(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년10월20일
(11) 등록번호 10-2592965
(24) 등록일자 2023년10월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/0234 (2016.01) *H01M 8/20* (2015.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/0234 (2013.01)
H01M 8/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0010477
(22) 출원일자 2017년01월23일
심사청구일자 2021년07월14일
(65) 공개번호 10-2018-0086711
(43) 공개일자 2018년08월01일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020080075041 A*
KR1020150125710 A*
KR1020160083680 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
(주)엘엑스하우시스
서울특별시 중구 후암로 98(남대문로5가)
(72) 발명자
김혜원
경기도 안양시 동안구 경수대로 623번길46, 108동 802호
강은희
경기도 안양시 동안구 시민대로 230 평촌 아크로타워 A동 3406호
정승문
대전광역시 유성구 가정로 43 삼성한울아파트 109동 1501호
(74) 대리인
특허법인(유한) 대아

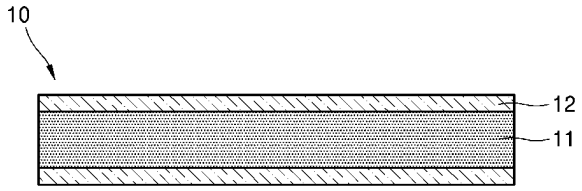
전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 정영훈

(54) 발명의 명칭 **레독스 흐름전지용 분리판, 이의 제조방법 및 레독스 흐름전지**

(57) 요 약

코어층; 및 상기 코어층의 양면에 각각 배치된 표면층을 포함하고, 상기 코어층은 제1 흑연 및 제1 바인더를 포함하고, 상기 표면층은 제2 흑연 및 제2 바인더를 포함하며, 상기 제1 흑연의 탄소 함량이 상기 제2 흑연의 탄소 함량보다 높은 레독스 흐름전지용 분리판을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
Y02E 60/50 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

코어층; 및 상기 코어층의 양면에 각각 배치된 표면층을 포함하고,

상기 코어층은 제1 흑연 및 제1 바인더를 포함하고,

상기 표면층은 제2 흑연 및 제2 바인더를 포함하며,

상기 제1 흑연의 탄소 함량이 상기 제2 흑연의 탄소 함량보다 높으며,

상기 제1 흑연의 탄소 함량이 99.5중량% 이상이고, 상기 제2 흑연의 탄소 함량이 90중량% 내지 97중량%인

레독스 흐름전지용 분리판.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 흑연의 BET표면적이 40m^2/g 내지 500m^2/g 이고, 상기 제2 흑연의 BET표면적이 5m^2/g 내지 20m^2/g 인

레독스 흐름전지용 분리판.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 표면층 대 상기 코어층의 두께비가 1:4 내지 1: 18 인

레독스 흐름전지용 분리판.

청구항 5

제1항에 있어서,

두께가 1.0㎜ 내지 4.5㎜인

레독스 흐름전지용 분리판.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더 각각은 폴리아마이드 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리우레아 수지, 폴리염화비닐 수지, 폴리비닐아세테이트 수지, 에틸렌비닐아세테이트 수지, 멜라민 수지, 페놀 수지, 아크릴 수지, 크레졸 노볼락 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 A형 노볼락 에폭시 수지, 페놀 노볼락 에폭시 수지, 4관능성 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 트리 페놀 메탄형 에폭시 수지, 알킬 변성 트리 페놀 메탄 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지,

디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 변성 페놀형 에폭시 수지, 우레탄 변성 에폭시 수지 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 포함하는

레독스 흐름전지용 분리판.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 코어층은 상기 제1 바인더 100 중량부에 대하여 상기 제1 흑연을 150 내지 900 중량부 포함하는

레독스 흐름전지용 분리판.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 표면층은 상기 제2 바인더 100 중량부에 대하여 상기 제2 흑연을 150 내지 900 중량부 포함하는

레독스 흐름전지용 분리판.

청구항 9

제1항에 있어서,

전기 전도도가 125S/cm 내지 300S/cm인

레독스 흐름전지용 분리판.

청구항 10

제1항에 있어서,

ASTM D790-10에 의한 굴곡강도가 25MPa 내지 55Mpa인

레독스 흐름전지용 분리판.

청구항 11

제1 바인더 내에 제1 흑연을 함침시켜 코어층을 형성하는 단계;

제2 바인더 내에 제2 흑연을 함침시킨 표면층 조성물을 상기 코어층의 양면에 도포하여 표면층을 형성하는 단계; 및

상기 코어층과 상기 표면층을 핫-프레스(hot-press)로 성형하여 분리판을 수득하는 단계;를 포함하고,

상기 제1 흑연의 탄소 함량이 상기 제2 흑연의 탄소 함량보다 높으며,

상기 제1 흑연의 탄소 함량이 99.5중량% 이상이고, 상기 제2 흑연의 탄소 함량이 90중량% 내지 97중량%인

레독스 흐름전지용 분리판의 제조방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 제1 흑연의 BET표면적이 40m^2/g 내지 500m^2/g 이고, 상기 제2 흑연의 BET표면적이 5m^2/g 내지 20m^2/g 인

레독스 흐름전지용 분리판의 제조방법.

청구항 14

제1항 및 제3항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 레독스 흐름전지용 분리판을 포함하는 레독스 흐름전지.

청구항 15

제14항에 있어서,

전해액을 포함하고,

상기 전해액은 활물질(active material)로 바나듐 이온을 포함하는

레독스 흐름전지.

청구항 16

제14항에 있어서,

전해액을 포함하고,

상기 전해액은 1M 내지 4M의 황산(H_2SO_4) 수용액을 용매로 포함하는

레독스 흐름전지.

청구항 17

제14항에 있어서,

0.2V 내지 1.7V에서 1.4mA/㎠ 내지 1.6mA/㎠의 부반응 전류밀도를 갖는

레독스 흐름전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 레독스 흐름전지용 분리판, 이의 제조방법 및 레독스 흐름전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 레독스 흐름전지는 다른 이차전지에 비하여 가격이 저렴하고 안전한 시스템이기 때문에 에너지 저장 시스템(Energy Storage System: ESS)을 위한 대형 이차전지로 주목을 받고 있다. 이러한 레독스 흐름전지는 복수의 단위전지가 적층된 전지셀 및 2개의 전해액 탱크로 어루어지며, 각 단위전지는 한 쌍의 분리판과 한 쌍의 전극, 그리고 멤브레인으로 구성된다.

[0003] 레독스 흐름전지는 충방전시 전해액의 산화 및 환원 반응이 일어나면서 전기에너지와 화학에너지 간의 변환이 일어나는 원리로 구동되는 전지이다. 이때, 분리판은 전극으로 전자를 효율적으로 전달시켜 전지의 에너지 효율을 향상시키고, 전지셀을 지지해주며, 전해액이 레독스 흐름전지의 외부로 누출되지 않도록 막아주는 역할을 한다. 이를 위해, 분리판은 우수한 전기 전도성이 요구되며, 산성의 전해액 환경에서도 내화학성이 우수할 것을 요구하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 일 구현예는 우수한 전기 전도도 및 우수한 굴곡 강도를 가지고, 동시에 현저히 향상된 내화학성을 갖는 레독스 흐름전지용 분리판을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 일 구현 예에서, 코어층; 및 상기 코어층의 양면에 각각 배치된 표면층을 포함하고, 상기 코어층은 제1 흑연 및 제1 바인더를 포함하고, 상기 표면층은 제2 흑연 및 제2 바인더를 포함하며, 상기 제1 흑연의 탄소 함량이 상기 제2 흑연의 탄소 함량보다 높은 레독스 흐름전지용 분리판을 제공한다.

[0006] 본 발명의 다른 구현 예에서, 제1 바인더 내에 제1 흑연을 함침시켜 코어층을 형성하는 단계; 제2 바인더 내에 제2 흑연을 함침시킨 표면층 조성물을 상기 코어층의 양면에 도포하여 표면층을 형성하는 단계; 및 상기 코어층과 상기 표면층을 핫-프레스(hot-press)로 성형하여 분리판을 수득하는 단계;를 포함하고, 상기 제1 흑연의 탄소 함량이 상기 제2 흑연의 탄소 함량보다 높은 레독스 흐름전지용 분리판의 제조방법을 제공한다.

[0007] 본 발명의 또 다른 구현 예에서, 상기 레독스 흐름전지용 분리판을 포함하는 레독스 흐름전지를 제공한다.

발명의 효과

[0008] 상기 레독스 흐름전지용 분리판은 우수한 전기 전도도 및 우수한 굴곡 강도를 가지는 동시에 이를 포함하는 레독스 흐름전지에 현저히 향상된 내화학성을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 레독스 흐름전지용 분리판의 개략적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 후술하는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

[0011] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 그리고 도면에서, 설명의 편의를 위해, 일부 층 및 영역의 두께를 과장되게 나타내었다.

[0012] 또한, 본 명세서에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상부에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다. 아울러, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "아래에" 또는 "하부에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 아래에" 있다고 할 때

에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.

[0013] 본 발명의 일 구현예는 코어층; 및 상기 코어층의 양면에 각각 배치된 표면층을 포함하고, 상기 코어층은 제1 흑연 및 제1 바인더를 포함하고, 상기 표면층은 제2 흑연 및 제2 바인더를 포함하며, 상기 제1 흑연의 탄소 함량이 상기 제2 흑연의 탄소 함량보다 높은 레독스 흐름전지용 분리판을 제공한다.

[0014] 일반적으로, 흑연은 전기 전도성이 우수하여 분리판으로 사용할 수 있으나, 자연에서 얻어지는 천연흑연은 탄소 함량이 낮고 BET표면적이 작아 전도성 향상에 제한이 있는 바, 천연흑연에 열처리 등을 통해 탄소 함량을 증가시키고 BET표면적을 증가시켜 전도성을 향상시킬 수 있다. 하지만 레독스 흐름전지용 분리판의 경우에는 강산의 전해액을 포함하는 바, 높은 BET표면적의 흑연은 표면에서의 부반응이 많이 발생하여 내부 저항이 증가하므로 전지의 수명이 낮아지는 문제가 있다. 또한, 탄소 함량이 낮고 BET표면적이 작은 흑연을 레독스 흐름전지용 분리판으로 사용하는 경우에 부반응을 억제할 수 있으나, 필요로 하는 충분한 전기 전도성을 얻을 수 없는 문제가 있다.

[0015] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 레독스 흐름전지용 분리판의 개략적인 단면도를 나타낸 것이다. 상기 레독스 흐름전지용 분리판(10)은 코어층(11); 및 상기 코어층의 양면에 각각 배치된 표면층(12)을 포함하고, 상기 분리판은 상기 코어층에 포함된 제1 흑연의 탄소 함량을 표면층에 포함된 제2 흑연의 탄소 함량보다 높게 포함함으로써 전기 전도성을 현저히 향상시키고, 레독스 흐름전지에 포함되는 강산의 전해액과의 반응을 억제할 수 있다.

[0016] 상기 레독스 흐름전지용 분리판은 상기 제1 흑연의 탄소 함량이 99.5중량% 이상인 상기 제1 흑연을 상기 코어층에 포함하고, 탄소 함량이 90중량% 내지 97중량%인 상기 제2 흑연을 상기 표면층에 포함할 수 있다.

[0017] 상기 코어층은 탄소 함량이 99.5중량% 이상인 제1 흑연을 포함하여 전기 전도성을 현저히 향상시키고, 레독스 흐름전지에 포함되는 강산의 전해액과의 반응을 억제할 수 있다. 또한, 레독스 흐름전지에 포함되는 강산의 전해액에 대하여 높은 내산성을 갖는 탄소 함량이 90중량% 내지 97중량%인 제2 흑연을 상기 표면층에 포함함으로써, 상기 제1 흑연의 높은 전기 전도성을 유지하면서 우수한 내산성으로 부반응을 억제하여 전지의 수명을 현저히 증가시킬 수 있다.

[0018] 상기 레독스 흐름전지용 분리판은 상기 제1 흑연의 BET표면적이 $40m^2/g$ 내지 $500m^2/g$ 이고, 상기 제2 흑연의 BET표면적이 $5m^2/g$ 내지 $20m^2/g$ 일 수 있다.

[0019] 상기 코어층은 BET표면적이 $40m^2/g$ 내지 $500m^2/g$ 인 제1 흑연을 포함하여 전기 전도성을 현저히 향상시키고, 레독스 흐름전지에 포함되는 강산의 전해액과의 반응을 억제할 수 있다. 또한, 상기 표면층에 BET표면적이 $5m^2/g$ 내지 $20m^2/g$ 인 제2 흑연을 포함함으로써, 상기 제1 흑연의 높은 전기 전도성을 유지하면서 우수한 내산성으로 부반응을 억제하여 전지의 수명을 현저히 증가시킬 수 있다.

[0020] 즉, 상기 레독스 흐름전지용 분리판은 전기 전도성이 우수한 탄소 함량이 99.5중량% 이상이고 BET표면적이 $40m^2/g$ 내지 $500m^2/g$ 인 제1 흑연을 상기 코어층에 포함하여 전기 전도성을 현저히 향상시키고, 레독스 흐름전지에 포함되는 강산의 전해액과의 반응을 억제할 수 있다. 또한, 레독스 흐름전지에 포함되는 강산의 전해액에 대하여 높은 내산성을 갖는 탄소 함량이 90중량% 내지 97중량%이고 BET표면적이 $5m^2/g$ 내지 $20m^2/g$ 인 제2 흑연을 상기 표면층에 포함함으로써, 상기 제1 흑연의 높은 전기 전도성을 유지하면서 우수한 내산성으로 부반응을 억제하여 전지의 수명을 현저히 증가시킬 수 있다.

[0021] 상기 코어층은 탄소 함량이 99.5중량% 이상이고 BET표면적이 $40m^2/g$ 내지 $500m^2/g$ 인 제1 흑연; 및 제1 바인더를 포함한다. 흑연은 낮은 기계적 물성 및 높은 취성(brittleness)로 인해, 외부 압력 등에 의해 쉽게 파손되는 문제가 있다. 상기 코어층은 상기 제1 흑연이 제1 바인더 내에 함침되어 우수한 전기 전도성과 함께 우수한

기계적 강도와 우수한 굴곡강도를 구현할 수 있다.

[0022] 코어층에 포함되는 상기 제1 바인더는 예를 들어, 폴리아마이드 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리우레아 수지, 폴리염화비닐 수지, 폴리비닐아세테이트 수지, 에틸렌비닐아세테이트 수지, 멜라민 수지, 페놀 수지, 아크릴 수지, 크레졸 노볼락 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 A형 노볼락 에폭시 수지, 페놀 노볼락 에폭시 수지, 4관능성 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 트리 페놀 메탄형 에폭시 수지, 알킬 변성 트리 페놀 메탄 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 변성 페놀형 에폭시 수지, 우레탄 변성 에폭시 수지 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 포함할 수 있다.

[0023] 구체적으로, 상기 코어층은 상기 제1 바인더 100 중량부에 대하여 상기 제1 흑연을 150 내지 900 중량부 포함할 수 있고, 구체적으로 230 내지 570 중량부 포함할 수 있으며, 이를 통해 우수한 굴곡강도 및 우수한 전기 전도성을 동시에 구현할 수 있다.

[0024] 상기 표면층은 탄소 함량이 90중량% 내지 97중량%이고 BET표면적이 5㎡/g 내지 20㎡/g 인 제2 흑연; 및 제2 바인더를 포함한다. 상기 표면층은 상기 제2 흑연이 제2 바인더 내에 함침되어 우수한 전기 전도성과 함께 우수한 기계적 강도와 우수한 굴곡강도를 구현할 수 있다. 표면층에 포함되는 상기 제2 바인더는 예를 들어, 폴리아마이드 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리우레아 수지, 폴리염화비닐 수지, 폴리비닐아세테이트 수지, 에틸렌비닐아세테이트 수지, 멜라민 수지, 페놀 수지, 아크릴 수지, 크레졸 노볼락 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 A형 노볼락 에폭시 수지, 페놀 노볼락 에폭시 수지, 4관능성 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 트리 페놀 메탄형 에폭시 수지, 알킬 변성 트리 페놀 메탄 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 변성 페놀형 에폭시 수지, 우레탄 변성 에폭시 수지 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 포함할 수 있다.

[0025] 구체적으로, 상기 표면층은 상기 제2 바인더 100 중량부에 대하여 상기 제2 흑연을 150 내지 900 중량부 포함할 수 있고, 구체적으로 230 내지 570 중량부 포함할 수 있으며, 이를 통해 우수한 굴곡강도 및 우수한 전기 전도성을 동시에 구현할 수 있다.

[0026] 상기 레독스 흐름전지용 분리판은 상기 표면층 대 상기 코어층의 두께비가 1:4 내지 1:18일 수 있으며, 구체적으로 1:5 내지 1:15 일 수 있다. 상기 표면층의 두께는 상기 코어층의 양면에 각각 배치된 표면층 하나의 두께를 의미한다. 상기 레독스 흐름전지용 분리판은 상기 범위의 두께비를 가짐으로써, 우수한 기계적 강도 및 굴곡 강도를 가짐과 동시에 우수한 전기 전도도를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 레독스 흐름전지용 분리판이 상기 범위 미만의 두께비를 가지는 경우에는 충분한 기계적 강도와 굴곡강도를 부여할 수 없어 레독스 흐름전지의 전지셀을 지지할 수 없고, 상기 범위를 초과하는 경우에는 전자의 이동통로가 길어져 전기 전도도가 현저히 떨어질 수 있다.

[0027] 상기 레독스 흐름전지용 분리판은 약 1.0㎜ 내지 약 4.5㎜의 두께를 가질 수 있으며, 구체적으로, 1.5㎜ 내지 3.5㎜의 두께를 가질 수 있다. 상기 범위의 두께를 가짐으로써 우수한 기계적 강도와 굴곡강도 및 우수한 전기 전도도를 부여할 수 있다.

[0028] 상기 레독스 흐름전지용 분리판은 약 125S/㎝ 내지 약 300S/㎝의 전기 전도도를 가질 수 있으며, 구체적으로 약 180S/㎝ 내지 약 240S/㎝의 전기 전도도를 가질 수 있다. 상기 레독스 흐름전지용 분리판은 상기 범위의 전기 전도도를 가짐으로써, 전극으로 전자를 효율적으로 전달시키고, 전압의 손실을 최소화하여 에너지 효율을 현저히 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 레독스 흐름전지용 분리판의 전기 전도도가 상기 범위 미만인 경우에는 전압의 손실이 커져 에너지 효율이 현저히 떨어지고, 상기 범위를 초과하는 경우에는 에너지 효율 향상의 효과가 거의 없어 전기 전도도를 그 이상 향상시키는 것은 비경제적이다.

[0029] 상기 레독스 흐름전지용 분리판의 굴곡강도는 약 25MPa 내지 약 55MPa일 수 있으며 구체적으로, 약 40MPa 내지

약 50MPa일 수 있다. 굴곡강도는 일정한 속도로 시편을 누르는 경우, 시편으로부터 발생되는 최대 강도로서, 상온 23℃ 에서 ASTM D790-10 방법으로 측정할 수 있다. 상기 레독스 흐름전지용 분리판은 상기 범위 내의 굴곡강도를 가짐으로써 외부의 충격에 충분히 견딜 수 있으며 우수한 내구성을 부여할 수 있다.

[0030] 본 발명의 다른 구현예는 제1 바인더 내에 제1 흑연을 함침시켜 코어층을 형성하는 단계; 제2 바인더 내에 제2 흑연을 함침시킨 표면층 조성물을 상기 코어층의 양면에 도포하여 표면층을 형성하는 단계; 및 상기 코어층과 상기 표면층을 핫-프레스(hot-press)로 성형하여 분리판을 수득하는 단계;를 포함하고, 상기 제1 흑연의 탄소 함량이 상기 제2 흑연의 탄소 함량보다 높은 레독스 흐름전지용 분리판의 제조방법을 제공한다.

[0031] 상기 제조방법에 의하여 전술한 레독스 흐름전지용 분리판을 제조할 수 있다.

[0032] 구체적으로, 상기 제1 흑연의 탄소 함량이 99.5중량% 이상이고, 상기 제2 흑연의 탄소 함량이 90중량% 내지 97중량%일 수 있다. 상기 제1 흑연의 BET표면적이 40m^2/g 내지 500m^2/g 이고, 상기 제2 흑연의 BET표면적이 5m^2/g 내지 20m^2/g 일 수 있다. 상기 레독스 흐름전지용 분리판에 포함되는 코어층 및 표면층에 대한 사항은 전술한 바와 같다.

[0033] 이하, 각 단계를 구체적으로 살펴보면, 제1 바인더 내에 제1 흑연을 함침시켜 코어층을 형성한다. 예를 들어, 제1 바인더 내에 탄소 함량이 99.5중량% 이상이고, BET표면적이 40m2/g 내지 500m2/g 인 제1 흑연을 함침시켜 코어층을 형성할 수 있다. 이때, 상기 제1 흑연을 상기 제1 바인더 100 중량부에 대하여 약 150 내지 900 중량부 포함할 수 있고, 구체적으로 230 내지 570 중량부 포함할 수 있다. 상기 범위의 함량으로 포함하여 제1 바인더에 적절히 함침되고, 우수한 굴곡강도 및 우수한 전기 전도성을 동시에 구현할 수 있다.

[0034] 제2 바인더 내에 제2 흑연을 함침시킨 표면층 조성물을 상기 코어층의 양면에 도포하여 표면층을 형성한다. 예를 들어, 제2 바인더 내에 탄소 함량이 90중량% 내지 97중량% 이고 BET표면적이 5m^2/g 내지 20m^2/g 인 제2 흑연을 함침시켜 표면층 조성물을 형성할 수 있다. 이를 상기 코어층의 양면에 도포하여 표면층을 형성한다. 상기 표면층 조성물은 상기 제2 바인더 100 중량부에 대하여 상기 제2 흑연을 150 내지 900 중량부 포함할 수 있고, 구체적으로 230 내지 570 중량부 포함할 수 있다. 상기 범위의 함량으로 포함하여 제2 바인더에 적절히 함침되고, 우수한 굴곡강도 및 우수한 전기 전도성을 동시에 구현할 수 있다.

[0035] 상기 표면층 조성물의 도포는 나이프 코팅(knife coating), 스프레이 코팅(spray coating), 딥 코팅(dip coating) 및 바 코팅(bar coating) 방법 중 어느 하나 이상에 의해 형성될 수 있다. 이때, 스프레이 시간, 딥 코팅 시간, 나이프 높이 또는 바의 높이 등을 조절하여 표면층의 두께를 조절할 수 있다. 이때, 상기 표면층 대 상기 코어층의 두께비가 1:4 내지 1:18일 수 있다. 구체적으로, 상기 표면층의 두께는 상기 코어층의 양면에 각각 배치된 표면층 하나의 두께를 의미한다. 상기 레독스 흐름전지용 분리판은 상기 범위의 두께비를 가짐으로써, 우수한 기계적 강도 및 굴곡 강도를 가짐과 동시에 우수한 전기 전도도를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 레독스 흐름전지용 분리판이 상기 범위 미만의 두께비를 가지는 경우에는 충분한 기계적 강도와 굴곡강도를 부여할 수 없어 레독스 흐름전지의 전지셀을 지지할 수 없고, 상기 범위를 초과하는 경우에는 전자의 이동통로가 길어져 전기 전도도가 현저히 떨어질 수 있다.

[0036] 상기 코어층과 상기 표면층을 핫-프레스(hot-press)로 성형하여 분리판을 수득한다. 이때, 핫 프레스는 수지 및 흑연의 종류 및 함량에 따라 온도 및 압력을 조정할 수 있으며, 수지의 융융시 점도를 고려하여 압력을 조절하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 수지의 용융시 점도가 낮은 경우에는 낮은 압력으로 성형하여 원재료가 금형으로부터 용출되는 것을 방지할 수 있다.

[0037] 예를 들어, 폴리염화비닐(PVC)수지를 이용하는 경우에는 150℃ ~ 180℃ 의 온도범위에서 성형하고, 폴리프로필렌(PP) 수지를 이용하는 경우에는 200℃ 이상의 온도범위에서 성형하는 것이 바람직하다. 구체적 일 예로서, 상기 핫 프레스 성형은 에폭시 수지를 이용하여 약 130℃ 내지 약 200℃에서 약 10MPa 내지 약 30MPa의 압력 조건으로 약 10분 내지 약 60분 동안 실시하는 것이 바람직하다. 핫 프레스 온도가 상기 범위 미만이거나, 핫 프레스 시간이 상기 범위 미만일 경우에는 충분한 경화가 이루어지지 않을 우려가 크다. 반대로, 핫 프레스 온도가

상기 범위를 초과하거나, 핫 프레스 시간이 상기 범위를 초과할 경우에는 더 이상의 효과 상승 없이 제조 비용만을 상승시키는 요인으로 작용할 수 있으므로, 경제적이지 못하다.

[0038] 또한, 핫 프레스 압력이 약 10MPa 미만일 경우에는 코어층과 표면층 간의 계면 부착력이 충분하지 못하여 박리가 일어날 수 있다. 반대로, 핫 프레스 압력이 약 30MPa을 초과할 경우에는 과도한 압력으로 인해 원재료가 금형으로부터 용출되는 문제가 있고, 또한 코어층과 표면층에 크랙 등의 손상이 발생할 수 있다.

[0039] 본 발명의 또 다른 구현예는 상기 레독스 흐름전지용 분리판을 포함하는 레독스 흐름전지를 제공한다. 상기 레독스 흐름전지는 복수의 단위전지가 적층된 전지셀 및 2개의 전해액을 포함하는 용기로 어루어지며, 각 단위전지는 한 쌍의 분리판과 한 쌍의 전극, 그리고 멤브레인을 포함한다. 수소와 산소가 물로 바뀔 때의 에너지를 전기 에너지로 전환하는 수소연료전지는 레독스 흐름전지와 구성이 비슷하여 각 단위전지는 한 쌍의 분리판과 한 쌍의 촉매 함침된 전극, 그리고 멤브레인을 포함하나, 전지에서 일어나는 반응이 달라 각 부품에 요구되는 성능이 다르다. 구체적으로, 연료전지용 분리판은 수소와 공기가 잘 흐르도록 하고, 화학반응으로 생긴 물을 제거할 수 있도록 미세한 유로를 형성한다. 그러나, 레독스 흐름전지는 전해액에서의 자체적인 반응에 의해 충방전이 일어나고 별도의 생성물이 없으므로 유로가 불필요하다. 또한, 연료전지는 실질적으로 전극 반응이 일어나는 촉매층을 포함하는바, 상기 레독스 흐름전지는 연료전지와 구별된다.

[0040] 상기 레독스 흐름전지는 활물질(active material)로 바나듐 이온을 포함하는 전해액을 포함하는 바나듐 레독스 흐름전지일 수 있다. 예를 들어, 상기 전해액은 +2가 내지 +5가의 바나듐 이온을 활물질로 포함할 수 있다. 구체적으로, 음극 전해액으로는 +2 내지 +3의 산화수를 갖는 바나듐 이온을 갖고, 양극 전해액으로는 +4 내지 +5의 산화수를 갖는 바나듐 이온을 갖도록 하여, 레독스 흐름 전지의 충전 및 방전 효율을 높일 수 있다. 전해액 내 바나듐 이온의 농도는 1M 내지 2M이며, 바나듐 이온 농도가 높을수록 전지 용량이 향상된다.

[0041] 또한, 상기 전해액은 바나듐 이외의 다른 금속 이온을 추가로 포함하여 전해액의 효율을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0042] 상기 레독스 흐름전지는 강산의 전해액을 포함하며, 이때 전해액은 약 1M 내지 약 4M의 황산(H_2SO_4) 수용액을 용매로 포함할 수 있다. 바나듐 이온은 석출이 잘 되는 성질이 있는데, 바나듐 이온 석출 시 전지성능이 저하되므로 전해액에 황산을 첨가하여 바나듐 이온을 안정화시킴으로써 고농도의 전해액 제조가 가능하고, 상기 레독스 흐름전지는 향상된 전지 성능을 가질 수 있다.

[0043] 상기 레독스 흐름전지는 상기 레독스 흐름전지용 분리판을 포함함으로써 현저히 향상된 전기 전도성을 유지하면서 우수한 내산성으로 부반응을 억제하여 전지의 수명을 현저히 증가시킬 수 있다.

[0044] 상기 레독스 흐름전지는 약 0.2V 내지 약 1.7V에서 구동될 수 있으며, 충방전 속도를 결정하는 전류밀도는 10㎃/㎠ 내지 200㎃/㎠의 범위로 설정할 수 있고, 보다 안정적인 구동을 위해서는 25㎃/㎠ 내지 70㎃/㎠의 전류밀도를 설정할 수 있다. 레독스 흐름전지는 충방전시 전해액의 산화 및 환원 반응이 일어나면서 전기에너지와 화학에너지 간의 변환이 일어나는 원리로 구동되는 전지로서, 반응 중에 전해액, 분리판 등이 전기화학적으로 분해되어서 산소나 이산화탄소 등의 기체, 또는 무기물을 생성하는 부반응이 일어날 수 있다. 특히, 강산의 전해액을 포함하는 레독스 흐름전지는 상기와 같은 부반응이 쉽게 발생할 수 있으며, 이에 따라 전해액이 부족해지거나, 전지내부 저항이 상승하여 전지의 효율이 떨어질 수 있다.

[0045] 상기와 같이 분리판에서 일어나는 부반응을 확인하기 위해 전극과 멤브레인, 플로우 프레임 없이 분리판만 단독으로 전해액에 담가 1.7V까지 전압을 서서히 올리면서 전류밀도를 측정할 수 있다. 이 때 약 1.2V 내외에서 나타나는 peak는 +4가의 바나듐 이온이 +5가의 바나듐 이온으로 산화하는 가역반응을 나타내며, 약 1.7V 내외에서 나타나는 peak는 전해액과 분리판이 분해하며 일어나는 비가역반응(부반응)을 나타낸다. 이 peak의 크기가 작을수록 내화학성이 우수한 분리판이라고 할 수 있다.

[0046] 상기 레독스 흐름전지는 상기 레독스 흐름전지용 분리판을 포함하여, 약 1.7V까지의 전압을 부여한 경우에 약

1.4㎃/㎠ 내지 약 1.6㎃/㎠의 부반응 전류밀도를 나타낼 수 있다. 즉, 부반응의 발생이 억제되어 상기 레독스 흐름전지의 수명을 현저히 향상시킬 수 있다.

[0047] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0048] 실시예 1

[0049] 폴리염화비닐(PVC) 내에 탄소 함량이 99.5중량% 이상이고 BET표면적이 40㎡/g 내지 500㎡/g 인 제1 흑연을 폴리염화비닐 100 중량부 대비 525 중량부 함침시켜 코어층을 형성하고, 폴리염화비닐(PVC) 내에 탄소 함량이 90중량% 내지 97중량% 이고 BET표면적이 5㎡/g 내지 20㎡/g 인 제2 흑연을 폴리염화비닐 100 중량부 대비 525 중량부 함침시킨 표면층 조성물을 상기 코어층의 양면에 각각 나이프 코팅 방법(Knife coating method)으로 도포한 후, 150℃ 및 20MPa의 압력 조건으로 30분 동안 핫 프레스로 압착 및 경화하여 1.2㎜의 두께를 갖는 레독스 흐름전지용 복합재 분리판을 제조하였다.

[0050] 이때, 상기 표면층 하나의 두께 대비 상기 코어층의 두께비가 1:4가 되도록 레독스 흐름전지용 분리판을 제조하였다.

[0051] 실시예 2

[0052] 표면층 하나의 두께 대비 코어층의 두께비가 1:6인 1.6㎜의 두께를 갖는 분리판을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 레독스 흐름전지용 분리판을 제조하였다.

[0053] 실시예 3

[0054] 표면층 하나의 두께 대비 코어층의 두께비가 1:8인 2.0㎜의 두께를 갖는 분리판을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 레독스 흐름전지용 분리판을 제조하였다.

[0055] 실시예 4

[0056] 표면층 하나의 두께 대비 코어층의 두께비가 1:13인 3.0㎜의 두께를 갖는 분리판을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 레독스 흐름전지용 분리판을 제조하였다.

[0057] 실시예 5

[0058] 표면층 하나의 두께 대비 코어층의 두께비가 1:18인 4.0㎜의 두께를 갖는 분리판을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 레독스 흐름전지용 분리판을 제조하였다.

[0059] 비교예 1

[0060] 폴리염화비닐(PVC) 내에 탄소 함량이 99.5중량% 이상이고 BET표면적이 40㎡/g 내지 500㎡/g 인 제1 흑연을 폴리염화비닐 100 중량부 대비 525 중량부 함침시켜 2.0㎜의 두께를 갖는 레독스 흐름전지용 분리판을 제조하였다.

[0061] 비교예 2

[0062] 폴리염화비닐(PVC) 내에 탄소 함량이 90중량% 내지 97중량% 이고 BET표면적이 5㎡/g 내지 20㎡/g 인 제2 흑연을 폴리염화비닐 100 중량부 대비 525 중량부 함침시켜 2.0㎜의 두께를 갖는 레독스 흐름전지용 분리판을 제조하였

다.

[0063] <평가>

[0064] 1. 굴곡 강도

[0065] 실시예 및 비교예의 레독스 흐름전지용 분리판을 가로 1.27cm 및 세로 12.7cm로 각각 절단한 후, ASTM D790-10에 의거하여 굴곡강도를 측정하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0066] 2. 표면 전기 전도도

[0067] 실시예 및 비교예의 레독스 흐름전지용 분리판을 Mitsubishi Chemical社의 Loresta-GP 장비에 의해 4-탐침법(4-point probe method)을 사용하여 표면 전기 전도도를 측정하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0068] 3. 부반응 전류밀도(내산성)

[0069] 실시예 3 및 비교예 1, 2의 레독스 흐름전지용 분리판을 1M 농도의 +4가 바나듐 이온과 3M 농도의 황산을 포함하는 전해액에 담가 1.7V까지 전압을 가하여 기준전극으로 포화 칼로멜 전극(SCE)를 이용하여 부반응 전류밀도를 측정하고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 1

[0070]

	굴곡 강도(MPa)	전기 전도도(S/cm)
실시예 1	30	250
실시예 2	43	232
실시예 3	45	217
실시예 4	48	185
실시예 5	50	130
비교예 1	45	249
비교예 2	45	77

표 2

[0071]

	전기 전도도(S/cm)	부반응 전류밀도 (mA/㎠)
실시예 3	217	1.46
비교예 1	249	1.70
비교예 2	77	1.48

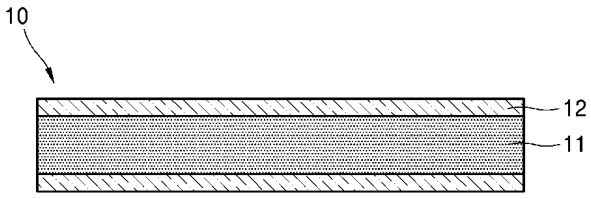
[0072] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

[0073] 10: 레독스 흐름전지용 분리판

11: 코어층

12: 표면층

도면

도면1