



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0073264
(43) 공개일자 2022년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C25B 9/77 (2021.01) C25B 1/04 (2022.01)
C25B 1/50 (2021.01) C25B 15/02 (2021.01)
C25B 15/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C25B 9/77 (2022.01)
C25B 1/04 (2022.01)

(21) 출원번호 10-2020-0161176

(22) 출원일자 2020년11월26일

심사청구일자 2020년11월26일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

최진섭

인천광역시 연수구 해송로 70, 205동 701호(송도동, 송도웹카운티2단지)

이진희

인천광역시 계양구 길마로11번길 3, 102동 1803호(효성동, 백영아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태백

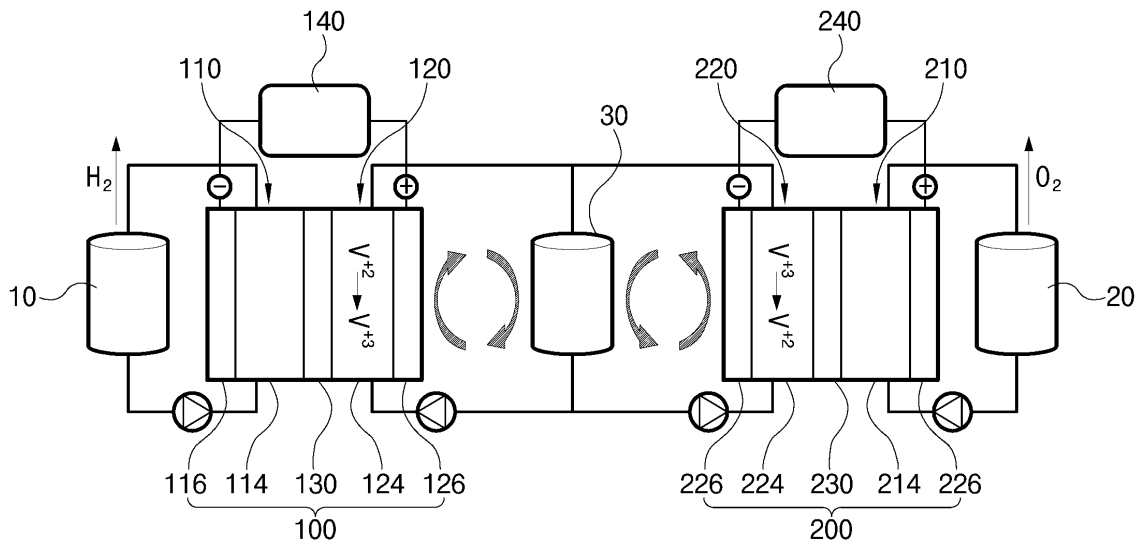
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 바나듐 연속 플로우 시스템을 이용한 과전압이 낮은 비대칭 수전해 시스템

(57) 요약

본 발명은 산성 전해액을 내부에 수용하는 제1전해액탱크와, 염기성 전해액을 내부에 수용하는 제2전해액탱크와, 바나듐 전해액을 내부에 수용하는 제3전해액탱크와, 상기 제1전해액탱크와 일측편이 연결되어, 내부에 형성된 유로를 따라 산성 전해액을 순환시키고, 상기 제3전해액탱크와 타측편이 연결되어, 내부에 형성된 유로를 따라 바나듐 전해액을 순환시키면서, 수소 환원반응과 바나듐 산화반응을 일으키는 제1셀모듈, 및 상기 제2전해액탱크와 일측편이 연결되어, 내부에 형성된 유로를 따라 염기성 전해액을 순환시키고, 상기 제3전해액탱크와 타측편이 연결되어, 내부에 형성된 유로를 따라 바나듐 전해액을 순환시키면서, 물 산화반응과 바나듐 환원반응을 일으키는 제2셀모듈을 포함하여, 수전해 반응에 필요한 전압을 낮출 수 있어, 종래보다 상대적으로 낮은 전압으로 수전해를 실시할 수 있는 바나듐 연속 플로우 시스템을 이용한 과전압이 낮은 비대칭 수전해 시스템을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 1/50 (2021.01)
C25B 15/02 (2022.01)
C25B 15/08 (2022.01)

김용태

인천광역시 미추홀구 경인로 38, 201동 708호(송의동, 다우림)

(72) 발명자

김문수

경상북도 안동시 황토마을1길 18-12, 102동 502호
 (노하동, 이도빌리지)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415167911
과제번호	20194030202340
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지인력양성(R&D)
연구과제명	차세대 고분자 전해질 연료 전지 부품소재 핵심기술 고급트랙
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인하대학교 산학협력단
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

산성 전해액을 내부에 수용하는 제1전해액탱크;

염기성 전해액을 내부에 수용하는 제2전해액탱크;

바나듐 전해액을 내부에 수용하는 제3전해액탱크;

상기 제1전해액탱크와 일측편이 연결되어, 내부에 형성된 유로를 따라 산성 전해액을 순환시키고, 상기 제3전해액탱크와 타측편이 연결되어, 내부에 형성된 유로를 따라 바나듐 전해액을 순환시키면서, 수소 환원반응과 바나듐 산화반응을 일으키는 제1셀모듈; 및

상기 제2전해액탱크와 일측편이 연결되어, 내부에 형성된 유로를 따라 염기성 전해액을 순환시키고, 상기 제3전해액탱크와 타측편이 연결되어, 내부에 형성된 유로를 따라 바나듐 전해액을 순환시키면서, 물 산화반응과 바나듐 환원반응을 일으키는 제2셀모듈;을 포함하는 바나듐 연속 플로우 시스템을 이용한 과전압이 낮은 비대칭 수전해 시스템.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제1셀모듈은

상기 제1전해액탱크와 산성 전해액이 유동하는 튜브로 연결되고, 선택적으로 산성 전해액을 순환시키면서 수소 환원반응을 일으키는 수소환원반응부와;

상기 제3전해액탱크와 바나듐 전해액이 유동하는 튜브로 연결되고, 선택적으로 바나듐 전해액을 순환시키면서 바나듐 산화반응을 일으키는 바나듐산화반응부;를 포함하고,

상기 수소환원반응부와 바나듐산화반응부는 음이온만을 통과시키는 제1음이온교환막을 중심에 두고 서로 인접하는 바나듐 연속 플로우 시스템을 이용한 과전압이 낮은 비대칭 수전해 시스템.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 수소환원반응부는

산성 전해액이 유입되는 제1유입구와, 전해액이 유출되는 제1유출구를 일정 거리로 이격 형성한 제1커버부재와;

상기 제1커버부재에 면접하고, 내부에는 상기 제1유입구를 통해 유입된 산성 전해액이 유동하는 제1유로 및 유입된 산성 전해액이 체류하는 제1챔버를 형성한 제1프레임부재와;

상기 제1프레임부재의 제1챔버에 수용되는 제1전극판과;

상기 제1전극판과 면접하면서 상기 제1챔버에 수용되는 제1니켈폼과;

상기 제1프레임부재와 면접하여 상기 제1프레임부재의 제1유로 및 제1챔버를 밀폐하는 제1가스켓부재;를 포함하는 바나듐 연속 플로우 시스템을 이용한 과전압이 낮은 비대칭 수전해 시스템.

청구항 4

청구항 2에 있어서,

상기 바나듐산화반응부는

바나듐 전해액이 유입되는 제2유입구와, 바나듐 전해액이 유출되는 제2유출구를 일정 거리로 이격 형성한 제2커버부재와;

상기 제2커버부재에 면접하고, 내부에는 상기 제2유입구를 통해 유입된 바나듐 전해액이 유동하는 제2유로 및 유입된 바나듐 전해액이 체류하는 제2챔버를 형성한 제2프레임부재와;

상기 제2프레임부재의 제2챔버에 수용되는 제2전극판과;

상기 제2전극판과 면접하면서 상기 제2챔버에 수용되는 제1카본펠트와;

상기 제2프레임부재와 면접하여 상기 제2프레임부재의 제2유로 및 제2챔버를 밀폐하는 제2가스켓;을 포함하는 바나듐 연속 플로우 시스템을 이용한 과전압이 낮은 비대칭 수전해 시스템.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 제2셀모듈은

상기 제2전해액탱크와 전해액이 유동하는 튜브로 연결되고, 선택적으로 염기성 전해액을 순환시키면서 물 산화 반응을 일으키는 물산화반응부;

상기 제3전해액탱크와 전해액이 유동하는 튜브로 연결되고, 선택적으로 바나듐 전해액을 순환시키면서 바나듐 환원반응을 일으키는 바나듐환원반응부;를 포함하고,

상기 물산화반응부와 바나듐환원반응부는 음이온만을 통과시키는 제2음이온교환막을 중심에 두고 서로 인접하는 바나듐 연속 플로우 시스템을 이용한 과전압이 낮은 비대칭 수전해 시스템.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 물산화반응부는

염기성 전해액이 유입되는 제3유입구와, 전해액이 유출되는 제3유출구를 일정 거리로 이격 형성한 제3커버부재;

상기 제3커버부재에 면접하고, 내부에는 상기 제3유입구를 통해 유입된 염기성 전해액이 유동하는 제3유로 및 유입된 염기성 전해액이 체류하는 제3챔버를 형성한 제3프레임부재와;

상기 제3프레임부재의 제3챔버에 수용되는 제3전극판과;

상기 제3전극판과 면접하면서 상기 제3챔버에 수용되는 제2니켈폼과;

상기 제3프레임부재와 면접하여 상기 제3프레임부재의 제3유로 및 제3챔버를 밀폐하는 제3가스켓부재;를 포함하는 바나듐 연속 플로우 시스템을 이용한 과전압이 낮은 비대칭 수전해 시스템.

청구항 7

청구항 5에 있어서

상기 바나듐환원반응부는

바나듐 전해액이 유입되는 제4유입구와, 바나듐 전해액이 유출되는 제4유출구를 일정 거리로 이격 형성한 제4커버부재와;

상기 제4커버부재에 면접하고, 내부에는 상기 제4유입구를 통해 유입된 바나듐 전해액이 유동하는 제4유로 및

유입된 바나듐 전해액이 체류하는 제4챔버를 형성한 제4프레임부재와;

상기 제4프레임부재의 제4챔버에 수용되는 제4전극판과;

상기 제4전극판과 면접하면서 상기 제4챔버에 수용되는 제2카본펠트와;

상기 제4프레임부재와 면접하여 상기 제4프레임부재의 제4유로 및 제4챔버를 밀폐하는 제4가스켓;을 포함하는 바나듐 연속 플로우 시스템을 이용한 과전압이 낮은 비대칭 수전해 시스템.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 수전해 시스템에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 수소 환원반응과, 물 산화반응이 일어나는 수전해 반응에 바나듐 산화환원 반응을 더하여, 종래보다 상대적으로 낮은 전압으로 수전해를 실시할 수 있는 바나듐 연속 플로우 시스템을 이용한 과전압이 낮은 비대칭 수전해 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 물의 전기 분해를 통하여 얻는 수소 에너지는 효율이 높고, 연료로서 이용되는 물을 쉽게 얻을 수 있으며 화석 연료의 사용 시에 발생하는 질소산화물이나 황산화물 같은 공해 물질의 배출이 없다는 장점이 있다.
- [0004] 수소는 순수(pure water)를 전기분해하거나 알칼리 수용액을 전기분해하는 방식으로 생산될 수 있는데, 이 중에서 알칼리 수용액을 전기 분해하여 수소를 얻는 알칼리 수전해에는 음이온 교환막(Anion Exchange Membrane, AEM)을 사용하는 방식이 있다.
- [0005] AEM 수전해 방식에서 수전해 스택을 이루는 단위 셀에는 음이온 교환막이 배치되고, 음이온 교환막의 양측에는 각각 애노드 전극과 캐소드 전극이 배치된다. 이러한 단위 셀을 적층하여 수전해 스택을 구성한다.
- [0006] 수전해 스택은 전해액 탱크로부터 알칼리 수용액(KOH 또는 NaOH)을 공급받고 애노드 전극과 캐소드 전극에 직류 전원이 인가된다. 알칼리 수용액에서 분해된 수산화이온은 애노드 전극에서 촉매 반응하여 산소, 물, 전자를 발생시키고, 전자는 외부 도선을 따라 캐소드 전극으로 이동한다. 캐소드 전극에서는 전자와 물이 촉매 반응하여 수소와 수산화이온을 발생시킨다. 이렇게 발생된 수소는 외부로 유출되고 포집되어 그 이용처로 공급된다.
- [0007] 이러한 AEM 수전해 방식은 양이온교환막(Proton Exchange Membrane, PEM) 수전해 방식에 비해 설비의 소형화가 가능하다는 장점이 있지만, 수소의 순도가 99.5 ~ 99.98%로 상대적으로 낮으며, 설비와 작동의 안정성이 떨어진다는 단점이 있다.
- [0008] 또한, 전원 상대적으로 높은 전압을 요하기 때문에 수전해 효율이 낮은 문제점이 있었다.
- [0009] 종래 기술로는 공개특허 제10-2020-0060146호(2020.05.29)를 참조할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 수소 환원반응과 물 산화반응이 일어나는 수전해 반응에 바나듐 산화/환원 반응을 더하면서, 수소 환원반응과 바나듐 산화반응의 단계, 물 산화반응과 바나듐 환원반응의 단계, 총 두 단계로 분리된 수전해 반응을 일으킬 수 있으며, 각각의 단계에서 반응에 유리한 전해질을 사용하여 수전해 반응에 필요한 전압을 낮출 수 있어, 종래보다 상대적으로 낮은 전압으로 수전해를 실시할 수 있는 바나듐 연속 플로우 시스템을 이용한 과전압이 낮은 비대칭 수전해 시스템을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명에 따른 바나듐 연속 플로우 시스템을 이용한 과전압이 낮은 비대칭 수전해 시스템은 산성 전해액을 내

부에 수용하는 제1전해액탱크와, 염기성 전해액을 내부에 수용하는 제2전해액탱크와, 바나듐 전해액을 내부에 수용하는 제3전해액탱크와, 상기 제1전해액탱크와 일측편이 연결되어, 내부에 형성된 유로를 따라 산성 전해액을 순환시키고, 상기 제3전해액탱크와 타측편이 연결되어, 내부에 형성된 유로를 따라 바나듐 전해액을 순환시키면서, 수소 환원반응과 바나듐 산화반응을 일으키는 제1셀모듈, 및 상기 제2전해액탱크와 일측편이 연결되어, 내부에 형성된 유로를 따라 염기성 전해액을 순환시키고, 상기 제3전해액탱크와 타측편이 연결되어, 내부에 형성된 유로를 따라 바나듐 전해액을 순환시키면서, 물 산화반응과 바나듐 환원반응을 일으키는 제2셀모듈을 포함한다.

[0014] 이때 본 발명에 따른 상기 제1셀모듈은 상기 제1전해액탱크와 산성 전해액이 유동하는 튜브로 연결되고, 선택적으로 산성 전해액을 순환시키면서 수소 환원반응을 일으키는 수소환원반응부와, 상기 제3전해액탱크와 바나듐 전해액이 유동하는 튜브로 연결되고, 선택적으로 바나듐 전해액을 순환시키면서 바나듐 산화반응을 일으키는 바나듐산화반응부를 포함하고, 상기 수소환원반응부와 바나듐산화반응부는 음이온만을 통과시키는 제1음이온교환막을 중심에 두고 서로 인접하는 것이 바람직하다.

[0015] 여기서 본 발명에 따른 상기 수소환원반응부는 산성 전해액이 유입되는 제1유입구와, 전해액이 유출되는 제1유출구를 일정 거리로 이격 형성한 제1커버부재와, 상기 제1커버부재에 면접하고, 내부에는 상기 제1유입구를 통해 유입된 산성 전해액이 유동하는 제1유로 및 유입된 산성 전해액이 체류하는 제1챔버를 형성한 제1프레임부재와, 상기 제1프레임부재의 제1챔버에 수용되는 제1전극판과, 상기 제1전극판과 면접하면서 상기 제1챔버에 수용되는 제1니켈폼과, 상기 제1프레임부재와 면접하여 상기 제1프레임부재의 제1유로 및 제1챔버를 밀폐하는 제1가스켓부재를 포함한다.

[0016] 그리고 본 발명에 따른 상기 바나듐산화반응부는 바나듐 전해액이 유입되는 제2유입구와, 바나듐 전해액이 유출되는 제2유출구를 일정 거리로 이격 형성한 제2커버부재와, 상기 제2커버부재에 면접하고, 내부에는 상기 제2유입구를 통해 유입된 바나듐 전해액이 유동하는 제2유로 및 유입된 바나듐 전해액이 체류하는 제2챔버를 형성한 제2프레임부재와, 상기 제2프레임부재의 제2챔버에 수용되는 제2전극판과, 상기 제2전극판과 면접하면서 상기 제2챔버에 수용되는 제1카본펠트와, 상기 제2프레임부재와 면접하여 상기 제2프레임부재의 제2유로 및 제2챔버를 밀폐하는 제2가스켓을 포함한다.

[0017] 더불어 본 발명에 따른 상기 제2셀모듈은 상기 제2전해액탱크와 전해액이 유동하는 튜브로 연결되고, 선택적으로 염기성 전해액을 순환시키면서 물 산화반응을 일으키는 물산화반응부와, 상기 제3전해액탱크와 전해액이 유동하는 튜브로 연결되고, 선택적으로 바나듐 전해액을 순환시키면서 바나듐 환원반응을 일으키는 바나듐환원반응부를 포함하고, 상기 물산화반응부와 바나듐환원반응부는 음이온만을 통과시키는 제2음이온교환막을 중심에 두고 서로 인접하는 것이 바람직하다.

[0018] 이때 본 발명에 따른 상기 물산화반응부는 염기성 전해액이 유입되는 제3유입구와, 전해액이 유출되는 제3유출구를 일정 거리로 이격 형성한 제3커버부재와, 상기 제3커버부재에 면접하고, 내부에는 상기 제3유입구를 통해 유입된 염기성 전해액이 유동하는 제3유로 및 유입된 염기성 전해액이 체류하는 제3챔버를 형성한 제3프레임부재와, 상기 제3프레임부재의 제3챔버에 수용되는 제3전극판과, 상기 제3전극판과 면접하면서 상기 제3챔버에 수용되는 제2니켈폼과, 상기 제3프레임부재와 면접하여 상기 제3프레임부재의 제3유로 및 제3챔버를 밀폐하는 제3가스켓부재를 포함한다.

[0019] 그리고 본 발명에 따른 상기 바나듐환원반응부는 바나듐 전해액이 유입되는 제4유입구와, 바나듐 전해액이 유출되는 제4유출구를 일정 거리로 이격 형성한 제4커버부재와, 상기 제4커버부재에 면접하고, 내부에는 상기 제4유입구를 통해 유입된 바나듐 전해액이 유동하는 제4유로 및 유입된 바나듐 전해액이 체류하는 제4챔버를 형성한 제4프레임부재와, 상기 제4프레임부재의 제4챔버에 수용되는 제4전극판과, 상기 제4전극판과 면접하면서 상기 제4챔버에 수용되는 제2카본펠트와, 상기 제4프레임부재와 면접하여 상기 제4프레임부재의 제4유로 및 제4챔버를 밀폐하는 제4가스켓을 포함한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 바나듐 연속 플로우 시스템을 이용한 과전압이 낮은 비대칭 수전해 시스템에 의해 나타나는 효과는 다음과 같다.

[0022] 수소 환원반응과 물 산화반응이 일어나는 수전해 반응에 바나듐 산화/환원 반응을 더하면서, 수소 환원반응과

바나듐 산화반응의 단계, 물 산화반응과 바나듐 환원반응의 단계, 총 두 단계로 분리된 수전해 반응을 일으킬 수 있으며, 각각의 단계에서 반응에 유리한 전해질을 사용하여 수전해 반응에 필요한 전압을 낮출 수 있어, 종래보다 상대적으로 낮은 전압으로 수전해를 실시할 수 있는 효과를 가진다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 바나듐 연속 플로우 시스템을 이용한 과전압이 낮은 비대칭 수전해 시스템을 보인 예시도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시 예에 따른 바나듐 연속 플로우 시스템을 이용한 과전압이 낮은 비대칭 수전해 시스템의 제1셀모듈 및 제2셀모듈의 구성을 보인 예시도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시 예에 따른 바나듐 연속 플로우 시스템을 이용한 과전압이 낮은 비대칭 수전해 시스템의 제1셀모듈 및 제2셀모듈 100시간 동안의 V_t 를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시 예에 따른 바나듐 연속 플로우 시스템을 이용한 과전압이 낮은 비대칭 수전해 시스템의 제1셀모듈 및 제2셀모듈의 과전압 변화 추이를 보인 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시 예에 따른 바나듐 연속 플로우 시스템을 이용한 과전압이 낮은 비대칭 수전해 시스템의 과전압 변화 추이를 보인 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시 예에 따른 바나듐 연속 플로우 시스템을 이용한 과전압이 낮은 비대칭 수전해 시스템의 반응 전, 후의 니켈폼을 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 사진이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시 예에 따른 바나듐 연속 플로우 시스템을 이용한 과전압이 낮은 비대칭 수전해 시스템의 반응 전, 후의 카본펠트를 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시 예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0026] 따라서 본 명세서에 기재된 실시 예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 실시 예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들은 대체할 수 있는 균등한 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0027] 본 발명은 수소 환원반응과, 물 산화반응이 일어나는 수전해 반응에 바나듐 산화/환원 반응을 더하여, 종래보다 상대적으로 낮은 전압으로 수전해를 실시할 수 있는 바나듐 연속 플로우 시스템을 이용한 과전압이 낮은 비대칭 수전해 시스템에 관한 것으로, 도면을 참조하여 살펴보면 다음과 같다.
- [0028] 도 1 및 도 2를 참조한 본 발명의 일 실시 예에 따른 바나듐 연속 플로우 시스템을 이용한 과전압이 낮은 비대칭 수전해 시스템은 제1전해액탱크(10), 제2전해액탱크(20), 제3전해액탱크(30), 제1셀모듈(100) 및 제2셀모듈(200)을 포함하는데, 먼저 상기 제1전해액탱크(10)는 내부에 해당 일정량의 산성 전해액을 수용한 것으로, 이때 상기 제1전해액탱크(10)에 수용되는 산성 전해액은 3몰의 황산(H_2SO_4)용액인 것이 바람직하다.
- [0029] 그리고 상기 제2전해액탱크(20)는 해당 일정량의 염기성 전해액을 수용한 것으로, 이때 상기 제2전해액탱크(20)에 수용되는 염기성 전해액은 1몰의 수산화칼륨(KOH)용액인 것이 바람직하다.
- [0030] 또한, 상기 제3전해액탱크(30)는 해당 일정량의 바나듐 전해액을 수용한 것으로, 이때 상기 제3전해액탱크(30)에 수용되는 바나듐 전해액은 0.1몰의 바나듐(Vanadium (II) ion)을 포함하는 3몰의 황산(H_2SO_4)용액인 것이 바람직하다.
- [0031] 그리고 상기 제1셀모듈(100)은 상기 제1전해액탱크(10)와 일측편이 연결되어, 내부에 형성된 유로를 따라 산성 전해액이 순환되고, 상기 제3전해액탱크(30)와 타측편이 연결되어, 내부에 형성된 유로를 따라 바나듐 전해액이 순환되는데, 여기서 상기 제1셀모듈(100)은 상기 제1전해액탱크(10) 및 제3전해액탱크(30)와 각각 전해액이 유동하는 튜브로 연결되어, 상기 제1전해액탱크(10) 및 제3전해액탱크(30) 각각에 수용된 산성 전해액 및 바나듐

전해액을 유입한 후, 내부에 형성된 챔버를 거쳐 다시 각각의 상기 제1전해액탱크(10) 및 제3전해액탱크(30)로 유입되는 순환루트를 이룬다.

- [0032] 이때 상기 제1셀모듈(100)은 산성 전해액과 바나듐 전해액으로 수소 환원반응과 바나듐 산화반응을 일으키도록, 수소환원반응부(110)와, 바나듐산화반응부(120)를 포함하는데, 상기 수소환원반응부(110)와, 바나듐산화반응부(120)를 보다 상세하게 살펴보면 다음과 같다.
- [0033] 본 발명의 일 실시 예에 따른 상기 수소환원반응부(110)는 제1커버부재(111), 제1프레임부재(112), 제1전극판(115), 제1니켈폼(116), 및 제1가스켓부재(117)를 포함한다.
- [0034] 먼저, 상기 제1커버부재(111)는 판상으로 면상에는 산성 전해액이 유입되는 제1유입구와, 산성 전해액이 유출되는 제1유출구를 일정 거리로 이격 형성한다.
- [0035] 상기 제1커버부재(111)에는 제1프레임부재(112)를 면접하여 결합하는데, 상기 제1프레임부재(112) 역시, 상기 제1커버부재(111)와 대응하는 형상의 블록으로, 그 내부에는 상기 제1유입구를 통해 유입된 산성 전해액이 유동하는 제1유로(113) 및 유입된 산성 전해액이 체류하는 제1챔버(114)를 형성한다.
- [0036] 따라서 상기 제1커버부재(111) 및 제1프레임부재(112)는 서로 일체로 결합됨에 따라 상기 제1프레임부재(112)의 제1유로(113) 및 제1챔버(114)는 상기 제1커버부재(111)의 제1유입구 및 제1유출구와 연결되어, 상기 제1커버부재(111)의 제1유입구를 통해 유입된 산성 전해액은 제1유로(113)를 따라 제1챔버(114)를 통과한 후, 다시 제1유로(113)를 따라 상기 제1커버부재(111)의 제1유출구로 유출된다.
- [0037] 그리고 상기 제1프레임부재(112)의 제1챔버(114)에는 제1전극판(115)을 수용하는데, 상기 제1전극판(115)은 상기 제1챔버(114)의 형상과 대응하는 형상으로 형성되는 것이 바람직하고, 상기 제1전극판(115)의 일부분은 상기 제1프레임부재(112)의 외부로 돌출되도록 구비하여, 추후 제1전원부(140)와 전기적으로 연결되도록 한다.
- [0038] 또한, 상기 제1니켈폼(116)은 상기 제1전극판(115)과 면접하면서 일체를 이루고, 상기 제1챔버(114)에 상기 제1전극판(115)과 함께 수용되어, 상기 제1전극판(115)을 통해 제1전원부(140)에서 전원이 인가되면, 상기 제1챔버(114)에서 산성 전해액과 반응하여 수소 환원반응이 일어난다.
- [0039] 그리고 상기 제1가스켓부재(117)은 상기 제1프레임부재(112)와 면접하여 상기 제1프레임부재(112)의 제1유로(113) 및 제1챔버(114)를 밀폐하여, 상기 제1유로(113) 및 제1챔버(114)를 통해 산성 전해액이 외부로 누설되지 않도록 한다.
- [0040] 이때 상기 제1가스켓부재(117) 중 중심부에는 제1관통공(118)을 형성하고, 그 제1관통공(118)에 제1음이온교환막(130)이 접합되어, 상기 제1셀모듈(100)에서 수소 환원반응과 바나듐 산화반응이 일어날 시 상기 제1음이온교환막(130)을 통해 음이온만의 이동이 이루어진다.
- [0041] 상기한 구성에 따른 상기 수소환원반응부(110)와 제1음이온교환막(130)을 중심에 두고 서로 인접하는 바나듐산화반응부(120)는 제2커버부재(121), 제2프레임부재(122), 제2전극판(125), 제1카본펠트(126), 및 제2가스켓부재(127)를 포함한다.
- [0042] 먼저, 상기 제2커버부재(121)는 판상으로 면상에는 바나듐 전해액이 유입되는 제2유입구와, 바나듐 전해액이 유출되는 제2유출구를 일정 거리로 이격 형성한다.
- [0043] 상기 제2커버부재(121)에는 제2프레임부재(122)를 면접하여 결합하는데, 상기 제2프레임부재(122) 역시, 상기 제2커버부재(121)와 대응하는 형상의 블록으로, 그 내부에는 상기 제2유입구를 통해 유입된 바나듐 전해액이 유동하는 제2유로(123) 및 유입된 바나듐 전해액이 체류하는 제2챔버(124)를 형성한다.
- [0044] 따라서 상기 제2커버부재(121) 및 제2프레임부재(122)는 서로 일체로 결합됨에 따라 상기 제2프레임부재(122)의 제2유로(123) 및 제2챔버(124)는 상기 제2커버부재(121)의 제2유입구 및 제2유출구와 연결되어, 상기 제2커버부재(121)의 제2유입구를 통해 유입된 바나듐 전해액은 제2유로(123)를 따라 제2챔버(124)를 통과한 후, 다시 제2유로(123)를 따라 상기 제2커버부재(121)의 제2유출구로 유출된다.
- [0045] 그리고 상기 제2프레임부재(122)의 제2챔버(124)에는 제2전극판(125)을 수용하는데, 상기 제2전극판(125)은 상기 제2챔버(124)의 형상과 대응하는 형상으로 형성되는 것이 바람직하고, 상기 제2전극판(125)의 일부분은 상기 제2프레임부재(122)의 외부로 돌출되도록 구비하여, 추후 제1전원부(140)와 전기적으로 연결되도록 한다.
- [0046] 또한, 상기 제1카본펠트(126)는 상기 제2전극판(125)과 면접하면서 일체를 이루고, 상기 제2챔버(124)에 상기

제2전극판(125)과 함께 수용되어, 상기 제2전극판(125)을 통해 제1전원부(140)에서 전원이 인가되면, 상기 제2챔버(124)에서 바나듐 전해액과 반응하여 바나듐 산화반응이 일어난다.

[0047] 그리고 상기 제2가스켓부재(127)은 상기 제2프레임부재(122)와 면접하여 상기 제2프레임부재(122)의 제2유로(123) 및 제2챔버(124)를 밀폐하여, 상기 제2유로(123) 및 제2챔버(124)를 통해 바나듐 전해액이 외부로 누설되지 않도록 한다.

[0048] 이때 상기 제2가스켓부재(127) 중 중심부에는 관통공(128)을 형성하고, 그 관통공에 제1음이온교환막(130)이 접합되어, 상기 제1셀모듈(100)에서 수소 환원반응과 바나듐 산화반응이 일어날 시 상기 제1음이온교환막(130)을 통해 음이온만의 이동이 이루어진다.

[0049] 따라서 상기 수소환원반응부(110)와 바나듐산화반응부(120)는 음이온만을 통과시키는 제1음이온교환막(130)을 중심에 두고 서로 대향지게 인접하여 결합되는 것이 바람직하고, 상기 수소환원반응부(110)와 바나듐산화반응부(120)는 제1전원부(140)에서 전원이 인가되면, 상기 수소환원반응부(110)에서는 제1챔버(114)를 채류하는 산성 전해액과 제1니켈폼(116)의 반응으로, 수소 환원반응이 일어나 수소가 발생하게 되고, 상기 바나듐산화반응부(120)에서는 제2챔버(124)를 채류하는 바나듐 전해액과 제1카본펠트(126)의 반응으로, $V^{2+} \rightarrow V^{3+} + e^{-}$ 인 바나듐 산화반응이 일어난다.

[0050] 그리고 상기 제2셀모듈(200)은 상기 제2전해액탱크(20)와 일측편이 연결되어, 내부에 형성된 유로를 따라 염기성 전해액이 순환되고, 상기 제3전해액탱크(30)와 타측편이 연결되어, 내부에 형성된 유로를 따라 바나듐 전해액이 순환되는데, 여기서 상기 제2셀모듈(200)은 상기 제2전해액탱크(20) 및 제3전해액탱크(30)와 각각 전해액이 유동하는 튜브로 연결되어, 상기 제2전해액탱크(20) 및 제3전해액탱크(30) 각각에 수용된 염기성 전해액 및 바나듐 전해액을 유입한 후, 내부에 형성된 챔버를 거쳐 다시 각각의 상기 제2전해액탱크(20) 및 제3전해액탱크(30)로 유입되는 순환루트를 이룬다.

[0051] 이때 상기 제2셀모듈(200)은 염기성 전해액과 바나듐 전해액으로 물 산화반응과 바나듐 환원반응을 일으키도록, 물산화반응부(210)와, 바나듐환원반응부(220)를 포함하는데, 상기 물산화반응부(210)와, 바나듐환원반응부(220)를 보다 상세하게 살펴보면 다음과 같다.

[0052] 본 발명의 일 실시 예에 따른 상기 물산화반응부(210)는 제3커버부재(211), 제3프레임부재(212), 제3전극판(215), 제2니켈폼(216), 및 제3가스켓부재(217)를 포함한다.

[0053] 먼저, 상기 제3커버부재(211)는 판상으로 면상에는 염기성 전해액이 유입되는 제3유입구와, 염기성 전해액이 유출되는 제3유출구를 일정 거리로 이격 형성한다.

[0054] 상기 제3커버부재(211)에는 제3프레임부재(212)를 면접하여 결합하는데, 상기 제3프레임부재(212) 역시, 상기 제3커버부재(211)와 대응하는 형상의 블록으로, 그 내부에는 상기 제3유입구를 통해 유입된 염기성 전해액이 유동하는 제3유로(213) 및 유입된 염기성 전해액이 채류하는 제3챔버(214)를 형성한다.

[0055] 따라서 상기 제3커버부재(211) 및 제3프레임부재(212)는 서로 일체로 결합됨에 따라 상기 제3프레임부재(212)의 제3유로(213) 및 제3챔버(214)는 상기 제3커버부재(211)의 제3유입구 및 제3유출구와 연결되어, 상기 제3커버부재(211)의 제3유입구를 통해 유입된 염기성 전해액은 제3유로(213)를 따라 제3챔버(214)를 통과한 후, 다시 제3유로(213)를 따라 상기 제3커버부재(211)의 제3유출구로 유출된다.

[0056] 그리고 상기 제3프레임부재(212)의 제3챔버(214)에는 제3전극판(215)을 수용하는데, 상기 제3전극판(215)은 상기 제3챔버(214)의 형상과 대응하는 형상으로 형성되는 것이 바람직하고, 상기 제3전극판(215)의 일부분은 상기 제3프레임부재(212)의 외부로 돌출되도록 구비하여, 추후 제2전원부(240)와 전기적으로 연결되도록 한다.

[0057] 또한, 상기 제2니켈폼(216)은 상기 제3전극판(215)과 면접하면서 일체를 이루고, 상기 제3챔버(214)에 상기 제3전극판(215)과 함께 수용되어, 상기 제3전극판(215)을 통해 제2전원부(240)에서 전원이 인가되면, 상기 제3챔버(214)에서 염기성 전해액과 반응하여 물 산화반응이 일어난다.

[0058] 그리고 상기 제3가스켓부재(217)은 상기 제3프레임부재(212)와 면접하여 상기 제3프레임부재(212)의 제3유로(213) 및 제3챔버(214)를 밀폐하여, 상기 제3유로(213) 및 제3챔버(214)를 통해 염기성 전해액이 외부로 누설되지 않도록 한다.

[0059] 이때 상기 제3가스켓부재(217) 중 중심부에는 제3관통공(218)을 형성하고, 그 제3관통공(218)에 제2음이온교환막(230)이 접합되어, 상기 제2셀모듈(200)에서 물 산화반응과 바나듐 환원반응이 일어날 시 상기 제2음이온교환

막(230)을 통해 음이온만의 이동이 이루어진다.

- [0060] 상기한 구성에 따른 상기 물 산화반응부(210)와 제2음이온교환막(230)을 중심에 두고 서로 인접하는 바나듐환원 반응부(220)는 제4커버부재(221), 제4프레임부재(222), 제4전극판(225), 제2카본펠트(226), 및 제4가스켓부재(227)를 포함한다.
- [0061] 먼저, 상기 제4커버부재(221)는 판상으로 면상에는 바나듐 전해액이 유입되는 제4유입구와, 바나듐 전해액이 유출되는 제4유출구를 일정 거리로 이격 형성한다.
- [0062] 상기 제4커버부재(221)에는 제4프레임부재(222)를 면접하여 결합하는데, 상기 제4프레임부재(222) 역시, 상기 제4커버부재(221)와 대응하는 형상의 블록으로, 그 내부에는 상기 제4유입구를 통해 유입된 바나듐 전해액이 유동하는 제4유로(223) 및 유입된 바나듐 전해액이 체류하는 제4챔버(224)를 형성한다.
- [0063] 따라서 상기 제4커버부재(221) 및 제4프레임부재(222)는 서로 일체로 결합됨에 따라 상기 제4프레임부재(222)의 제4유로(223) 및 제4챔버(224)는 상기 제4커버부재(221)의 제4유입구 및 제4유출구와 연결되어, 상기 제4커버부재(221)의 제4유입구를 통해 유입된 바나듐 전해액은 제4유로(223)를 따라 제4챔버(224)를 통과한 후, 다시 제4유로(223)를 따라 상기 제4커버부재(221)의 제4유출구로 유출된다.
- [0064] 그리고 상기 제4프레임부재(222)의 제4챔버(224)에는 제4전극판(225)을 수용하는데, 상기 제4전극판(225)은 상기 제4챔버(224)의 형상과 대응하는 형상으로 형성되는 것이 바람직하고, 상기 제4전극판(225)의 일부분은 상기 제4프레임부재(222)의 외부로 돌출되도록 구비하여, 추후 제2전원부(240)와 전기적으로 연결되도록 한다.
- [0065] 또한, 상기 제2카본펠트(226)는 상기 제4전극판(225)과 면접하면서 일체를 이루고, 상기 제4챔버(224)에 상기 제4전극판(225)과 함께 수용되어, 상기 제4전극판(225)을 통해 제2전원부(240)에서 전원이 인가되면, 상기 제4챔버(224)에서 바나듐 전해액과 반응하여 바나듐 환원반응이 일어난다.
- [0066] 그리고 상기 제4가스켓부재(227)은 상기 제4프레임부재(222)와 면접하여 상기 제4프레임부재(222)의 제4유로(223) 및 제4챔버(224)를 밀폐하여, 상기 제4유로(223) 및 제4챔버(224)를 통해 바나듐 전해액이 외부로 누설되지 않도록 한다.
- [0067] 이때 상기 제4가스켓부재(227) 중 중심부에는 제4관통공(228)을 형성하고, 그 제4관통공(228)에 제2음이온교환막(230)이 접합되어, 상기 제2셀모듈(200)에서 물 산화반응과 바나듐 환원반응이 일어날 시 상기 제2음이온교환막(230)을 통해 음이온만의 이동이 이루어진다.
- [0068] 따라서 상기 물산화반응부(210)와 바나듐환원반응부(220)는 음이온만을 통과시키는 제2음이온교환막(230)을 중심에 두고 서로 대향지게 인접하여 결합되는 것이 바람직하고, 상기 물산화반응부(210)와 바나듐환원반응부(220)는 제2전원부(240)에서 전원이 인가되면, 상기 물산화반응부(210)에서는 제3챔버(214)를 체류하는 염기성 전해액과 제2니켈폼(216)의 반응으로, 물 산화반응이 일어나 산소가 발생하게 되고, 상기 바나듐환원반응부(220)에서는 제4챔버(224)를 체류하는 바나듐 전해액과 제2카본펠트(226)의 반응으로, $V^{3+} + e^{-} \rightarrow V^{2+}$ 인 바나듐 환원반응이 일어난다.
- [0069] 상기한 본 발명의 일 실시 예에 따른 바나듐 연속 플로우 시스템을 이용한 과전압이 낮은 비대칭 수전해 시스템의 실험 과정을 살펴보면 다음과 같다.
- [0070] 먼저 [단계 1]로, 본 발명의 일 실시 예에 따른 바나듐 연속 플로우 시스템을 이용한 과전압이 낮은 비대칭 수전해 시스템 중 제1셀모듈(100)의 제1니켈폼(116)은 환원전극으로 하고, 상기 제1카본펠트(126)는 산화전극으로 하여, 상기 제1전원부(140)에서 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 전류의 전원을 상기 환원전극인 제1니켈폼(116)과, 상기 산화전극인 제1카본펠트(126)에 인가한다.
- [0071] 이때 제2셀모듈(200)에는 전원을 인가하지 않는 것이 바람직하고, 전원 인가로 상기 제1셀모듈(100)에서 반응이 진행된다면, 산성 전해액을 수용한 제1전해액탱크(10)에서는 수소가 발생하게 되고, 바나듐 전해액을 수용한 제3전해액탱크(30)에서는 $V^{2+} \rightarrow V^{3+} + e^{-}$ 반응이 일어난다.
- [0072] 그리고 바나듐 전해액을 수용한 제3전해액탱크(30) 200 mL 기준으로, 약 75분간 반응을 지속한 뒤, 상기 제1셀모듈(100)에 대한 전원 인가를 중단한다.
- [0073] 다음은 [단계 2]로, 상기 제1셀모듈(100)의 반응에 뒤이어 상기 제2셀모듈(200)에 대하여 상기 제2니켈폼(216)은 산화전극으로 하고, 상기 제2카본펠트(226)는 환원전극으로 하여 상기 제2전원부(240)에서 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 전류의

전원을 인가한다.

- [0074] 이때 상기 제1셀모듈(100)에는 전원을 인가하지 않는 것이 바람직하고, 전원 인가로 상기 제2셀모듈(200)에서 반응이 진행되면, 염기성 전해액을 수용한 제2전해액탱크(20)에서는 산소가 발생하게 되고, 바나듐 전해액 수용한 제3전해액탱크(30)에서는 $V^{3+} + e^- \rightarrow V^{2+}$ 반응이 일어난다.
- [0075] 그리고 바나듐 전해액을 수용한 제3전해액탱크(30) 200 mL 기준, 약 50분간 반응을 지속한 뒤, 상기 제2셀모듈(200)에 대한 전원 인가를 중단한다.
- [0076] 다음은 [단계 3]으로, 상기 제2셀모듈(200)의 반응에 뒤이어 상기 제1셀모듈(100)에 [단계 1]과 같이 다시 10mA/cm² 전류의 전원을 인가한다. 이때 제2셀모듈(200)에는 전원을 인가하지 않는 것이 바람직하고, 바나듐 전해액을 수용한 제3전해액탱크(30) 200 mL 기준으로, 약 50분간 반응을 지속한 후, 상기 제1셀모듈(100)에 대한 전원 인가를 중단한다.
- [0077] 이후 [단계 2]와 [단계 3]을 교번으로 실시하여 수전해 반응을 지속적으로 진행하는데,
- [0078] 상기 [단계 2]와 [단계 3]을 반복 진행함에 있어서, 산성 전해액을 수용한 제1전해액탱크(10) 400 mL, 염기성 전해액을 수용한 제2전해액탱크(20) 400 mL 기준으로, [단계 2] 반응시간과 [단계 3] 반응시간을 합한 총 반응시간이 20시간을 지날 때마다 산성 전해액 및 염기성 전해액을 새로이 교체한다.
- [0079] 산성 전해액 및 염기성 전해액 교체 시, 반응을 중단하지는 않으며, 상기 제1셀모듈(100)에 전원을 인가하는 중에 상기 제2전해액탱크(20)의 염기성 전해액을 교체하고, 뒤이어 상기 제2셀모듈(200)에 전원을 인가하는 중에 상기 제1전해액탱크(10)의 산성 전해액을 교체한다.
- [0080] 그리고 필요 시, 제3전해액탱크(30)의 바나듐 전해액은 언제든지 보충할 수 있으나, 보충 시에는 상기 제1셀모듈(100) 및 제2셀모듈(200)로 공급되는 바나듐 전해액의 공급이 끊기지 않도록 주의한다.
- [0081] 상기한 [단계 1], [단계 2], [단계 3]에 따른 실험은 총 100시간 동안 반복하였으며, 그 결과는 도 3의 Vt 그래프로 나타내었는데, 두 단계의 반응을 반복하는 과정 중에 약 0.2 V 내외에서 수소 환원반응과 바나듐 산화반응이, 약 1.3 V 내외에서 물 산화반응과 바나듐 환원반응이 진행되는 것으로 확인되었다.
- [0082] 도 4는 제1셀모듈(100)과 제2셀모듈(200)의 실험결과를 구분하여 나타낸 그래프로 100시간 반응 동안 제1셀모듈(100)에서는 124 mV의 과전압 상승이 나타났고 제2셀모듈(200)에서는 7 mV의 과전압 상승이 나타남을 알 수 있다.
- [0083] 도 5는 제1셀모듈(100)과 제2셀모듈(200)의 cell voltage를 모두 고려한 시스템 전체의 cell voltage의 실험 결과로, 반응 초기 약 1.43 V에서 반응이 진행되었고, 100시간 반응 후에는 131 mV의 과전압이 발생하여 약 1.56 V에서 반응이 진행됨을 알 수 있다.
- [0084] 도 6은 반응 전, 니켈폼(116, 216)의 SEM(주사전자현미경) 사진과, 100시간 반응 후의 제1셀모듈(100)의 니켈폼(116), 및 100시간 반응 후의 제2셀모듈(200)의 니켈폼(216)의 SEM 사진으로, 여기서 제1셀모듈(100)의 니켈폼(116)은 산에 의한 표면 용해가 일어나 전극 표면에 손상이 일어났음을 보여주는데, 이러한 손상은 도 4에서 확인한 바와 같이, 상기 제1셀모듈(100)의 124 mV 과전압 증가와 관련이 있고, 100시간 반응 이후에도 제2셀모듈(200)의 니켈폼(216)은 별다른 손상이 없음을 알 수 있다.
- [0085] 100시간 반응 후, 제1셀모듈(100) 및 제2셀모듈(200)을 해체한 뒤 카본펠트(126, 226)를 주사전자현미경(SEM)으로 분석하였다.
- [0086] 도 7은 반응 전의 카본펠트(126, 226) SEM 사진과, 100시간 반응 후의 제1셀모듈(100)의 카본펠트(126), 및 100시간 반응 후의 제2셀모듈(200)의 카본펠트(226)의 SEM 사진으로, 여기서 상기한 카본펠트(126, 226)의 경우에는 100시간 반응 이후에도 양쪽 카본펠트(126, 226) 전극 모두 아무런 이상이 없었음을 SEM 사진을 통해 알 수 있다.
- [0087] 본 발명은 도면에 도시된 실시 예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시 예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

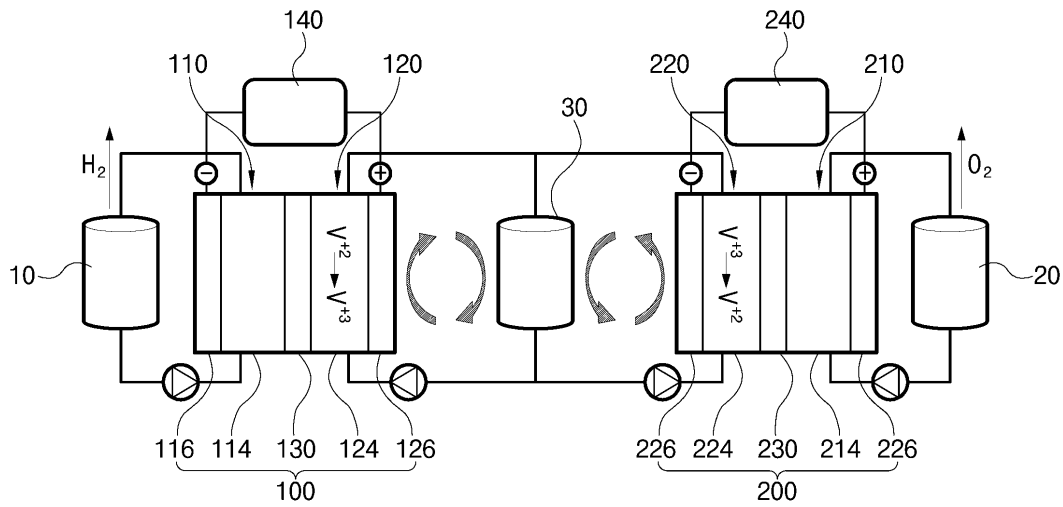
부호의 설명

[0088]

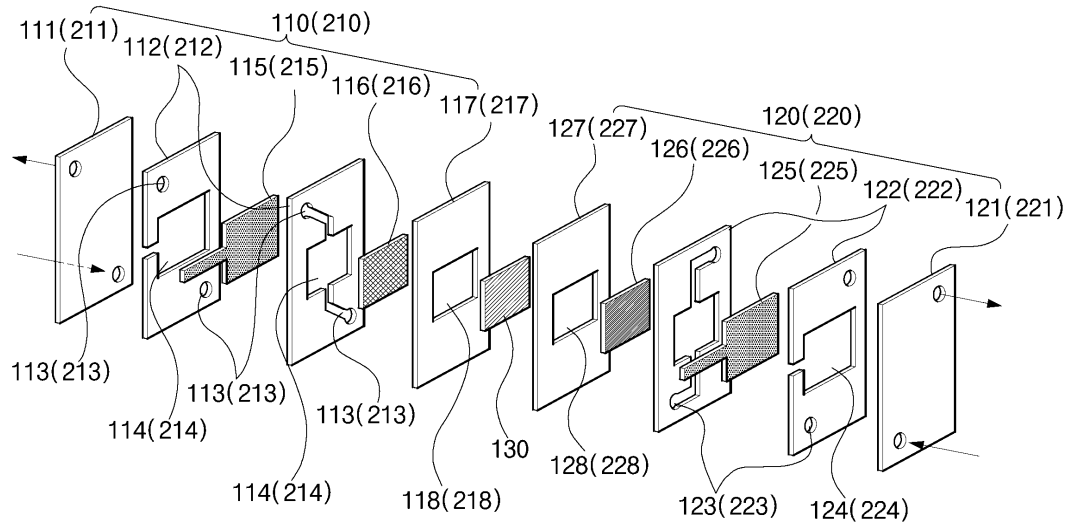
10: 제1전해액탱크 20: 제2전해액탱크
 30: 제3전해액탱크 100: 제1셀모듈
 110: 수소환원반응부 111, 211: 제1, 제3커버부재
 112, 212: 제1, 제3프레임부재 113, 213: 제1, 제3유로
 114, 214: 제1, 제3챔버 115, 215: 제1, 제3전극판
 116, 216: 제1, 제2니켈폼 117, 217: 제1, 제3가스켓부재
 120: 마나듐산화반응부 121, 221: 제2, 제4커버부재
 122, 222: 제2, 제4프레임부재 123, 223: 제2, 제4유로
 124, 224: 제2, 제4챔버 125, 225: 제2, 제4전극판
 126, 226: 제1, 제2카본펠트 127, 227: 제2, 제4가스켓부재
 130, 230: 제1, 제2음이온교환막 140, 240: 제1, 제2전원부
 200: 제2셀모듈 210: 물산화반응부
 220: 마나듐환원반응부

도면

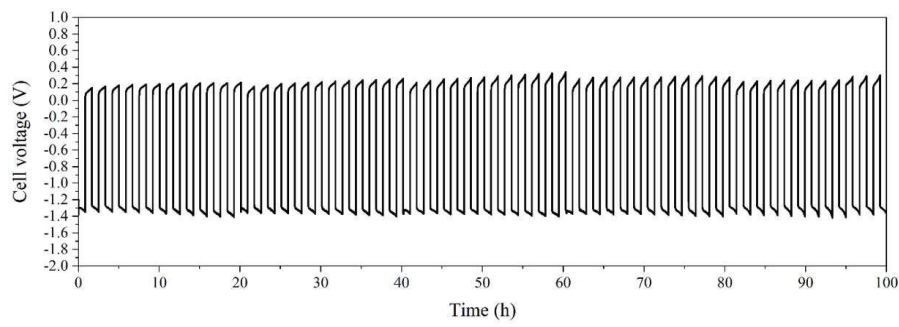
도면1



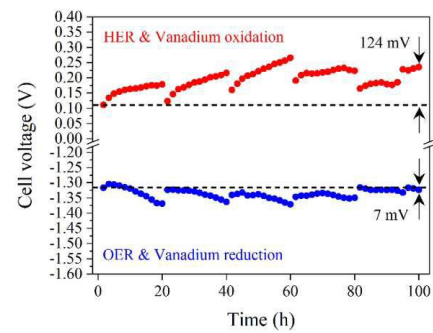
도면2



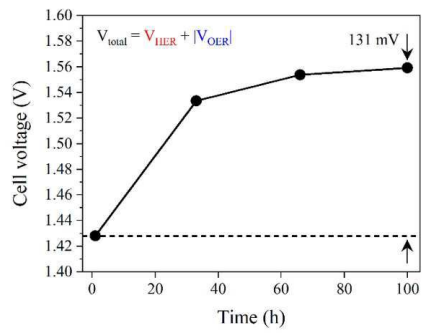
도면3



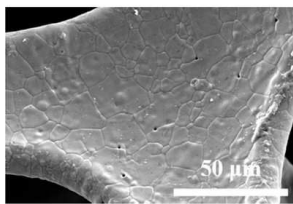
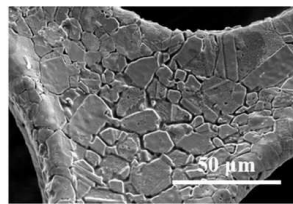
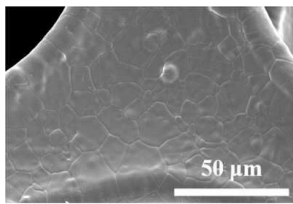
도면4



도면5



도면6



도면7

