylidene fluoride), 용매로 NMP(N-methyl pyrrolidione)을 포함하여 구성된 고체 활물질 슬러리를 제조하고, 방전전극 위에 상기 슬러리 용액을 도포하고 건조시켜 필름 형태로 제작된 고체 활물질이 도입된 방전전극을 제조한다. 상기 제조된 방전전극, 광전극, 저장전극을 포함하여 염료감응형 자가 광충전 화학전지를 제조하였다.

[0042] [비교예 1]

[0043] 비교예 1은 필름 형태의 고체 활물질이 방전전극에 도입하지 않은 방전전극을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 염료감응형 자가 광충전 화학전지를 제조하였다.

[0044] 상기 실시예 1과 비교예 1에 따라 제조한 염료감응형 자가 광충전 화학전지의 성능을 비교 분석하기 위해서 각각의 염료감응형 자가 광충전 화학전지에 대해 실외 및 실내에서 충방전 전압 측정을 수행하였고, 그 결과를 도 4 및 도 5에 나타내었다.

[0045] 도 4는 실외(1 SUN 태양광 모사 장치)에서 염료감응형 자가 광충전 화학전지를 5분 충전 후 방전 측정 결과($10 \mu\text{A}$ 정전류 방전)를 나타낸 그래프이고, 도 5는 실내(1,000 lux LED 조명)에서 염료감응형 자가 광충전 화학전지를 10분 충전 후 방전 결과($2 \mu\text{A}$ 정전류 방전)를 나타낸 그래프이다.

[0046] 도 4와 도 5에 도시한 바와 같이 실외(1 SUN 태양광 모사 장치) 및 실내(1,000 lux LED 조명)에서 충전 시, 실시예 1과 같이 고체 활물질을 적용한 방전전극을 구비한 염료감응형 자가 광충전 화학전지를 사용하였을 때, 동일한 충전 시간 하에서 비교예 1의 염료감응형 자가 광충전 화학전지보다 더 높은 저장 용량을 보임을 확인할 수 있었다.

[0047] 이상에서 설명된 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한 것에 불과하고, 본 발명의 권리범위는 설명된 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상과 특허청구범위 내에서 이 분야의 당업자에 의하여 다양한 변경, 변형 또는 치환이 가능할 것이며, 그와 같은 실시예들은 본 발명의 범위에 속하는 것으로 이해되어야 한다.

부호의 설명

[0048] 10 : 광전극

20 : 저장전극

30 : 방전전극

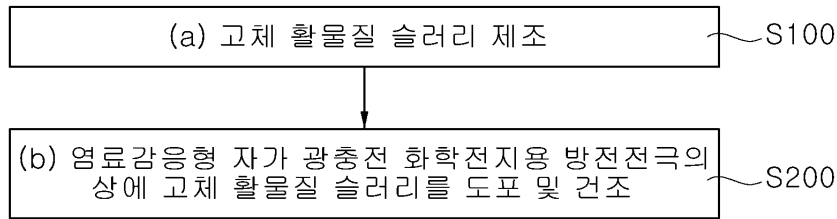
M1 : 광전극의 양극 활물질

M2 : 저장 전극 활물질

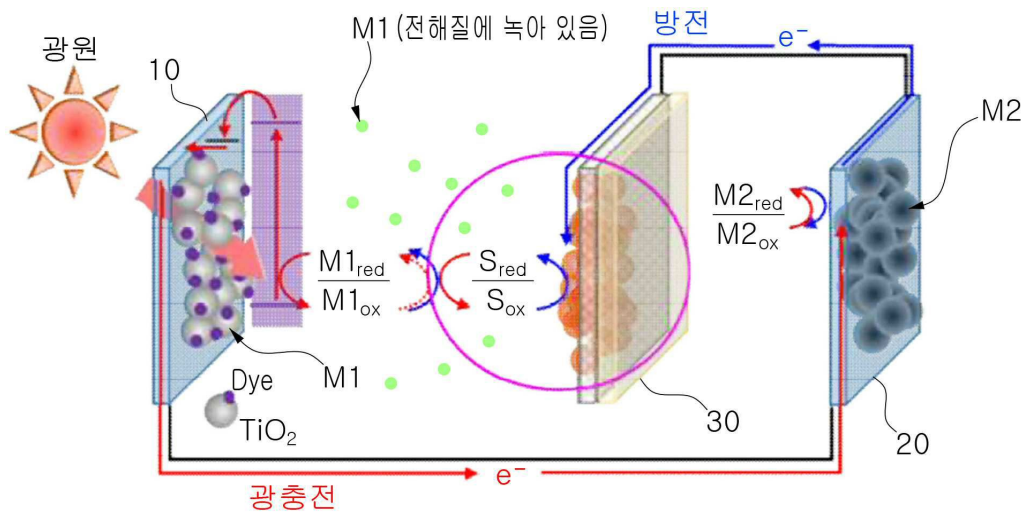
S : 고체 활물질

도면

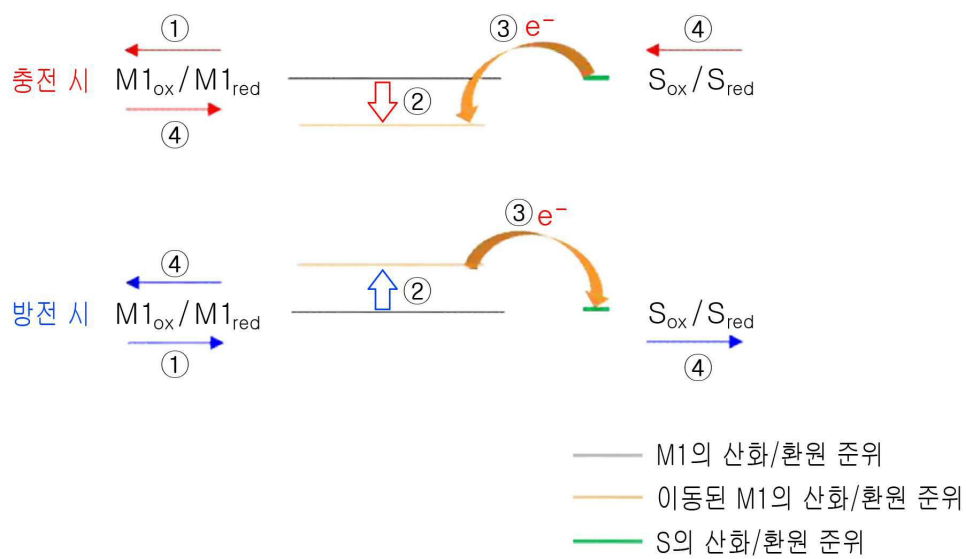
도면1



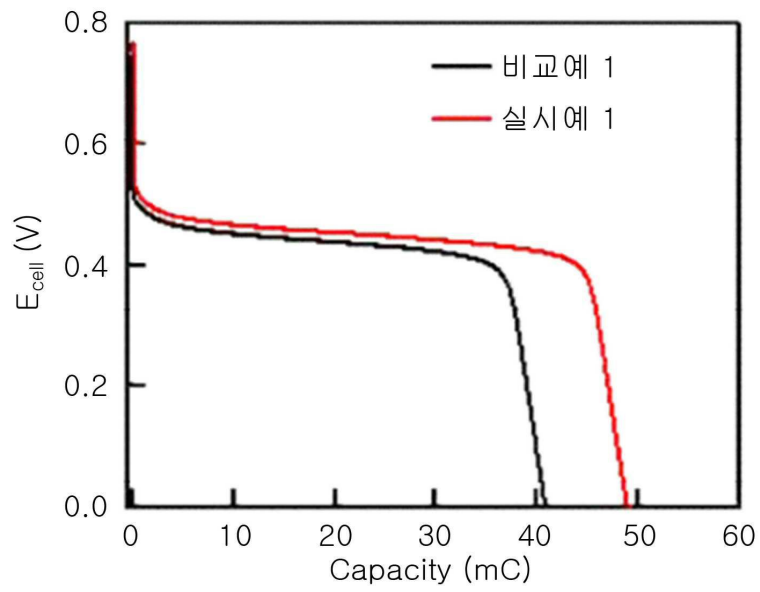
도면2



도면3



도면4



도면5

