



(51) 국제특허분류:

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 32/00 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

H01M 8/18 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2019/012185

(22) 국제출원일:

2019년 9월 20일 (20.09.2019)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2019-0059407 2019년 5월 21일 (21.05.2019) KR

(71) 출원인: 한국과학기술원 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 김희탁 (KIM, Hee-Tak); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 허지윤 (HEO, Jiyun); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).

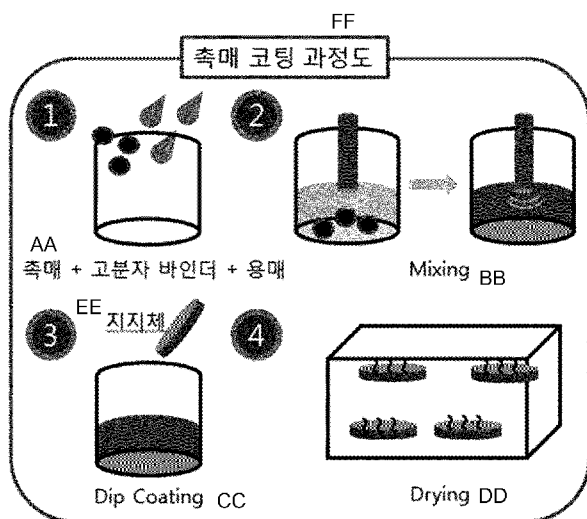
(74) 대리인: 이처영 등 (LEE, Cheo Young et al.); 06210 서울시 강남구 언주로 430, 16층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: METHOD OF PREPARING CATALYST SUPPORT FOR PRODUCTION OF HIGH-PURITY VANADIUM ELECTROLYTE SOLUTION BY USING CATALYZED REACTION

(54) 발명의 명칭: 촉매반응을 이용한 고순도 바나듐 전해액의 제조를 위한 촉매담지체의 제조방법



AA ... Catalyst + Polymer binder + Solvent

BB ... Mixing

CC ... Dip coating

DD ... Drying

EE ... Support

FF ... Catalyst coating process flowchart

(57) Abstract: The present invention relates to a method of preparing a catalyst support for production of a high-purity vanadium electrolyte solution by using a catalyzed reaction. By adding a porous support to a mixture solution containing a catalyst, a polymer binder, and a solvent, followed by adsorption or coating, and then drying, the method may produce a catalyst support having a catalyst layer evenly coated and microchannels successfully formed thereon. The method enables an even catalyst layer to be immobilized on the support by using a simple method, and thus is advantageous for large-batch production; can increase the amount of the catalyst actually used, by minimizing agglomeration of catalyst particles; and is suitable for use in a catalyst reactor as the catalyst layer forms the microchannels.

(57) 요약서: 본 발명은 촉매반응을 이용한 고순도 바나듐 전해액의 제조를 위한 촉매담지체의 제조방법에 관한 것으로서, 촉매, 고분자 바인더 및 용매의 혼합용액에 다공성 지지체를 첨가하여 흡착 또는 코팅시킨 다음, 건조시켜 촉매층이 균일하게 코팅되어 있고 미세 유로가 잘 형성되어 있는 촉매담지체를 제조할 수 있으며, 간단한 방법을 통해 균일한 촉매층을 지지체에 고정화시킬 수 있어, 대량생산에 용이하며 촉매 입자의 뭉침 현상을 최소화하여 촉매의 실 사용량을 증가시킬 수 있고, 상기 촉매층이 미세유로를 형성하여 촉매반응기에 사용하기에 적합하다.

규칙 4.17에 의한 선언서:

- 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예
외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 촉매반응을 이용한 고순도 바나듐 전해액의 제조를 위한 촉매담지체의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 촉매반응을 이용한 고순도 바나듐 전해액의 제조를 위한 촉매담지체의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 촉매, 고분자 바인더 및 용매의 혼합용액에 다공성 지지체를 첨가하여 흡착 또는 코팅시킨 다음, 건조시켜 촉매층이 균일하게 코팅되어 있고 미세유로가 잘 형성되어 있는 촉매담지체를 제조하는 바나듐 레독스 흐름전지의 전해액 제조용 촉매담지체의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 전세계적인 석유 에너지의 고갈에 대한 대비로 신재생 에너지에 대한 관심이 급증하고 있다. 신재생 에너지의 확산에 따른 대용량 에너지 저장장치(Energy Storage System, ESS)에 대한 거대 시장이 형성되고 있으며, 그에 대한 관심도 높다. 전세계 신재생에너지-ESS 연계형 시장규모는 2024년 1조원 이상 성장할 것으로 전망하고 있다(CAGR 22.1% 후지경제 2015). 국내에서도 비슷한 동향을 보이고 있으며, 2024년 기준 1200억원 규모의 시장으로 성장이 전망되고 있다. 이 중 리튬이온전지와 더불어 ESS 시장에 가장 산업적으로 근접한 바나듐 레독스 흐름전지(Vandium Redox Flow Battery, VRFB)에 대한 개발이 전 세계적으로 가속화 되고 있으며, 성능과 가격에 대한 개선을 필요로 하고 있다.
- [4] ESS의 여러 후보 중 바나듐 레독스 흐름전지(VRFB)는 우수한 안정성과 장기간 구동의 유리한 장점을 가지고 있으나, 높은 가격, 특히 핵심 부품인 전해액의 높은 가격을 문제로 상용화에 어려움이 있다. 바나듐 레독스 흐름전지에서 전해액이 전지요소부품 중 가장 높은 가격비중을 차지하고 있으며(1MW/8MWh 시스템 전해질 가격비중: 52%), 따라서 전해액 저가격화는 바나듐 레독스 흐름전지의 가격 경쟁력 확보에 필수적이다. 이와 같이 VRFB는 높은 가격, 특히 핵심 부품인 전해액의 높은 가격을 문제로 상용화에 어려움이 있다. 이를 해결하기 위해 본 발명자들은 한국특허출원 제2018-0023014호에서 불순물을 남기지 않는 환원제를 이용하고, 환원제의 산화반응을 촉진할 수 있는 촉매를 첨가하여, 바나듐 이온의 환원반응을 촉진시켜 3가에서 5가 사이 범위의 가수를 가지는 바나듐을 함유하는 고순도 전해액을 제조하는 방법을 개발하였다.
- [5] 한국공개특허 제10-2018-0019746호에는 산화환원 유동 배터리용 탄소 펠트 전극의 제조방법이 개시되어 있다. 상기 문헌에서는 탄소 펠트 제작을 위한 전구체와 금속 전구체를 혼합한 용액을 방사를 통하여 섬유 형태를 만든 후

1500°C의 고온에서 탄화 및 금속 이온들의 산화를 통해 제조된다. 상기 방법은 생산성의 한계가 있으며, 고온의 조건을 필요로 한다.

[6] 한국등록특허 제10-1637008호는 활성점에 차이가 있는 카본펠트 및 이를 포함하는 레독스 흐름 이차전지가 개시되어 있다. 상기 문헌에서는 촉매가 분포된 탄소 펠트를 이용하여 VRFB를 구동하는 방식에 대해 기재하고 있다.

[7] 상기의 문제점을 해결하고, 간단하고 마일드한 조건에서 촉매담지체를 대량 생산할 수 있는 방법이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

[8]

[9] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하는 고순도 바나듐 전해액의 제조를 위한 촉매담지체의 제조하기 위하여 예의 노력한 결과, 촉매, 고분자 바인더 및 용매의 혼합용액에 다공성 지지체를 첨가하여 흡착 또는 코팅시킨 다음, 건조시키는 단계를 거쳐 바나듐 레독스 흐름전지의 전해액 제조용 촉매담지체를 제조할 경우, 적합한 용매 및 고분자 바인더의 선별을 통해 균일한 촉매층을 갖는 촉매담지체를 제작할 수 있고, 제조된 촉매담지체를 이용하여 촉매반응기를 설계할 경우, 플로우필드(flow field)가 발달하여 촉매 입자를 이용할 경우보다 전해액의 흐름에 유리하고 펠트레이션과 같은 추가 과정을 필요로 하지 않아 간단한 구조의 촉매반응기를 제작할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

[10]

[11] **발명의 요약**

[12] 본 발명의 목적은 촉매층이 균일하게 도포되어 있고 미세 유로가 잘 형성되어 있는 VRFB용 전해액의 연속적인 생산을 위한 촉매담지체의 제조방법 및 상기 방법에 의해 제조된 촉매담지체를 제공하는데 있다.

[13] 본 발명의 다른 목적은 일정한 간격을 두고 상기 촉매담지체를 스택킹시킨 촉매 반응기 내에서 바나듐 전구체, 환원제 및 산성 용액을 혼합하여 제조된 바나듐 용액을 촉매반응시키는 것을 특징으로 하는 바나듐 레독스 흐름전지용 전해액의 제조방법을 제공하는데 있다.

[14] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 촉매, 고분자 바인더 및 용매의 혼합용액에 다공성 지지체를 첨가하여 흡착 또는 코팅시킨 다음, 건조시키는 단계를 포함하는 바나듐 레독스 흐름전지의 전해액 제조용 촉매담지체의 제조방법을 제공한다.

[15] 본 발명은 또한, 상기 방법에 의해 제조된 바나듐 레독스 흐름전지의 전해액 제조용 촉매담지체를 제공한다.

[16] 본 발명은 또한, 일정한 간격을 두고 상기 촉매담지체를 스택킹시킨 촉매 반응기 내에서 바나듐 전구체, 환원제 및 산성 용액을 혼합하여 제조된 바나듐 용액을 촉매반응시키는 것을 특징으로 하는 바나듐 레독스 흐름전지용 전해액의 제조방법을 제공한다.

[17]

도면의 간단한 설명

- [18] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 촉매담지체를 제조하는 방법의 모식도이다.
- [19] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 촉매담지체의 스택킹을 통해 제작한 촉매 반응기의 단면도(a)이고, 촉매담지체(b)를 도시한 도면이다.
- [20] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 고분자 바인더에 따른 촉매층의 균일성(uniformity) 및 젖음성(wettability)의 차이를 확인한 사진이다.
- [21] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 용매에 따른 촉매층의 균일성의 차이를 확인한 SEM 사진이다.
- [22] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 용매에 따른 바나듐 전해액 환원률의 차이를 확인한 UV-Vis 분석결과이다.
- [23] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 물과 용매의 조성에 따른 촉매층의 SEM 사진이다.
- [24] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 바나듐 전해액 환원 실험에서의 안정성을 확인한 SEM 사진이다.
- [25] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 촉매 코팅의 재현성을 확인한 SEM 사진이다.

[26]

[27] 발명의 상세한 설명 및 구체적인 구현예

- [28] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[29]

- [30] 본 발명은 촉매, 고분자 바인더 및 용매의 혼합용액에 다공성 지지체를 첨가하여 흡착 또는 코팅시킨 다음, 건조시키는 단계를 거쳐 바나듐 레독스 흐름전지의 전해액 제조용 촉매담지체를 제조할 경우, 적합한 용매 및 고분자 바인더의 선별을 통해 균일한 촉매층을 갖는 촉매담지체를 제작할 수 있고, 간단한 방법을 통해 균일한 촉매층을 지지체에 고정화시킬 수 있어, 대량생산에 용이하며 촉매 입자의 뭉침 현상을 최소화하여 촉매의 실 사용량을 증가시킬 수 있고, 상기 촉매층이 미세유로를 형성하여 촉매반응기에 사용하기에 적합하다는 것을 확인하였다.

[31]

- [32] 따라서, 본 발명은 일 관점에서 촉매, 고분자 바인더 및 용매의 혼합용액에 다공성 지지체를 첨가하여 흡착 또는 코팅시킨 다음, 건조시키는 단계를 포함하는 바나듐 레독스 흐름전지의 전해액 제조용 촉매담지체의 제조방법에 관한 것이다.

- [33] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

- [34] 본 발명에 사용된 용어 “촉매담지체”는 다공성 지지체에 촉매가 도입되어 촉매가 담지된 촉매층이 형성된 지지체를 의미한다.
- [35] 본 발명에 의한 촉매담지체를 제조하는 과정을 도 1에 도시하였다.
- [36] 본 발명에 의한 바나듐 레독스 흐름전지의 전해액 제조용 촉매담지체는 촉매, 고분자 바인더 및 용매를 혼합하여 조제한 혼합용액에 다공성 지지체를 딥 코팅 등의 방법으로 흡착 또는 코팅시킨 다음, 건조시키는 공정을 포함한다.
- [37]
- [38] 본 발명은 촉매반응을 통한 VRFB용 전해액의 연속적인 생산을 위한 촉매반응기의 핵심 부품인 촉매담지체의 형태 및 설계에 관한 것이다.
- [39] 도 2(a)에서 촉매담지체를 스택킹(stack)하여 제작한 촉매반응기를 나타내었으며, 도 2(b)에 촉매층이 균일하게 담지된 다공성 지지체를 상세하게 도시하였다.
- [40] 촉매담지체는 촉매를 직접적인 흡착(adsorption) 또는 고분자 코팅을 통해 지지체에 고정할 수 있다. 특히 적합한 용매 및 고분자 바인더의 선별을 통해 균일한 촉매층을 갖는 촉매담지체를 제조할 수 있다.
- [41] 본 발명에 있어서, 상기 고분자 바인더는 상세하게는 퍼플루오로설폰산 고분자(perfluorosulfonic acid polymer), 폴리테트라플루오로메틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리에틸렌(polyethylene) 및 폴리프로필렌(polypropylene)과 같은 폴리올레핀(polyolefin) 계열로 구성된 군에서 1종 이상 선택될 수 있고, 바람직하게는 퍼플루오로설폰산 고분자, 예를 들면 Nafion이 사용되나, 이에 한정되는 것은 아니다. 퍼플루오로설폰산 고분자를 이용할 경우 균일하게 촉매를 담지할 수 있으나, PTFE 등 바나듐 전해액에 안정한 고분자라면 한정하지 않고 사용할 수 있다. 수계 반응기를 위해서는 친수성 촉매담지체가 더 유리하며 균일성이 높은 촉매층을 이용할 때 더 높은 촉매 활용도를 기대할 수 있다.
- [42] 본 발명에 있어서, 상기 촉매는 귀금속 촉매; 비귀금속 촉매; 또는 귀금속 촉매 및 비귀금속 촉매를 함유하는 합금 촉매일 수 있다. 상기 귀금속 촉매는 백금(Pt), 루테튬(Ru), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 로듐(Rh), 은(Ag) 및 금(Au)으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 상기 비귀금속 촉매는 철(Fe), 니켈(Ni), 구리(Cu), 금속 산화물, 탄소(C) 및 이종원소의 탄소로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [43] 바람직하게는 촉매로는 백금, 루테튬, 팔라듐, 이리듐을 포함하는 귀금속 나노 입자 촉매 및 철, 니켈, 구리 나노입자와 같은 유기물 산화반응에 사용되는 비백금계 촉매 및 이들이 담지된 카본, 금속산화물 및 고분자를 포함할 수 있고, 이들 촉매는 카본, 금속산화물, 고분자에 담지된 형태로 사용될 수 있다.
- [44] 본 발명에 있어서, 상기 지지체는 카본(carbon), 고분자, 금속산화물, 금속카바이드(metal carbide) 및 금속니트리드(metal nitride)로 구성된 군에서 1종

이상 선택될 수 있고, 강산 분위기인 바나듐 전해액에 안정하며, 플로우(flow)에 적합한 형태라면 국한되지 않고 사용할 수 있다. 상기 지지체는 50~95%의 기공도를 가지는 형태가 좋으며 보다 바람직하게는 75~90%의 범위를 가지는 것이 좋다. 기공도가 너무 낮은 경우에는 전해액의 흐름이 저하되어 유속의 한계가 있음. 기공도가 너무 높은 경우에는 낮은 활면적을 이유로 촉매 담지량의 한계가 있으며, 낮은 기계적 강도를 갖는 문제점이 있다.

- [45] 본 발명에서 고분자 및 촉매의 균일한 분산을 위해서는 적절한 극성을 갖는 용매를 선별해야 한다. 상기 용매는 물, n-프로필알코올, 이소프로필알코올 및 디프로필렌글리콜로 구성된 군에서 1종 이상 선택될 수 있으며, 물, n-프로필알코올, 이소프로필알코올 및 디프로필렌글리콜과 같은 알코올계 용매면 국한되지 않고 모두 사용할 수 있다.
- [46] 분산을 위한 용매는 물과 n-프로필알코올(n-propyl alcohol, NPA)를 혼합하여 사용할 경우 가장 적합한 촉매층(catalyst layer)을 얻을 수 있으나, NPA 외에도 물과 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol, IPA) 또는 물과 디프로필렌글리콜(dipropylene glycol, DPG)과 같은 용매의 조합 등을 이용한 코팅도 사용할 수 있다.
- [47] 상기 물과 n-프로필알코올, 이소프로필알코올 또는 디프로필렌글리콜의 혼합용매를 사용할 경우, 물과 유기용매의 혼합비는 100:0 내지 0:100(중량비)일 수 있다. 바람직하게는 70:30 내지 30:70(중량비)일 수 있고, 더 바람직하게는 60:40 내지 40:60(중량비)일 수 있으며, 가장 바람직하게는 50:50(중량부)일 수 있다. 상기 범위일 경우에 고분자 바인더를 보다 균일하게 분산시킬 수 있는 효과가 있다.
- [48] 본 발명의 바람직한 실시예에서 상기 고분자 바인더는 퍼플루오로설포닉산 고분자이고, 상기 용매는 n-프로필알코올과 물의 혼합물인 것을 특징으로 하며, 이 때, 균일한 촉매층을 형성할 수 있어 촉매의 실 사용률이 우수하고, 안정성 또한 우수한 바나듐 레독스 흐름전지의 전해액 제조용 촉매담지체를 제조할 수 있다.
- [49] 따라서, 본 발명의 다른 관점에서 상기 바람직한 실시예의 방법에 의해 제조된 바나듐 레독스 흐름전지의 전해액 제조용 촉매담지체에 관한 것이다.
- [50]
- [51] 또한, 본 발명에 의한 촉매담지체는 미세 유로가 잘 형성되어 있으며 촉매층이 균일하게 도포되어 있는 형태가 적합하며, 상기 촉매담지체를 이용하여 촉매반응기를 만들 경우 플로우 필드(flow field)가 발달하여 촉매입자를 이용할 경우보다 전해액 흐름에 유리하며, 필터레이션(filtration)과 같은 추가 과정을 필요로 하지 않아 간단한 방법으로 대량 생산이 가능하고, 용매 및 고분자 바인더의 스크리닝을 통해 매우 균일한 코팅층이 형성된 단순한 구조의 촉매반응기를 제작할 수 있는 것을 확인하였다.

[52]

- [53] 따라서, 일정한 간격을 두고 상기 촉매담지체를 스택킹시킨 촉매 반응기 내에서 촉매반응시키는 것을 특징으로 하는 바나듐 레독스 흐름전지용 전해액의 제조방법에 관한 것이다.
- [54] 이와 같이, 본 발명에 의한 촉매담지체는 전해액 생산을 위해 적용될 수 있다. 본 발명은 간단한 방법을 통해 균일한 촉매층을 지지체에 고정화시킬 수 있어 대량생산이 용이하며, 촉매입자의 뭉침 현상을 최소화하여 촉매의 실 사용량을 증가하여 경제적이다. 또한 미세 유로를 잘 유지하며 촉매층을 만들 수 있다는 점에서 촉매반응기에 사용하기에 적합한 기술이다.
- [55] 또한, 본 발명은 촉매입자의 고정화를 통해 추가적인 촉매의 필터링(filtering) 과정을 필요로 하지 않아 흐름 반응기(flow reactor)의 압력 강하를 피할 수 있는 효과가 있다.
- [56]
- [57] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [58]
- [59] [실시예]
- [60] 제조예 1: 바나듐 레독스 흐름전지의 전해액 제조용 촉매담지체의 제조
- [61] 촉매, 고분자 바인더 및 용매의 혼합용액에 다공성 지지체를 첨가하여 흡착 또는 코팅시킨 다음, 건조시켜 바나듐 레독스 흐름전지의 전해액 제조용 촉매담지체를 제조하였다.
- [62]
- [63] 실시예 1: 고분자 바인더에 따른 촉매층의 균일성(uniformity) 및 젖음성(wettability)의 차이 확인
- [64] 촉매는 Pt/C를 사용하였고, 지지체로는 카본 펠트(carbon felt)를 사용하였다. 고분자 바인더로 PTFE 바인더를 사용한 경우(도 3(a))와 Nafion 바인더를 사용한 경우(도 3(b))를 비교하였다. 도 3에 나타난 바와 같이 사용하는 고분자에 따라 매우 다른 균일성(uniformity)을 나타내었다. 또한 80°C의 H₂O 조건에서 진행한 활성화(activation) 과정에 따른 고분자 바인더간의 젖음성의 차이가 있었다.
- [65] 수계 반응기를 위해서는 친수성(hydrophilic) 촉매담지체가 더 유리하며, 균일성(uniformity)이 높은 촉매층(catalyst layer)을 이용할 경우 더 높은 촉매 활용도를 기대할 수 있다. 따라서, Nafion 바인더가 더 적합한 바인더임을 확인하였다.
- [66]
- [67] 실시예 2: 용매에 따른 촉매층의 균일성 차이 확인
- [68] 촉매는 Pt/C를 사용하였고, 지지체로는 카본 펠트(carbon felt)를 사용하였다. 촉매 및 고분자의 분산을 위한 용매로 물+DPG(물:DPG=1:1)를 사용하는 경우(도

4(a))와 물+NPA(물:NPA=1:1)를 사용하는 경우(도 4(b))에서 촉매층의 균일성 차이를 확인하였다. 물+NPA를 이용시 더 균일한 촉매층을 얻을 수 있었다. 따라서 NPA가 더 적합하다는 것을 확인하였다.

[69]

[70] 실시예 3: 용매에 따른 촉매 로딩(catalyst loading) 차이 확인

[71] 촉매는 Pt/C를 사용하였고, 지지체로는 카본 펠트(carbon felt)를 사용하였으며, 표 1에서와 같은 조합의 용매를 사용하였다.

[72]

[73] [표1]

혼합용매의 조성	물:용매	Pt/C loading (mg/cm ²)
물+DPG	1:1	3.77
물+DPG	1:1	3.51
물+NPA	1:1	2.65
물+NPA	1:1	2.86

[74] 표 1에 나타낸 바와 같이, 용매에 따라 지지체로의 촉매 로딩(loading)이 달라짐을 확인하였다.

[75]

[76] 실시예 4: 용매에 따른 바나듐 전해액 환원률의 차이 확인

[77] 촉매는 Pt/C를 사용하였고, 지지체로는 카본 펠트(carbon felt)를 사용하였으며, 도 5에 용매에 따른 바나듐 전해액 환원률을 도시하였다.

[78] 도 5(a)는 물과 DPG (1:1)의 용매에 대한 결과이고, 도 5(b)는 물과 NPA(1:1)의 용매에 대한 결과이다. 용매에 따라 촉매 로딩이 다름에도 비슷한 수준의 반응성 확인하였다. 이는 균일성 차이에서 비롯되는 촉매의 실 사용률의 차이에 기인하는 것으로, 더 적은 양의 촉매를 사용하는 NPA 용매가 더 적합한 것을 확인하였다.

[79]

[80] [표2]

시간에 따른 바나듐 전해액 가수 변화 확인	물+DPG	물+NPA
+3min	3.77	3.74
+5min	3.70	3.67
+10min	3.59	3.60

[81] 표 2에 나타낸 바와 같이, 4가의 전해액의 가수를 낮추는 과정에서 Pt 로딩(loading)에 차이가 있음에도 불구하고 4가로부터 환원되는 바나듐 가수의 차이가 없는 것을 통하여 환원력에 있어 차이가 없음을 확인할 수 있었다.

[82]

[83] 실시예 5: 물과 용매의 조성에 따른 촉매층의 차이 확인

[84] 촉매는 Pt/C를 사용하였고, 지지체로는 카본 펠트(carbon felt)를 사용하였으며,

도 6에 물과 용매의 조성에 따른 촉매층의 SEM 사진을 나타내었다.

- [85] 용매의 빠른 증발을 유도하기 위해 물:NPA의 비율을 1:3으로 조정하여 실험하였다. 이때 Nafion 및 촉매의 충분한 분산이 이루어지지 않아 촉매층이 뭉치는 것을 확인할 수 있었다.

[86]

- [87] 실시예 6: 바나듐 전해액 환원 실험에서의 안정성 확인

- [88] 촉매는 Pt/C를 사용하였고, 지지체로는 카본 펠트(carbon felt)를 사용하였으며, 도 7로부터 바나듐 전해액 환원 실험에서의 안정성을 확인하였다.

- [89] 촉매층의 내구성(durability) 확인을 위해 물+NPA(물:NPA=1:1)의 조성으로 만들어진 촉매담지체의 바나듐 전해액의 환원 실험 후 SEM 분석을 진행하였다. 반응 전(도 4(b))과 반응 후(도 7(a) 및 도 7(b)) 촉매층의 특별한 차이가 없음을 통해 촉매층의 안정성 확인하였다.

[90]

- [91] 실시예 7: 촉매 코팅의 재현성 확인

- [92] 촉매는 Pt/C를 사용하였고, 지지체로는 카본 펠트(carbon felt)를 사용하였으며, 도 8로부터 촉매 코팅의 재현성을 확인하였다.

- [93] 물+NPA(물:NPA=1:1)의 용매를 이용할 경우 재현성 있는 결과를 얻을 수 있었다.

- [94] 도 8(a) 내지 도 8(c)에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 제조방법으로 균일한 촉매층을 재현성 있게 구현할 수 있다는 것을 확인하였다.

[95]

산업상 이용가능성

- [96] 본 발명에 따라서 간단한 고분자 코팅방법을 통하여 균일한 촉매층을 지지체에 고정화시킬 수 있으며, 마일드한 조건에서 금속 촉매의 코팅을 진행하여 촉매담지체를 제조할 수 있다.

- [97] 본 발명은 간단한 방법을 통해서 균일한 촉매층을 지지체에 고정화 시킬 수 있어 대량생산이 용이하며, 촉매 입자의 뭉침 현상을 최소화하여 촉매의 실 사용량을 증가시킬 수 있어 매우 경제적이다. 또한 미세 유로를 잘 유지하며 촉매층을 만들 수 있다는 점에서 촉매반응기에 사용하기에 적합한 기술로, 촉매 입자의 고정화를 통해 추가적인 촉매의 필터링(filtering) 과정을 필요로 하지 않아 플로우 반응기(flow reactor)의 압력 강하를 피할 수 있다.

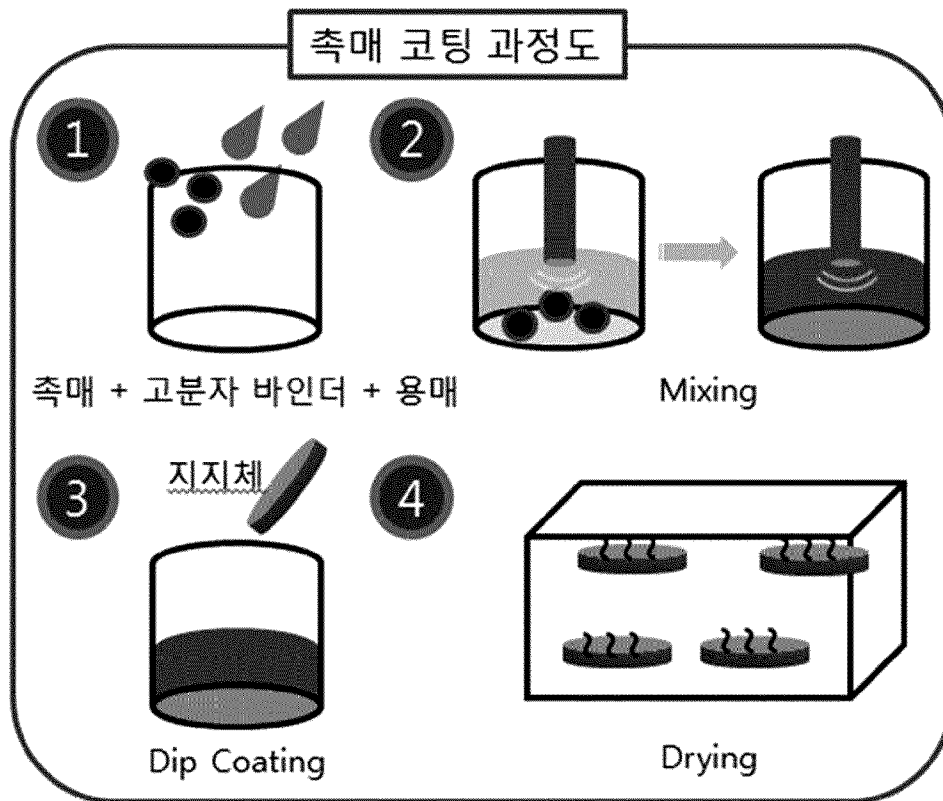
- [98] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

청구범위

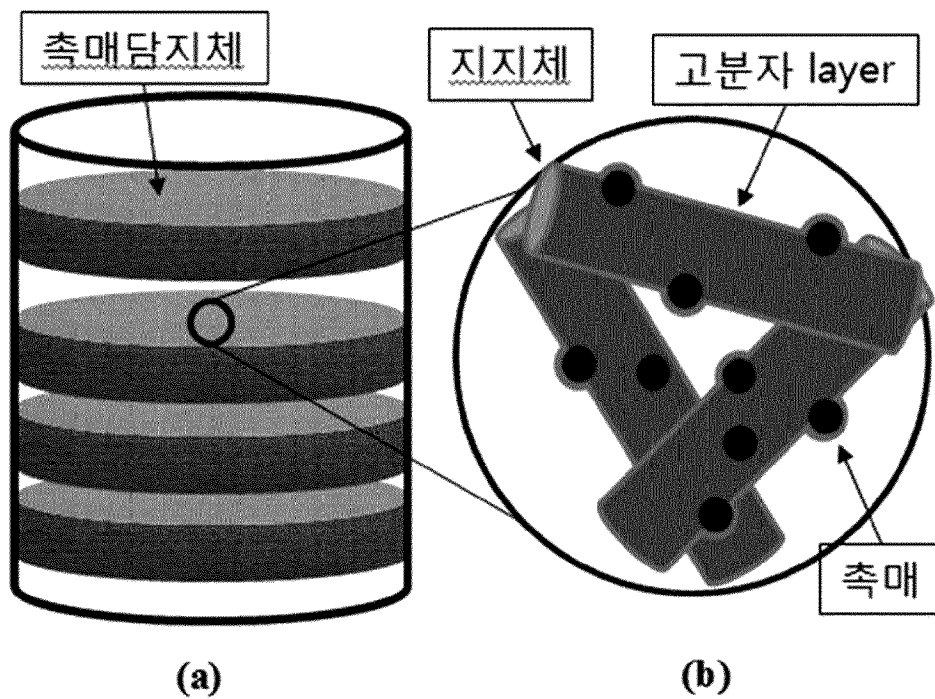
- [청구항 1] 촉매, 고분자 바인더 및 용매의 혼합용액에 다공성 지지체를 첨가하여 흡착 또는 코팅시킨 다음, 건조시키는 단계를 포함하는 바나듐 레독스 흐름전지의 전해액 제조용 촉매담지체의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 고분자 바인더는 친수성 바인더인 것을 특징으로 하는 바나듐 레독스 흐름전지의 전해액 제조용 촉매담지체의 제조방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 고분자 바인더는 퍼플루오로설포닉산 고분자(perfluorosulfonic acid polymer), 폴리테트라플루오로메틸렌(polytetrafluoroethylene) 및 폴리올레핀으로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 바나듐 레독스 흐름전지의 전해액 제조용 촉매담지체의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 촉매는 귀금속 촉매; 비귀금속 촉매; 또는 귀금속 촉매 및 비귀금속 촉매를 함유하는 합금 촉매인 것을 특징으로 하는 바나듐 레독스 흐름전지의 전해액 제조용 촉매담지체의 제조방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 귀금속 촉매는 백금(Pt), 루테튬(Ru), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 로듐(Rh), 은(Ag) 및 금(Au)으로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 바나듐 레독스 흐름전지의 전해액 제조용 촉매담지체의 제조방법.
- [청구항 6] 제4항에 있어서, 상기 비귀금속 촉매는 철(Fe), 니켈(Ni), 구리(Cu), 금속 산화물, 탄소(C) 및 이종원소의 탄소로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 바나듐 레독스 흐름전지의 전해액 제조용 촉매담지체의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 지지체는 카본(carbon), 고분자, 금속산화물, 금속카바이드(metal carbide) 및 금속니트리드(metal nitride)로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 바나듐 레독스 흐름전지의 전해액 제조용 촉매담지체의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 용매는 물, n-프로필알코올, 이소프로필알코올 및 디프로필렌글리콜로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 바나듐 레독스 흐름전지의 전해액 제조용 촉매담지체의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 고분자 바인더는 퍼플루오로설포닉산 고분자이고, 상기 용매는 n-프로필알코올과 물의 혼합물인 것을 특징으로 하는 바나듐 레독스 흐름전지의 전해액 제조용 촉매담지체의 제조방법.
- [청구항 10] 제9항의 방법에 의해 제조된 바나듐 레독스 흐름전지의 전해액 제조용 촉매담지체.
- [청구항 11] 일정한 간격을 두고 제10항의 촉매담지체를 스택킹시킨 촉매 반응기 내에서 바나듐 전구체, 환원제 및 산성 용액을 혼합하여 제조된 바나듐 용액을 촉매반응시키는 것을 특징으로 하는 바나듐 레독스 흐름전지용

전해액의 제조방법.

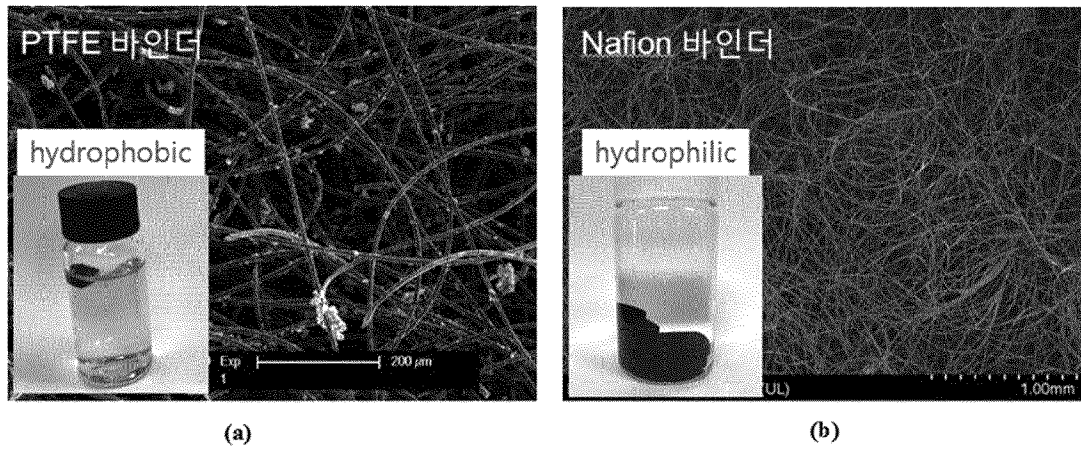
[도1]



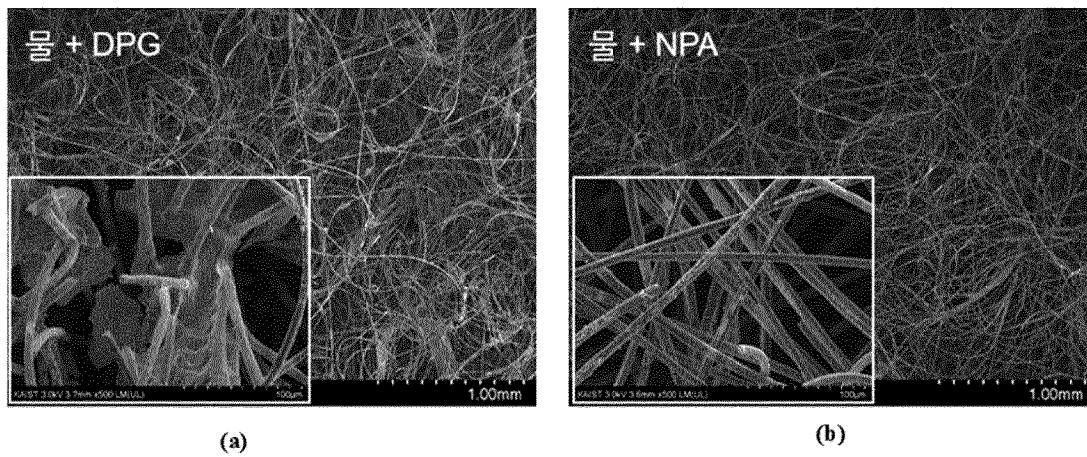
[도2]



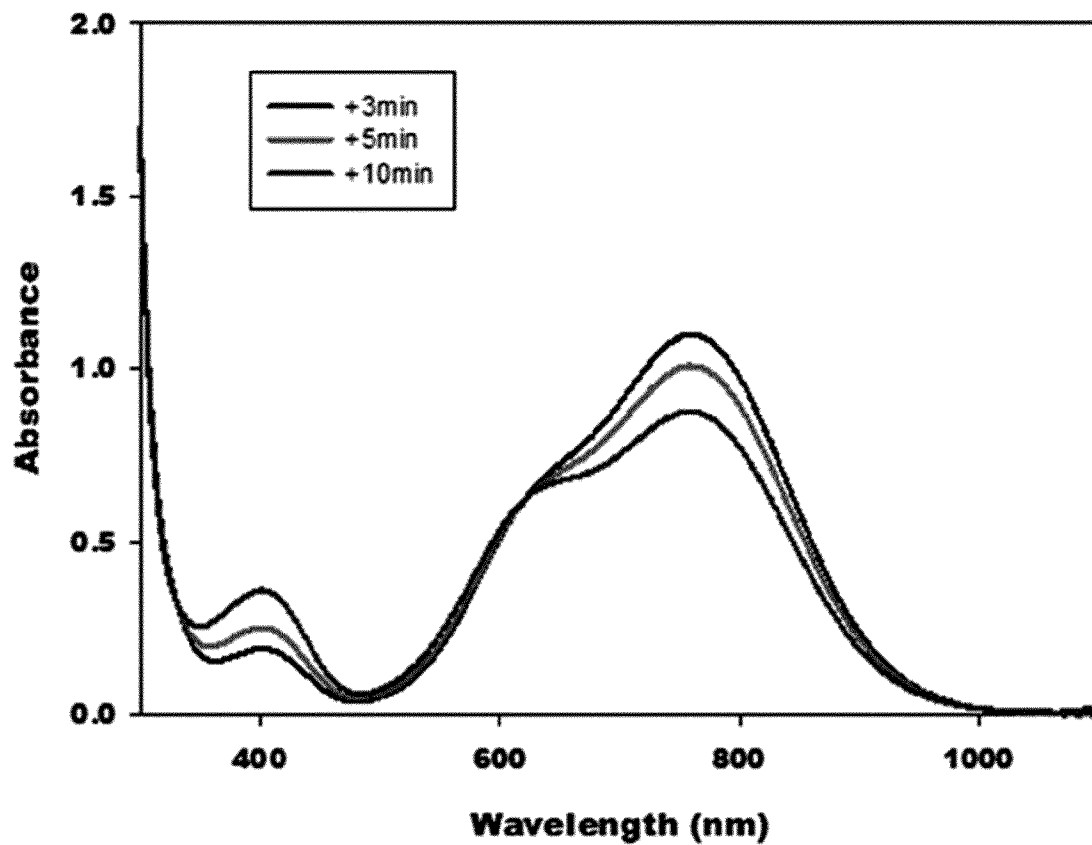
[도3]



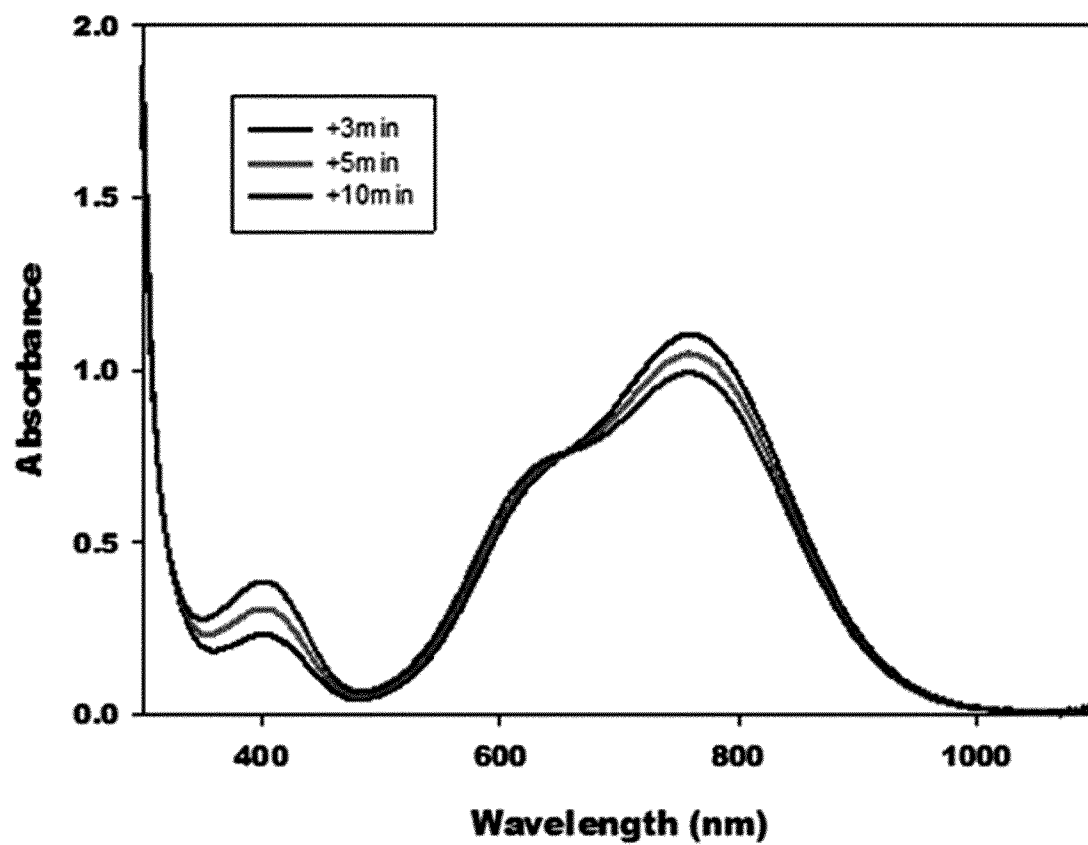
[도4]



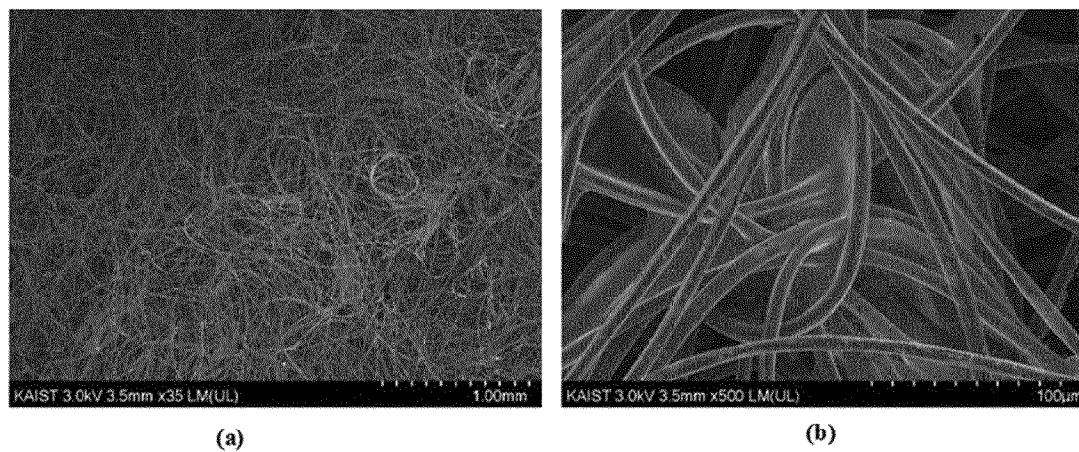
[도5a]



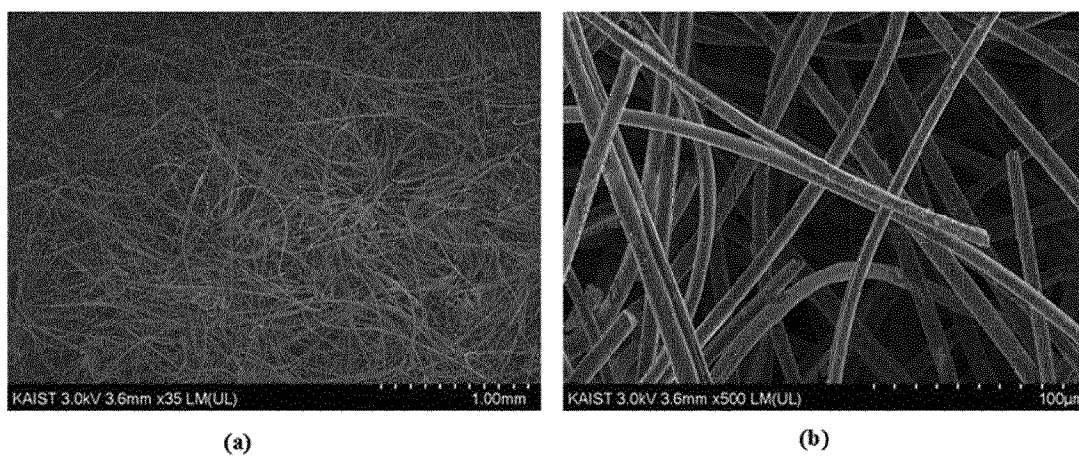
[도5b]



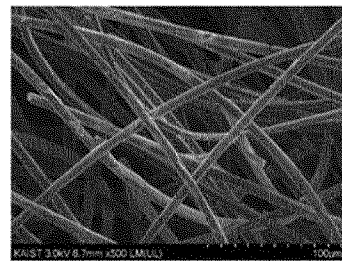
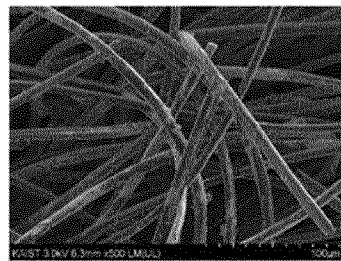
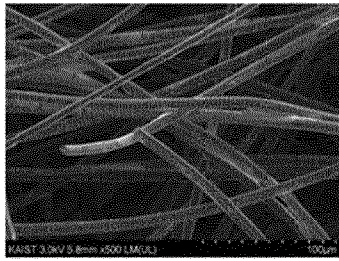
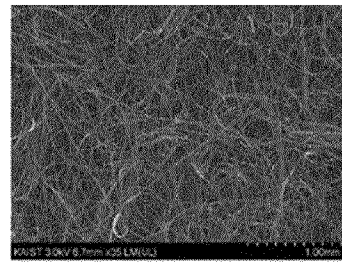
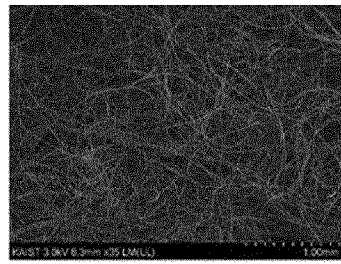
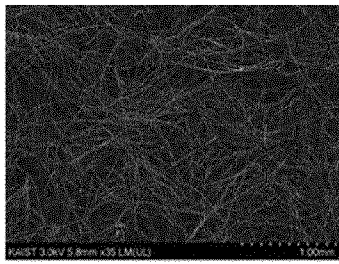
[도6]



[도7]



[도8]



(a)

(b)

(c)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/012185

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 37/02(2006.01)i, B01J 37/00(2006.01)i, B01J 32/00(2006.01)i, H01M 8/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 37/02; C01G 31/00; C01G 31/02; H01M 8/04; H01M 8/18; B01J 37/00; B01J 32/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: catalyst, binder, solvent, support, coating, vanadium, electrolyte, flow battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-052731 A (NIPPON CHEM IND. CO., LTD.) 23 February 2001 See paragraphs [0009], [0013], [0019] and claims 1-2.	1-11
A	WO 2016-069402 A1 (IMERGY POWER SYSTEMS, INC.) 06 May 2016 See paragraph [0009] and claims 1-13.	1-11
A	JP 05-290871 A (KASHIMA KITA KYODO HATSUDEN KK.) 05 November 1993 See paragraph [0001] and claims 1-9.	1-11
A	JP 09-180745 A (NIPPON CHEM IND. CO., LTD. et al.) 11 July 1997 See paragraph [0031] and claim 1.	1-11
A	HEO, Jiyun et al. Catalytic production of impurity-free V3.5+ vanadium electrolyte for all-vanadium redox flow batteries. 한국공업화학회 추계학술대회 (The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry(KSIEC) Annual Autumn Conference). 2018, pages 123-124(31 October 2018) See pages 123-124. ※The above document is a document declaring exceptions to lack of novelty by the applicant.	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 FEBRUARY 2020 (21.02.2020)

Date of mailing of the international search report

21 FEBRUARY 2020 (21.02.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/012185

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2001-052731 A	23/02/2001	None	
WO 2016-069402 A1	06/05/2016	AU 2012-323979 A1 BR 112014009075 A2 CN 103975463 A EP 2801122 A1 IN 2817CHN2014 A JP 2014-532284 A KR 10-2014-0083027 A US 2013-0095362 A1 US 2015-0050570 A1 WO 2013-056175 A1 ZA 201402826 B	08/05/2014 18/04/2017 06/08/2014 12/11/2014 03/07/2015 04/12/2014 03/07/2014 18/04/2013 19/02/2015 18/04/2013 25/11/2015
JP 05-290871 A	05/11/1993	AU 641873 B1 DE 69305905 T2 EP 0566019 A1 EP 0566019 B1 US 5368762 A	30/09/1993 10/04/1997 20/10/1993 13/11/1996 29/11/1994
JP 09-180745 A	11/07/1997	None	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 37/02(2006.01)i, B01J 37/00(2006.01)i, B01J 32/00(2006.01)i, H01M 8/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 37/02; C01G 31/00; C01G 31/02; H01M 8/04; H01M 8/18; B01J 37/00; B01J 32/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 촉매(catalyst), 바인더(binder), 용매(solvent), 지지체(support), 코팅(coating), 바나듐(vanadium), 전해액(electrolyte), 흐름전지(flow battery)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2001-052731 A (NIPPON CHEM IND. CO., LTD.) 2001.02.23 단락 [0009], [0013], [0019] 및 청구항 1-2 참조.	1-11
A	WO 2016-069402 A1 (IMERGY POWER SYSTEMS, INC.) 2016.05.06 단락 [0009] 및 청구항 1-13 참조.	1-11
A	JP 05-290871 A (KASHIMA KITA KYODO HATSUDEN KK) 1993.11.05 단락 [0001] 및 청구항 1-9 참조.	1-11
A	JP 09-180745 A (NIPPON CHEM IND. CO., LTD. 등) 1997.07.11 단락 [0031] 및 청구항 1 참조.	1-11
A	허지윤 등, "Catalytic production of impurity-free V3.5+ vanadium electrolyte for all-vanadium redox flow batteries", 한국공업화학회 추계학술대회, 2018, 페이지 123-124(2018.10.31) 페이지 123-124 참조. ※본 문헌은 출원인에 의해 `신규성 상실의 예외`가 선언된 문헌임.	1-11

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 02월 21일 (21.02.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 02월 21일 (21.02.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



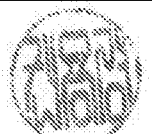
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2001-052731 A	2001/02/23	없음	
WO 2016-069402 A1	2016/05/06	AU 2012-323979 A1 BR 112014009075 A2 CN 103975463 A EP 2801122 A1 IN 2817CHN2014 A JP 2014-532284 A KR 10-2014-0083027 A US 2013-0095362 A1 US 2015-0050570 A1 WO 2013-056175 A1 ZA 201402826 B	2014/05/08 2017/04/18 2014/08/06 2014/11/12 2015/07/03 2014/12/04 2014/07/03 2013/04/18 2015/02/19 2013/04/18 2015/11/25
JP 05-290871 A	1993/11/05	AU 641873 B1 DE 69305905 T2 EP 0566019 A1 EP 0566019 B1 US 5368762 A	1993/09/30 1997/04/10 1993/10/20 1996/11/13 1994/11/29
JP 09-180745 A	1997/07/11	없음	