(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0043553
(43) 공개일자 2023년03월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/18 (2015.01) *H01M 8/0444* (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/188 (2013.01)
H01M 8/04477 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0126575
(22) 출원일자 2021년09월24일
심사청구일자 2021년09월24일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
주현철
인천광역시 연수구 해돋이로 107, 5006호(송도동, 송도 더샵 퍼스트월드)
(74) 대리인
네이트특허법인

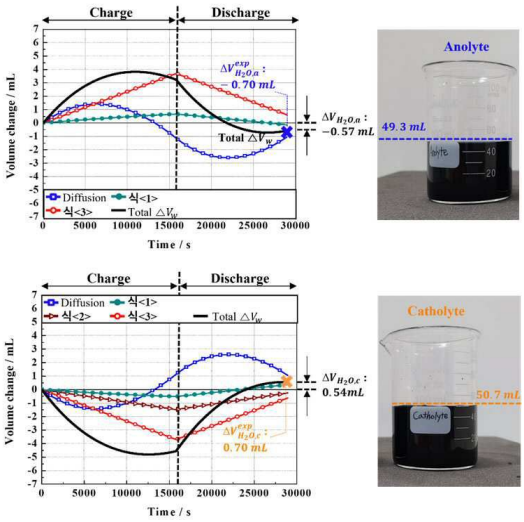
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **바나듐 레독스 흐름 전지의 성능 개선 방법**

(57) 요 약

본 발명은 양극 전해액 중의 지지 전해질 용매의 초기 농도와, 음극 전해액 중의 지지 전해질 용매의 초기 농도를 다르게 설정한 바나듐 레독스 흐름 전지에 관한 것이다. 양극 전해액과 음극 전해액 중에 지지 전해질의 초기 농도를 다르게 설계하여, 바나듐 레독스 흐름 전지의 충전 및 방전 사이클 과정에서 각각의 전해액의 부피가 달라지는 것을 최소화한다. 이에 따라 바나듐 레독스 흐름 전지의 성능을 유지, 개선하여 바나듐 레독스 흐름 전지의 효율을 극대화할 수 있다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
H01M 2300/0005 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415167911
과제번호	20194030202340
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지인력양성(R&D)
연구과제명	차세대 고분자전해질연료전지 부품소재 핵심기술 고급트랙
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인하대학교산학협력단
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

바나듐 레독스 흐름 전지의 성능을 개선하는 방법으로서,

음극과 격막 사이에서 음극에 접촉하는 음극 전해액 중의 지지 전해질 용매의 초기 농도를, 양극과 격막 사이에서 양극에 접촉하는 양극 전해액 중의 강산의 초기 농도와 다르게 설정하는 단계; 및

상기 바나듐 레독스 흐름 전지에 전류를 인가하여 충전 및 방전 사이클을 수행하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 음극 전해액 중의 제 1 지지 전해질 용매인 강산의 초기 농도는, 상기 양극 전해액 중의 제 1 지지 전해질 용매인 강산의 초기 농도보다 높게 설정되는 방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 음극 전해액 중의 상기 강산의 초기 농도는, 상기 양극 전해액 중의 상기 강산의 초기 농도보다 1 ~ 100% 범위로 높게 설정하는 방법.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 음극 전해액 중의 상기 강산의 초기 농도는, 상기 양극 전해액 중의 상기 강산의 초기 농도보다 0.01 ~ 10 M 범위에서 높게 설정하는 방법.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 음극 전해액 중의 상기 강산의 초기 농도는 1.01 ~ 20 M 범위인 방법.

청구항 6

제 2항에 있어서,

상기 양극 전해액 중의 상기 강산의 초기 농도는 1.0 ~ 10 M 범위인 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 음극 전해액 중의 상기 강산 및 상기 양극 전해액 중의 강산은 각각 황산, 염산, 인산 및 질산으로 구성되

는 군에서 선택되는 무기산인 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 음극 전해액 중의 제 2 지지 전해질 용매인 물의 초기 농도는, 상기 양극 전해액 중의 제 2 지지 전해질 용매인 물의 초기 농도보다 낮게 설정되는 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 음극 전해액 중의 상기 물의 초기 농도는 상기 양극 전해액 중의 물의 초기 농도보다 1 내지 70% 범위로 낮게 설정되는 방법.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 음극 전해액 중의 상기 물의 초기 농도는, 상기 양극 전해액 중의 상기 물의 초기 농도보다 0.01 ~ 10 M 범위에서 낮게 설정하는 방법.

청구항 11

제 8항에 있어서,

상기 음극 전해액 중의 상기 물의 초기 농도는 35 ~ 54.99 M 범위인 방법.

청구항 12

제 8항에 있어서,

상기 양극 전해액 중의 상기 물의 초기 농도는 45 ~ 55 M 범위인 방법.

청구항 13

제 1항에 있어서,

충전 및 방전 사이클을 수행하는 단계에서 인가되는 충전 또는 방전 전류 밀도 범위는 10 mA/㎠ 에서 1000 mA/㎠인 방법.

청구항 14

충전 및 방전 사이클 이후에 바나듐 레독스 흐름 전지의 음극과 격막 사이에서 음극과 접촉하는 음극 전해액의 부피와, 양극과 격막 사이에서 양극과 접촉하는 양극 전해액의 상대적 부피를 제어하는 방법으로서,

상기 음극 전해액 중의 지지 전해질 용매의 초기 농도를, 상기 양극 전해액 중의 강산의 초기 농도와 다르게 설정하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 15

제 14항에 있어서,

상기 음극 전해액 중의 제 1 지지 전해질 용매인 강산의 초기 농도는, 상기 양극 전해액 중의 제 1 지지 전해질 용매인 강산의 초기 농도보다 높게 설정되는 방법.

청구항 16

제 14항에 있어서,

상기 음극 전해액 중의 제 2 지지 전해질 용매인 물의 초기 농도는, 상기 양극 전해액 중의 제 2 지지 전해질 용매인 물의 초기 농도보다 낮게 설정되는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전지의 성능을 개선하는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 바나듐 레독스 흐름 전지의 성능을 개선하는 방법 및 바나듐 레독스 흐름 전지의 전해액 부피를 제어, 관리하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 지난 수백 년 동안 주요 에너지원으로 사용되었던 화석 연료의 사용으로 지구 온난화 및 세계적인 기후 변화에 대응하기 위해서는 화석 연료를 재생 가능한 에너지원으로 대체할 필요가 있다. 선진국을 중심으로 주요 에너지원으로 화석 연료를 대체하기 위한 다양한 연구 및 개발이 이루어지고 있다.

[0003] 하지만, 수소, 풍력, 태양광과 같은 재생 가능한 에너지원을 이용한 전력의 요동 및 간헐적 생성으로 인하여 새로운 에너지 시스템과 송전망(grid) 사이의 개발이 방해되고 있다. 송전망 설비는 전력 공급과 대규모 에너지 저장 시스템(energy storage system)의 효율적인 수단을 필요로 한다. 현재의 송전망 시스템에 안정적인 전력을 저장, 공급할 수 있는 에너지 저장 시스템을 구현하여, 산업적으로 구현될 수 있는 대규모 풍력 및 태양광 발전소를 가능하게 할 수 있다.

[0004] 현재 사용되고 있는 전지 방식의 ESS는 리튬-이온 전지, 나트륨-황(NaS) 전지, 레독스 흐름 전지 등을 활용하고 있다. ESS는 안정적이면서 운용 과정에서 상호 오염(cross contamination)이 없어야 장기적으로 운용될 수 있다. 이러한 점을 고려하면, 레독스 흐름 전지(Redox flow battery, RFB)는 유망한 ESS로 주목을 받고 있다.

[0005] RFB는 크게 수소-브롬 레독스 흐름 전지(hydrogen-bromine redox flow battery), 바나듐 레독스 흐름 전지(Vanadium redox flow battery, VFRB)가 주로 사용되고 있다. RFB는 기존 전지와 비교하여, 출력 및 용량을 자유롭게 설계할 수 있고, 상온에서 작동이 가능하여 안전성이 우수할 뿐만 아니라, 10년 이상의 장기간 사용이 가능한 장점이 있어, 대용량 ESS에서 요구되는 선정 조건을 모두 충족할 수 있기 때문에, 선진국들은 관련 연구 개발에 상당한 투자를 진행하고 있다.

[0006] 수소-브롬 레독스 흐름 전지는 우수한 파워/에너지 밀도를 얻을 수 있으나, 브롬화물에 의한 백금 촉매의 피독현상(poisoning)으로 인하여 촉매의 효율이 떨어지고, 멤브레인의 탈수 현상이 발생한다. 또한, 수소-브롬 레독스 흐름 전지를 작동하는 과정에서 발생하는 브롬 기체가 독성을 가지는 단점이 있다.

[0007] 반면, VFRB는 작동 중에 무해한 H_2O가 발생하기 때문에 위험성이 없고 안전하며, 단일 재료인 바나듐으로 전해액을 구성할 수 있으며, 피독현상이 발생하지 않기 때문에 장기적인 운용에 적합하다. 또한, VFRB는 다른 전지에 비하여 에너지 효율이 높고, 이온 투과 현상에 의한 영향이 다른 흐름 전지에 비하여 적기 때문에, 일본, 미국, 유럽, 중국 등에서 VFRB에 대하여 활발한 연구, 개발이 이루어지고 있다. 이에 따라, 레독스 흐름 전지 기술 중에서 VFRB는 상업화 단계에 가장 근접한 기술로 평가 받고 있다. 하지만, VFRB의 성능을 보다 개선하여 대용량 ESS로 활용하기 위해서는 지속적인 연구 및 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 바나듐 레독스 흐름 전지에서 충전 및 방전 사이클 이후의 성능을 개선하고, 정전용량을 향상시킬 수 있는 방법을 제공하고자 하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 바나듐 레독스 흐름 전지에서 충전 및 방전 사이클 이후에도 전해액 불균형의 문제를 해소할 수 있는 방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 일 측면에 따르면, 바나듐 레독스 흐름 전지의 성능을 개선하는 방법으로서, 음극과 격막 사이에서 음극에 접촉하는 음극 전해액 중의 지지 전해질 용매의 초기 농도를, 양극과 격막 사이에서 양극에 접촉하는 양극 전해액 중의 강산의 초기 농도와 다르게 설정하는 단계; 및 상기 바나듐 레독스 흐름 전지에 전류를 인가하여 충전 및 방전 사이클을 수행하는 단계를 포함하는 방법이 개시된다.

[0011] 상기 음극 전해액 중의 제 1 지지 전해질 용매인 강산의 초기 농도는, 상기 양극 전해액 중의 제 1 지지 전해질 용매인 강산의 초기 농도보다 높게 설정될 수 있다.

[0012] 일례로, 상기 음극 전해액 중의 상기 강산의 초기 농도는, 상기 양극 전해액 중의 상기 강산의 초기 농도보다 1 ~ 100% 범위로 높게 설정할 수 있다.

[0013] 선택적인 측면에서, 상기 음극 전해액 중의 상기 강산의 초기 농도는, 상기 양극 전해액 중의 상기 강산의 초기 농도보다 0.01 ~ 10 M 범위에서 높게 설정할 수 있다.

[0014] 예를 들어, 상기 음극 전해액 중의 상기 강산의 초기 농도는 1.01 ~ 20 M 범위일 수 있다.

[0015] 상기 양극 전해액 중의 상기 강산의 초기 농도는 1.0 ~ 10 M 범위일 수 있다.

[0016] 상기 음극 전해액 중의 상기 강산 및 상기 양극 전해액 중의 강산은 각각 황산, 염산, 인산 및 질산으로 구성되는 군에서 선택되는 무기산일 수 있다.

[0017] 선택적인 측면에서, 상기 음극 전해액 중의 제 2 지지 전해질 용매인 물의 초기 농도는, 상기 양극 전해액 중의 제 2 지지 전해질 용매인 물의 초기 농도보다 낮게 설정될 수 있다.

[0018] 상기 음극 전해액 중의 상기 물의 초기 농도는 상기 양극 전해액 중의 물의 초기 농도보다 1 내지 70% 범위로 낮게 설정될 수 있다.

[0019] 상기 음극 전해액 중의 상기 물의 초기 농도는, 상기 양극 전해액 중의 상기 물의 초기 농도보다 0.01 ~ 10 M 범위에서 낮게 설정될 수 있다.

[0020] 예를 들어, 상기 음극 전해액 중의 상기 물의 초기 농도는 35 ~ 54.99 M 범위일 수 있다.

[0021] 상기 양극 전해액 중의 상기 물의 초기 농도는 45 ~ 55 M 범위일 수 있다.

[0022] 충전 및 방전 사이클을 수행하는 단계에서 인가되는 충전 또는 방전 전류 밀도 범위는 10 mA/㎠에서 1000 mA/㎠일 수 있다.

[0023] 다른 측면에서, 충전 및 방전 사이클 이후에 바나듐 레독스 흐름 전지의 음극과 격막 사이에서 음극과 접촉하는 음극 전해액의 부피와, 양극과 격막 사이에서 양극과 접촉하는 양극 전해액의 상대적 부피를 제어하는 방법으로서, 상기 음극 전해액 중의 지지 전해질 용매의 초기 농도를, 상기 양극 전해액 중의 강산의 초기 농도와 다르게 설정하는 단계를 포함하는 방법이 개시된다.

[0024] 일례로, 상기 음극 전해액 중의 제 1 지지 전해질 용매인 강산의 초기 농도는, 상기 양극 전해액 중의 제 1 지지 전해질 용매인 강산의 초기 농도보다 높게 설정될 수 있다.

[0025] 선택적으로, 상기 음극 전해액 중의 제 2 지지 전해질 용매인 물의 초기 농도는, 상기 양극 전해액 중의 제 2 지지 전해질 용매인 물의 초기 농도보다 낮게 설정될 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에서는 바나듐 레독스 흐름 전지의 분리막으로 구분되는 음극 전해액 중에서 지지 전해질 용매의 초기

농도와, 양극 전해액 중에서 지지 전해질 용매의 초기 농도를 다르게 설계하였다.

[0027] 이에 따라, 바나듐 레독스 흐름 전지의 충전 및 방전 사이클에서 양극 전해액과 음극 전해액의 부피 차이를 크게 줄일 수 있어, 음극 전해액과 양극 전해액의 부피 불균형 문제를 문제를 해소할 수 있다.

[0028] 본 발명의 방법을 채택하여, 충전 및 방전 사이클에서 바나듐 레독스 흐름 전지가 양호한 성능을 유지할 수 있으며, 충분한 정전 용량을 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 바나듐 레독스 흐름 전지를 개략적으로 나타낸 모식도이다.

도 2는 비교예에 따라 양극 전해액과 음극 전해액 중의 초기 전해질 농도를 동일하게 설정한 바나듐 레독스 흐름 전지의 충전 방전 사이클 이후의 양극 전해액과 음극 전해액의 부피 변화를 측정한 그래프 및 각각의 전해액의 부피를 보여주는 사진이다.

도 3은 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 양극 전해액의 초기 전해질 농도와 음극 전해액의 초기 농도를 다르게 설정한 바나듐 레독스 흐름 전지의 충전 방전 사이클 이후의 양극 전해액과 음극 전해액의 부피 변화를 측정한 그래프 및 각각의 전해액의 부피를 보여주는 사진이다.

도 4는 비교예에 따라 양극 전해액과 음극 전해액의 초기 전해질의 농도를 동일하게 설정한 바나듐 레독스 흐름 전지와 예시적인 실시예에 따라 양극 전해액 중의 초기 전해질 농도와 음극 전해액 중의 초기 전해질 농도를 다르게 설정한 바나듐 레독스 흐름 전지의 충전 방전 사이클 이후의 시간 경과에 따른 polarization performance를 측정한 결과를 보여주는 그래프이다. 상단은 비교예에 따른 결과이고, 하단은 실시예에 따른 결과이다.

도 5는 비교예에 따라 양극 전해액과 음극 전해액 중의 초기 전해질 농도를 동일하게 설정한 바나듐 레독스 흐름 전지의 충전 방전 사이클 이후의 양극 전해액과 음극 전해액의 부피 변화를 측정한 그래프 및 각각의 전해액의 부피를 보여주는 사진이다.

도 6은 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 양극 전해액의 초기 전해질 농도와 음극 전해액의 초기 농도를 다르게 설정한 바나듐 레독스 흐름 전지의 충전 방전 사이클 이후의 양극 전해액과 음극 전해액의 부피 변화를 측정한 그래프 및 각각의 전해액의 부피를 보여주는 사진이다.

도 7은 비교예에 따라 양극 전해액과 음극 전해액의 초기 전해질의 농도를 동일하게 설정한 바나듐 레독스 흐름 전지와 예시적인 실시예에 따라 양극 전해액 중의 초기 전해질 농도와 음극 전해액 중의 초기 전해질 농도를 다르게 설정한 바나듐 레독스 흐름 전지의 충전 방전 사이클 이후의 시간 경과에 따른 polarization performance를 측정한 결과를 보여주는 그래프이다. 상단은 비교예에 따른 결과이고, 하단은 실시예에 따른 결과이다.

도 8은 비교예에 따라 양극 전해액과 음극 전해액 중의 초기 전해질 농도를 동일하게 설정한 바나듐 레독스 흐름 전지의 충전 방전 사이클 이후의 양극 전해액과 음극 전해액의 부피 변화를 측정한 그래프 및 각각의 전해액의 부피를 보여주는 사진이다.

도 9는 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 양극 전해액의 초기 전해질 농도와 음극 전해액의 초기 농도를 다르게 설정한 바나듐 레독스 흐름 전지의 충전 방전 사이클 이후의 양극 전해액과 음극 전해액의 부피 변화를 측정한 그래프 및 각각의 전해액의 부피를 보여주는 사진이다.

도 10은 비교예에 따라 양극 전해액과 음극 전해액의 초기 전해질의 농도를 동일하게 설정한 바나듐 레독스 흐름 전지와 예시적인 실시예에 따라 양극 전해액 중의 초기 전해질 농도와 음극 전해액 중의 초기 전해질 농도를 다르게 설정한 바나듐 레독스 흐름 전지의 충전 방전 사이클 이후의 시간 경과에 따른 polarization performance를 측정한 결과를 보여주는 그래프이다. 상단은 비교예에 따른 결과이고, 하단은 실시예에 따른 결과이다.

도 11은 비교예에 따라 양극 전해액과 음극 전해액 중의 초기 전해질 농도를 동일하게 설정한 바나듐 레독스 흐름 전지의 충전 방전 사이클 이후, 인가된 전류 밀도에 따라 양극 전해액과 음극 전해액의 부피 불균형 정도를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 양극 전해액의 초기 전해질 농도와 음극 전해액 중의 초기 전해질 농도를 다르게 설정한 바나듐 레독스 흐름 전지의 충전 방전 사이클 이후, 인가된 전류 밀도에 따라 양극 전해액과 음극 전해액의 부피 불균형 정도를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 13은 물의 부피 불균형을 해소하기 위하여 음극 전해액과 양극 전해액 사이의 전해질 및 물 농도의 요구되는 gradient를 보여주는 그래프이다.

이들 도면에서 "Exp"는 비교에 또는 실시예의 실험 결과를 나타내고, "Sim"은 모의 실험 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 필요한 경우에 첨부하는 도면을 참조하면서 본 발명을 설명한다.

[0031] 도 1은 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 바나듐 레독스 흐름 전지를 개략적으로 나타낸 모식도이다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 바나듐 레독스 흐름 전지(100)는 음극 반쪽 셀(anode half-cell, 110), 음극 반쪽 셀(110)과 대향하는 양극 반쪽 셀(cathode half-cell, 120), 음극 반쪽 셀(110)과 양극 반쪽 셀(120) 사이에 위치하는 분리막(separator) 또는 멤브레인(membrane)과 같은 격막(130)을 포함한다.

[0032] 음극 반쪽 셀(110)은 집전체인 음극(negative electrode, anode, 112)와, 음극(112)과 격막(130) 사이에서 음극(112)에 접촉하는 음극 전해액(negative electrolyte, anolyte, 114)을 포함한다. 양극 반쪽 셀(120)은 집전체인 양극(positive electrolyte, cathode, 122)와, 양극(122)과 격막(130) 사이에서 양극(122)에 접촉하는 양극 전해액(positive electrolyte, catholyte, 124)을 포함한다. 바나듐 레독스 흐름 전지(100)는, 각각 음극(112) 또는 양극(120)과 접촉하며, 상이한 산화수의 바나듐 종을 각각 포함하는 음극 전해액(114)과 양극 전해액(124)의 산화, 환원 반응에 의하여 충전과 방전이 이루어지는 대용량 에너지 저장 시스템(Energy storage system)으로 활용될 수 있다.

[0033] 바나듐 레독스 흐름 전지(100)가 사용되는 동안, 음극 전해액(114) 및 양극 전해액(124)은 각각 음극(112) 및 양극(122)을 통해 연속적으로 순환하며, 산화환원 반응은 화학 에너지와 전기 에너지 사이의 변환을 제공한다. 이러한 과정에서 순환 경로를 완성하기 위하여, 음극 반쪽 셀(110)과 양극 반쪽 셀(120)은 각각 집전체일 수 있는 음극(112)과 양극(122)를 통해 외부 부하 또는 외부 전원(140)과 전기적으로 연결된다.

[0034] 한편, 음극 반쪽 셀(110)을 구성하는 음극 전해액(114)과, 양극 반쪽 셀(120)을 구성하는 양극 전해액(124)은 각각 음극 반쪽 셀(110)과 양극 반쪽 셀(120)에 물리적으로 연결되는 음극 전해액 저장부(150)와 양극 전해액 저장부(160)로부터 공급될 수 있다. 각각 외부의 음극 전해액 저장부(150)와 양극 전해액 저장부(160)로부터 제공될 수 있는 음극 전해액(114)과 양극 전해액(124)의 부피 및 이들 전해액에 포함되는 활물질 및 지지 전해질의 농도는, 음극 전해액(114)과 음극 전해액 저장부(150) 사이에 배치된 펌프와, 양극 전해액(124)과 양극 전해액 저장부(160) 사이에 배치된 펌프를 가동하여 제어될 수 있다.

[0035] 펌프(152)의 작동에 의하여 음극 전해액 저장부(150)로부터 음극 전해액(114)으로 전해액이 공급되고, 순환될 수 있다. 마찬가지로, 펌프(162)의 작동에 의하여 양극 전해액 저장부(160)로부터 양극 전해액(124)으로 전해액이 공급되고, 순환될 수 있다. 즉, 음극 전해액 저장부(150)에 음극 전해액이 저장되어 있다가, 바나듐 레독스 흐름 전지의 충전 및 방전 과정에서 음극 전해액은 펌프(152)를 통하여 음극 반쪽 셀(110)로 전달되고, 산화환원 반응이 종료되면 음극 전해액 저장부(150)로 이송된다. 양극 전해액 또한 동일한 방식으로 양극 전해액 저장부(160)와 양극 반쪽 셀(120) 사이에서 유동, 순환된다.

[0036] 음극 전해액(114) 및 양극 전해액(124)은 격막(130)으로 구분되는 바나듐 레독스 흐름 전지(100) 내에서 순환하며, 음극 반쪽 셀(110)과 양극 반쪽 셀(120)에서 산화환원 반응이 일어난다. 바나듐 레독스 흐름 전지(100)는 모듈화(modularity)가 가능하여 신뢰성이 있으며, 에너지 효율이 높으며, 응답 시간이 빠르고, 수명이 길며, 자가 방전이 낮으며, 상대적으로 크로스오버(crossover) 문제가 없으며, 유지 및 보수 비용이 낮고, 원하는 정전용량(capacity)을 쉽게 구현할 수 있다는 점에 있다. 뿐만 아니라, 음극 전해액과 양극 전해액은 동일한 산화환원 활물질인 바나듐 종을 포함하고 있기 때문에, 전해액의 상호 오염에 따른 파국적 고장(catastrophic failure)을 회피할 수 있다.

[0037] 음극(112)과 양극(122)은 각각 음극 전해액(114)와 양극 전해액(124)에서 산화환원 반응을 위한 활성 사이트를 제공한다. 음극(112)과 양극(122)는 각각 그래파이트(graphite) 및/또는 탄소계 물질, 예를 들어 그래파이트 펠트, 그래핀(graphene), 탄소 펠트, 탄소섬유, 탄소 페이퍼, 탄소 발포 소재로 이루어질 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0038] 음극 전해액(114)과 양극 전해액(124)은 각각 강산 수용액 중의 바나듐 종(vanadium species)을 포함할 수 있다. 따라서, 본 명세서에서 음극 전해액(114) 및 양극 전해액(124)은 각각 수성 지지 용액(support solution) 중의 바나듐 종 및 지지 전해질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 수성 지지 용액은 레독스 활성을 가지는 바나듐

종, 전해질 지지 용매를 포함하고, 필요에 따라 지지 전해질, 양성자 및 다른 반대 이온(counterions)을 포함하는 수용액일 수 있다.

[0039] 예를 들어, 음극 전해액(114)와 양극 전해액(124)은 각각 상이한 산화 상태에서 전기화학적 활성 요소로 기능하며, 레독스 쌍의 형태로 짝을 이루는 바나듐계 활물질 및 지지 전해질을 포함하는 수성 지지 용액(support solution)일 수 있다. 바나듐계 활물질은 바나듐 산화물 또는 바나듐 염(vanadium salt)으로부터 얻어질 수 있다. 바나듐 산화물 또는 바나듐 염은 V_2O5, V_2O_3, V_2O_4, $VOSO_4$, $V_2(SO_4)_3$, VCl_3, NH_4VO_3 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 일례로, 사용 가능한 바나듐 산화물은 산화수가 4^+인 $VOSO_4$와 산화수가 3^+인 $V_2(SO_4)_3$의 혼합물을 사용하거나, 산화수가 5^+인 V_2O_5나 산화수가 4^+인 $VOSO_4$를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0040] 예시적인 측면에서, 음극 전해액(114)의 활물질은 VSO_4, $V_2(SO_4)_3$ 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 양극 전해액(124)의 활물질은 $(VO_2)_2SO_4$, $VO(SO_4)$ 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0041] 음극 전해액(114)과 양극 전해액(124)은 각각 지지 전해질(support electrolyte) 용매를 포함할 수 있다. 예를 들어, 지지 전해질 용매는 강산(strong acid) 용매일 수 있다. 선택적으로, 지지 전해질 용매는 제 1 지지 전해질 용매인 강산 및 제 2 지지 전해질 용매인 물로 이루어진 혼합 용매일 수 있다. 따라서, 음극 전해액(114)과 양극 전해액(124)은 각각 이들 지지 전해질 용매에 용해된 바나듐 종인 활물질을 포함할 수 있다. 예시적인 측면에서, 강산은 황산, 염산, 인산, 질산과 같은 무기산일 수 있다.

[0042] 예를 들어, 음극 전해액(112)은 V^{2+} 및 V^{3+}를 포함하고, 양극 전해액(122)은 은 V^{2+} 및 V^{3+}를 포함할 수 있다. 일례로, 바나듐계 활물질은 바나듐(IV) 옥사이드 설페이트 하이드레이트($VOSO_4 \cdot xH_2O$)를 적절한 지지 전해질, 예를 들어 황산 중에 용해시킴으로써 얻어질 수 있다. 전체 바나듐 레독스 흐름 전지(100)에서, 충전 동안에는 음극 반쪽 셀(110)에서 V^{3+} 이온이 V^{2+} 이온으로 환원되고, 양극 반쪽 셀(120)에서 VO^{2+} 이온이 VO_2^+ 이온으로 산화(V^{4+}가 V^{5+}로 산화)된다.

[0043] 한편, 음극 전해액(114) 및 양극 전해액(124)은 지지 전해질을 더욱 포함할 수 있다. 지지 전해질은 산화환원 쌍인 활물질의 산화환원 반응을 원활하게 돕고, 산화환원 쌍의 산화 상태가 변할 때 반대 이온으로, 산화환원 쌍과 이온 쌍(ion pair)를 이루는 역할을 한다.

[0044] 예를 들어, 지지 전해질은 $LiBF_4$, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiCH_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트(TEABF4, tetraethylammonium tetrafluoroborate), 테트라뷰틸 암모늄 테트라플루오로보레이트(TBABF4, tetrabuthyl ammonium tetrafluoroborate), NaBF4, NaPF6, 트리메틸설포닐클로라이드(trimethylsulfonylchloride), $(NH_4)_2SO_4$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0045] 이와 같이, 음극 전해액(112)과 양극 전해액(122)에 각각 포함되는 V^{2+}/V^{3+} 및 VO^{2+}/VO_2^+ 산화환원쌍(redox pairs)을 이용한다. 바나듐 레독스 흐름 전지(100)는 충전 과정에서 이온이 환원되는 음극 반쪽 셀(110)과, 이온이 산화되는 양극 반쪽 셀(120)을 가지며, 방전 과정에서는 반대 반응이 일어난다. 격막(130)을 통해 음극 전해액(112)과, 양극 전해액(122)을 통해 이온들을 교환하면서 회로를 구성하여 전지 역할을 수행한다.

[0046] 음극 전해액(112)와 양극 전해액(122) 중의 레독스 활성 요소인 바나듐 종의 농도는 특별히 제한되지 않지만, 음극 전해액(112)과 양극 전해액(122) 각각에서 산화환원 쌍으로 사용되는 바나듐 종은 최대 2.5 M, 예를 들어 최대 2.0 M의 함량으로 포함될 수 있다. 예시적인 측면에서, 음극 전해액(112)에서 V^{2+} 이온 및 양극 전해액(122)에서 V^{5+} 이온은 각각 0.1 ~ 0.7 M, 예를 들어 0.1 ~ 0.5 M로 포함되고, 음극 전해액(112)에서 V^{3+} 이온 및 양극 전해액(122)에서 V^{4+} 이온은 각각 1.0 ~ 1.5 M, 예를 들어, 1.1 ~ 1.5 M로 포함될 수 있다.

[0047] 바나듐 레독스 흐름 전지(100)의 성능은 주로 쿨롱 효율(coulombic efficiency, CE = 100 % x 방전 전하량 / 충전 전하량), 전압 효율(voltage efficiency, VE = 100 % x 평균 방전 전압 / 평균 충전 전압)에 따라 얻어지는 에너지 효율(energy efficiency, EE = CE x VE)에 따라 결정된다.

[0048] 격막(130)은 이러한 효율에 영향을 미칠 수 있는데, 격막(130)이 양이온 교환막인 경우, 바나듐 이온의 투과성이 높아 바나듐 이온의 연속적인 크로스오버로 인해 쿨롱 효율을 감소시킬 수 있다. 격막(130)의 두께를 증가시키면, 저항이 커져서 전압 효율이 저하될 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 격막(130)은 양이온 교환기를 갖는 폴리머와 음이온 교환기를 포함하는 폴리머를 블렌딩(blending)할 수 있다. 음이온 교환기를 갖는 폴리머가 격막(130)의 통과하는 바나듐 양이온의 전달을 방지하여, 쿨롱 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 블렌딩으로 인하여 격막(130)의 morphology를 개선하여 바나듐 레독스 흐름 전지(100)의 전압 효율을 향상시킬 수 있다.

[0049] 격막(130)은 음극 전해액(114) 및 양극 전해액(124) 중에 포함되는 이온의 선택 투과성이 높은 것을 사용할 수 있다. 상업적으로 입수 가능한 이온 교환막인 고분자막으로 미국 듀폰사의 나피온(Nafion), 일본 아사이글라스사의 제품을 들 수 있다. 이들 중에서 화학적 안정성이 비교적 우수하고, 수소 이온 전도도가 높은 과불화수소계 고분자인 나피온이 성능이 우수하다. 선택적으로, 상업적으로 입수 가능한 고분자막을 대신하여, 상대적으로 투과도가 낮은 탄화수소계 수소이온 전도성 소재, 예를 들어, 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르 술폰(polyethersulfone), 폴리벤즈이미다졸(polybenzimidazole), 폴리비닐리덴플로라이드(polyvinylidine fluoride, PVDF) 등이 격막(130) 소재로 사용될 수 있다. 예를 들어, 격막(130)은 다공성 고분자 기재의 기공에 함유된 고분자 전해질을 포함하는 음이온 이온 교환막 또는 양이온 이온 교환막일 수 있다.

[0050] 필요한 경우, 격막(130) 소재로서 음이온 교환기를 포함하는 폴리머에 술폰기를 도입하면, 술폰기가 다중 전하의 바나듐 이온과 상호작용하는데, 고정된 바나듐 이온의 양전하가 다른 바나듐 이온의 접근 또는 수송을 제한하여, 바나듐 이온의 크로스오버(crossover)를 최소화할 수 있다.

[0051] 바나듐 레독스 흐름 전지(100)는 많은 이점을 가지고 있지만, 충전 및 방전 사이클 과정에서 음극 전해액과 양극 전해액에서 발생하는 전해액 불균형(electrolyte imbalance)으로 인하여 바나듐 레독스 흐름 전지(100)를 에너지 저장 시스템으로서 대규모로 활용하고자 하는 개발은 이루어지지 못하고 있다. 이와 같은 전해액 불균형의 주요 원인은 격막(130)을 투과하는 물과 바나듐 종의 크로스오버(crossover)이다. 이러한 크로스오버로 인하여, 각각의 반쪽 셀(110, 120) 내에서 원하지 않은 전해액(114, 124)의 부피 변화가 일어나다. 전지의 한쪽에서는 전해액의 넘침 및 희석이 야기되는 반면, 전지의 다른 쪽에서는 전해액의 농도가 높아진다. 이로 인하여 전해액 내부에서 불균형이 일어나고 전지의 용량이 감소한다.

[0052] 예를 들어, 바나듐 이온의 크로스오버를 감소시킬 수 있도록, 높은 양성자 전도도(proton conductivity)를 가지며, 기계적, 화학적 안정성을 갖는 상업적으로 입수 가능한 나피온 멤브레인이 주로 사용되었다. 하지만, 이러한 멤브레인은 매우 고가이고, 바나듐 이온에 대한 투과성이 크다. 따라서 충전 및 방전 사이클 이후에 전해액의 불균형이 초래하는 바나듐 레독스 흐름 전지의 성능 저하를 방지할 수 있는 방법이 개발되어야 한다.

[0053] 바나듐 레독스 흐름 전지(100)에서 충전 및 방전 사이클 이후에 음극 전해액(114)와 양극 전해액(124) 사이의 전해액 불균형에 대하여 설명한다. 바나듐 레독스 흐름 전지(100)에서는 전기화학 반응인 산화환원 반응에 의해 수소 이온이 격막(130)을 통과하여 음극 전해액(114)과 양극 전해액(124)을 이동하여 전류가 흐른다. 이때, 음극 전해액(114)과 양극 전해액(124) 사이에서 바나듐 이온은 확산으로 인한 크로스오버(crossover)를 통해서 이동한다. 이때, 음극 전해액과, 양극 전해액에서 이러한 크로스오버 및 부가 반응에 의한 H_2O의 생성 및 소모 관계는 하기 식 1로 나타낼 수 있다.

[0054] [식 1]

[0055] 음극에서,

$$S_w^{XOV} = \frac{1}{\delta_{NE}}\left(-6n_{V^{2+}}^{XOV} - 6n_{V^{3+}}^{XOV} + 5n_{VO^{2+}}^{XOV} + 4n_{VO_2^+}^{XOV}\right)$$

$$S_w^{SIDE} = \frac{1}{\delta_{NE}}\left(n_{VO^{2+}}^{SIDE} + 2n_{VO_2^+}^{SIDE}\right)$$

[0056]

[0057] 양극에서,

$$S_w^{XOV} = \frac{1}{\delta_{PE}}\left(6n_{V^{2+}}^{XOV} + 6n_{V^{3+}}^{XOV} - 5n_{VO^{2+}}^{XOV} - 4n_{VO_2^+}^{XOV}\right)$$

$$S_w^{SIDE} = \frac{1}{\delta_{PE}}\left(n_{V^{2+}}^{SIDE}\right)$$

[0058]

[0059] 식 1에서, NE는 음극 반쪽 셀, PE는 양극 반쪽 셀, δ는 전도도, S는 source/sink term, w는 물을 나타낸다.

[0060] 한편, 충전 및 방전 과정에서 음극 반쪽 셀(110)과 양극 반쪽 셀(120)에서 일어나는 산화환원 반응은 다음 식 (2)와 같이 기술될 수 있다.

[0061] [식 2]

[0062] 음극: $V^{3+} + e^- \underset{\text{discharge}}{\overset{\text{charge}}{\rightleftharpoons}} V^{2+} \qquad E_{0,NE} = -0.255\,V$

[0063] 양극: $VO^{2+} + H_2O \underset{\text{discharge}}{\overset{\text{charge}}{\rightleftharpoons}} VO_2^+ + 2H^+ + e^- \qquad E_{0,PE} = 1.004\,V$

[0064] 아울러, 바나듐 레독스 흐름 전지(100)에서 이온의 전기삼투항력(electro-osmotic drag force, EOD force)은 하기 식 (3)으로 표시될 수 있다.

[0065] [식 3]

$$n_d = \frac{2.5}{22}\lambda,\ n_d\ mol\ of\ H_2O\ per\ 1\ mol\ of\ H^+$$

$$S_w^{EOD} = -\frac{\nabla\cdot(n_d\vec{i})}{F}$$

[0066]

[0067] (충전 시: 양극 → 음극, 방전 시: 음극 → 양극, λ는 격막 내의 물의 함량으로, EOD 계수를 나타냄; 식 3에서 물 분자의 특정 몰비를 나타냄)

[0068] 결국, 바나듐 레독스 흐름 전지(100)에서 식 (1)로 표시한 부가 반응(side reaction), 식 (2)로 표시한 바나듐 레독스 흐름 전지에서의 전기화학반응인 산화환원 반응, 식 (3)으로 표시한 전기삼투항력에 의하여, 음극 전해액(114)과 양극 전해액(124) 사이에서 H_2O가 이동, 생성된다.

[0069] 바나듐 레독스 흐름 전지(100)에서 식 (2)로 표시한 전기화학 반응에 의한 H_2O의 생성과, 식 (3)으로 표시한 전기삼투항력 및 식 (1)로 표시한 크로스오버/부가 반응에 의한 H_2O의 이동은 충전 및 방전 과정에서 거의 대칭을 이룬다. 충전 과정에서, 산화환원 반응에 의해 양성자를 포함하는 H_2O가 생성되는데, 전기적 중성을 유지하기 위해서, 생성된 H_2O는 양극 전해액(124)에서 음극 전해액(114)으로 이동한다.

[0070] 하지만, 충전 및 방전 과정에서, 음극 전해액(114)과 양극 전해액(124)에서 H_2O의 농도 차이에 의한 확산은 음극 전해액(114)에서 양극 전해액(124)로 일-방향으로만 이루어지기 때문에, 음극 전해액(114)과 양극 전해액(124)은 양적 불균형이 초래된다. 이러한 양적 불균형은 결국 바나듐 레독스 흐름 전지(100)의 성능 저하를 일으키기 때문에, 장기간 운용할 경우에, 고비용이 요구되는 전해질 재조정 작업이 필수적이다.

[0071] 이에, 본 발명은 음극 전해액(114)에 포함되는 지지 전해질 용매의 초기 농도(initial concentration)를, 양극 전해액(124)에 포함되는 지지 전해질 용매의 초기 농도와 다르게 설정하여, 충전 및 방전 이후에도 음극 전해액(114)과 양극 전해액(124) 사이의 양적 불균형을 방지한다. 따라서, 본 발명은 바나듐 레독스 흐름 전지(100)의 성능을 개선하고/개선하거나, 충전 및 방전 사이클 이후의 바나듐 레독스 흐름 전지(100)를 구성하는 음극 전해액(114)의 부피와 양극 전해액(124)의 부피를 최소화하기 위한 방법에 관한 것이다.

[0072] 예시적인 측면에서, 음극 전해액(114) 중의 전해질 용매인 강산의 초기 농도는, 양극 전해액(124) 중의 전해질 용매인 강산의 초기 농도보다 높게 설정할 수 있다.

[0073] 하나의 예시적인 측면에서, 음극 전해액(114) 중의 강산의 초기 농도는, 양극 전해액(124) 중의 강산의 초기 농

도보다 1 ~ 100%, 예를 들어 10 ~ 100% 또는 10 ~ 50% 높게 설정할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 다른 예시적인 측면에서, 음극 전해액(114) 중의 상기 강산의 초기 농도는, 양극 전해액(124) 중의 상기 강산의 초기 농도보다 0.01 ~ 10 M, 예를 들어, 0.1 ~ 1.5 M 또는 0.1 ~ 1.0 M 높게 설정할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0074] 예를 들어, 음극 전해액(114) 중의 강산의 초기 농도는 1.01 ~ 20 M, 예를 들어 2.1 ~ 6.0 M, 2.1 ~ 5.0 M, 2.1 ~ 4.0 M 또는 2.2 ~ 3.0 M일 수 있고, 양극 전해액(124) 중의 강산의 초기 농도는 1.0 ~ 10 M, 예를 들어 1.5 ~ 3.0 M, 1.5 ~ 2.5 M, 또는 1.5 ~ 2.0 M일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0075] 선택적인 측면에서, 음극 전해액(114)과 양극 전해액(124) 중의 지지 전해질 용매는 제 1 지지 전해질 용매인 강산과, 제 2 지지 전해질 용매인 물의 혼합 용매일 수 있다. 이 경우, 음극 전해액(114) 중의 물의 초기 농도는 양극 전해액(124) 중의 물의 초기 농도보다 낮게 설정될 수 있다.

[0076] 하나의 예시적인 측면에서, 음극 전해액(114) 중의 물의 초기 농도는 양극 전해액(124) 중의 물의 초기 농도보다 1 내지 70%, 예를 들어 3 내지 15% 또는 3 내지 10% 낮게 설정될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 다른 예시적인 측면에서, 음극 전해액(114) 중의 물의 초기 농도는 양극 전해액 중의 물의 초기 농도보다 0.01 ~ 10 M, 예를 들어, 0.5 ~ 5.0M, 0.5 ~ 4.0 M 또는 1.0 ~ 3.0 M 낮게 설정할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0077] 예를 들어, 음극 전해액(114) 중의 물의 초기 농도는 35 ~ 54.99 M, 예를 들어 35 ~ 40M 또는 45 ~ 50 M이고, 양극 전해액(115) 중의 물의 초기 농도는 45 ~ 55 M, 예를 들어 47 ~ 53 M일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0078] 한편, 바나듐 레독스 흐름 전지(100)에서 충전 및 방전 사이클을 수행할 때, 인가되는 충전 또는 방전 전류 밀도는 10 내지 1000 mA/㎠, 예를 들어 10 내지 100 mA/㎠ 또는 20 내지 80 mA/㎠일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0079] 본 발명에 따라, 음극 전해액(114)과 양극 전해액(124) 중의 지지 전해질 용매의 농도를 다르게 설정하여, 바나듐 레독스 흐름 전지(100)가 충전 및 방전하는 동안, 음극 전해액(114)과 양극 전해액(124)의 부피 차이를 최소화할 수 있다. 이에 따라, 충전 및 방전 사이클 이후에, 바나듐 레독스 흐름 전지(100)의 전압 효율이 향상되고, 이에 따라 바나듐 레독스 흐름 전지(100)의 성능을 향상시키면서, 충분한 정전 용량을 확보할 수 있다.

[0080] 이하, 예시적인 실시형태를 통하여 본 발명을 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예에 기재된 기술사상으로 한정되지 않는다.

[0081] 모의실험

[0082] 모의실험을 위한 모형에서 격막을 투과하는 물의 수송(크로스오버)는 3가지 구동 메커니즘, 삼투압 구배(gradients), 바나듐 종의 크로스오버 유속(flux) 및 양성자(proton) 유속의 전기삼투항(EOD)을 통해 일어나는 것으로 가정하였다. 또한, 모의실험을 위한 모형은 무게 및 열의 이동, 바나듐 종의 산화환원 반응, 바나듐 레독스 흐름 전지의 전체 구조에서의 부가 반응이 보존된다고 가정하였다. 이러한 가정을 통하여, 식 (1)로 표시한 바나듐 레독스 흐름 전지에서 부가 반응에 의한 물의 생성 및 소모 관계와, 식 (3)으로 표시한 EOD force를 도출하였다. 바나듐 레독스 흐름 전지에서의 물의 이동과 관련해서 얻어진 모형은 computational fluid dynamics software (ANSYS Fluent v. 2019 R3)을 이용해서 모의실험을 수행하였다.

[0083] 실시예 1: 바나듐 레독스 흐름 전지 설계

[0084] 바나듐 레독스 흐름 전지의 성능 평가를 위한 실험 장비는 바나듐 레독스 흐름 전지 단일 셀(일도 F&C, 대한민국), 2개의 diaphragm 펌프(KNF, 독일), 2개의 저장부 및 전지 사이클러(대류, 대한민국)으로 구성되었다. 전지 성분은 분리막으로 사용된 Nafion 115 멤브레인(Dupont, USA), 5 cm x 5 cm 단면 및 3.5 nm 두께를 갖는 탄소 펠트로 제조된 다공성 전극(SGL Carbon, 독일) 및 비-다공성 집전체로 이루어졌다.

[0085] Nafion 멤브레인을 다음과 같이 전-처리하였다. 멤브레인을 80℃에서 1시간 동안 과산화수소 용액에 침지하여 유기 불순물을 제거하고, 80℃에서 증류수에서 1시간 동안 씻었다. 금속성 불순물을 제거하기 위하여, 멤브레인을 황산 용액으로 1시간 처리한 뒤, 80℃에서 유지하였다. 다시 멤브레인을 증류수에서 1시간 동안 침지하고, 오염을 방지할 수 있도록 증류수에 보관된 상태에서 상온에서 유지하였다. 2개의 카본 펠트 사이에 멤브레인을 삽입하고, 개스킷(gasket)과 비-다공성 탄소 집전체를 조립하여 전지를 조립하였다. 전지에서 사용된 탄소 펠트는 다공성 전극으로 기능하고, 개스킷은 전지로부터의 전해액의 누설을 방지하고, 이로 인한 시스템의 정전용량 손실을 회피하기 위하여 사용되었다. 2개의 비-다공성 집전체는 전자를 전달하고 순환 경로를 완성하기 위한 매

질로 기능한다. 전지의 모든 구성 요소들 사이의 양호한 접촉을 확보할 수 있도록, 전지 성분들은 45 kgf/cm^{-2}의 균일한 클램핑 압력 하에서 2개의 전지 프레임을 사용하여 함께 샌드위치 되었다.

[0086] 실험은 OXKEM (UK)에서 입수한 바나듐 레독스 흐름 전지용의 상업적으로 입수 가능한 $V^{3.5+}$ 전해질을 사용하여 수행하였다. 전해질 제조 및 전지의 작동은 안정적인 작동 조건 및 298.15K의 온도에서 수행되었다. 공기 산화 반응을 통한 전극의 오염을 방지할 수 있도록, 전체 실험 과정을 통해 질소 가스가 2개의 저장부에 지속적으로 공급되었다.

[0087] V_2O_3 분말과 V_2O_5 분말을 50:50의 비율로 혼합하여 V(Ⅲ) 및 V(Ⅳ)의 혼합물을 얻어 전해질 용액($V^{3.5+}$)을 제조하였다. 2개의 분리된 저장부는, $V^{3.5+}$ 바나듐 전해질 용액, 50:50의 V(Ⅲ) 및 V(Ⅳ)의 전체 농도가 1.6 M (45 ml)과 2 M 황산 용액(5 ml)를 함유하는 음극 전해질과 양극 전해질을 함유한다.

[0088] 한편, 바나듐 레독스 흐름 전지의 장기간 운용에 따른 전해액 부피 불균형을 해결할 수 있도록, 양극 전해액에서 황산 농도와 황산 용매의 부피는 각각 2M 및 5 ml을 유지하고, 음극 전해액에서 황산 농도를 다음과 같이 변경시켰다. 양극 전해액과 동일하게 설정된 최초 음극 전해액(45 ml, 2M 황산)에 12.0 M 농도를 갖는 별도의 황산 용액 5 ml를 첨가하여, 음극 전해액은 3.0 M 초기 황산 지지 전해질 용매를 포함하는 수성 지지 용액으로 변경하였다. 튜브와 전지 내부에서 전해질의 손실을 방지할 수 있도록, 유사한 농도 조건의 전해액을 펌프를 사용하여 외부 저장부로부터 사전-충전하였다. 음극 전해액에서 V_2의 초기 농도와 양극 전해액에서 V_5의 초기 농도는 각각 0.24 M이고, 음극 전해액에서 V_3의 농도와 양극 전해액에서 V_4의 초기 농도는 각각 1.36 M이었다. 양극 전해액에서 황산과 물의 초기 농도는 각각 2.0 M, 48.69 M이었고, 음극 전해액에서 황산과 물의 초기 농도는 각각 3.0 M, 46.23 M이었다.

[0089] 비교예: 바나듐 레독스 흐름 전지 설계

[0090] 음극 전해액과 양극 전해액 모두 2 M 황산 지지 전해질을 포함하는 수성 지지 용액(50 ml)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 바나듐 레독스 흐름 전지를 설계하였다. 양극 전해액과 음극 전해액에서 황산의 초기 농도는 각각 2.0 M 이었고, 물의 초기 농도는 각각 48.69 M이었다.

[0091] 실험예 1: 바나듐 레독스 흐름 전지의 전해액 부피 변화 측정

[0092] 실시예 1 및 비교예에서 각각 설계된 바나듐 레독스 흐름 전지를 배터리 사이클러를 사용하여 15%의 SOC (state of charge)에 도달할 때까지 충전하였다. 인가되는 전류 밀도는 20 mA/cm^2으로 설정하였다. 실시예 1과 비교예에서 각각 설계된 바나듐 레독스 흐름 전지의 충전 및 방전 사이클 이후의 음극 전해액과 양극 전해액의 부피 변화와, 시간 경과에 따른 polarization performance를 측정한 결과를 도 2 내지 도 4에 나타낸다.

[0093] 도 2에 나타낸 바와 같이, 비교예에 따라 음극 전해액과 양극 전해액에서 지지 전해질 용매의 초기 농도를 동일하게 설계한 바나듐 레독스 흐름 전지는 충전 및 방전 사이클 이후에, 음극 전해액과 양극 전해액의 불균형이 초래되었다. 실제 실험에서 음극 전해액은 5.8 ml 감소하고, 양극 전해액은 5.8 ml 증가하였다. 모의 실험에서 음극 전해액은 5.69 ml 감소하고, 양극 전해액은 5.69 ml 증가하였다.

[0094] 반면, 도 3에 나타낸 바와 같이, 실시예 1에 따라 음극 전해액과 양극 전해액에서 지지 전해질 용매의 초기 농도를 다르게 설계한 바나듐 레독스 흐름 전지는 충전 및 방전 사이클 이후에도 음극 전해액과 양극 전해액의 불균형이 크게 감소하였다. 실제 실험에서 음극 전해액은 단지 0.7 ml 감소하고, 양극 전해액은 0.7 ml 증가하였다. 모의 실험에서 음극 전해액은 0.57 ml 감소하고, 양극 전해액은 0.54 ml 증가하였다.

[0095] 한편, 도 2에 나타낸 바와 같이, 충전 및 방전 사이클 과정에서, 격막을 통과하는 물의 확산은 항상 음극 반쪽 셀에서 양극 반쪽 셀로의 일 방향이기 때문에, 음극 전해액에서 물이 손실되고, 양극 전해액에서 물이 얻어진다.

[0096] 하지만, 도 3에 나타낸 바와 같이, 음극 전해액과 양극 전해액의 초기 전해질 농도를 다르게 설계하면, 물 확산의 비대칭적인 거동이 대칭적으로 변하였다. 특히, 도 3에 나타낸 바와 같이, 식 (2) 및 식 (3)에 기인하는 전해액의 부피 변화는 충전 및 방전 기간 동안에 대칭적인 거동을 보여주어, 충전 및 방전 사이클이 종료된 이후에도 전체 전해액 불균형에는 사소한 영향만을 초래하는 것으로 보인다. 따라서, 음극 전해액과 양극 전해액의 초기 조성을 제어하여, 물의 확산을 제어할 수 있다. 충전 과정에서 물은 양극에서 전기적으로 소모되고, 음극은 초기에 양극으로부터 물을 얻는데, 음극 전해액과 양극 전해액의 초기 전해질 용매의 농도를 다르게 하여,

충전 과정에서 물이 음극 방향으로 확산되도록 성공적으로 변경되었다는 것을 의미한다.

[0097] 한편, 도 4에 나타낸 바와 같이, 음극 전해액과 양극 전해액에서 지지 전해질 용매의 초기 농도를 다르게 하더라도, 양호한 polarization 성능을 보여주었다.

[0098] 실시예 2: 바나듐 레독스 흐름 전지 설계

[0099] 양극 전해액과 동일하게 설정된 최초 음극 전해액(45 mL 2M 황산)에 7.0 M 농도를 갖는 별도의 황산 용액 5 ml를 첨가하여, 음극 전해액은 2.5 M 초기 황산 지지 전해질 용매를 포함하는 수성 지지 용액으로 변경한 것을 제외하고 실시예 1의 절차를 반복하였다. 음극 전해액에서 황산과 물의 초기 농도는 각각 2.5 M, 47.22 M이었다.

[0100] 실험예 2: 바나듐 레독스 흐름 전지의 전해액 부피 변화 측정

[0101] 실시예 2 및 비교예에서 각각 설계된 바나듐 레독스 흐름 전지를 배터리 사이클러를 사용하여 충전하되, 인가되는 전류 밀도는 50 mA/으로 변경하였다. 실시예 2와 비교예에서 각각 설계된 바나듐 레독스 흐름 전지의 충전 및 방전 사이클 이후의 음극 전해액과 양극 전해액의 부피 변화와, 시간 경과에 따른 polarization performance를 측정한 결과를 도 5 내지 도 7에 나타낸다.

[0102] 실험예 1과 비교해서 인가되는 전류 밀도를 높여서 충전 및 방전 사이클의 기간이 짧아졌으나, 도 5에 나타낸 바와 같이, 음극 전해액과 양극 전해액에서 지지 전해질 용매의 초기 농도를 동일하게 설계한 바나듐 레독스 흐름 전지는 충전 및 방전 사이클 이후에, 음극 전해액과 양극 전해액의 불균형이 초래되었다. 실제 실험에서 음극 전해액은 2.10 ml 감소하고, 양극 전해액은 2.10 ml 증가하였다. 모의 실험에서 음극 전해액은 1.81 ml 감소하고, 양극 전해액은 1.78 ml 증가하였다.

[0103] 반면, 도 6에 나타낸 바와 같이, 실시예 2에 따라 음극 전해액과 양극 전해액에서 지지 전해질 용매의 초기 농도를 다르게 설계한 바나듐 레독스 흐름 전지는 충전 및 방전 사이클 이후에도 음극 전해액과 양극 전해액의 불균형이 크게 감소하였다. 실제 실험에서 음극 전해액은 단지 0.60 ml 감소하고, 양극 전해액은 0.60 ml 증가하였다. 모의 실험에서 음극 전해액은 0.58 ml 감소하고, 양극 전해액은 0.54 ml 증가하였다.

[0104] 실시예 3: 바나듐 레독스 흐름 전지 설계

[0105] 양극 전해액과 동일하게 설정된 최초 음극 전해액(45 mL 2M 황산)에 5.0 M 농도를 갖는 별도의 황산 용액 5 ml를 첨가하여, 음극 전해액은 2.3 M 초기 황산 지지 전해질 용매를 포함하는 수성 지지 용액으로 변경한 것을 제외하고 실시예 1의 절차를 반복하였다. 음극 전해액에서 황산과 물의 초기 농도는 각각 2.3 M, 47.81 M이었다.

[0106] 실험예 3: 바나듐 레독스 흐름 전지의 전해액 부피 변화 측정

[0107] 실시예 3 및 비교예에서 각각 설계된 바나듐 레독스 흐름 전지를 배터리 사이클러를 사용하여 충전하되, 인가되는 전류 밀도는 80 mA/으로 변경하였다. 실시예 3과 비교예에서 각각 설계된 바나듐 레독스 흐름 전지의 충전 및 방전 사이클 이후의 음극 전해액과 양극 전해액의 부피 변화와, 시간 경과에 따른 polarization performance를 측정한 결과를 도 8 내지 도 10에 나타낸다.

[0108] 실험예 1과 비교해서 인가되는 전류 밀도를 높여서 충전 및 방전 사이클의 기간이 짧아졌으나, 도 8에 나타낸 바와 같이, 음극 전해액과 양극 전해액에서 지지 전해질 용매의 초기 농도를 동일하게 설계한 바나듐 레독스 흐름 전지는 충전 및 방전 사이클 이후에, 음극 전해액과 양극 전해액의 불균형이 초래되었다. 실제 실험에서 음극 전해액은 1.20 ml 감소하고, 양극 전해액은 1.20 ml 증가하였다. 모의 실험에서 음극 전해액은 1.13 ml 감소하고, 양극 전해액은 1.08 ml 증가하였다.

[0109] 반면, 도 9에 나타낸 바와 같이, 실시예 3에 따라 음극 전해액과 양극 전해액에서 지지 전해질 용매의 초기 농도를 다르게 설계한 바나듐 레독스 흐름 전지는 충전 및 방전 사이클 이후에도 음극 전해액과 양극 전해액의 불균형이 크게 감소하였다. 실제 실험에서 음극 전해액은 단지 0.10 ml 감소하고, 양극 전해액은 0.10 ml 증가하였다. 모의 실험에서 음극 전해액은 0.43 ml 감소하고, 양극 전해액은 0.38 ml 증가하였다.

[0110] 평가

[0111] 실험예 1 내지 실험예 3에 따라 바나듐 레독스 흐름 전지를 구성하는 음극 전해액과 양극 전해액 중에서 지지 전해질 용매의 초기 농도를 동일하게 하거나, 다르게 설계하고, 충전 및 방전 사이클에서 인가된 전류 밀도에 따라, 양극 전해액과 음극 전해액의 부피 불균형 정도, 음극 전해액과 양극 전해액에서 특히 물의 부피 불균형을 해소하기 위하여 음극 전해액과 양극 전해액 사이의 전해질 및 물 농도의 요구되는 gradient를 분석하였다.

분석 결과를 도 11 내지 도 13에 나타낸다.

[0112] 한편, 도 11에 나타낸 바와 같이, 바나듐 레독스 흐름 전지를 구성하는 음극 전해액과 양극 전해액 중에 지지 전해질 용매의 조성을 동일하게 설정하는 경우, 충전 및 방전 사이클에서 인가되는 전류 밀도가 낮으면 음극 전해액과 양극 전해액의 불균형이 커졌으며, 전류 밀도가 증가함에 따라 이러한 불균형은 감소하였다.

[0113] 반면, 도 12에 나타낸 바와 같이, 바나듐 레독스 흐름 전지를 구성하는 음극 전해액과 양극 전해액 중에 지지 전해질 용매의 조성을 다르게 설정하는 경우, 바나듐 레독스 흐름 전지의 충전 및 방전 사이클에서 인가되는 전류 밀도와 무관하게, 음극 전해액과 양극 전해액의 불균형을 크게 감소시킬 수 있다. 한편, 도 13에 나타내는 바와 같이, 바나듐 레독스 흐름 전지의 충전 및 방전 과정에서 높은 전류 밀도에서 충전-방전 기간이 짧아지기 때문에, 인가되는 전류 밀도가 증가함에 따라, 음극 전해액과 양극 전해액에서 지지 전해질 용매의 초기 농도의 차이가 적어진다.

[0114] 상기에서는 본 발명의 예시적인 실시형태 및 실시예에 기초하여 본 발명을 설명하였으나, 본 발명이 상기 실시형태 및 실시예에 기재된 기술사상으로 한정되는 것은 아니다. 오히려 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 전술한 실시형태 및 실시예를 토대로 다양한 변형과 변경을 용이하게 추고할 수 있다. 하지만, 이러한 변형과 변경은 모두 본 발명의 권리범위에 속한다는 점은, 첨부하는 청구범위에서 분명하다.

부호의 설명

[0115] 100: 바나듐 레독스 흐름 전지

110: 음극 반쪽 셀(anode half-cell)

112: 음극(negative electrode, anode) (집전체)

114: 음극 전해액(negative electrolyte, anolyte)

120: 양극 반쪽 셀(cathode half-cell)

122: 양극(positive electrode, cathode) (집전체)

124: 양극 전해액(positive electrolyte, catholyte)

130: 격막

140: 전원

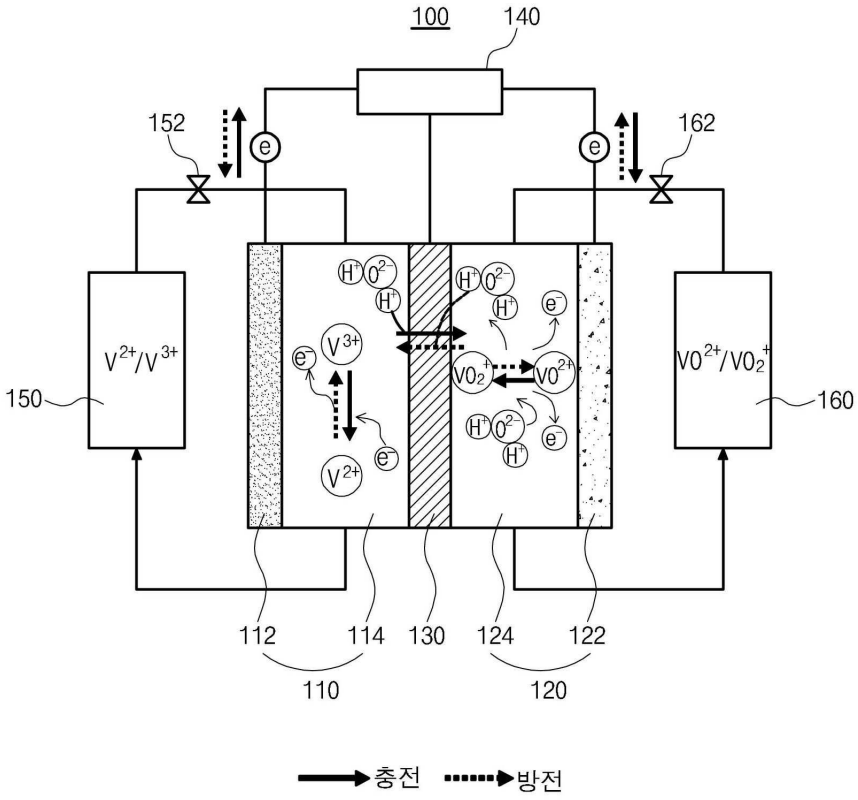
150: 음극 전해액 저장부

160: 양극 전해액 저장부

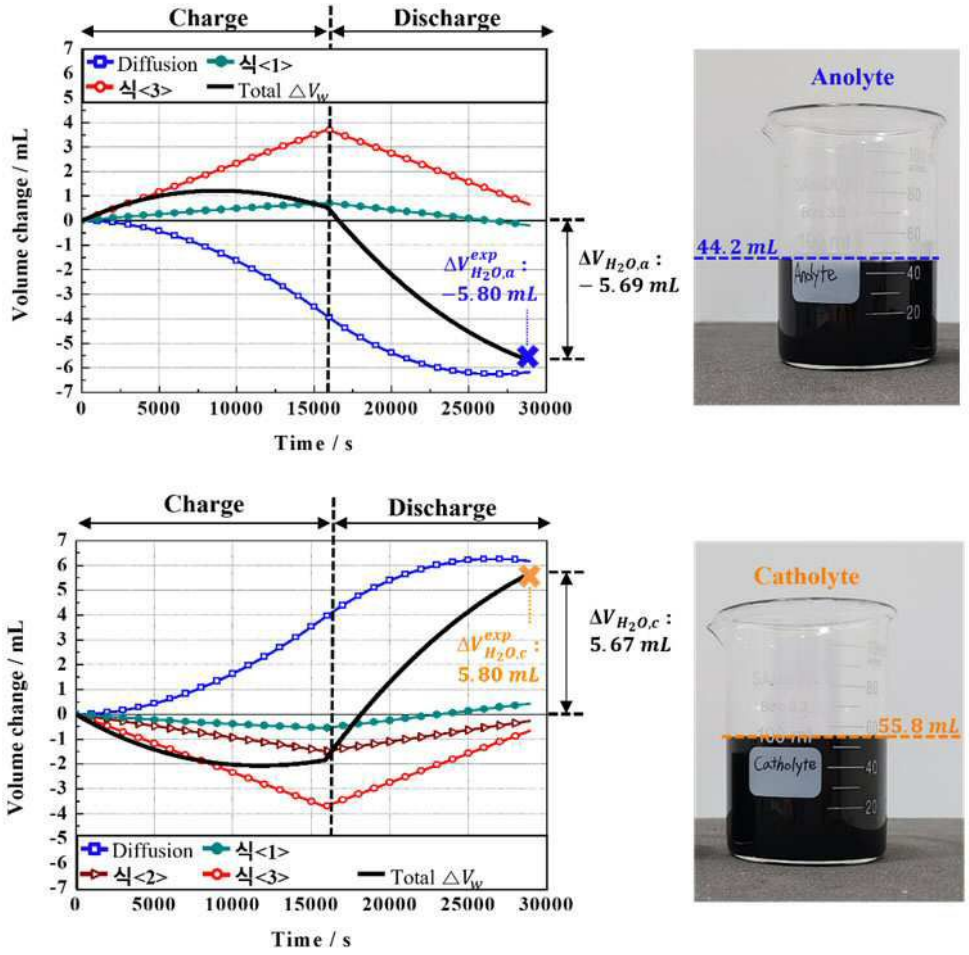
152, 162: 펌프

도면

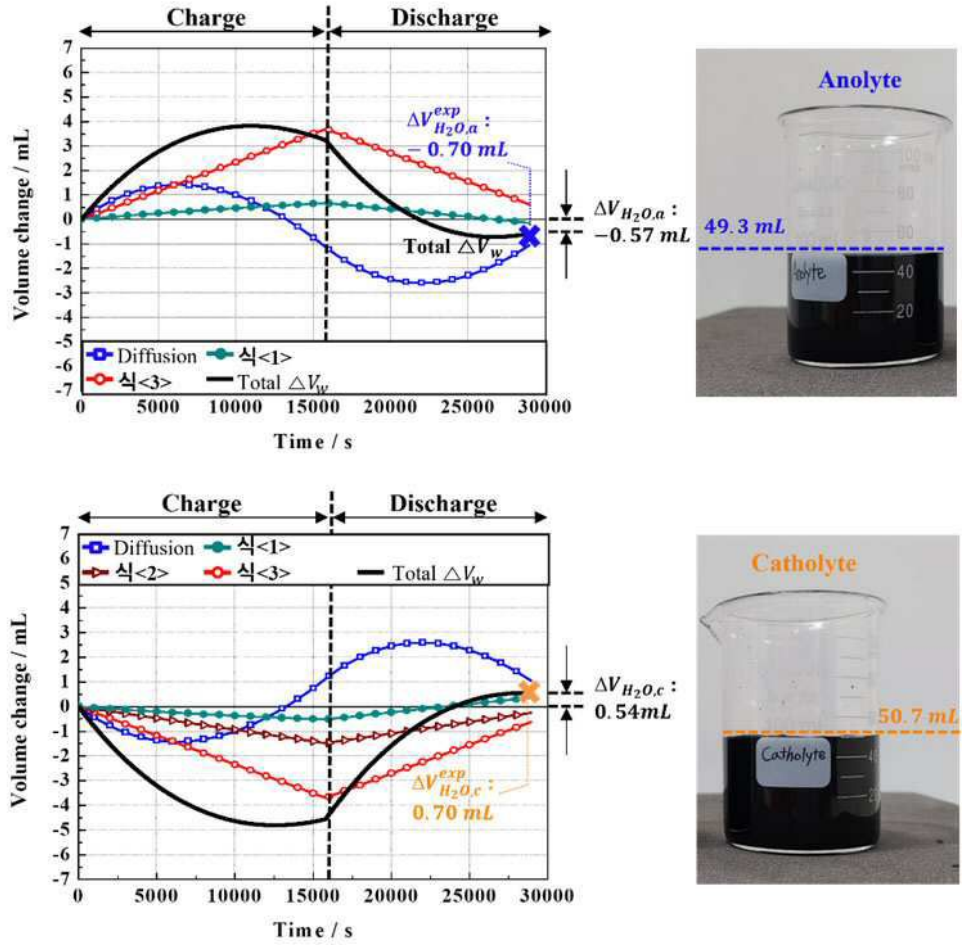
도면1



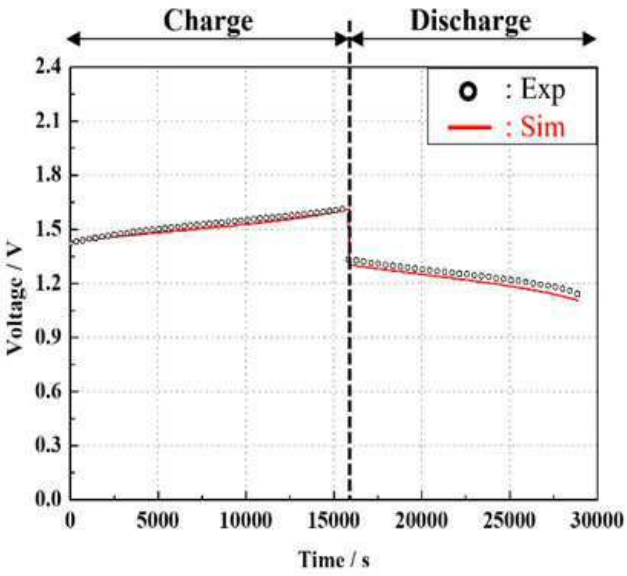
도면2

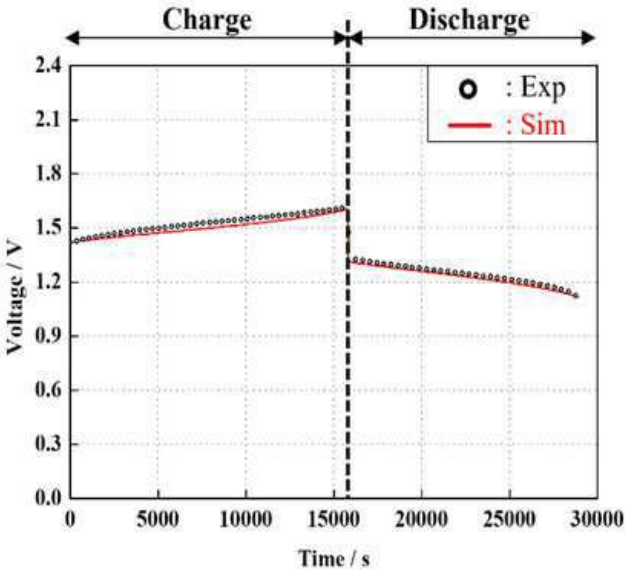

Charge
Discharge
Diffusion
식<1>
식<3>
Total △V_w
Volume change / mL
Time / s
$\Delta V_{H_2O,a}^{exp}$: −5.80 mL
$\Delta V_{H_2O,a}$: − 5.69 mL
Anolyte
44.2 mL
Charge
Discharge
Volume change / mL
$\Delta V_{H_2O,c}^{exp}$: 5.80 mL
$\Delta V_{H_2O,c}$: 5.67 mL
Diffusion
식<1>
식<2>
식<3>
Total △V_w
Time / s
Catholyte
55.8 mL

도면3

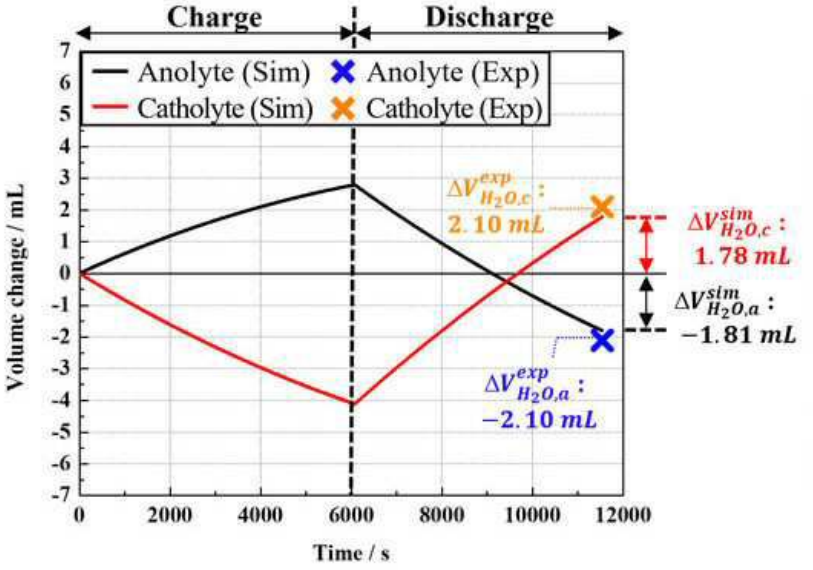

Charge
Discharge
Volume change / mL
Time / s
Diffusion
식<1>
식<3>
Total △V_w
$\Delta V^{exp}_{H_2O,a}$: − 0.70 mL
$\Delta V_{H_2O,a}$: −0.57 mL
Anolyte
49.3 mL
Charge
Discharge
Diffusion
식<1>
식<2>
식<3>
Total △V_w
Volume change / mL
Time / s
$\Delta V_{H_2O,c}$: 0.54mL
$\Delta V^{exp}_{H_2O,c}$: 0.70 mL
Catholyte
50.7 mL

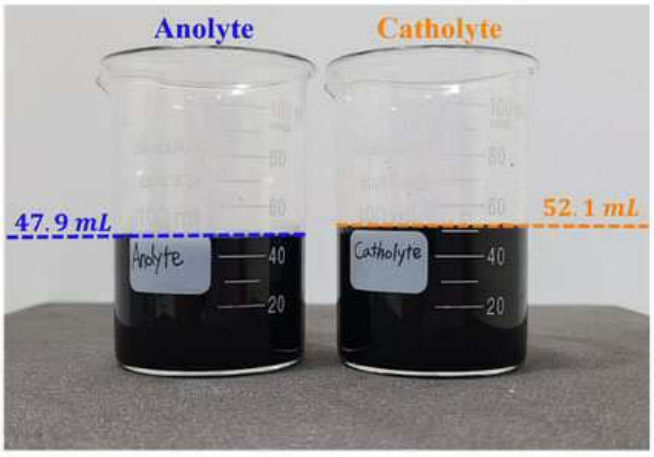
도면4


Charge
Discharge
: Exp
: Sim
Voltage / V
Time / s
0.0
0.3
0.6
0.9
1.2
1.5
1.8
2.1
2.4
0
5000
10000
15000
20000
25000
30000

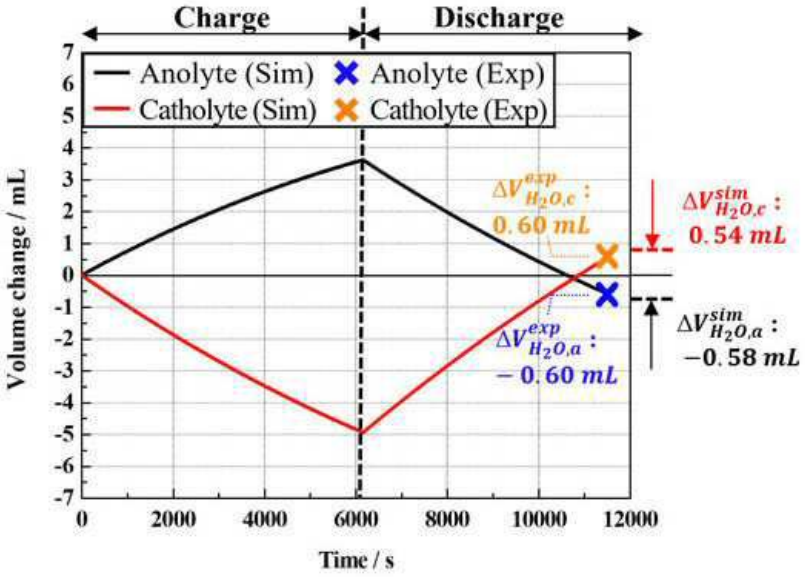

Charge
Discharge
: Exp
: Sim
Voltage / V
Time / s
0.0
0.3
0.6
0.9
1.2
1.5
1.8
2.1
2.4
0
5000
10000
15000
20000
25000
30000

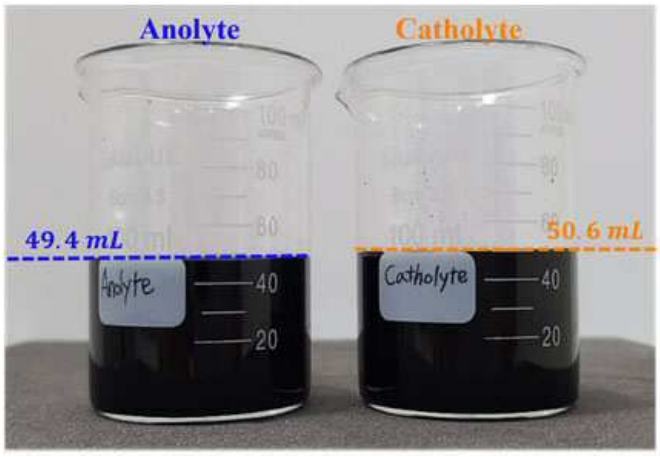
도면5


Charge
Discharge
Anolyte (Sim)
Anolyte (Exp)
Catholyte (Sim)
Catholyte (Exp)
Volume change / mL
Time / s
$\Delta V^{exp}_{H_2O,c}$: 2.10 mL
$\Delta V^{sim}_{H_2O,c}$: 1.78 mL
$\Delta V^{sim}_{H_2O,a}$: −1.81 mL
$\Delta V^{exp}_{H_2O,a}$: −2.10 mL

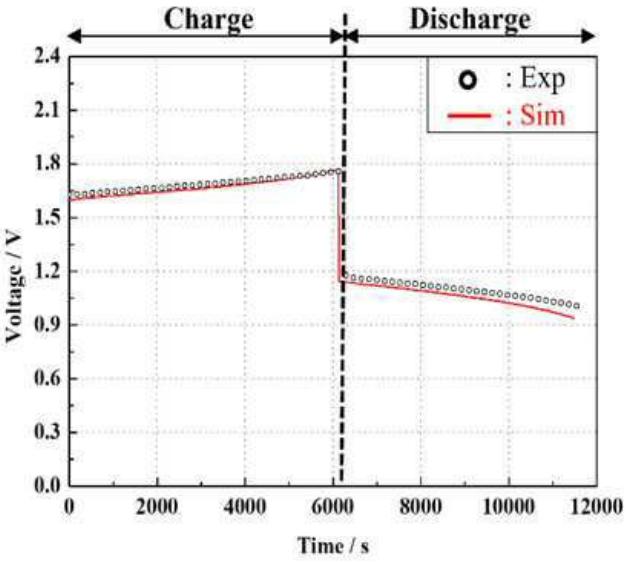

Anolyte
Catholyte
47.9 mL
52.1 mL

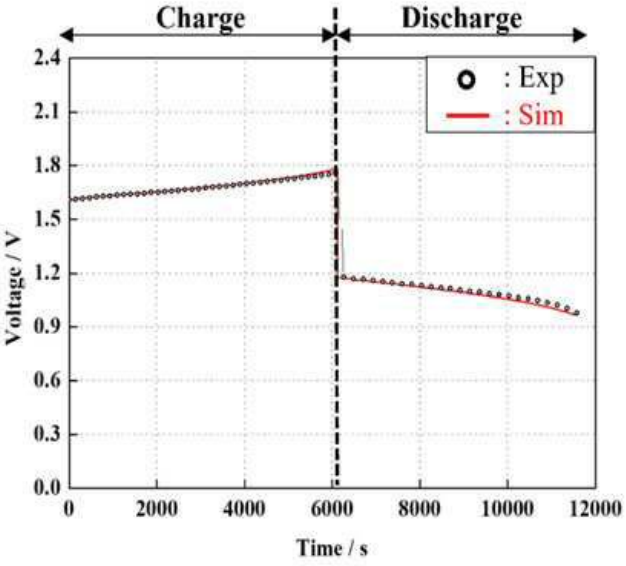
도면6


Charge
Discharge
Anolyte (Sim)
Anolyte (Exp)
Catholyte (Sim)
Catholyte (Exp)
Volume change / mL
Time / s
$\Delta V^{exp}_{H_2O,c}$: 0.60 mL
$\Delta V^{sim}_{H_2O,c}$: 0.54 mL
$\Delta V^{exp}_{H_2O,a}$: −0.60 mL
$\Delta V^{sim}_{H_2O,a}$: −0.58 mL

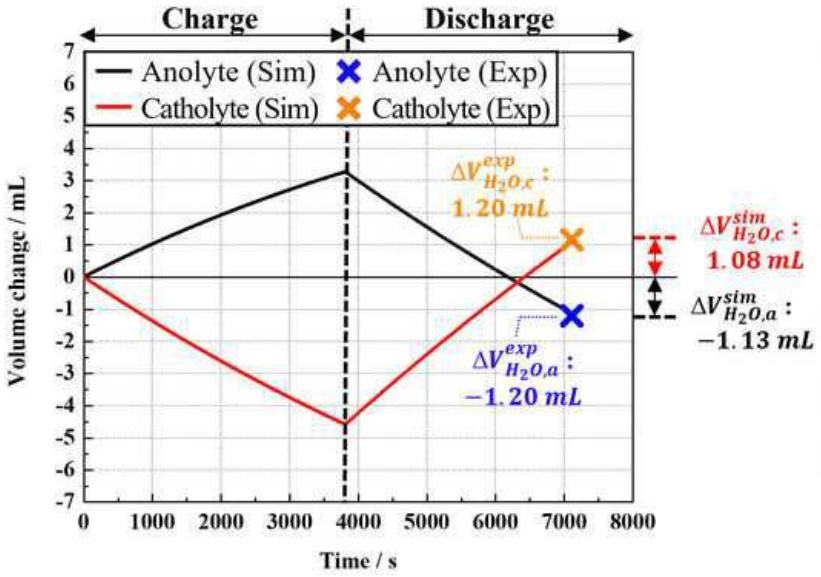

Anolyte
Catholyte
49.4 mL
50.6 mL

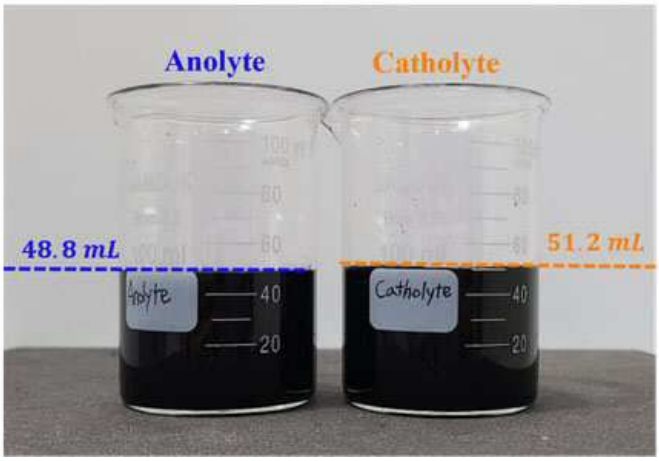
도면7


Charge
Discharge
: Exp
: Sim
Voltage / V
Time / s
0.0
0.3
0.6
0.9
1.2
1.5
1.8
2.1
2.4
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000

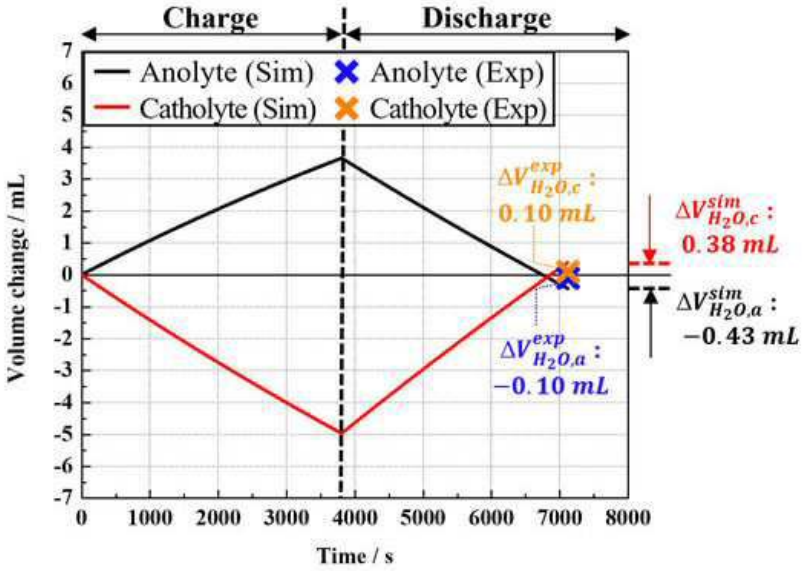

Charge
Discharge
: Exp
: Sim
Voltage / V
Time / s
0.0
0.3
0.6
0.9
1.2
1.5
1.8
2.1
2.4
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000

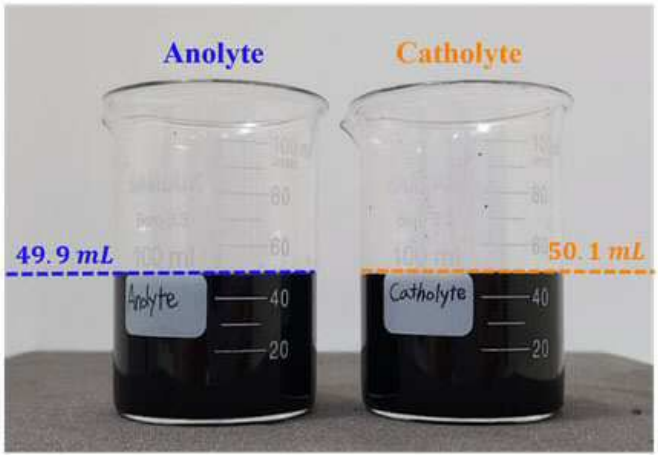
도면8


Charge
Discharge
Anolyte (Sim)
Catholyte (Sim)
Anolyte (Exp)
Catholyte (Exp)
$\Delta V^{exp}_{H_2O,c}$: 1.20 mL
$\Delta V^{sim}_{H_2O,c}$: 1.08 mL
$\Delta V^{sim}_{H_2O,a}$: −1.13 mL
$\Delta V^{exp}_{H_2O,a}$: −1.20 mL
Volume change / mL
Time / s

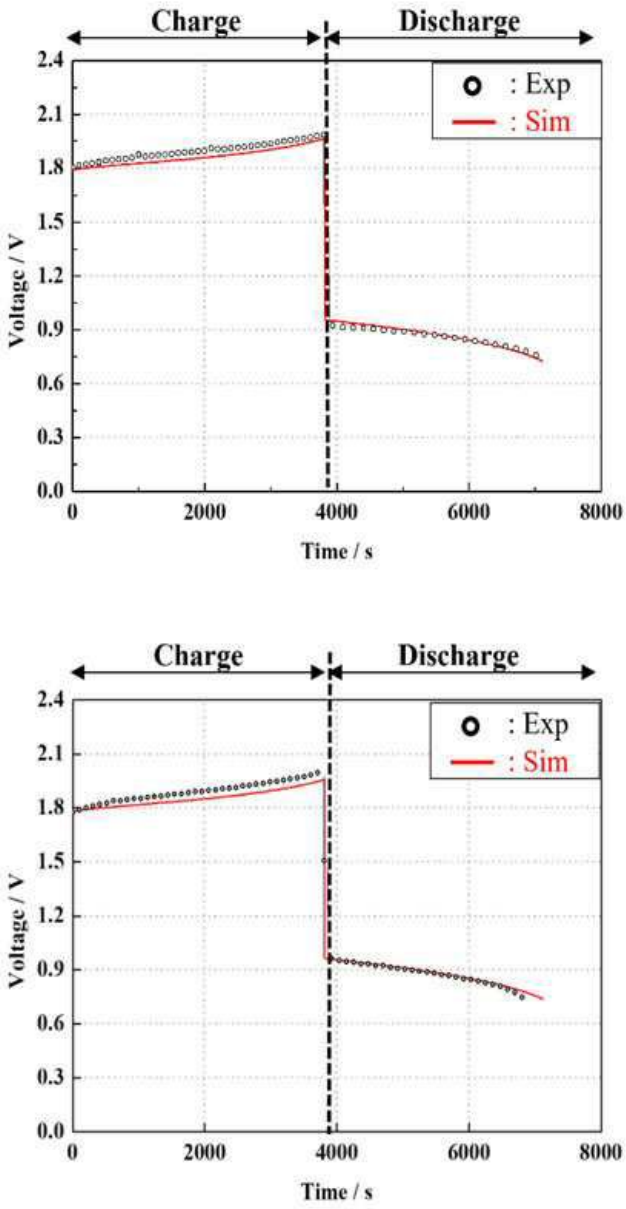

Anolyte
Catholyte
48.8 mL
51.2 mL

도면9

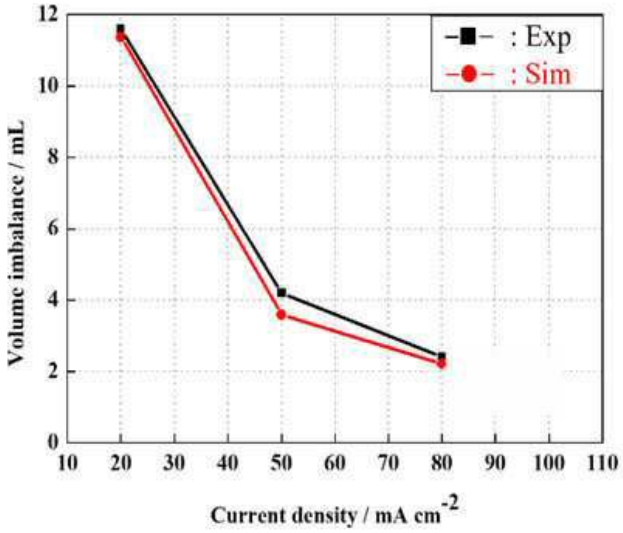

Charge
Discharge
Anolyte (Sim)
Anolyte (Exp)
Catholyte (Sim)
Catholyte (Exp)
Volume change / mL
Time / s
$\Delta V^{exp}_{H_2O,c}$: 0.10 mL
$\Delta V^{sim}_{H_2O,c}$: 0.38 mL
$\Delta V^{exp}_{H_2O,a}$: −0.10 mL
$\Delta V^{sim}_{H_2O,a}$: −0.43 mL


Anolyte
Catholyte
49.9 mL
50.1 mL

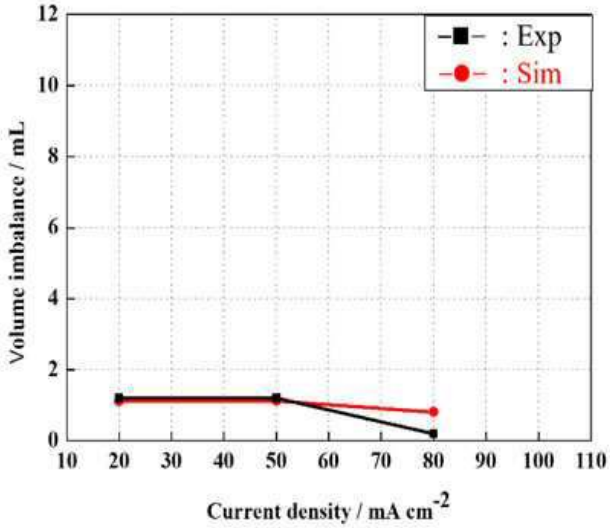
도면10


Charge
Discharge
: Exp
: Sim
Voltage / V
Time / s
0.0
0.3
0.6
0.9
1.2
1.5
1.8
2.1
2.4
0
2000
4000
6000
8000

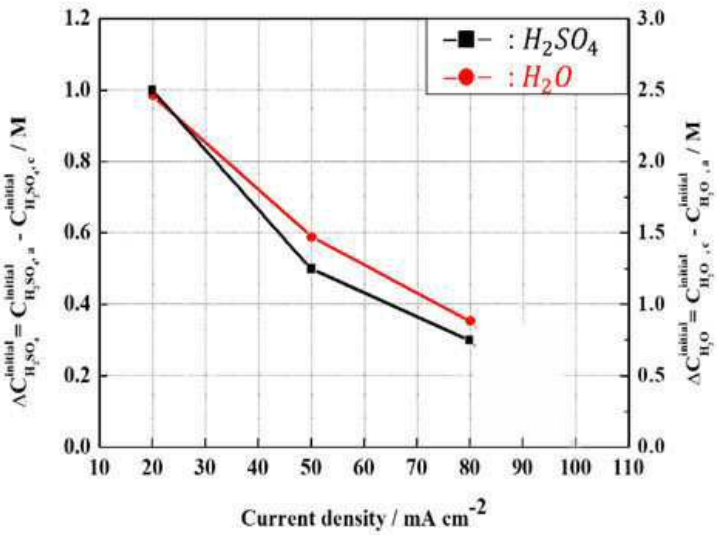
도면11


: Exp
: Sim
Volume imbalance / mL
Current density / mA cm-2
0
2
4
6
8
10
12
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110

도면12


: Exp
: Sim
Volume imbalance / mL
Current density / mA cm-2
0
2
4
6
8
10
12
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110

도면13


: H_2SO_4
: H_2O
$\Delta C^{initial}_{H_2SO_4} = C^{initial}_{H_2SO_4,c} - C^{initial}_{H_2SO_4,a}$ / M
$\Delta C^{initial}_{H_2O} = C^{initial}_{H_2O,c} - C^{initial}_{H_2O,a}$ / M
Current density / mA cm^{-2}
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
0.5
1.5
2.0
2.5
3.0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110