



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월03일
(11) 등록번호 10-1793205
(24) 등록일자 2017년10월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/18 (2015.01) B60L 11/18 (2006.01)
H01M 8/20 (2015.01)
(21) 출원번호 10-2010-0140676
(22) 출원일자 2010년12월31일
심사청구일자 2015년03월18일
(65) 공개번호 10-2012-0078392
(43) 공개일자 2012년07월10일
(56) 선행기술조사문헌
W02009093081 A1*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
삼성전자 주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
(72) 발명자
박정원
경기도 성남시 분당구 정자일로 100 C동 525호 (정자동, 미켈란쉐르빌)
이명진
서울특별시 서초구 잠원로14길 54 1동 1310호 (잠원동, 신화아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 17 항

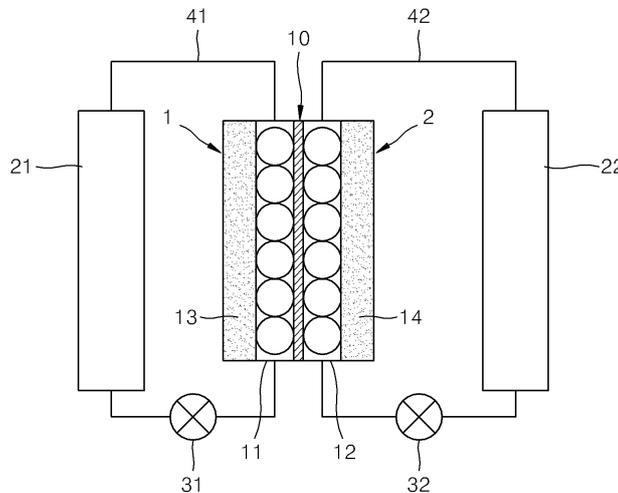
심사관 : 강연무

(54) 발명의 명칭 레독스 플로우 전지

(57) 요약

레독스 플로우 전지가 개시된다. 전자끄는기를 함유한 방향족 리간드를 포함하는 금속-리간드배위 화합물을 양극 전해질 및/또는 음극 전해질로 사용함으로써 에너지 밀도가 높고 충방전 효율이 높은 레독스 플로우 전지를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

황승식

경기도 성남시 분당구 황새울로200번길 22, 한솔인
피니티 1101호 (수내동)

이두연

경기도 용인시 수지구 동천로63번길 10, 동천마을
현대홈타운아파트 203동 205호 (동천동)

오덕진

서울특별시 서초구 바우피로6길 8-11, 108동 206호
(우면동, 우성)

(56) 선행기술조사문헌

W02006129635 A1*

US04591453 A*

US06485868 B1*

KR100776375 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009T100200045

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지자원기술개발사업

연구과제명 RFB용 고전압 신규 redox couple 및 용매개발

기 여 율 1/1

주관기관 삼성전자 주식회사

연구기간 2009.06.01 ~ 2011.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

양극 및 양극 전해액을 포함하는 양극 셀;

음극 및 음극 전해액을 포함하는 음극 셀; 및

상기 양극 셀과 음극 셀 사이에 위치하는 이온교환막을 포함하는 레독스 플로우 전지로서,

상기 양극 전해액과 음극 전해액은 각각 용매, 지지 전해질 및 금속-리간드 배위 화합물을 포함하고,

상기 금속-리간드 배위 화합물은 적어도 하나의 전자끄는기를 함유한 방향족 리간드를 포함하는 금속-리간드 배위 화합물인 레독스 플로우 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속은 Ni, Co, Fe, Ru, Zn, Mn, Y, Zr, Ti, Cr, Mg, Ce, Cu, Pb 및 V 중 1종 이상인 레독스 플로우 전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속-리간드 배위 화합물에 포함되는 리간드는 디피리딜, 터피리딜, 페난트롤린, 아세틸아세토네이트, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 및 N-헤테로시클릭 카르벤(N-heterocyclic carben; NHC) 중 1종 이상인 레독스 플로우 전지.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 NHC는 2,6-비스(메틸이미다졸-2-일리덴)피리딘, 1,3-디메틸이미다졸, 1,3-비스(2,5-디이소프로필페닐)이미다졸, 1,3-디메틸이미다졸, 1,3-디-tert-부틸이미다졸, 1,3-디시클로헥실이미다졸 또는 1-에틸-3-메틸이미다졸인 레독스 플로우 전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 방향족 리간드는 질소 원자를 함유하는 헤테로 방향족 리간드인 레독스 플로우 전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속-리간드 배위 화합물은 전해액 중에 0.1M 내지 3M의 농도로 존재하는 레독스 플로우 전지.

청구항 7

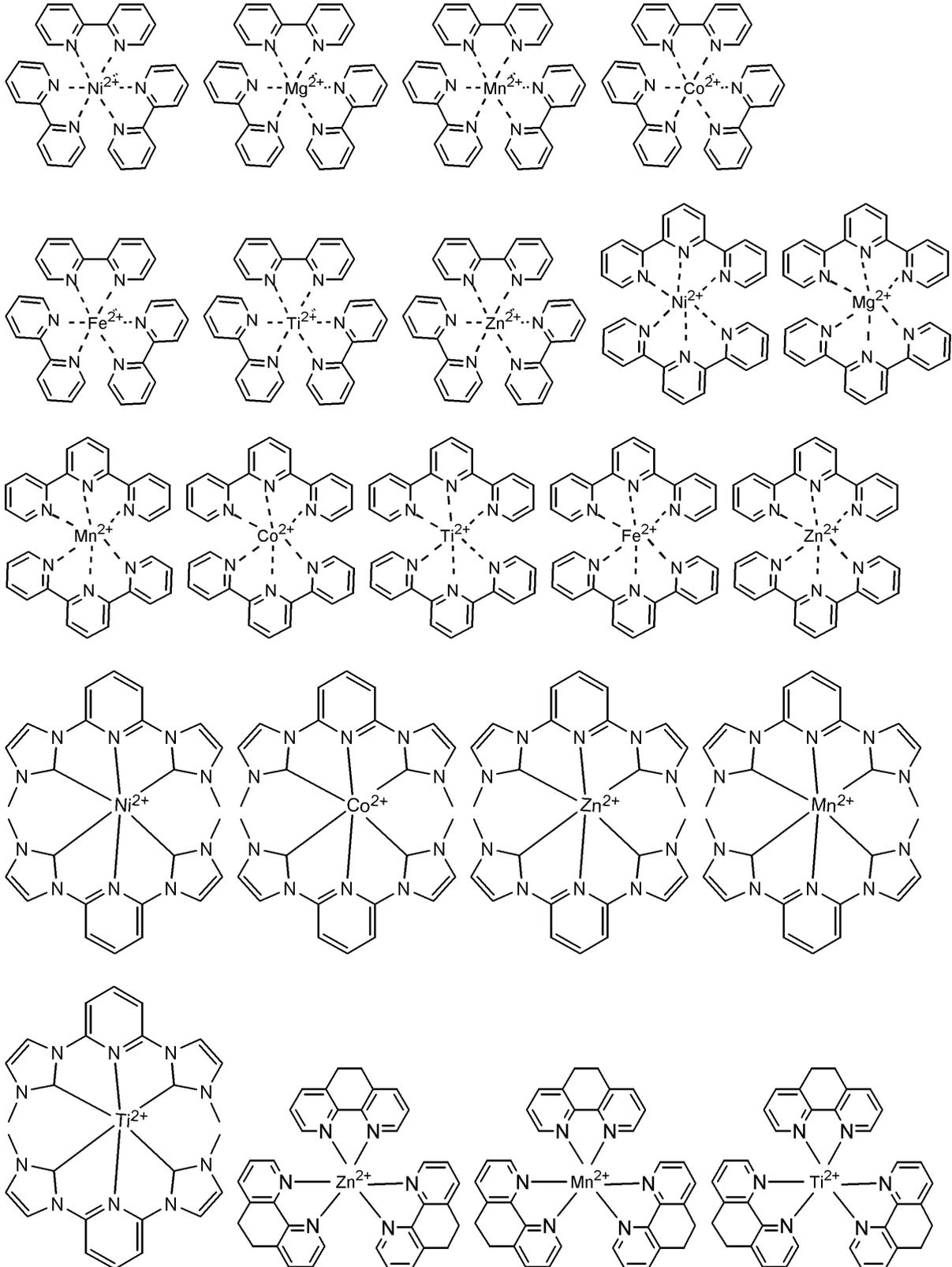
제1항에 있어서,

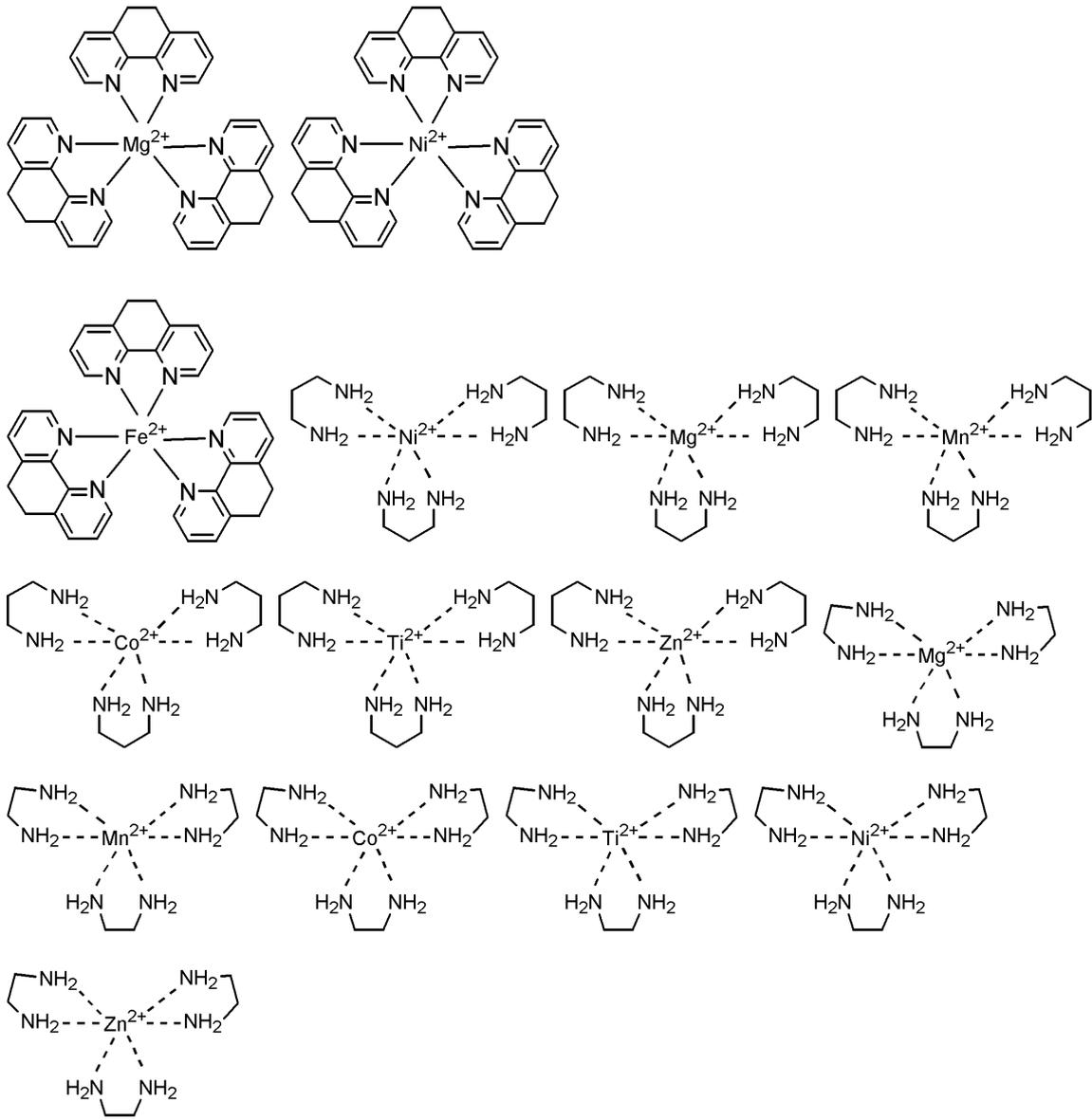
상기 전자끄는기는 할로젠 원자, 산소 원자, 인 원자, 황 원자, 니트릴기, 니트로기 또는 페닐기인 레독스 플로우 전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 금속-리간드 배위 화합물은 하기 화합물 중 1종 이상인 레독스 플로우전지:

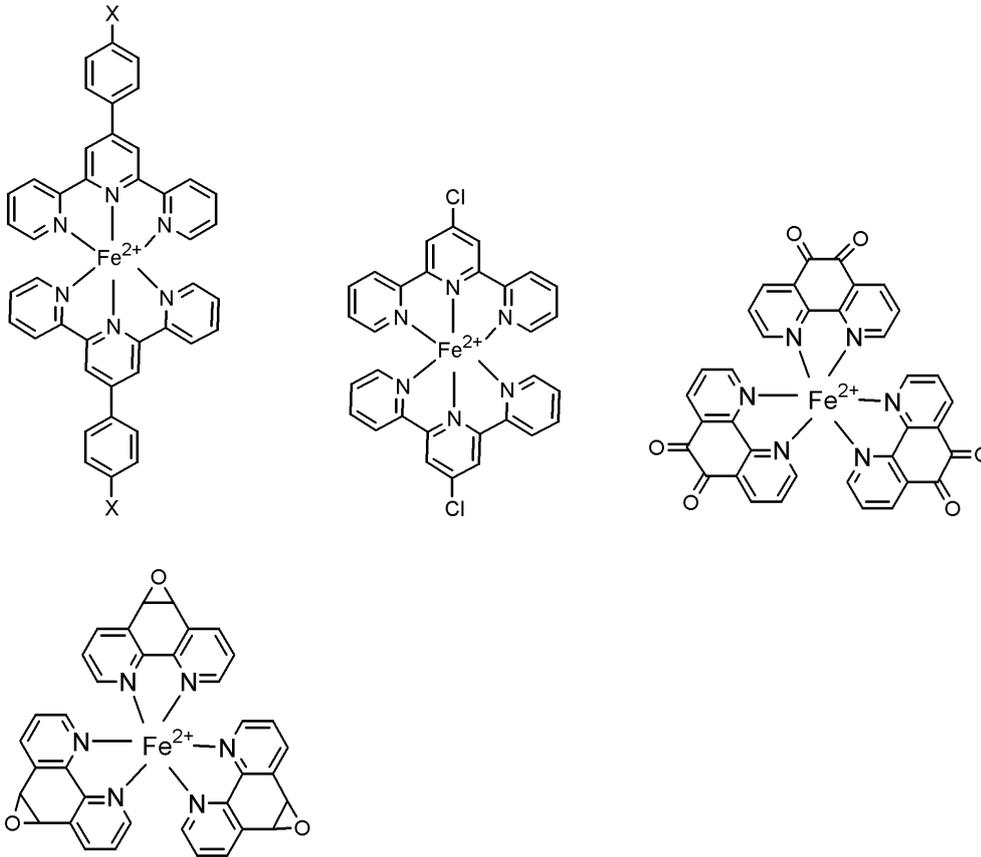




청구항 9

제1항에 있어서,

상기 전자끄는기를 함유한 방향족 리간드를 포함하는 금속-리간드 배위 화합물은 하기 화합물 중 1종 이상인 레독스 플로우 전지:



상기 식에서 X는 OH, Br 또는 Cl이다.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 금속-리간드 배위 화합물은 가역적인 산화 환원 반응을 하는 레독스 플로우전지.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 용매는 비수계 용매인 레독스 플로우 전지.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 비수계 용매는 디메틸 아세트아미드, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 아세토니트릴, γ -부티로락톤(GBL), 프로필렌 카보네이트 (PC), 에틸렌 카보네이트(EC), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 플루오로에틸렌 카보네이트, 및 N,N-디메틸아세트아미드 중 1종 이상인 레독스 플로우 전지.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 금속-리간드 배위 화합물은 짝 음이온으로서 BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , 또는 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 를 더 포함하는 레독스 플로우 전지.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 지지 전해질은 LiBF_4 , LiPF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, TEABF_4 (triethylamine tetrafluorborate), TBABF_4 (tributylamine tetrafluorborate), NaBF_4 , NaPF_6 , 트리메틸설포닐클로라이드 (trimethylsulfonylchloride) 및 $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ 중 1종 이상인 레독스 플로우 전지.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 이온 교환막은 음이온 교환막인 레독스 플로우 전지.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 음이온 교환막은 스티렌-디비닐벤젠의 공중합체를 베이스로 하여 클로로메틸기를 도입, 아미노화 한 음이온 교환막, 비닐피리딘-디비닐벤젠의 공중합체를 4급 피리듐화한 음이온 교환막 또는 방향족 폴리설포 공중합체를 베이스로 하여 클로로메틸기를 도입, 아미노화한 음이온 교환막인 레독스 플로우 전지.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 양극 셀과 음극 셀 각각과 유체 연결된 양극 전해액 탱크 및 음극 전해액 탱크를 더 포함하는 레독스 플로우 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 레독스 플로우 전지가 제공된다. 더욱 상세하게는 높은 에너지 밀도를 나타내고 충방전 효율이 높은 레독스 플로우 전지가 제공된다.

배경 기술

[0002] 2차 전지는 고효율 에너지 저장 시스템으로, 소형 모바일용으로부터 중대형 전력 저장용까지 다양한 용도로 사용되고 있다. 특히, 반도체 및 액정 분야, 음향 분야 및 휴대전화, 노트북과 같은 정보통신 분야에서 주요 핵심부품으로 사용되고 있으며, 최근에는 하이브리드 자동차의 동력원으로 사용되고 있다.

[0003] 이러한 전력저장 시스템에는 더욱 안정한 에너지 공급과 높은 에너지 변환효율이 요구되고 있으며, 최근에 대규모 전력 저장 시스템에 가장 적합한 고출력 및 고내구성의 2차 전지로서 레독스 플로우 전지가 각광 받고 있다.

[0004] 이러한 레독스 플로우 전지는 다른 전지와는 다르게 활물질이 고체가 아닌 수용액 상태의 이온으로 존재하며, 양극과 음극에서 각 이온들의 산화/환원 반응에 의해 전기 에너지를 저장 및 발생하는 메커니즘을 가진다.

[0005] 즉, 레독스 플로우 전지는 전극의 활물질이 용매에 녹아 있는 전해액(용액) 상태이며, 산화수가 다른 양극전해액과 음극전해액으로 구성된 전지를 충전시키면 양극에서는 산화반응이, 음극에서는 환원반응이 일어나며, 전지의 기전력은 양극전해액과 음극전해액을 구성하고 있는 레독스 커플(redox couple)의 표준전극전위(E^0)의 차이에 의해서 결정된다. 한편, 전해액은 전해액 탱크로부터 펌프에 의해 공급되며 양극과 음극의 표면에서 산화환원 반응속도가 빠른 일반 전지의 장점과 높은 출력 특성을 가지는 연료전지의 장점을 동시에 가진다.

[0006] 도 1은 종래 레독스 플로우 전지를 간략하게 나타낸 도면이다.

[0007] 도 1에 도시한 바와 같이, 레독스 플로우 전지는 이온교환막(10)에 의해 양극 셀(1)과 음극 셀(2)로 나뉘어진다. 양극 셀(1)과 음극 셀(2)은 각각 양극(13)과 음극(14)을 포함한다. 양극 셀(1)은 파이프(41)를 통해 양극 전해액(11)을 공급 및 방출하기 위한 양극 탱크(21)에 연결되어 있다. 마찬가지로 음극 셀(2)은 파이프(42)를 통해 음극 전해액(12)을 공급 및 방출하기 위한 음극 탱크(22)에 연결되어 있다. 전해액은 펌프(31, 32)를 통해 순환하고, 양극(13)과 음극(14)에서 이온의 원자가 변경 반응에 따라 충전 및 방전이 일어난다.

[0008] 상기 이온교환막(10)은 양극 전해액(11)과 음극 전해액(12)의 활물질 이온간의 혼합을 방지하고 지지 전해질의

전하운반체 이온의 전달만 허용한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 한 측면은 에너지 밀도가 크고 충방전 효율이 뛰어난 레독스 플로우 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 한 측면에 따라, 양극 및 양극 전해액을 포함하는 양극 셀;
- [0011] 음극 및 음극 전해액을 포함하는 음극 셀; 및
- [0012] 상기 양극 셀과 상기 음극 셀 사이에 위치하는 이온교환막을 포함하는 레독스 플로우 전지로서,
- [0013] 상기 양극 전해액과 음극 전해액은 각각 용매, 지지 전해질 및 금속-리간드 배위 화합물을 포함하고,
- [0014] 상기 금속-리간드 배위 화합물중 적어도 하나는 전자끄는기를 함유한 방향족 리간드를 포함하는 금속-리간드 배위 화합물인, 레독스 플로우 전지가 제공된다.
- [0015] 일 구현예에 따르면 상기 금속-리간드 배위 화합물에 포함되는 리간드는 디피리딜, 터피리딜, 페난트롤린, 아세틸아세토네이트, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 및 N-헤테로시클릭 카르벤(N-heterocyclic carben; NHC) 으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0016] 다른 구현예에 따르면 상기 전자끄는기는 할로젠 원자, 산소 원자, 인 원자, 황 원자, 니트릴기, 니트로기 또는 페닐기일 수 있다.
- [0017] 또 다른 구현예에 따르면 상기 금속-리간드 배위 화합물은 가역적인 산화 환원 반응을 할 수 있다.

발명의 효과

[0018] 한 측면에 따르면 에너지 밀도가 높고 충방전 효율이 뛰어난 레독스 플로우 전지를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 레독스 플로우 전지의 구성을 나타내는 개략도이다.
 도 2a 내지 도 2d는 각각 제조예 1 내지 제조예 4에서 얻은 전해질을 포함하는 유기 전해액의 순환 전압전류측정 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하에서 예시적인 하나 이상의 구현예에 따른 레독스 플로우 전지에 대하여 더욱 상세히 설명한다.
- [0021] 일 구현예에 따른 레독스 플로우 전지는 양극 및 양극 전해액을 포함하는 양극 셀; 음극 및 음극 전해액을 포함하는 음극 셀; 및 상기 양극 셀과 상기 음극 셀 사이에 위치하는 이온교환막을 포함하는 레독스 플로우 전지로서, 상기 양극 전해액과 음극 전해액은 각각 용매, 지지 전해질 및 금속-리간드 배위 화합물을 포함하고, 상기 금속-리간드 배위 화합물 중 적어도 하나는 전자끄는기를 함유한 방향족 리간드를 포함하는 금속-리간드 배위 화합물인, 레독스 플로우 전지이다.
- [0022] 레독스 플로우 전지는 전기 부하를 포함하는 외부 회로에 연결하여 전류를 흐르게 함으로써 방전되며, 반대로 전지에 외부 전원을 연결하여 전류가 유입되게 함으로써 충전이 진행된다.
- [0023] 일반적으로 양극 전해질(catholyte)은 레독스 커플이 2가지 산화가(oxidation state) 중 높은 쪽으로 산화될 때 충전되며, 2가지 산화가 중 낮은 쪽으로 환원될 때 방전된다. 역으로, 음극 전해질(anolyte)은 레독스 커플이 2가지 산화가 중 낮은 쪽으로 환원될 때 충전되며, 2가지 산화가 중 높은 쪽으로 산화될 때 방전된다:
- [0024] 양극
- [0025] $C^n \rightarrow C^{n-y} + ye^-$ (충전)

[0026] $C^{n-y} + ye^{-} \rightarrow C^n$ (방전)

[0027] (C: 양극 전해질)

[0028] 음극

[0029] $A^{n-x} + xe^{-} \rightarrow A^n$ (충전)

[0030] $A^n \rightarrow A^{n-x} + xe^{-}$ (방전)

[0031] (A: 음극 전해질)

[0032] 수계 용매를 사용하는 종래의 레독스 플로우 전지의 경우 작동 전위가 물 분해 전위 영역에 한정되기 때문에 구동 전압이 낮으므로 에너지 밀도가 낮다는 단점을 가지고 있다. 따라서 비수계 용매를 사용함으로써 상기와 같은 문제점을 해결할 수 있으나, 고전압을 달성할 수 있는 유기 전해액에 대한 요구는 계속되고 있다.

[0033] 본 발명의 일 구현예에서는 양극 전해액과 음극 전해액이 각각 금속-리간드 배위 화합물로 이루어지는 전해질을 포함하고, 상기 금속-리간드 배위 화합물 중 적어도 하나가 전자끄는기(electron withdrawing group)를 함유한 방향족 리간드를 포함함으로써 충방전 효율 및 에너지 효율이 높은 레독스 플로우 전지를 얻을 수 있게 된다.

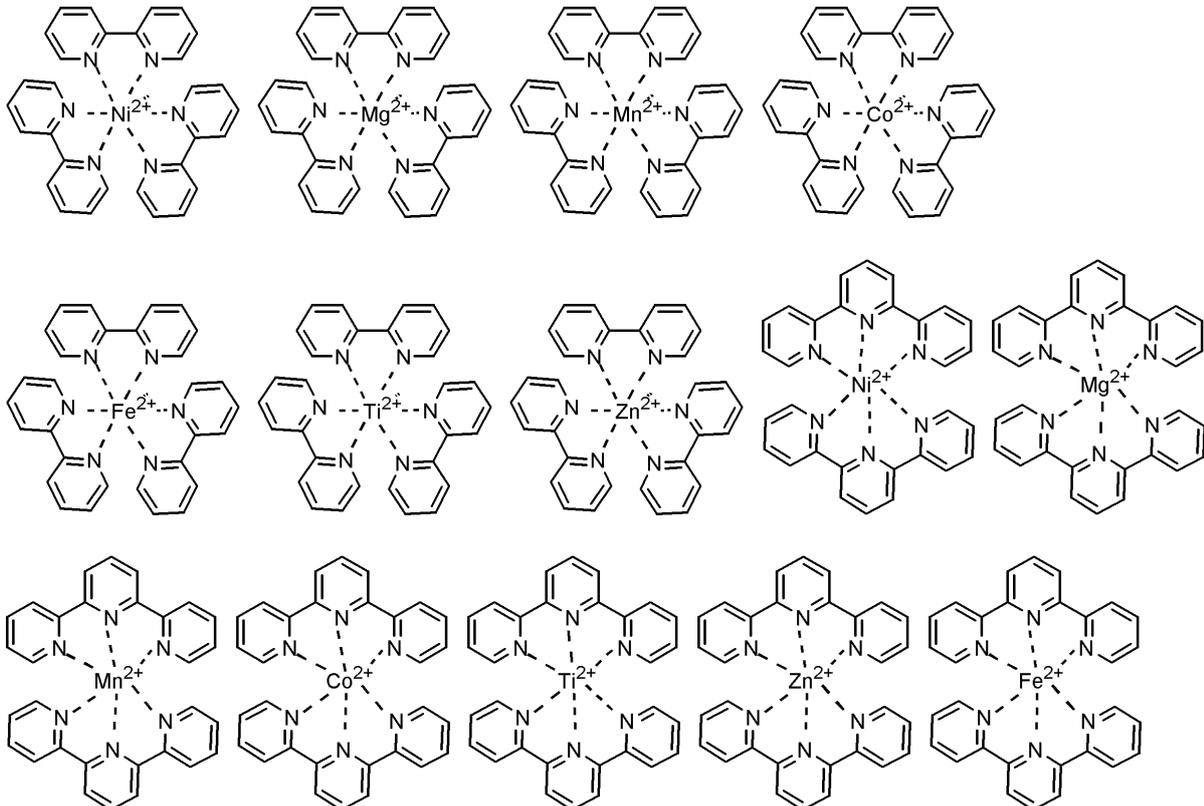
[0034] 상기 금속-리간드 배위 화합물 중 중심 금속은 Ni, Co, Fe, Ru, Zn, Mn, Y, Zr, Ti, Cr, Mg, Ce, Cu, Pb 및 V 중 1종 이상일 수 있다.

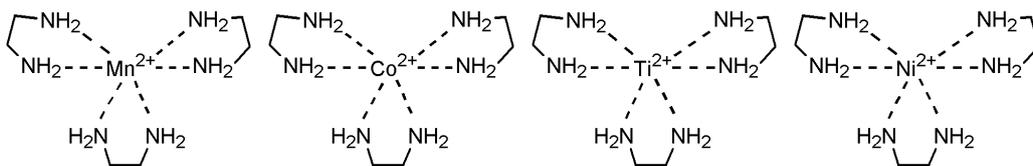
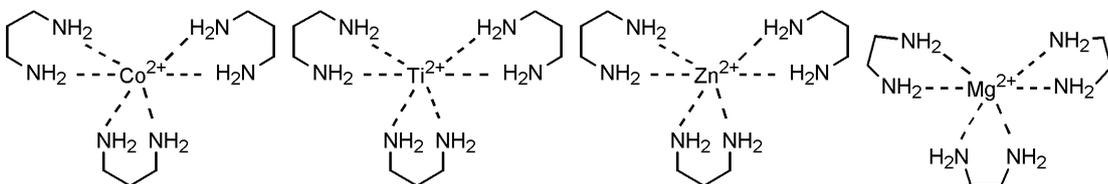
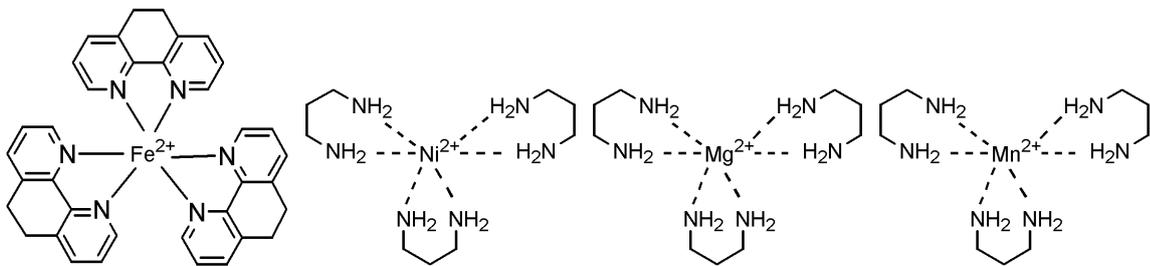
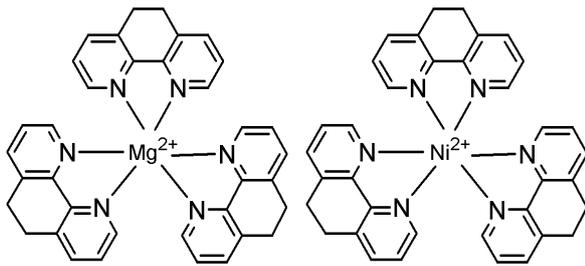
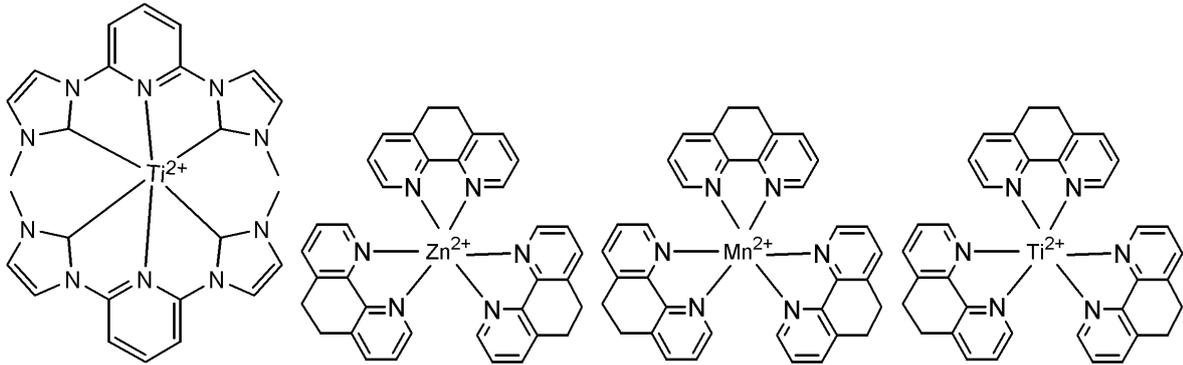
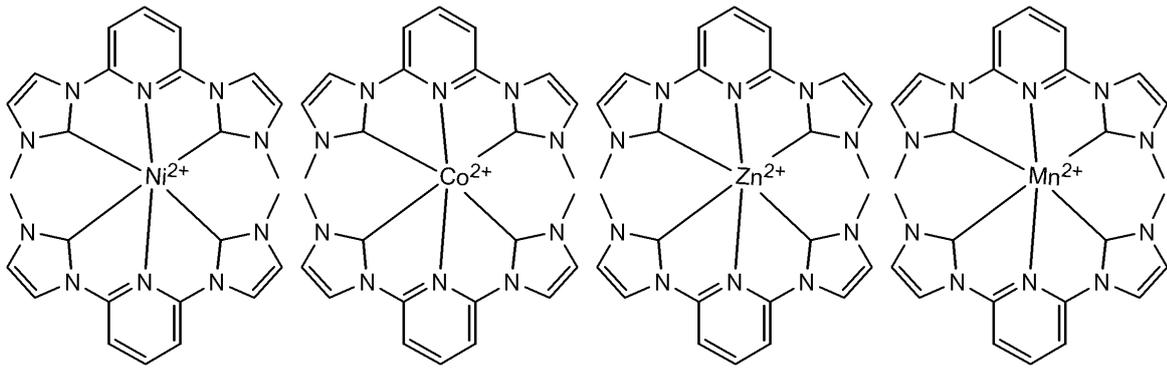
[0035] 상기 금속-리간드 배위 화합물 중 리간드는 방향족 리간드 또는 지방족 리간드를 제한없이 사용할 수 있으며, 그 예로는 디피리딜, 터피리딜, 페난트롤린, 아세틸아세토네이트 및 N-헤테로시클릭 카르벤(N-heterocyclic carben; NHC) 중 1종 이상일 수 있다. 상기 NHC 리간드의 예로는 2,6-비스(메틸이미다졸-2-일리덴)피리딘, 1,3-디메틸이미다졸, 1,3-비스(2,5-디이소프로필페닐)이미다졸, 1,3-디메틸이미다졸, 1,3-디-tert-부틸이미다졸, 1,3-디시클로헥실이미다졸 또는 1-에틸3-메틸이미다졸을 들 수 있다.

[0036] 상기 금속-리간드 배위 화합물은 가역적인 산화 환원 반응을 할 수 있다.

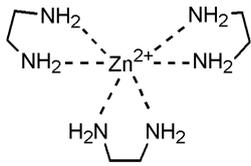
[0037] 상기 금속-리간드 배위 화합물로서 하기한 것들을 예로 들 수 있다:

[0038]

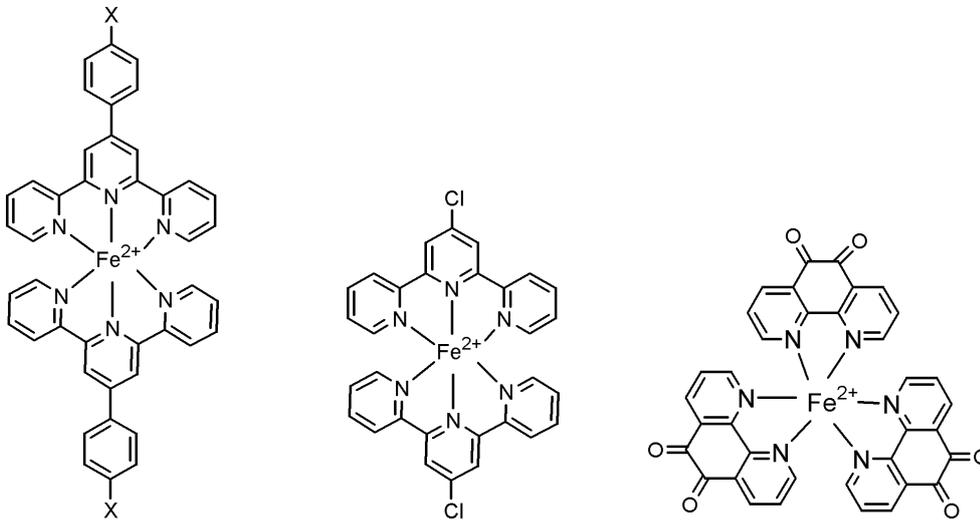




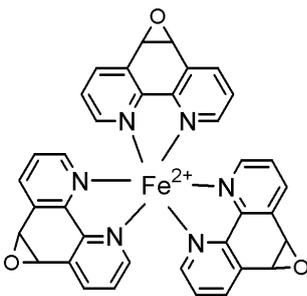
[0039]



- [0040] 상기 금속-리간드 배위 화합물 중 리간드가 방향족 리간드인 경우, 상기 방향족 리간드에 전자끄는기가 함유될 수 있다.
- [0041] 상기 금속-리간드 배위 화합물이 전자끄는기를 함유한 방향족 리간드를 포함하는 경우, 상기 전자끄는기는 배위 화합물의 중심 금속의 전자 구름을 최소화하여 전지의 OCV 값을 증가시킬 수 있게 된다.
- [0042] 상기 전자끄는기로는 할로젠 원자, 산소 원자, 인 원자, 황 원자, 니트로기, 니트릴기, 또는 페닐기 등을 들 수 있다. 상기 페닐기는 할로겐 원자, 히드록시기 등으로 치환된 것일 수 있다.
- [0043] 상기 방향족 리간드는 질소 원자를 함유하는 헤테로 방향족 리간드일 수 있으며, 페난트롤린, 비피리딘, 터피리딘을 예로 들 수 있다.
- [0044] 상기 전자끄는기를 함유한 방향족 리간드를 포함하는 금속-리간드 배위 화합물의 예는 다음과 같다:



[0045]



[0046]

- [0047] 상기 식에서 X는 OH, Br 또는 Cl일 수 있다.
- [0048] 상기 금속-리간드 배위 화합물은 전해액 중에 0.1M 내지 3M의 농도로 존재할 수 있다. 상기 범위내에 드는 경우 전지의 저장 특성을 나타낼 수 있다.
- [0049] 상기 금속-리간드 배위 화합물은 짝 음이온으로 BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , 또는 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 를 더 포함할 수 있다.
- [0050] 상기 용매로는 수계 용매, 비수계 용매 또는 이온성 액체를 사용할 수 있다.
- [0051] 상기 비수계 용매로는 디메틸 아세트아미드, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 아세토니트릴, γ -부티로 락톤(GBL), 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 플루오로에틸렌 카보네이트, N,N-디메틸아세트아미드 등을 들 수 있다.

- [0052] 상기 레독스 플로우 전지는 상기 양극 셀 및 음극 셀과 각각 유체 연결된 양극 전해액 탱크 및 음극 전해액 탱크를 더 포함할 수 있다.
- [0053] 상기 이온교환막으로는 종래의 레독스 플로우 전지에 사용되는 이온교환막을 제한없이 사용할 수 있으며, 양이온 교환막으로는 스티렌-디비닐벤젠 공중합체를 설폰화하여 얻어지는 양이온 교환막, 테트라플루오로에틸렌과 퍼플루오로설폰에톡시비닐에테르의 공중합체를 베이스로 하여 설폰산기를 도입한 양이온 교환막, 테트라플루오로에틸렌과 카르복시기를 측쇄에 가지는 퍼플루오로비닐에테르와의 공중합체로 이루어지는 양이온 교환막, 방향족 폴리설폰 공중합체를 베이스로 하여 술폰산기를 도입한 양이온 교환막 등을 이용할 수 있다.
- [0054] 종래의 양이온 교환막을 사용하는 경우 전하운반체의 제공물질(source)로 양이온의 염(Na^+ , Li^+ , H^+)을 사용하였으나 유기용매에서의 이러한 염의 용해도가 떨어지고 용해도를 높이기 위해 소량의 물을 첨가하는 경우 리간드가 불안정하여 산화 환원반응이 완전히 가역적이지 못한 반면, 음이온 교환막을 사용하면 유기용매에서도 용해도가 높은 염을 도입할 수 있어 물을 완전히 제거할 수 있게 되며 리간드가 분해되는 것을 막을 수 있고 금속-리간드 배위 화합물의 산화 환원반응이 가역적이 됨으로써 사이클 특성이 개선되고 전압특성이 향상된다.
- [0055] 상기 음이온 교환막은 양극 전해질과 음극 전해질의 혼합을 방지하고 금속-리간드 배위 화합물의 짝 음이온을 전하 운반체로 사용하도록 하며 적은 양의 지지전해질로도 충분한 양의 전하운반체의 농도를 확보할 수 있으며, 양이온인 활물질의 이동을 억제하여 높은 충방전 효율 및 전압 효율을 달성할 수 있다는 점에서 유리할 수 있다.
- [0056] 상기 음이온 교환막으로는 스티렌-디비닐벤젠의 공중합체를 베이스로 하여 클로로메틸기를 도입, 아미노화 한 음이온 교환막, 비닐피리딘-디비닐벤젠의 공중합체를 4급 피리뉘화한 음이온 교환막, 방향족 폴리설폰 공중합체를 베이스로 하여 클로로메틸기를 도입, 아미노화한 음이온 교환막 등을 이용할 수 있다.
- [0057] 시판되고 있는 음이온 교환막으로는 ASTOM사의 NEOSEPTA-AMEX, NEOSEPTA-AHA, NEOSEPTA-ACS, LANXESS사의 Cybron ionan MA3475, FuMa-atech사의 FAS, FAB, FAN, FAA, FAD, PCA(Polymerchemie Altmeier)사의 PC 100D, PC 200D, PC-SA가 있다.
- [0058] 상기 지지 전해질은 반응에 직접 참여하지는 않고 양극 전해액과 음극 전해액 간의 전하의 균형을 유지하는 (charge balance) 역할을 한다.
- [0059] 상기 지지 전해질로는 LiBF_4 , LiPF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, TEABF_4 (triethylamine tetrafluorborate), TBABF_4 (tributylamine tetrafluorborate), NaBF_4 , NaPF_6 , 트리메틸설폰닐클로라이드 (trimethylsulfonylchloride) 및 $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ 중 1종 이상을 사용할 수 있다. 상기 지지 전해질을 종래의 황산 대신 사용할 경우 비수계 용매를 사용하여 전해액을 제조할 수 있다.
- [0060] 상기 지지전해질은 전해액 중에 3M 이하의 농도로 존재할 수 있다. 상기 범위내에 드는 경우 활물질의 전하 흐름을 방해하지 않으면서 전하의 이동을 도와주는 역할을 할 수 있다.
- [0061] 상기 이온교환막을 통과하는 전하운반체로는 Li^+ , Na^+ , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- , CF_3SO_3^- , 또는 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 를 사용할 수 있다.
- [0062] 상기 레독스 플로우 전지는 기존의 휴대폰, 휴대용 컴퓨터 등의 용도 외에, 전기차량(Electric Vehicle)과 같은 고용량, 고출력이 요구되는 용도에도 적합하며, 기존의 내연기관, 연료전지, 슈퍼커패시터 등과 결합하여 하이브리드 차량(Hybrid Vehicle) 등에도 사용될 수 있다. 또한, 상기 레독스 플로우 전지는 고출력, 고전압이 요구되는 기타 모든 용도에 사용될 수 있다.
- [0063] 이하에서는 본 발명을 실시예 및 비교예를 들어 보다 상세히 설명하나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0064] 제조예 1: $\text{Fe}^{2+} - (\text{bpy})_3 [\text{BF}_4]_2 - \text{전자 1개 이동}$
- [0065] 100ml 둥근 바닥 플라스크에 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 15.24g(29.88 mmol)을 넣고 여기에 50ml 에탄올을 첨가한 다음 20분 동안 용액 상태가 될 때까지 교반하였다.
- [0066] 또 다른 100ml 둥근 바닥 플라스크에 비피리딘 14g (89.64mmol)을 넣고 여기에 에탄올 80ml를 첨가한 다음 10

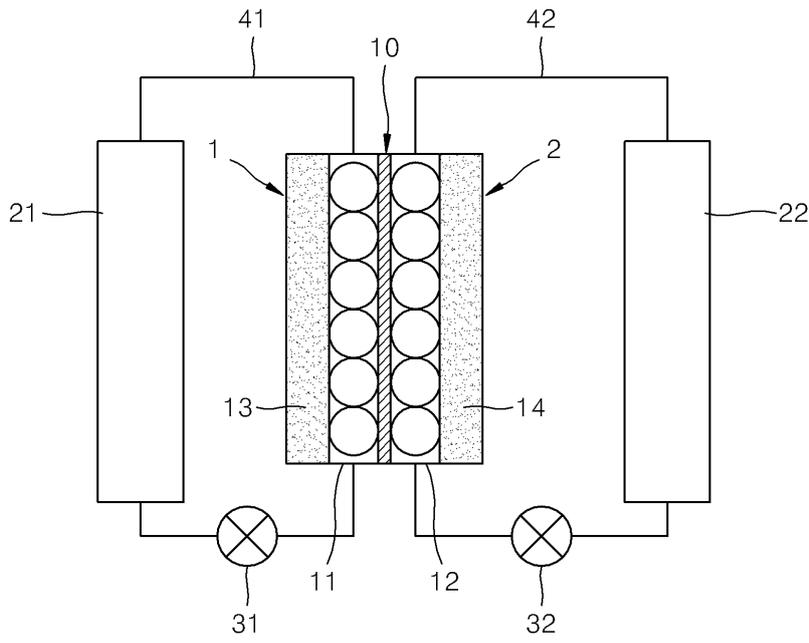
분 동안 용액 상태가 될 때까지 교반하였다.

- [0067] 상기 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 용액에 비피리딘 용액을 서서히 첨가하여 혼합 용액의 색이 점차적으로 붉은색이 될 때까지 상온에서 3시간 교반하였다. 상기 결과물을 여과한 다음 물 및 에탄올 150ml로 3회 세척한 다음, 자연 건조한 뒤 진공오븐에서 건조시켜 16.632 g (79.7%)의 짙은 붉은색 고체를 얻었다.
- [0068] 제조예 2: $\text{Ni}^{2+} - (\text{bpy})_3 [\text{BF}_4]_2$ - 전자 2개 이동
- [0069] 100ml 둥근 바닥 플라스크에 $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 7.99 g(23.48 mmol)을 넣고 여기에 50ml 에탄올을 첨가한 다음 20분 동안 용액 상태가 될 때까지 교반하였다. 또 다른 100ml 둥근 바닥 플라스크에 비피리딘 11g (70.43mmol)을 넣고 여기에 에탄올 90ml를 첨가한 다음 10분 동안 용액 상태가 될 때까지 교반하였다.
- [0070] 상기 $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 용액에 비피리딘 용액을 서서히 첨가하여 혼합 용액의 색이 녹색에서 분홍색이 될 때까지 상온에서 2.5시간 교반하였다. 상기 결과물을 여과한 다음 물 및 에탄올 150ml로 3회 세척한 다음, 자연 건조한 뒤 진공오븐에서 건조시켜 15.09 g (91.7%)의 분홍빛 고체를 얻었다.
- [0071] 제조예 3: $\text{Fe}^{2+} - [\text{phendion}]_3 [\text{BF}_4]_2$ -전자 1개 이동
- [0072] 100 ml 둥근바닥 플라스크에 $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.692g 및 30ml 메탄올을 넣고 5 에서 20분 동안 용액 상태가 될 때까지 교반하였다. 별도의 50ml 둥근 바닥 플라스크에 페난트롤린디온 6.306g 및 60ml 메탄올을 넣고 5에서 10분 동안 용액 상태가 될 때까지 교반하였다. 상기 $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 용액에 페난트롤린디온 용액을 서서히 첨가하면서 교반하였다. 그런 다음 상기 용액에 NaBF_4 를 5.490g 첨가한 다음 30분 이상 교반하였다. 상기 결과물을 여과한 다음 물 및 에탄올로 수 회 세척한 다음 진공 건조하여 $\text{Fe}^{2+} - (\text{Phendion})_3[\text{BF}_4]_2$ 6.88g을 얻었다.
- [0073] 제조예 4 : $\text{V}^{3+} - [\text{acac}]_3[\text{BF}_4]_2$ -전자 1개 이동
- [0074] $\text{V}^{3+} - [\text{acac}]_3[\text{BF}_4]_2$ 제조는 Aldrich 사에서 구입한 바나듐(III) 아세틸아세토네이트(vanadium (III) acetylacetonate)와 TEABF_4 를 혼합하여 제조하였다.
- [0075] 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry)
- [0076] 상기 제조예 1 내지 4에서 얻은 전해질을 사용하여 전위 주사 속도(scan rate) 100mV/s, 전위 주사 범위는 $\text{Fe}(\text{bpy})_3(\text{BF}_4)_2$ 의 경우 $-0.2\text{V} \sim 1.5\text{V}$, $\text{Ni}(\text{bpy})_3(\text{BF}_4)_2$ 의 경우 $-1.2\text{V} \sim 0\text{V}$, $\text{Fe}(\text{phendion})_3(\text{BF}_4)_2$ 의 경우 $-0.5\text{V} \sim 2\text{V}$, $\text{V}(\text{acac})_3(\text{BF}_4)_2$ 의 경우 $-2.5\text{V} \sim 1.0\text{V}$ 로 하여 20 사이클 동안 전위 변화에 따른 전류값 변화를 측정하였다. 순환전압전류 곡선을 측정하기 위한 셀은 참고 전극(reference electrode)으로는 용매를 아세토니트릴(acetonitrile)을 사용하고 AgNO_3 를 0.3M 녹인 Ag/Ag^+ 전극을 사용하고, 작업 전극(working electrode)으로는 카본 펠트를 사용하며 보조전극(counter electrode)으로는 백금을 사용하여 구성하였다.
- [0077] 상기 시험 결과는 도 2에 나타내었다. 도 2에서 (a) 내지 (d)는 각각 제조예 1 내지 제조예 4에 해당한다.
- [0078] 도 2에서 보듯이, 본 발명의 구현예에 따른 금속-리간드 배위 화합물로 이루어지는 전해질은 가역적인 산화/환원 피크를 관찰할 수 있었다.
- [0079] 실시예 1
- [0080] 0.2 M $\text{Fe}(\text{phendion})_3\text{BF}_4$ 를 아세토니트릴 5mL에 녹여 양극 전해액으로 하고, 0.2 M $\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{BF}_4$ 를 5mL 아세토니트릴에 녹여 음극 전해액으로 한 다음 충전을 실시하였다. 각각 지지전해질로 1.0M TEABF_4 염을 아세토니트릴에 녹여 사용하였다.
- [0081] 카본 펠트(Nippon Graphite, GF20-3, $t = 3 \text{ mm}$, $A = 5 \times 5 \text{ cm}^2$)를 공기 분위기에서 500°C 로 5시간 동안 열처리하여 준비된 전극을 사용하였으며 전지는 non-flow type 전지를 다음과 같이 제조하여 평가하였다. 이온교환막은 Na 전도성 나피온막(제품명: Nafion 117 제조사명: Dupont)을 사용하였다.

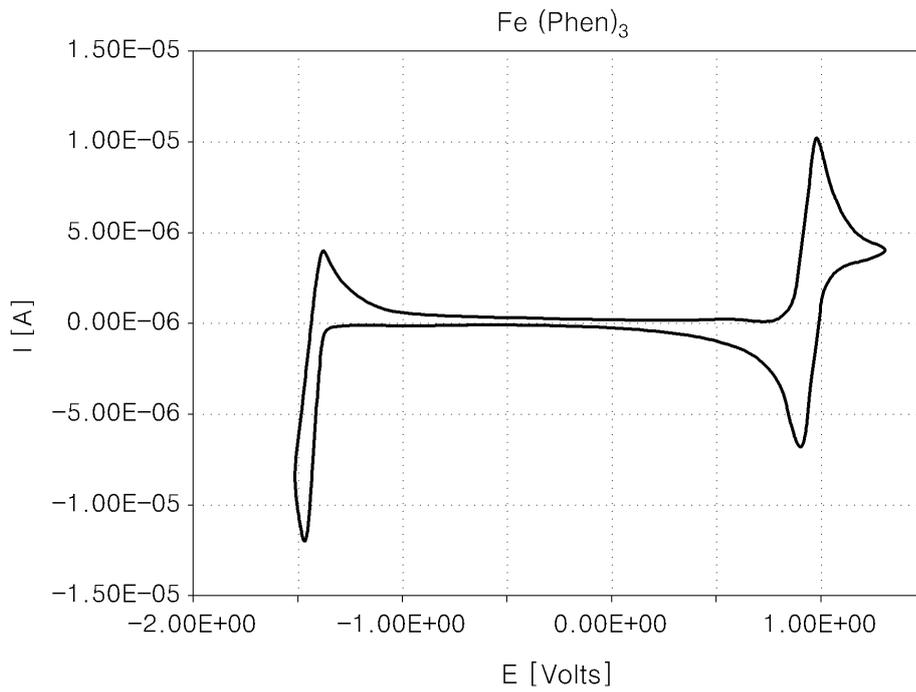
- 10: 이온교환막
- 11: 양극 전해액
- 12: 음극 전해액
- 13: 양극
- 14: 음극
- 21, 22: 탱크
- 31, 32: 펌프
- 41, 42: 파이프

도면

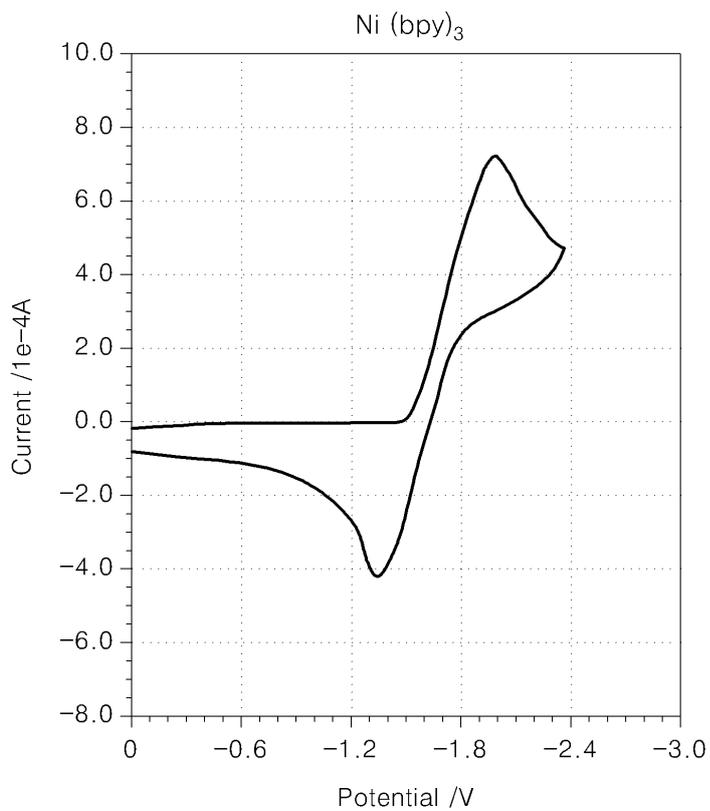
도면1



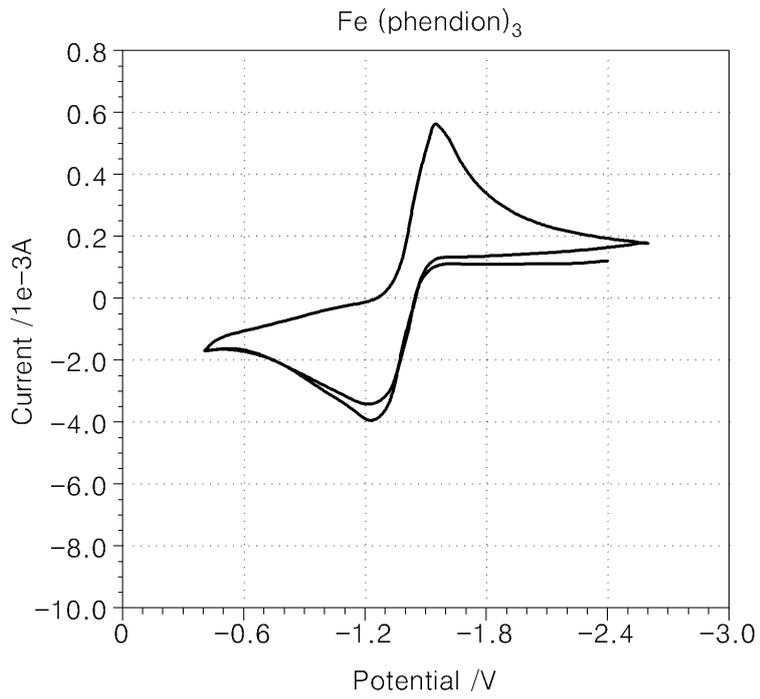
도면2a



도면2b



도면2c



도면2d

