



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0092297
(43) 공개일자 2017년08월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/18 (2015.01) H01M 4/96 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/188 (2013.01)
H01M 4/96 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0013471
(22) 출원일자 2016년02월03일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
최진섭
경기도 부천시 원미구 조마루로 212, 1202동 1202호 (중동, 무지개마을 동신)
유현석
인천광역시 남구 인주대로504번길 23, 가동 202호 (주안동, 영전연립)
한재진
인천광역시 남구 인하로119번길 14, 303호 (용현동)
(74) 대리인
특허법인태백

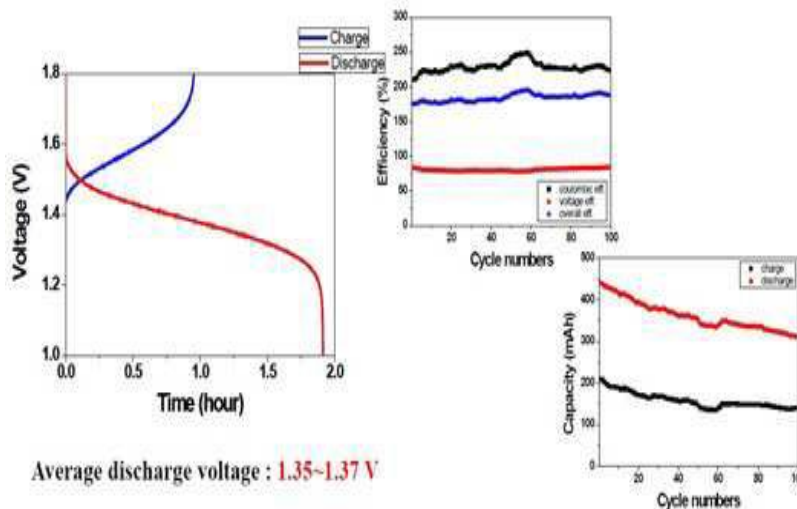
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 충전 용량 대비 두 배 이상의 방전 용량을 갖는 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법

(57) 요약

본 발명은 충전 용량 대비 두 배 이상의 방전 용량을 갖는 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법에 관한 것으로서, 상기 제조방법은 충전 성능 대비 방전 성능을 크게 개선시키기 위한 새로운 방법을 제시한다. 특정조건에서 카본 펠트를 처리하거나, 유기산이 포함된 전해질용액을 사용함으로써 종래의 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법에 의해 제조된 바나듐 레독스 흐름전지와 달리 우수한 전압효율을 가지며, 장시간 반복된 충·방전에도 큰 용량감소 없이 안정적인 성능을 보여줌으로써 방전 성능이 충전 성능의 두 배 이상에 달하는 바나듐 레독스 흐름전지를 제조할 수 있고, 이에 제조된 바나듐 레독스 흐름전지는 다양한 디바이스에 적용할 수 있는 매우 유용한 기술이다.

대표도 - 도9



(52) CPC특허분류

H01M 2250/10 (2013.01)

H01M 2250/20 (2013.01)

Y02E 60/528 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

바나듐 레독스 흐름전지 제조방법에 있어서,

탄소 전극을 개질하는 단계;

상기 개질된 탄소 전극을 단일 셀에 장착하는 단계; 및

상기 탄소 전극이 장착된 단일 셀에 전해질 용액을 주입하고, 충전 전류를 가하는 단계;를 포함하는, 충전 용량 대비 두 배 이상의 방전 용량을 갖는 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 탄소 전극은 0.001 내지 0.1 M의 황산 용액을 사용하여 황산 처리를 통해 개질하는 것을 특징으로 하는, 충전 용량 대비 두 배 이상의 방전 용량을 갖는 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 탄소 전극은 저온과열 처리를 통해 개질하는 것을 특징으로 하는, 충전 용량 대비 두 배 이상의 방전 용량을 갖는 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법.

청구항 4

청구항 2에 있어서, 상기 황산 처리는 기상증착(vapor deposition)하는 것을 특징으로 하는, 충전 용량 대비 두 배 이상의 방전 용량을 갖는 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법.

청구항 5

청구항 2에 있어서, 상기 황산 처리는 침지(soaking)후 건조시키고, 450 내지 550℃에서, 4 내지 6시간 동안 열처리하는 것을 특징으로 하는, 충전 용량 대비 두 배 이상의 방전 용량을 갖는 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법.

청구항 6

청구항 3에 있어서, 상기 저온과열 처리는 500 내지 575 ℃에서, 5 내지 10시간 동안 처리하는 것을 특징으로 하는, 충전 용량 대비 두 배 이상의 방전 용량을 갖는 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 전해질 용액은 1.0 내지 2.0 M의 옥시황산바나듐(VOSO₄) 용액 및 2.5 내지 3.5 M의 황산(H₂SO₄) 용액의 혼합 용액인 것을 특징으로 하는, 충전 용량 대비 두 배 이상의 방전 용량을 갖는 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 전류는 1.0 내지 1.9 V 범위의 전류를 가하는 것을 특징으로 하는, 충전 용량 대비 두 배 이상의 방전 용량을 갖는 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법.

청구항 9

바나듐 레독스 흐름전지 제조방법에 있어서,

탄소 전극을 개질하는 단계;

상기 개질된 탄소 전극을 단일 셀에 장착하는 단계; 및

상기 탄소 전극이 장착된 단일 셀에 유기산을 포함하는 전해질 용액을 주입하고, 충전 전류를 가하는 단계;를 포함하는, 충전 용량 대비 두 배 이상의 방전 용량을 갖는 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 상기 유기산은, 주 탄소사슬의 탄소 개수가 1 내지 10개미만의 1차 카르복시산이거나, 또는 말산(Malic acid), 젖산(Lactic acid), 또는 타르타르산(Tartaric acid)의 천연 유기산인 것을 특징으로 하는, 충전 용량 대비 두 배 이상의 방전 용량을 갖는 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법.

청구항 11

청구항 9에 있어서, 상기 충전 전류는 1.0 내지 1.6 V 범위의 전류를 가하는 것을 특징으로 하는, 충전 용량 대비 두 배 이상의 방전 용량을 갖는 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법.

청구항 12

청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 따라 제조된 것을 특징으로 하는, 충전 용량 대비 두 배 이상의 방전 용량을 갖는 바나듐 레독스 흐름전지.

청구항 13

청구항 12에 따른 바나듐 레독스 흐름전지를 포함하는, 디바이스.

청구항 14

청구항 13에 있어서, 상기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차, 또는 전력저장장치인 것을 특징으로 하는, 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 충전 용량 대비 두 배 이상의 방전 용량을 갖는 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법에 관한 것으로서, 구체적으로 기존의 바나듐 레독스 흐름전지보다 충전 용량 대비 방전 용량을 두 배 이상 증대시킨 개선된 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화석 연료를 사용하여 대량의 온실 가스 및 환경오염 문제를 야기하는 화력 발전이나 시설 자체의 안정성이나 폐기물 처리의 문제점을 갖는 원자력 발전 등의 기존 발전 시스템들이 다양한 한계점을 들어내면서 보다 친환경적이고 높은 효율을 갖는 에너지의 개발과 이를 이용한 전력 공급 시스템의 개발에 대한 연구가 크게 증가하고 있다.

[0003] 특히, 전력 저장 기술은 외부 조건에 큰 영향을 받는 재생 에너지를 보다 다양하고 넓게 이용할 수 있도록 하며 전력 이용의 효율을 보다 높일 수 있어서, 이러한 기술 분야에 대한 개발이 집중되고 있으며, 이들 중 이차 전지에 대한 관심 및 연구 개발이 크게 증가하고 있는 실정이다.

[0004] 이차 전지 중에서도, 레독스 흐름 전지는 활성 물질의 화학적 에너지를 직접 전기 에너지로 전환할 수 있는 산화/환원 전지를 의미하며, 태양광, 풍력 등의 외부 환경에 따라 출력변동성이 심한 신재생에너지를 저장하여 고품질 전력으로 변환할 수 있는 에너지 저장시스템으로 각광받고 있다.

[0005] 레독스 흐름 전지는 액체라는 특성 때문에 모바일장비 보다는 공장이나 발전설비와 같은 정지 시스템(stationary system)에 보다 특화되어 있으며, 활물질 종류에 따라 다양한 종류가 있지만, 대규모화에 성공한 것은 바나듐계(all-vanadium system)가 대표적이며, 기가와트(GWh)급 설비가 이미 해외에서는 구축되어 있으나, 우리나라에서는 아직까지 기가와트(GWh)급 설비가 구축되어 있는 것은 아니며, 다만 2012년 고리원전사태로 인하여 최근 2013년부터 국내 연구시작 및 정부출연 연구지원이 계속되고 있는 상태이다.

[0006] 일반적인 바나듐 레독스 흐름전지(all-vanadium system redox flow battery)의 성능과 관련하여, 전하효율은 100%에 가까우나, 액체라는 특성 때문에 농도저항을 무시할 수 없어 전지의 전압은 갈수록 변화한다는 단점이

있고, 이로써 전압 효율(voltage efficiency)은 최대 90%에 그치게 되고, 총괄효율(overall efficiency or energy efficiency)은 이 둘의 곱에 해당하므로 약 80% 정도의 효율을 갖게 되는데 그치고 있다.

- [0007] 이는 상호오염(cross-contamination)이라 부르는 바나듐 레독스 흐름전지 자체의 고질적인 문제로서, 방전 성능이 충전 성능 대비 우수한 성능을 갖는 바나듐 레독스 흐름전지에 대한 연구는 현재 전무한 상황이며, 이를 해결할 수 있는 기술의 필요성이 높은 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 대한민국 특허 공개공보 제2015-0089965호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 본 출원의 발명자들은 심도있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 충전 성능 대비 두 배 이상의 방전 성능을 갖는 바나듐 레독스 흐름전지를 제조할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

과제의 해결 수단

- [0011] 따라서, 본 발명은, 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법에 있어서, 탄소 전극을 개질하는 단계; 상기 개질된 카본 펠트를 단일 셀에 장착하는 단계; 및 상기 탄소 전극이 장착된 단일 셀에 전해질 용액을 주입하고, 충전 전류를 가하는 단계;를 포함하는, 충전 용량 대비 두 배 이상의 방전 용량을 갖는 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법을 제공한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법에 있어서, 탄소 전극을 개질하는 단계; 상기 개질된 탄소 전극을 단일 셀에 장착하는 단계; 및 상기 탄소전극이 장착된 단일 셀에 유기산을 포함하는 전해질 용액을 주입하고, 충전 전류를 가하는 단계;를 포함하는, 충전 용량 대비 두 배 이상의 방전 용량을 갖는 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법을 제공한다.
- [0013] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조된 것을 특징으로 하는, 충전 용량 대비 두 배 이상의 방전 용량을 갖는 바나듐 레독스 흐름전지를 제공한다.
- [0014] 또한, 본 발명은 상기 바나듐 레독스 흐름전지를 포함하는, 디바이스를 제공한다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 따른 충전 용량 대비 두 배 이상의 방전 용량을 갖는 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법은, 탄소 전극의 개질 또는 유기산을 포함하는 전해액을 사용함으로써, 종래의 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법에 의해 제조된 바나듐 레독스 흐름전지와 달리 우수한 전압효율을 가지며, 장시간 반복된 충·방전에도 큰 용량감소 없이 안정적인 성능을 보여줄 수 있고, 방전 성능이 충전 성능의 두 배 이상에 달하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 바나듐 레독스 흐름전지 시스템을 나타내는 도면이다.
- 도 2는 종래의 바나듐 레독스 흐름전지의 성능을 나타내는 도면이다.
- 도 3은 바나듐 레독스 흐름전지의 성능지표를 나타내는 V_t 곡선의 그래프이다.
- 도 4는 바나듐 레독스 흐름전지의 성능지표를 나타내는 CV 곡선의 그래프이다.
- 도 5는 열처리를 통한 개질된 탄소 전극의 표면을 나타내는 도면이다.

도 6은 황산 처리를 통해 개질된 탄소 전극의 표면을 나타내는 도면이다.

도 7은 저온과열 처리를 통해 개질된 탄소 전극의 표면을 나타내는 도면이다.

도 8은 충전 전류 1.7 V 및 1.8 V 일 때의 바나듐 레독스 흐름전지의 성능을 나타내는 도면이다.

도 9는 탄소 전극을 개질 처리할 경우의 충·방전 성능을 종합적으로 나타내는 도면이다.

도 10은 전해질 용액에 유기산을 첨가하여 충전 전류를 가한 경우 CV 곡선을 나타내는 도면이다.

도 11은 전해질 용액에 유기산을 첨가하여 충전 전류를 가한 경우 CV 곡선상 바이오 카르복시산의 환원전위를 나타내는 도면이다.

도 12는 실시예 1에 따른 실험 결과를 나타내는 도면이다.

도 13은 실시예 2에 따른 실험 결과를 나타내는 도면이다.

도 14는 실시예 3에 따른 실험 결과를 나타내는 도면이다.

도 15는 실시예 4에 따른 실험 결과를 나타내는 도면이다.

도 16은 실시예 1에 따라 제조된 바나듐 레독스 흐름전지의 성능을 나타낸 도면이다.

도 17은 실시예 4에 따라 제조된 바나듐 레독스 흐름전지의 성능을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0018] 본 발명의 실시예에 따른 도면을 참조하여 설명하지만, 이는 본 발명의 더욱 용이한 이해를 위한 것으로, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0019] 본 발명의 발명자들은 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법을 연구 개발하던 중, 특정 조건에서 카본 펠트를 처리하거나, 유기산이 포함된 전해질용액을 사용하여 충 방전 실험을 하던 중, 전하효율이 최소 220%에 해당하고, 기존의 전지 전압에 비해 0.1V 가량 우수하여 전압효율을 극대화 할 수 있어, 충전 성능 대비 두 배이상의 방전 성능을 갖는 바나듐 레독스 흐름전지를 제조할 수 있음을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.
- [0020] 본 발명은, 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법에 있어서, 탄소 전극을 개질하는 단계; 상기 개질된 카본 펠트를 단일 셀에 장착하는 단계; 및 상기 탄소 전극이 장착된 단일 셀에 전해질 용액을 주입하고, 충전 전류를 가하는 단계;를 포함하는, 충전 용량 대비 두 배 이상의 방전 용량을 갖는 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법을 제공한다.
- [0021] 도 3을 참조하면, 일반적인 형태의 순환 전압 전류법(Cyclic voltammetry) 분석결과로서, 파란색 선으로 그려 놓은 부분이 일반적인 성능과 관계된 활성구역들이며, 이를 붉은색 선으로 옮겨주면 전지의 용량 및 기전력을 높일 수 있다.
- [0022] 상기 탄소 전극은 양극 전극과 음극 전극으로 사용되며, 탄소 전극은 카본 펠트, 카본 페이퍼, 및 카본 섬유로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0023] 상기 탄소전극은 0.001 내지 0.1 M의 황산 용액을 사용하여 황산 처리를 통해 개질할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 상기 황산용액의 농도는 0.001 M 미만인 경우, 불균일 담지와 같은 문제점이 발생하며, 황산용액의 농도가 0.1 M 초과하는 경우, 전극 부식과 같은 문제점이 발생할 수 있는 바, 황산용액의 농도는 0.001 내지 0.1 M 범위인 것이 바람직하며, 본 전극이 다공성 표면으로 개질되어야 하는 점을 고려하였을 때, 0.01 M의 황산용액을 사용하여 카본 펠트를 황산처리 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0025] 상기 탄소전극은 저온과열 처리를 통해 개질할 수 있다.
- [0026] 상기 황산 처리는 기상증착(vapor deposition)하여 탄소 전극을 개질 할 수 있다.
- [0027] 상기 기상증착을 통한 탄소 전극의 황산 처리는, 밀폐된 용기에 0.001 내지 0.1 M의 황산용액을 담은 그릇과 탄소 전극을 배치하고, 약 하룻밤동안 방치하여 탄소 전극을 개질할 수 있다.

- [0028] 상기 황산 처리는 탄소 전극을 침지(soaking)후 건조시키고, 450 내지 550℃에서, 4 내지 6시간 동안 열처리하여 탄소 전극을 개질 할 수 있다.
- [0029] 상기 침지에 의한 탄소 전극의 황산 처리는, 0.001 내지 0.1 M의 황산용액을 담은 용기에 순수한 탄소전극을 4 내지 24시간 동안 침지(soaking)시킨 후, 약 하룻밤 지난 후 꺼내어 건조시키고, 전기로에서 450 내지 550℃로 항온 유지가 가능한 전기로에서 10 내지 15℃/분의 승온속도로 가열하고, 450 내지 550℃까지 전기로가 도달하면 5 내지 7시간 동안 열처리 후 천천히 식혀서 꺼냄으로써 탄소 전극을 개질 할 수 있다.
- [0030] 상기 저온과열 처리는 500 내지 575 ℃에서, 5 내지 10시간 동안 처리할 수 있다.
- [0031] 상기 저온과열 처리 시 500℃ 미만이거나, 575℃ 초과하는 경우, 열처리가 되지 않거나, 또는 펠트 자체가 연소하는 문제점이 발생할 수 있는 바, 저온과열 처리는 500 내지 575℃에서 수행하는 것이 바람직하며, 과열 조건이 다공성 표면을 유도한다는 점을 고려하였을 때, 550℃에서 저온과열 처리하는 것이 보다 바람직하다.
- [0032] 도 6 및 도 7을 참조하면, 상기 황산처리 내지는 저온과열 처리를 통해 개질시켜 얻은 탄소 전극의 구조를 나타낸 것으로서, 충전 성능 대비 방전 성능이 두 배 이상을 갖도록 유도할 수 있는 탄소 전극의 구조임을 알 수 있다.
- [0033] 상기 전해질 용액은 1.0 내지 2.0 M의 옥시황산바나듐(VOSO₄) 및 2.5 내지 3.5 M의 황산(H₂SO₄) 혼합 용액일 수 있다.
- [0034] 상기 전해질 용액은 2.5 내지 3.5 M의 황산(H₂SO₄) 용액에 1.0 내지 2.0 M의 옥시황산바나듐(VOSO₄) 용액을 넣어 혼합한 고농도 바나듐용액으로서, 상기 농도범위를 벗어나는 경우, 상호오염 내지 전지 내압 상승과 같은 문제점이 발생할 수 있는 바, 전해질 용액은 1.0 내지 2.0 M의 옥시황산바나듐(VOSO₄) 용액 및 2.5 내지 3.5 M의 황산(H₂SO₄) 용액의 혼합 용액인 것이 바람직하며, 특히 페리스탈틱 펌프를 사용한 연속흐름인 점을 고려하였을 때, 1.5 M의 옥시황산바나듐(VOSO₄) 용액 및 3.0 M의 황산(H₂SO₄) 용액의 혼합 용액인 것이 보다 바람직하다.
- [0035] 상기 충전 전류는 1.0 내지 1.9V 범위의 전류를 가할 수 있다.
- [0036] 구체적으로, 상기 충전 전류 범위에서, 최대 1.6V를 인가할 경우, 바나듐 레독스 흐름전지의 용량 및 효율은 보통으로 가동되며, 이 때 전압효율은 70% 미만으로 떨어지게 된다.
- [0037] 다만, 도 8을 참조하면, 상기 충전 전류 범위에서, 최대 1.8V를 인가할 경우, 방전 단계에서 방전 시간이 충전 시간이 두 배 이상 증가하게 되고, 용량 및 효율 역시 두 배 이상 증가하게 된다.
- [0038] 이 때 전지 기전력은 기존의 바나듐 레독스 흐름전지보다 약 0.1V 정도 우수함을 알 수 있으므로, 상기 충전 전류는 1.8V까지 인가하는 것이 보다 바람직하다.
- [0039] 또한, 본 발명은 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법에 있어서, 탄소 전극을 개질하는 단계; 상기 개질된 탄소 전극을 단일 셀에 장착하는 단계; 및 상기 탄소전극이 장착된 단일 셀에 유기산을 포함하는 전해질 용액을 주입하고, 충전 전류를 가하는 단계;를 포함하는, 충전 용량 대비 두 배 이상의 방전 용량을 갖는 바나듐 레독스 흐름전지 제조방법을 제공한다.
- [0040] 상기 탄소 전극은 양극 전극과 음극 전극으로 사용되며, 탄소 전극은 카본 펠트, 카본 페이퍼, 및 카본 섬유로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0041] 도 5를 참조하면, 상기 개질된 탄소 전극은 그 표면이 다공질로 변하여 표면적을 증대 시킬 수 있으며, 구체적으로, 상기 탄소 전극 개질 방법은, 탄소 전극을 475 내지 525℃로 항온 유지가 가능한 전기로에서 열처리하고, 상온으로부터 10 내지 15℃/분의 승온속도로 가열하며, 475 내지 525℃까지 전기로가 도달하면 5 내지 7시간 동안 지속적으로 가열하고, 이후 열처리가 끝난 다음 천천히 식혀서 꺼냄으로써 탄소 전극을 개질 할 수 있다.
- [0042] 상기 유기산은 주 탄소사슬의 탄소 개수가 1 내지 10개 미만의 1차 카르복시산이거나, 또는 말산(Malic acid), 젖산(Lactic acid), 또는 타르타르산(Tartaric acid)의 천연 유기산 일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니며, 특히 이론적인 환원전위가 -0.6V 근방 인 점을 고려하였을 때, 상기 유기산은 아세트산인 것이 보다 바람직하다.
- [0043] 상기 유기산은 전해질 용액에 0.001 내지 0.1 M을 첨가할 수 있으며, 상기 유기산 농도 범위는 네르스트 방정식(Nernst equation)의 이론적 계산 결과 및 풀베이 다이어그램(Pourbaix diagram) 분석 결과에 따라 정해지며,

첨가량이 너무 많을 경우 배터리의 전기용량을 감소시킬 수 있어, 첨가되는 유기산의 최적의 농도는 0.01 내지 0.1 M 인 것이 보다 바람직하다.

- [0044] 상기 유기산은 개질된 탄소 전극 표면에서 유기산을 나타내는 특정 작용기들이 분포하며, 이들이 충·방전 도중에 과도한 인가전압에 의해 이탈하여 전해질의 반응경로를 바꾸는 역할을 수행한다.
- [0045] 도 10을 참조하면, 유기산을 포함하는 전해질 용액을 주입 후, CV 측정 수행시 특이한 거동이 나타남을 알 수 있으며, 바이오 카르복시산 환원전위는 그래프의 특이 거동 범위와 일치한다.
- [0046] 도 11을 참조하면, 상기 특이한 거동은 주로 양극에서 나타나며, 화살표로 표시한 것처럼 산화곡선이 환원곡선을 가로지르고 있으며 동시에 노이즈를 일으킬 수 있다. 이는 전형적인 충전 성능 대비 방전 성능이 두 배 이상일 때 나타나는 특징임을 알 수 있다.
- [0047] 상기 노이즈는 관여하는 물질이 한 두가지가 아님을 의미하지만 그 반응 경향성만큼은 동일하다는 것을 알 수 있으며, 상기 노이즈에 해당하는 물질이 모든 활물질 활성을 일으키고, 그만큼 산화력 또는 환원력이 대단히 강한 물질이라는 의미이며, 이 때 상기 노이즈에 해당하는 물질은 카르복시산임을 알 수 있다.
- [0048] 상기 충전 전류는 1.0 내지 1.6 V 범위에서 가할 수 있다.
- [0049] 상기 충전 전류 범위에서, 탄소 전극을 황산 처리 또는 저온과열 처리한 경우와 달리, 최대 1.6 V를 인가하는 경우에도 충전 성능 대비 방전 성능이 두 배 이상 증가하며, 상기 전해질 용액은 음극 전극 및 양극 전극에 가하는 전해질 용액 중에서 모든 전해질 용액에 첨가하거나 또는 어느 한쪽의 전해질 용액에 유기산을 첨가하는 경우에도 충전 성능 대비 방전 성능이 두 배 이상 증가할 수 있다.
- [0050] 상기 유기산 중에서, 천연 유기산은 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 용리액(eluent) 분위기의 고속액체 크로마토그래피-자외선 탐지기(HPLC-UV detector) 분석에서 3.5 내지 6.5분 이내에 발견될 수 있다.
- [0051] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조된 것을 특징으로 하는, 충전 용량 대비 두 배 이상의 방전 용량을 갖는 바나듐 레독스 흐름전지를 제공한다.
- [0052] 또한, 본 발명은 상기 바나듐 레독스 흐름전지를 포함하는, 디바이스를 제공한다.
- [0053] 상기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차, 또는 전력저장장치일 수 있다.
- [0054] 상기 바나듐 레독스 흐름전지의 구조, 및 구성요소 등은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공지되어 있으므로, 이하 이에 대한 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0055] 상기 바나듐 레독스 흐름전지의 구조, 및 구성요소 등에 대해서 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공지된 내용은 본 발명의 내용에 합체된다.
- [0056] <실시예 1>
- [0057] CeTech 카본 펠트 065 기종 또는 SGL GFD를 가로·세로 각각 3 cm로 재단하고, 500℃로 항온 유지가 가능한 전기로(JISICO, J-MF28, 대한민국)에서 열처리를 함에 있어서, 상온으로부터 10 내지 15℃/min의 승온속도로 가열하였다. 500℃까지 전기로가 도달하면 5 내지 7시간 동안 지속적으로 다시 가열하였으며, 이후 열처리가 끝나면 천천히 식혀서 꺼내었다.
- [0058] 상기 개질된 카본 펠트를 바나듐 레독스 흐름전지 단일 셀에 장착하였으며, 1.5M VOSO_4 와 3M H_2SO_4 전해질 용액을 주입하였으며, 충·방전 조건을 1.0V로부터 최대 1.7V 내지 1.9V로 설정하는 동시에 $\pm 40 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류밀도를 배터리에 인가하여 충·방전을 시행하였다. 상기 1.5M VOSO_4 와 3M H_2SO_4 의 전해질 용액은 바나듐 레독스 흐름전지의 활물질인 동시에 전해액을 보충하는 역할을 하였다.
- [0059] <실시예 2>
- [0060] CeTech 카본 펠트 065 기종 또는 SGL GFD를 가로·세로 각각 3 cm로 재단하고, 525℃ 내지 575℃로 전기로의 온도를 재설정하였다. 상기 실시예 1과 동일한 승온속도에서 상온으로부터 가열을 시작하여 목표 온도에 도달하면

5 내지 7시간 동안 지속적으로 다시 가열하였으며, 이후 열처리가 끝나면 천천히 식혀서 꺼내었다.

[0061] 상기 개질된 카본 펠트를 바나듐 레독스 흐름전지 단일 셀에 장착하였고, 1.5M VOSO_4 와 3M H_2SO_4 전해질 용액을 주입하였으며, 충·방전 조건을 1.0V로부터 최대 1.7V 내지 1.9V로 설정하는 동시에 $\pm 40 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류밀도를 배터리에 인가하여 충·방전을 시행하였다. 상기 1.5M VOSO_4 와 3M H_2SO_4 전해질용액은 바나듐 레독스 흐름전지의 활물질인 동시에 전해액을 보충하는 역할을 하였다.

[0062] <실시예 3>

[0063] CeTech 카본 펠트 065 기종 또는 SGL GFD를 가로·세로 각각 3 cm로 재단하고, 비커에 0.001M 내지 0.01M의 황산 수용액에 카본 펠트를 4 내지 24시간 동안 침지시켰다. 침지가 끝나면 카본 펠트를 꺼내 서늘한 곳에서 약 하루 건조하였다. 건조가 완료되면 500℃로 황온 유지가 가능한 전기로(JISICO, J-MF28, 대한민국)에서 열처리를 함에 있어서 상온으로부터 10 내지 15℃/min의 승온속도로 가열하였다. 500℃까지 전기로가 도달하면 5 내지 7시간 동안 지속적으로 다시 가열하였으며, 이후 열처리가 끝나면 천천히 식혀서 꺼내었다.

[0064] 상기 개질된 카본 펠트를 바나듐 레독스 흐름전지 단일 셀에 장착하였으며, 1.5M VOSO_4 와 3M H_2SO_4 전해질 용액을 주입하였으며, 충·방전 조건을 1.0V로부터 최대 1.7V 내지 1.9V로 설정하는 동시에 $\pm 40 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류밀도를 배터리에 인가하여 충·방전을 시행하였다. 상기 1.5M VOSO_4 와 3M H_2SO_4 용액은 바나듐 레독스 흐름전지의 활물질인 동시에 전해액을 보충하는 역할을 하였다.

[0065] <실시예 4>

[0066] 상기 실시예 1의 충·방전 조건을 설정하지 아니하여도 방전 성능을 두 배로 증가시킬 수 있었다.

[0067] CeTech 카본 펠트 065 기종 또는 SGL GFD를 가로·세로 각각 3 cm로 재단하고, 500℃로 황온 유지가 가능한 전기로에서 열처리를 함에 있어서 상온으로부터 10 내지 15℃/min의 승온속도로 가열하였다. 500℃까지 전기로가 도달하면 5 내지 7시간 동안 지속적으로 다시 가열하며 이후 열처리가 끝나면 천천히 식혀서 꺼내었다.

[0068] 상기 개질된 카본 펠트를 바나듐 레독스 흐름전지 단일 셀에 장착하였고, 1.5M VOSO_4 와 3M H_2SO_4 전해질 용액을 주입하였으며, 충·방전 조건을 1.0V로부터 최대 1.5V 내지 1.6V로 변경하는 동시에 $\pm 40 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류밀도를 배터리에 인가하여 정전류식 충·방전을 시행하였다.

[0069] 상기 유기산은 주 탄소사슬의 탄소 개수를 1 내지 10개로 하는 1차 카르복시산이며, 상기 유기산에는 말산(Malic acid), 락트산(Lactic acid), 및 타타르산(Tartaric acid) 등의 천연 유기산을 포함할 수 있다.

[0070] 상기 천연 유기산은 고속액체 크로마토그래피(High performance liquid chromatography; HPLC) 자외선-가시광선(UV-vis) 분석에서 195nm 내지 210nm 파장 대역에서 C18 계열 컬럼으로 분석하였을 때, 3.5분 내지 6.5분 내에 모두 검출될 수 있는 유기산들을 총칭한다.

[0071] 상기 모든 유기산들은 네른스트식(Nernst equation)의 이론적 계산 결과 및 폴베이 다이어그램(Pourbaix diagram) 분석 결과에 따라, 0.1M 이하에서 그 첨가량을 결정할 수 있다. 첨가량이 너무 많을 경우 배터리의 전기용량을 감소시킬 수 있다.

[0072] 상기 충·방전 운영 조건에서 유기산 없이 충·방전을 시행할 경우 알려진 일반적인 성능의 바나듐 레독스 흐름전지가 나타난다.

[0073] <실험예 1>- 실시예에 따른 바나듐 레독스 흐름전지의 성능평가

[0074] 도 12 및 실시예 1을 참조하면, 모든 면에 있어서 방전 성능이 충전 성능의 두 배 이상에 달하는 것을 알 수 있으며, 방전 시간 및 용량이 모두 두 배 이상임을 알 수 있다.

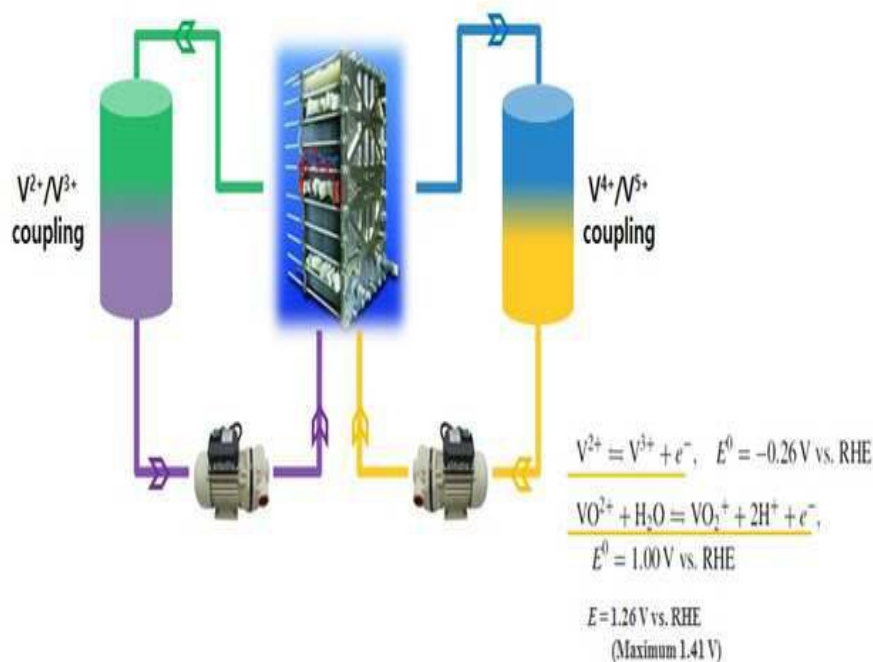
[0075] 전하효율은 최대 220%이며, 전지 전압 역시 기존 것에 비해 0.1V 가량 우수해 전압효율을 극대화 할 수 있으며,

총괄효율은 최소 170% 이상임을 알 수 있다.

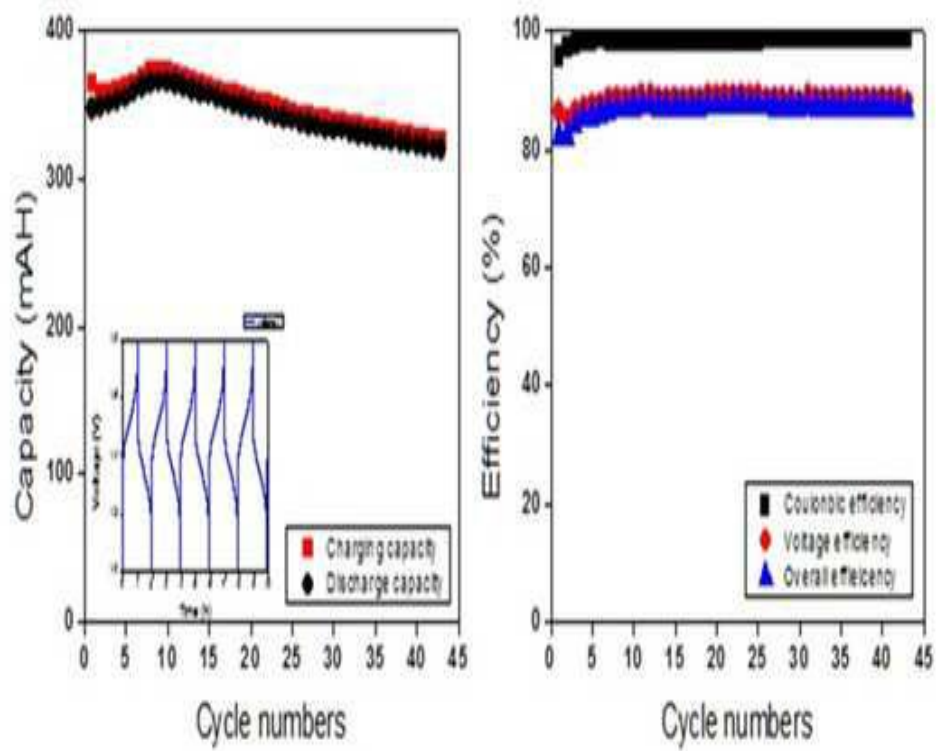
- [0076] 도 13 및 실시예 2를 참조하면, 다섯 번째 방전에서부터 방전 용량이 충전 용량보다 높아지며 이내 180%에 달하는 전하효율을 갖추게 됨을 알 수 있다. 저온과열처리를 통한 전극 제조에 있어서는 다소 가동 시기가 늦춰지지만 명백히 두 배의 효율을 얻을 수 있음을 알 수 있다.
- [0077] 도 14 및 실시예 3을 참조하면, 방전 시간이 충전 시간과 비교하여 두 배에 달하며, 방전 용량 역시 충전 용량과 비교하여 두 배에 이르는 것을 알 수 있다. 안정성이 떨어지기 때문에 수명은 실시예 1과 비교하여 짧은 편이나 최대 효율은 분명하게 200%를 나타내고 있다.
- [0078] 도 15 및 실시예 4를 참조하면, 최초 충전을 진행할 시 전해질이 완전히 충전되지 않을 수 있으므로 정전류식 충전이 완료되면 정전압식 충전으로 전환하여 1.6V에서 3 내지 12시간 동안 완전히 충전할 수 있었다.
- [0079] 상기 전해질의 충전이 완전하게 완료되면 전해질에 소량의 유기산을 첨가하여 전해질의 반응 경로를 전환함으로써, 상기 실시예 1과 같은 형태의 성능을 유도할 수 있었다.
- [0080] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

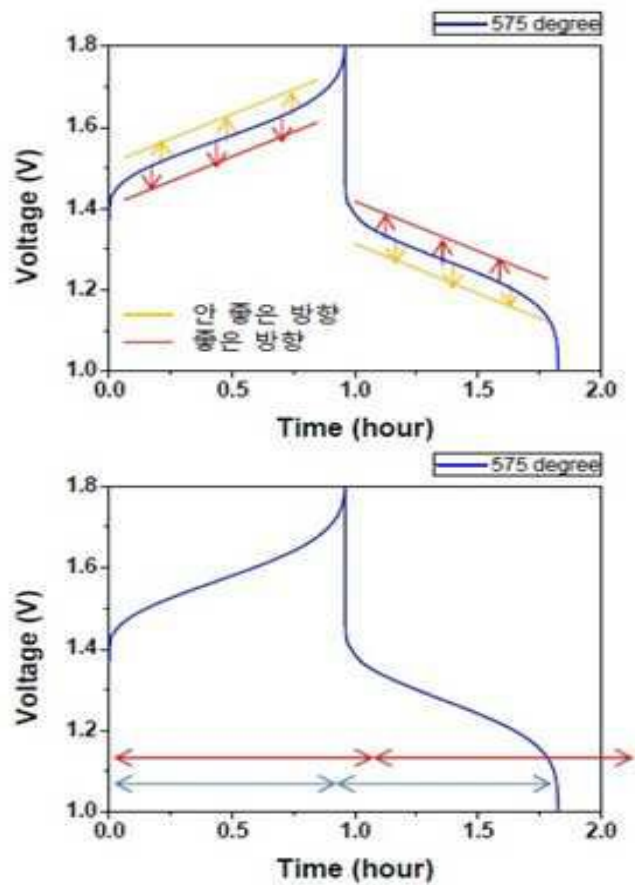
도면1



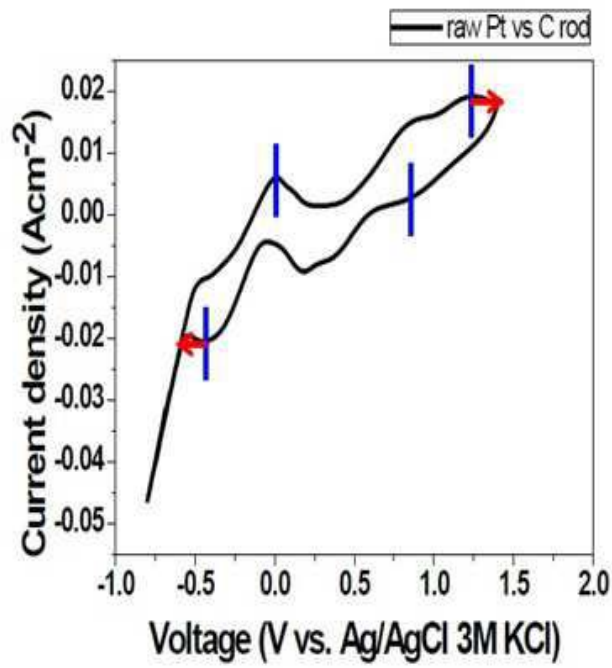
도면2



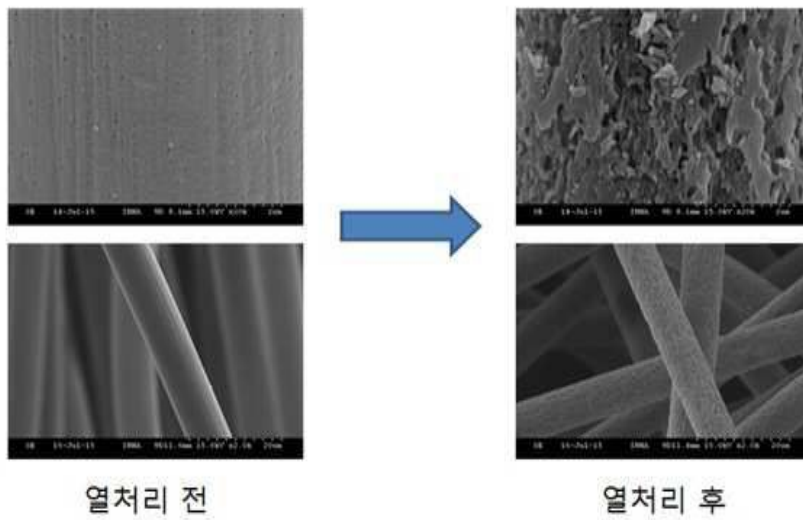
도면3



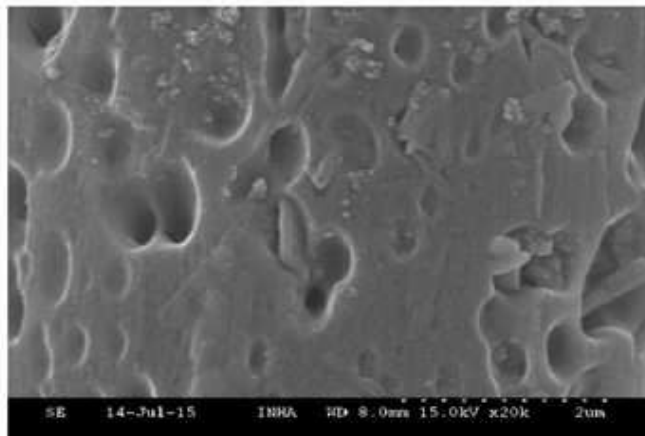
도면4



도면5

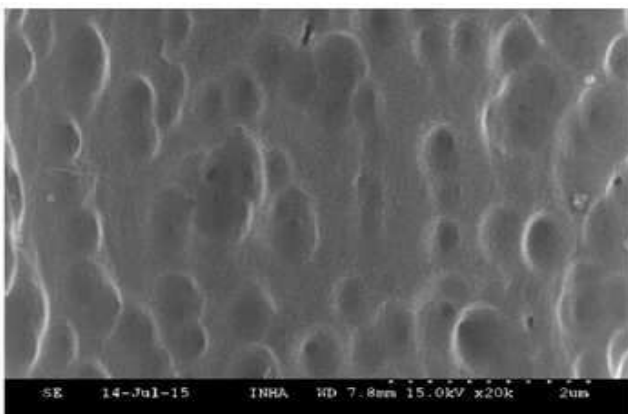


도면6



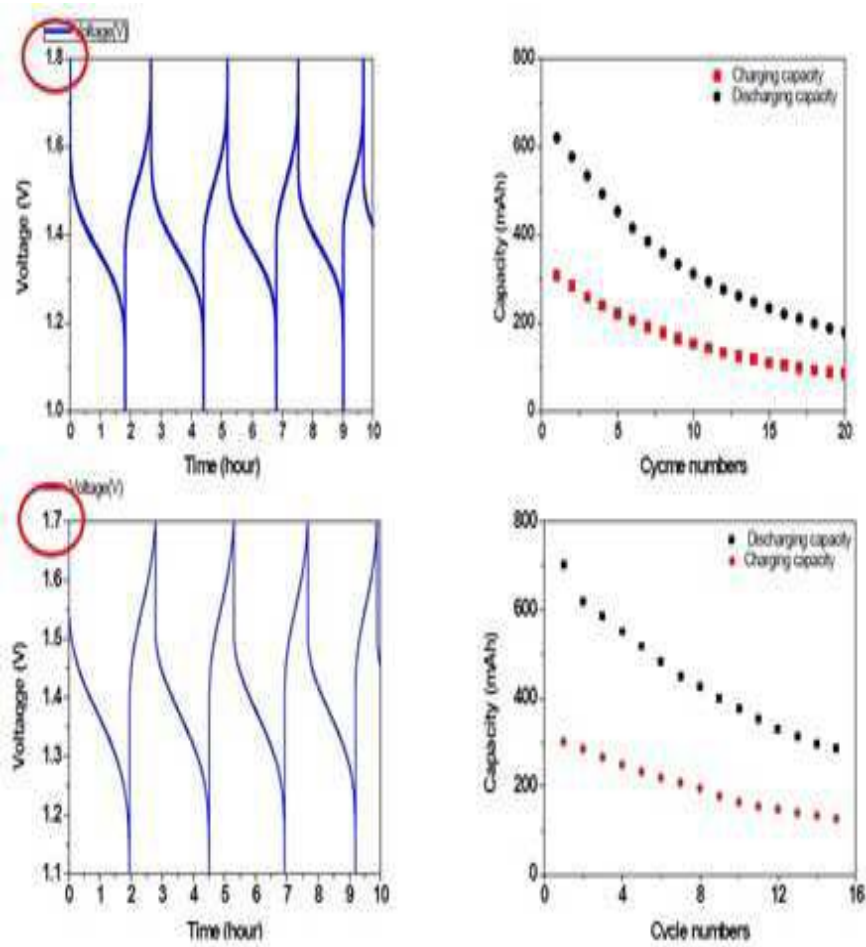
황산처리 후

도면7

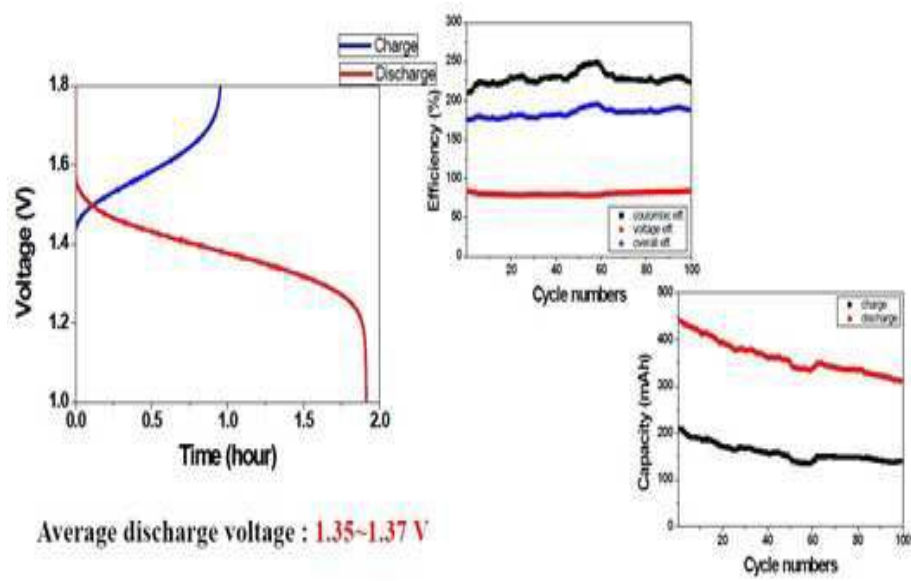


과열처리 후

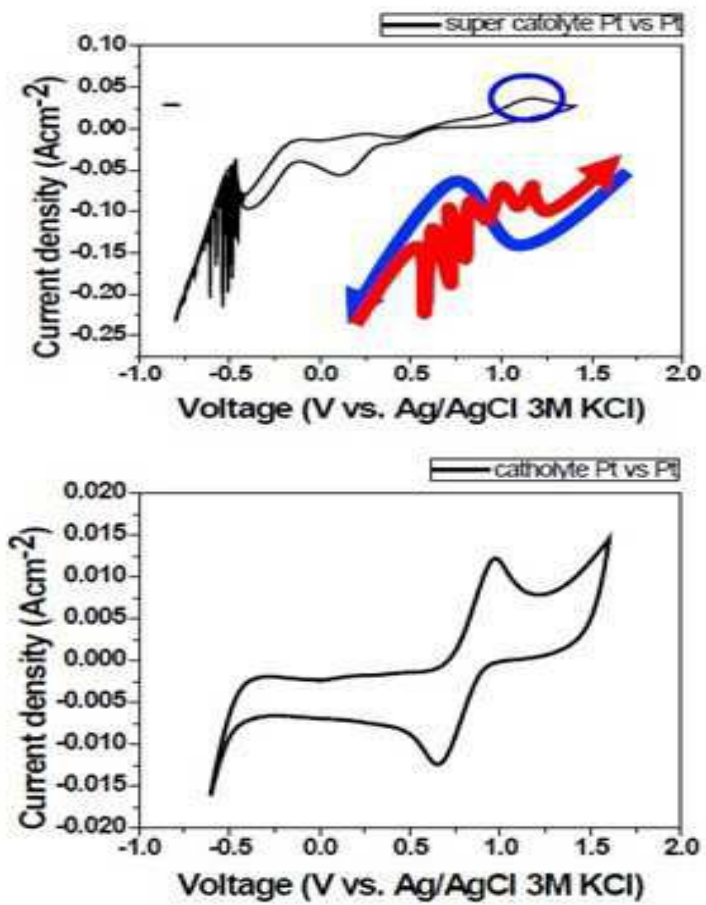
도면8



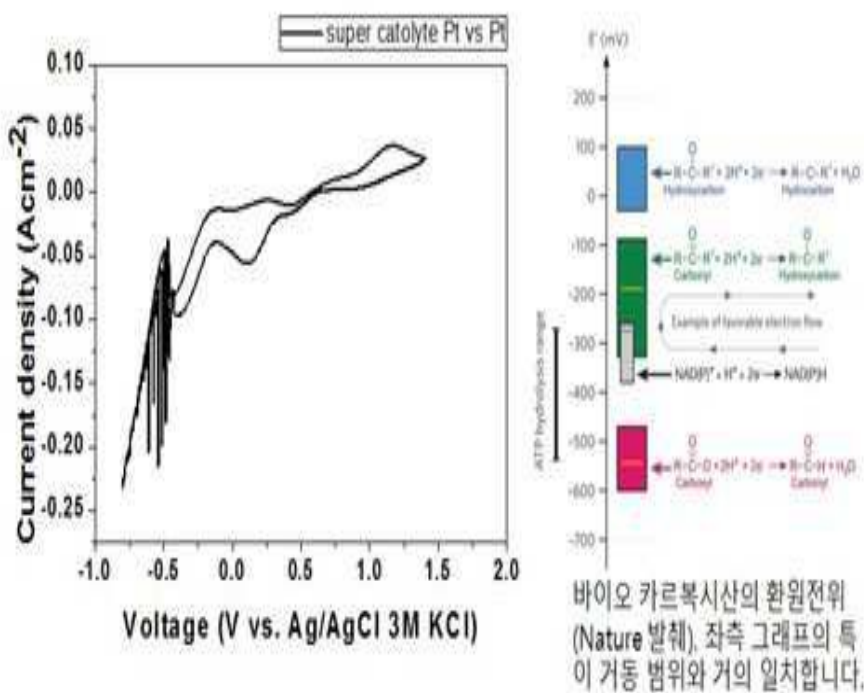
도면9



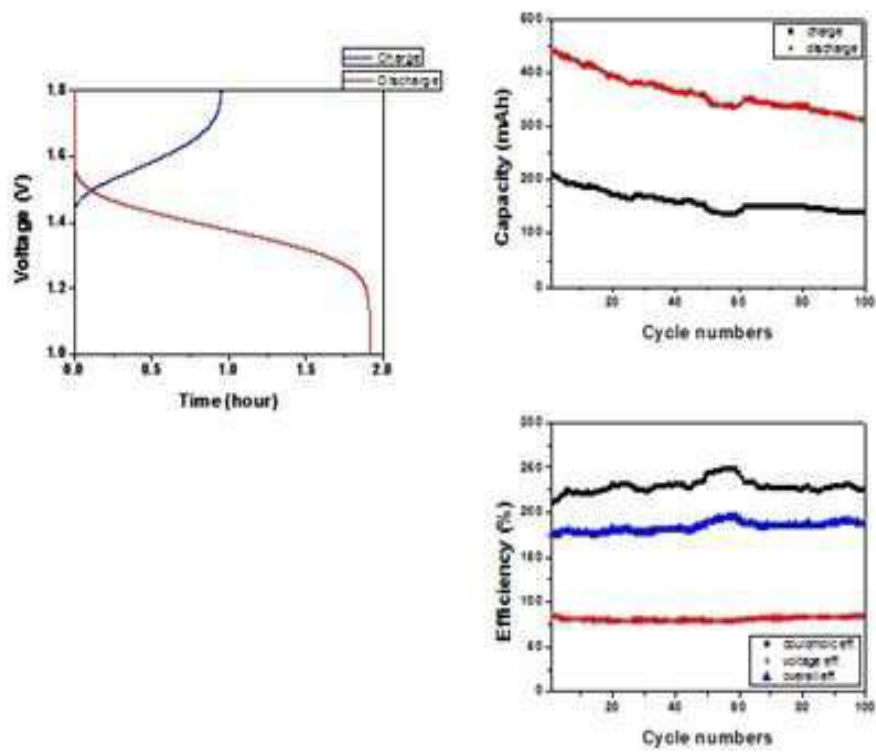
도면10



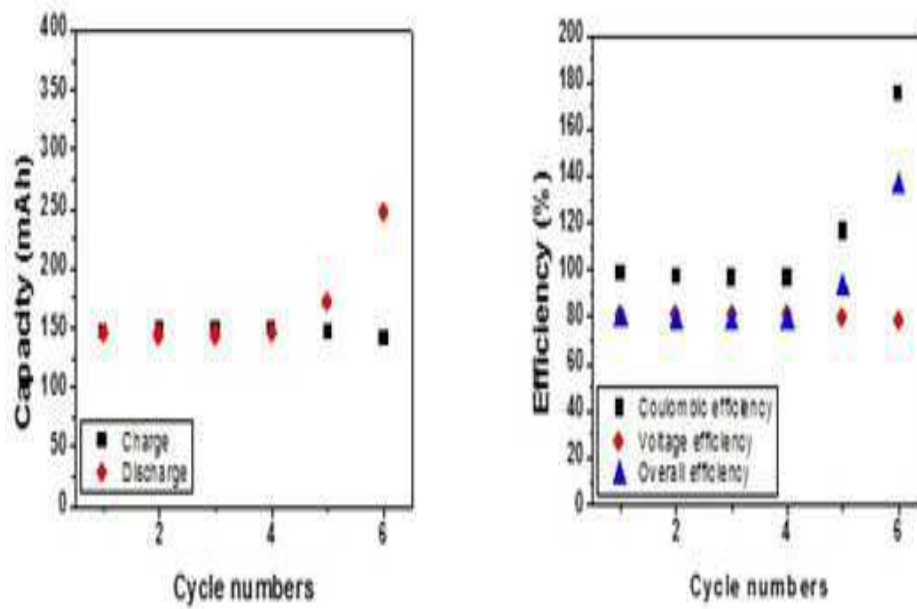
도면11



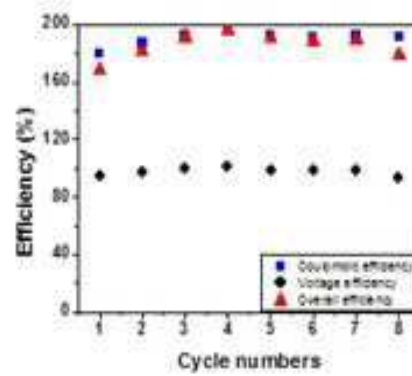
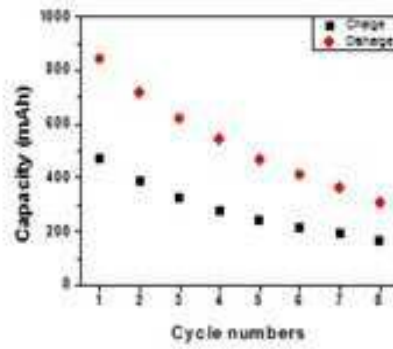
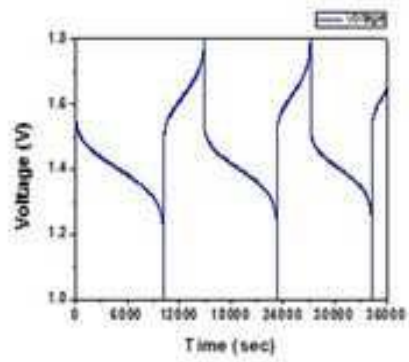
도면12



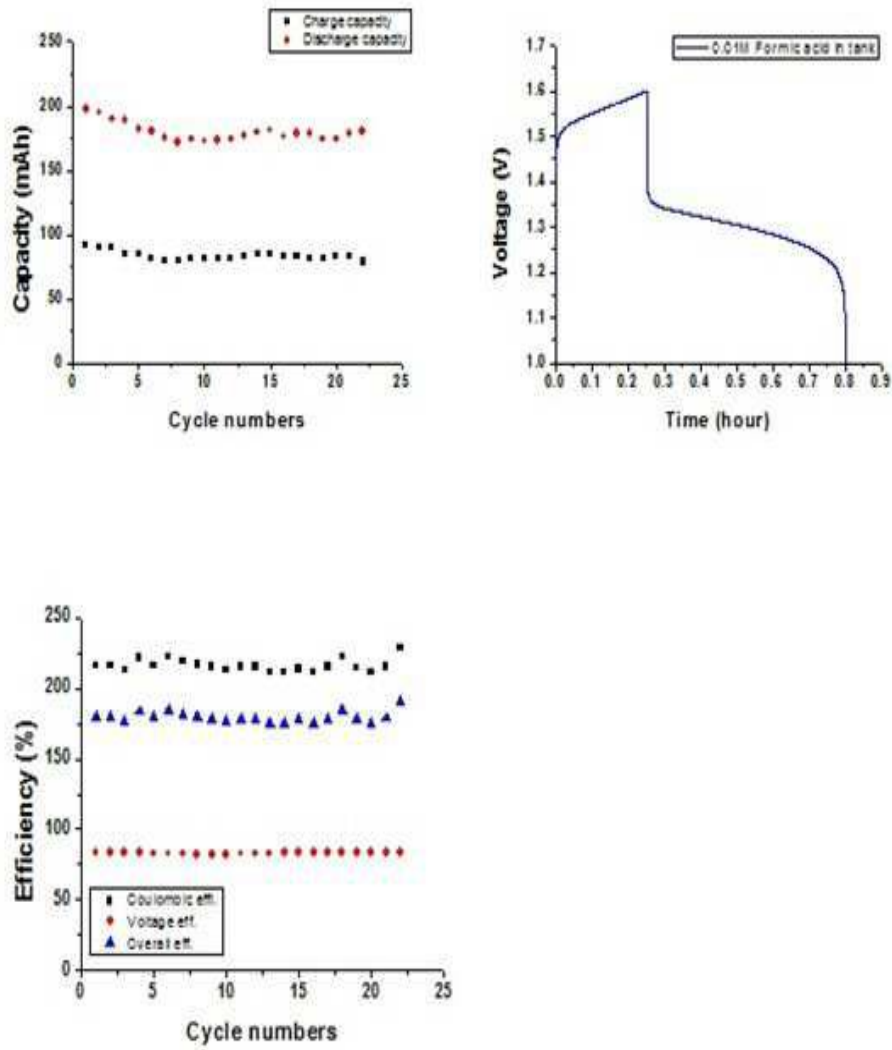
도면13



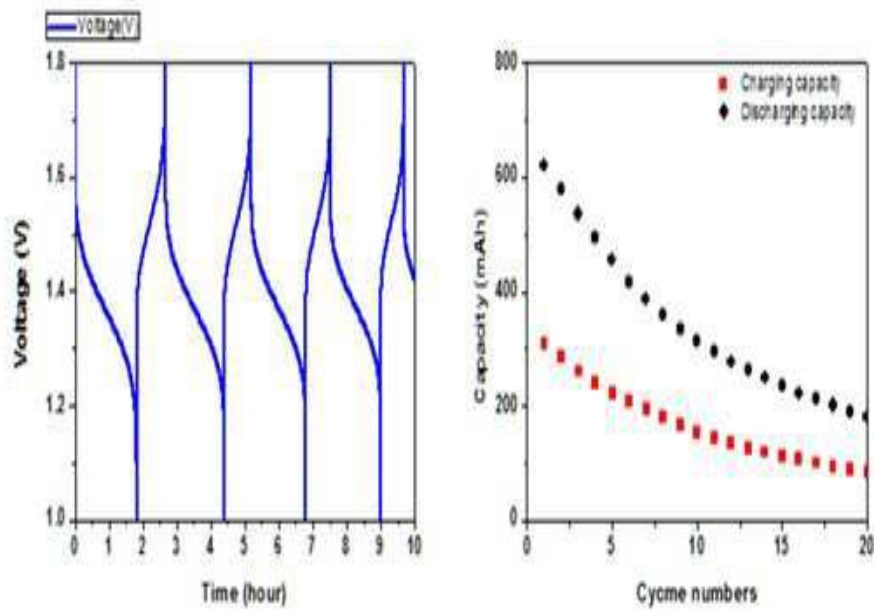
도면14



도면15



도면16



도면17

