



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0056941
(43) 공개일자 2017년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/18 (2015.01) H01M 8/10 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/188 (2013.01)
H01M 8/1039 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0160433
(22) 출원일자 2015년11월16일
심사청구일자 2015년11월16일

(71) 출원인
한국에너지기술연구원
대전광역시 유성구 가정로 152(장동)
(72) 발명자
최영우
충청북도 청주시 흥덕구 2순환로1375번길 20,
507-902(대우푸르지오아파트)
이미순
전라북도 전주시 덕진구 가리내1길 7, JS빌 201호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김정수

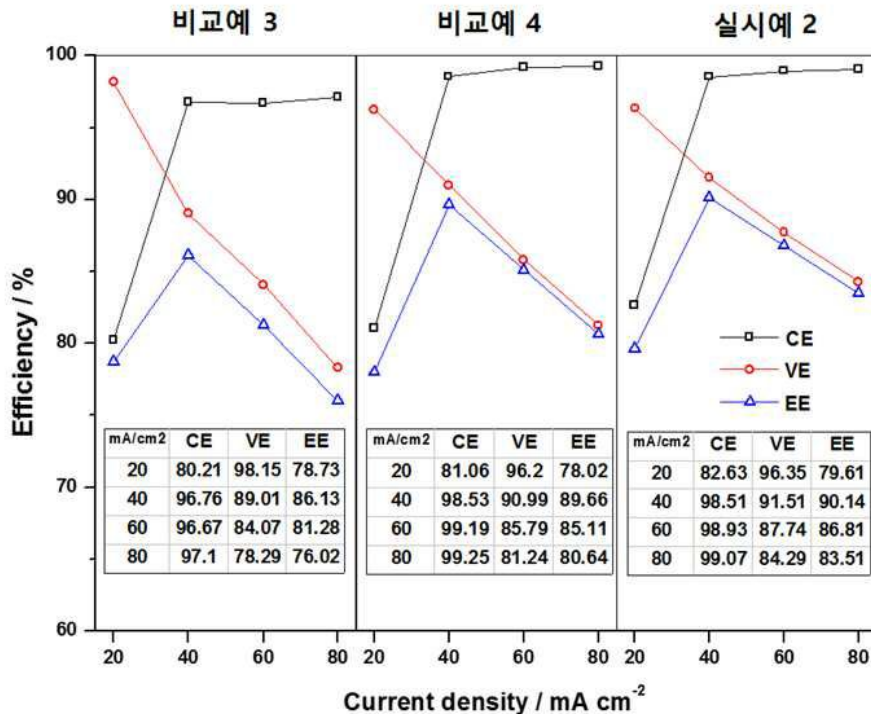
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 고내구성 레독스 흐름전지용 바나듐 이온 저투과성 음이온 교환막 및 이를 포함하는 레독스 흐름전지

(57) 요약

본 발명은 다공성 고분자 기재; 및 상기 다공성 고분자 기재의 기공에 함입된 고분자 전해질을 포함하는 레독스 흐름전지용 바나듐 이온 저투과성 음이온 교환막에 있어서, 상기 다공성 고분자 기재는 공극 부피가 70~80%, 기공 사이즈가 0.2~0.6 μ m, 두께가 70~80 μ m인 다공성 폴리비닐리덴플로라이드(polyvinylidene fluoride, (뒷면에 계속)

대표도 - 도2



PVDF) 막이며, 상기 고분자 전해질은, 양이온기를 가지는 4가 암모늄염의 전해질 단량체, 아크릴아미드계 가교제 및 개시제를 포함하는 용액을 상기 다공성 고분자 기재에 함침시킨 후 가교 중합하여 형성되는 것을 특징으로 하는 레독스 흐름전지용 바나듐 이온 저투과성 음이온 이온 교환막에 관한 것으로서, 본 발명에 의한 레독스 흐름전지용 바나듐 이온 저투과성 음이온 이온 교환막은 레독스 흐름전지에 있어서 양극 전해질 및 음극 전해질 간에 일어나는 바나듐 이온의 크로스오버를 최소화하여 나피온(Nafion) 등과 같은 기존의 상용 이온 교환막에 비해 에너지효율 및 내구성이 현저히 개선된 성능을 가지는 레독스 흐름전지의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

Y02E 60/528 (2013.01)

(72) 발명자

윤영기

대전광역시 서구 둔산로 223, 10동 401호(둔산동, 청솔아파트)

전재덕

대전광역시 서구 청사서로 41, 103-803(월평동, 백합아파트)

심준목

세종특별자치시 도움3로 75, 1102동 1104호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2014-0021

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 국가과학기술연구회

연구사업명 주요사업(구, 기본사업)

연구과제명 전력저장용 핵심소재 및 스택개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국에너지기술연구원

연구기간 2013.01.01 ~ 2015.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 고분자 기재; 및 상기 다공성 고분자 기재의 기공에 함입된 고분자 전해질을 포함하는 레독스 흐름전지용 바나듐 이온 저투과성 음이온 이온 교환막에 있어서,

상기 다공성 고분자 기재는 공극 부피가 70~80%, 기공 사이즈가 0.2~0.6 μm , 두께가 70~80 μm 인 다공성 폴리비닐리덴플로라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF) 막이며,

상기 고분자 전해질은, 양이온기를 가지는 4가 암모늄염의 전해질 단량체, 아크릴아미드계 가교제 및 개시제를 포함하는 용액을 상기 다공성 고분자 기재에 함침시킨 후 가교 중합하여 형성되는 것을 특징으로 하는 레독스 흐름전지용 바나듐 이온 저투과성 음이온 이온 교환막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 용액은 양이온기를 가지는 4가 암모늄염의 전해질 단량체 55~70 중량부, 아크릴아미드계 가교제 10~15 중량부 및 개시제 0.1~1 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 레독스 흐름전지용 바나듐 이온 저투과성 음이온 이온 교환막.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 양이온기를 가지는 4가 암모늄염의 전해질 단량체는 (비닐벤질)트리메틸암모늄클로라이드 [(Vinylbenzyl)trimethylammonium chloride] 또는 (3-아크릴아미도프로필)트리메틸암모늄클로라이드 [(3-acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride]인 것을 특징으로 하는 레독스 흐름전지용 바나듐 이온 저투과성 음이온 이온 교환막.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 아크릴아미드계 가교제는 N,N'-(1,2-디히드록시에틸렌)비스아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스메타크릴아마이드 및 N,N'-비스아크릴로일피퍼라진으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 레독스 흐름전지용 바나듐 이온 저투과성 음이온 이온 교환막.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 개시제는 광 개시제 또는 열 개시제이며, 상기 광 개시제는 2-히드록시-2-메틸프로피오페논(2-Hydroxy-2-methylpropiophenone), 시바 가이키(Ciba Geigy)사의 Doracure 시리즈 또는 Irgacure 시리즈이며, 상기 열 개시제는 N,N'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 또는 벤조일퍼옥사이드(BPO)인 것을 특징으로 하는 레독스 흐름전지용 바나듐 이온 저투과성 음이온 이온 교환막.

청구항 6

(a) 양이온기를 가지는 4가 암모늄염의 전해질 단량체, 아크릴아미드계 가교제 및 개시제를 포함하는 용액에 다공성 고분자 기재를 함침시키는 단계; 및

(b) 상기 단계 (a)에서 얻어지는 용액이 함침된 다공성 고분자 기재에 열을 가하거나 광(light)을 조사하여 다공성 고분자 기재 내에 가교 중합된 고분자 전해질을 형성시키는 단계를 포함하는, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 레독스 흐름전지용 바나듐 이온 저투과성 음이온 이온 교환막의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 단계 (a)에 제공되는 고분자 기재는 계면활성제를 이용해 친수화된 것을 특징으로 하는 레독스 흐름전지용 바나듐 이온 저투과성 음이온 이온 교환막의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 단계 (b)는 상기 용액이 함침된 다공성 고분자 기재의 일측면 및 타측면에 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET; polyethyleneterephthalate) 필름을 적층한 상태에서 수행되는 것을 특징으로 하는 레독스 흐름전지용 바나듐 이온 저투과성 음이온 이온 교환막의 제조방법.

청구항 9

애노드(anode);

캐소드(cathode);

상기 애노드 및 상기 캐소드 사이에 배치되는 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 음이온 이온교환막;

상기 애노드에 공급되는 전해질 용액을 포함하는 애노드 전해질 공급부; 및

상기 캐소드에 공급되는 전해질 용액을 포함하는 캐소드 전해질 공급부를 포함하는 레독스 흐름전지.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 캐소드 전해질은 $(VO_2)_2SO_4$, $VO(SO_4)$, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 레독스 흐름전지.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 애노드 전해질은 VS_4 , $V_2(SO_4)_3$, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 레독스 흐름전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 레독스 흐름전지용 음이온 이온 교환막 및 이를 포함하는 레독스 흐름전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 화석 연료 사용에 따라 온실 가스 발생 및 환경 오염 문제를 야기하는 화력 발전이나 시설 안정성 및 폐기물 처리의 문제점을 갖는 원자력 발전 등의 기존 발전 시스템들이 여러 가지 한계점을 들어내면서 보다 친환경적이고 높은 효율을 갖는 에너지의 개발과 이를 이용한 전력 공급 시스템의 개발에 대한 연구가 크게 증가하고 있다.

[0003] 이와 관련해 전기 에너지를 화학 에너지로 변환하여 저장하였다가 필요시 다시 전기 에너지로 변환하여 쓸 수 있으며, 경량화가 가능한 이차 전지에 대한 개발이 활발하게 진행되고 있다.

[0004] 특히, 대용량 전력저장 시스템으로서 리튬이온전지, 나트륨 황전지, 레독스 흐름전지, 초고용량 커패시터, 납축 전지 등이 개발되거나 개발중인 상태인데, 그 중 전력 저장 등 대형화 시스템에 가장 적합한 고용량 및 고효율 이차 전지로서 레독스 흐름전지(Redox Flow Battery, RFB)가 각광받고 있다.

[0005] 이러한 레독스 흐름전지는 다른 전지와는 다르게 활물질을 고체 상태가 아닌 수용액 상태의 이온으로 사용하여, 양극과 음극에서 각 이온들의 산화-환원 반응에 의하여 에너지를 저장하는 메커니즘을 갖는 전지로서, 레독스 커플에 따라 V/Br, Zn/Br 및 V/V 등과 같은 종류가 있으며, 그 중 바나듐 레독스 흐름전지(Vanadium Redox Flow Battery, VRB)는 높은 개방회로 전압, 양극/음극에 같은 종류의 산화/환원물질을 사용할 수 있으므로, 다른 종류의 레독스 흐름전지에 비하여 많은 연구가 이루어져 왔다.

[0006] 한편, 바나듐 레독스 흐름전지는 전달 매체로 전해액을 이용하기 때문에 이온교환막(ion exchange mebrane)이 필요한데, 이온교환막은 바나듐 레독스 흐름전지의 전지의 수명 및 제조단가를 결정짓는 핵심 소재로서, 실제 전이금속을 포함하는 강산성 물질을 전해액으로 사용하는 시스템에 적용되기 위하여 내산성, 내산화성이 우수해야 하며 낮은 투과도, 우수한 기계적 물성이 요구된다.

[0007] 특히, 이온교환막은 양극 전해액의 V^{4+} 및 V^{5+} 이온이 음극 전해액으로 크로스오버(crossover)되거나 음극 전해

액의 V^{2+} , V^{3+} 이온이 양극 전해액으로 크로스오버 되어 전해액이 오염되어 전지의 성능이 저하되는 것을 방지할 수 있는 역할을 가진다.

[0008] 그러나, 현재 레독스 흐름전지에 사용되는 이온교환막은 일반적으로 기존에 리튬 이차 전지 등에 사용되던 분리막으로서, 이러한 기존 분리막은 양극과 음극 전해액 간의 이온의 크로스 오버를 발생시키고 전지의 에너지밀도를 저하시키는 문제점을 가지고 있다.

[0009] 예를 들어, 대표적인 상용 이온교환막인 나피온(Nafion)의 경우 높은 이온전도도와 우수한 화학안정성으로 인하여 레독스 흐름전지의 이온교환막으로 널리 사용되고 있지만, 고가일 뿐만 아니라 무엇보다도 바나듐 이온이 쉽게 투과하는 단점으로 인해 투과선택도가 낮아 성능이 저하되는 문제점을 안고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1062767호 (등록일 : 2011.08.31)
(특허문헌 0002) 한국공개특허 제10-2014-0144117호 (공개일 : 2014.12.18)
(특허문헌 0003) 한국등록특허 제10-1543079호 (등록일 : 2015.08.03)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 레독스 흐름전지에 있어서 양극 전해질 및 음극 전해질 간에 일어나는 바나듐 이온의 크로스오버를 최소화 하여 기존의 상용 이온 교환막에 비해 에너지효율 및 내구성이 현저히 개선된 성능을 가지는 바나듐 레독스 흐름전지의 구현을 가능케하는 음이온 이온교환막과 그 제조방법, 그리고, 상기 이온 교환막을 포함하는 레독스 흐름전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 전술한 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 다공성 고분자 기재; 및 상기 다공성 고분자 기재의 기공에 함입된 고분자 전해질을 포함하는 고내구성 레독스 흐름전지용 바나듐 이온 저투과성 음이온 이온 교환막에 있어서, 상기 다공성 고분자 기재는 공극 부피가 70~80%, 기공 사이즈가 0.2~0.6 μ m, 두께가 70~80 μ m인 다공성 폴리비닐리덴플로라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF) 막이며, 상기 고분자 전해질은, 양이온기를 가지는 4가 암모늄염의 전해질 단량체, 아크릴아미드계 가교제 및 개시제를 포함하는 용액을 상기 다공성 고분자 기재에 함침시킨 후 가교 중합하여 형성되는 것을 특징으로 하는 고내구성 레독스 흐름전지용 바나듐 이온 저투과성 음이온 이온 교환막을 제안한다.

[0013] 또한, 상기 용액은 양이온기를 가지는 4가 암모늄염의 전해질 단량체 55~70 중량부, 아크릴아미드계 가교제 10~15 중량부 및 개시제 0.1~1 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 고내구성 레독스 흐름전지용 바나듐 이온 저투과성 음이온 이온 교환막을 제안한다.

[0014] 또한, 상기 양이온기를 가지는 4가 암모늄염의 전해질 단량체는 (비닐벤질)트리메틸암모늄클로라이드 [(Vinylbenzyl)trimethylammonium chloride] 또는 (3-아크릴아미도프로필)트리메틸암모늄클로라이드 [(3-acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride]인 것을 특징으로 하는 고내구성 레독스 흐름전지용 바나듐 이온 저투과성 음이온 이온 교환막을 제안한다.

[0015] 또한, 상기 아크릴아미드계 가교제는 N,N'-(1,2-디히드록시에틸렌)비스아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스메타크릴아마이드 및 N,N'-비스아크릴로일피페라진으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고내구성 레독스 흐름전지용 바나듐 이온 저투과성 음이온 이온 교환막을 제안한다.

[0016] 또한, 상기 개시제는 광 개시제 또는 열 개시제이며, 상기 광 개시제는 2-히드록시-2-메틸프로피오페논(2-Hydroxy-2-methylpropiophenone), 시바 가이거(Ciba Geigy)사의 Doracure 시리즈 또는 Irgacure 시리즈이며, 상기 열 개시제는 N,N'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 또는 벤조일퍼옥사이드(BPO)인 것을 특징으로 하는 고

내구성 레독스 흐름전지용 바나듐 이온 저투과성 음이온 이온 교환막을 제안한다.

- [0017] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서, (a) 양이온기를 가지는 4가 암모늄염의 전해질 단량체, 아크릴아미드 계 가교제 및 개시제를 포함하는 용액에 다공성 고분자 기재를 함침시키는 단계; 및 (b) 상기 단계 (a)에서 얻어지는 용액이 함침된 다공성 고분자 기재에 열을 가하거나 광(light)을 조사하여 다공성 고분자 기재 내에 가교 중합된 고분자 전해질을 형성시키는 단계를 포함하는, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 고내구성 레독스 흐름전지용 바나듐 이온 저투과성 음이온 이온 교환막의 제조방법을 제안한다.
- [0018] 또한, 상기 단계 (a)에 제공되는 고분자 기재는 계면활성제를 이용해 친수화된 것을 특징으로 하는 고내구성 레독스 흐름전지용 바나듐 이온 저투과성 음이온 이온 교환막의 제조방법을 제안한다.
- [0019] 또한, 상기 단계 (b)는 상기 용액이 함침된 다공성 고분자 기재의 일측면 및 타측면에 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET; polyethyleneterephthalate) 필름을 적층한 상태에서 수행되는 것을 특징으로 하는 고내구성 레독스 흐름전지용 바나듐 이온 저투과성 음이온 이온 교환막의 제조방법을 제안한다.
- [0020] 그리고, 본 발명은 발명의 또 다른 측면에서, 애노드(anode); 캐소드(cathode); 상기 애노드 및 상기 캐소드 사이에 배치되는 상기 음이온 이온교환막; 상기 애노드에 공급되는 전해질 용액을 포함하는 애노드 전해질 공급부; 및 상기 캐소드에 공급되는 전해질 용액을 포함하는 캐소드 전해질 공급부를 포함하는 레독스 흐름전지를 제안한다.
- [0021] 또한, 상기 캐소드 전해질은 $(VO_2)_2SO_4$, $VO(SO_4)$ 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 레독스 흐름전지를 제안한다.
- [0022] 또한, 상기 애노드 전해질은 VSO_4 , $V_2(SO_4)_3$ 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 레독스 흐름전지를 제안한다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따른 고내구성 레독스 흐름전지용 음이온 이온 교환막은 레독스 흐름전지에 있어서 양극 전해질 및 음극 전해질 간에 일어나는 바나듐 이온의 크로스오버를 최소화하여 나피온(Nafion) 등과 같은 기존의 상용 이온 교환막에 비해 에너지효율 및 내구성이 현저히 개선된 성능을 가지는 레독스 흐름전지의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본원 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 음이온 교환막의 면저항(area resistance) 및 부피치수안정성(dimensional stability/V)을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 실시예 2, 비교예 3 및 비교예 4에서 제조된 단위셀의 에너지 효율(energy efficiency; EE), 전기량 효율(coulombic efficiency; CE) 및 전압 효율(voltage efficiency; VE)을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 실시예 2, 비교예 3 및 비교예 4에서 제조된 단위셀의 충·방전 횟수에 따른 에너지 효율 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.
- [0026] 본 발명의 개념에 따른 실시예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시예를 특정된 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0027] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품

또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0028] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0029] 본 발명에 따른 레독스 흐름전지용 바나듐 이온 저투과성 음이온 이온교환막은, 다공성 고분자 기재 및 상기 다공성 고분자 기재의 기공에 함유된 고분자 전해질을 포함할 수 있다.

[0030] 상기 다공성 고분자 기재는 공극 부피가 70~80%, 기공 사이즈가 0.2~0.6 μ m, 두께가 70~80 μ m인 다공성 폴리비닐리덴플로라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF)막인 것이 바람직하다.

[0031] 한편, 상기 다공성 고분자 기재의 기공에는 고분자 전해질이 함유되어 있는데, 상기 고분자 전해질은 단량체 등이 포함된 용액을 상기 다공성 고분자 기재에 함침시킨 후 열가교 또는 광가교를 통해 가교 중합함으로써 다공성 고분자 기재의 기공 내에 형성될 수 있다.

[0032] 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 레독스 흐름전지용 음이온 이온교환막은, 양이온기를 가지는 4가 암모늄염의 전해질 단량체, 아크릴아미드계 가교제 및 개시제를 포함하는 용액에 다공성 고분자 기재를 함침시키는 단계; 및 (b) 상기 단계 (a)에서 얻어지는 용액이 함침된 다공성 고분자 기재에 열을 가하거나 광(light)을 조사하여 다공성 고분자 기재 내에 가교 중합된 고분자 전해질을 형성시키는 단계를 포함하는 제조방법을 통해 제조될 수 있다.

[0033] 본 발명에 따른 레독스 흐름전지용 음이온 이온교환막의 제조방법에 있어서, 상기 단계 (a)에서는 후술할 단계 (b)에서의 가교 중합에 앞서 다공성 고분자 기재를 양이온기를 가지는 4가 암모늄염의 전해질 단량체, 아크릴아미드계 가교제 및 개시제를 포함하는 용액에 함침시키는 단계로서 이하에서는 상기 용액에 대해 상세히 설명한다.

[0034] 상기 용액으로는 양이온기를 가지는 4가 암모늄염의 전해질 단량체, 아크릴아미드계 가교제, 개시제가 혼합된 용액으로서, 상기 혼합 용액은 양이온기를 가지는 4가 암모늄염의 전해질 단량체 55~70 중량부, 아크릴아미드계 가교제 10~15 중량부 및 개시제 0.1~1 중량부를 포함할 수 있다.

[0035] 한편, 상기 조성을 가지는 용액에 있어서, 상기 양이온기를 가지는 4가 암모늄염의 전해질 단량체의 구체적인 예로서 (3-아크릴아미도프로필)트리메틸암모늄 클로라이드 [(3-acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride], (비닐벤질)트리메틸암모늄클로라이드[(Vinylbenzyl)trimethylammonium chloride] 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 아크릴아미드계 가교제는 N,N'-(1,2-디히드록시에틸렌)비스아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스메타아크릴아마이드, N,N'-비스아크릴로일피페라진 중에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 개시제는 광개시제로서 2-히드록시-2-메틸프로피오페논(2-Hydroxy-2-methylpropiophenone), 스위스의 시바 가이거(Ciba Geigy)사 제품의 Doracure 또는 Irgacure 시리즈 중 어느 하나를 사용할 수 있으며, 열 개시제로서 N,N'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 벤조일퍼옥사이드(BPO) 중 어느 하나를 사용할 수 있다.

[0036] 그리고, 본 단계 (a)에 제공되는 상기 고분자 기재는 용액의 기공 내로의 충전율을 높이거나 후술할 단계 (b)에서 이루어지는 가교 중합을 촉진시킬 목적으로 상기 용액에 함침되기 전에, 그 표면 및 내부 기공이 친수화 처리될 수 있다.

[0037] 이때, 친수화 처리를 위한 구체적인 방법은 특별히 제한되지 않으며, 계면활성제를 이용한 친수화 등을 그 예로 들 수 있다.

[0038] 계면활성제를 이용한 친수화의 경우에는, 다공성 고분자 기재를 계면활성제 용액에 침지시켜 세공 표면을 친수화할 수 있다. 이때, 다공성 고분자 기재를 친수화 할 수 있지만 하면 사용되는 계면활성제의 종류는 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 비이온성 계면활성제를 사용할 수 있다.

[0039] 본 발명에 따른 레독스 흐름전지용 음이온 이온교환막의 제조방법에 있어서, 상기 단계 (b)에서는 단계 (a)에서 얻어지는 용액이 함침된 다공성 고분자 기재에 열을 가하여 열가교를 수행하거나 광(light)을 조사하여 광가교를 수행하여 다공성 고분자 기재 내에 가교 중합된 고분자 전해질을 형성시키는 단계로서, 상기에서 자세히 언급한 용액의 조성, 가교도, 기재의 열적 안정성 등을 고려하여 적절한 가교 조건(열중합을 위한 온도, 광가교를 위한 광 조사 에너지, 가교 중합이 이루어지는 분위기 등)으로 열가교 또는 광가교를 수행할 수 있다.

[0040] 한편, 본 단계는 상기 용액이 함침된 다공성 고분자 기재의 일측면 및 타측면에 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET; polyethylelenterephthalate) 필름 등의 고분자 필름을 적층한 상태에서 이루어질 수 있으며, 이 경우, 상기 고

분자 필름은 본 단계가 완료된 후에 다공성 고분자 기재로부터 분리되어 제거된다.

- [0041] 이하에서는, 상기에서 상세히 설명한 이온교환막을 포함하여 이루어지는 레독스 흐름전지의 일례로서 바나듐 레독스 흐름전지(Vanadium Redox Flow Battery, VRFB)에 대해서 설명한다.
- [0042] 본 발명에 따른 바나듐 레독스 흐름전지는, 애노드(anode); 캐소드(cathode); 상기 애노드 및 상기 캐소드 사이에 배치되는 음이온 이온교환막; 상기 애노드에 공급되는 전해질 용액을 포함하는 애노드 전해질 공급부; 및 상기 캐소드에 공급되는 전해질 용액을 포함하는 캐소드 전해질 공급부를 포함할 수 있으며, 이때, 상기 이온교환막으로는 상기에서 상세히 설명한 본 발명에 따른 바나듐 이온 저투과성을 가지는 음이온 이온교환막을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0043] 이때, 상기 애노드 전해질 공급부 및 캐소드 전해질 공급부는 각 전해질 용액을 저장하는 탱크 및 상기 탱크에 저장된 각 전해질 용액을 애노드 또는 캐소드로 전달하는 역할을 하는 펌프로 구성될 수 있다.
- [0044] 상기 본 발명에 따른 바나듐 레독스 흐름전지의 작동 원리에 대해 간단히 설명하면, 상기 캐소드 전해질 공급부측 탱크에 캐소드 전해질 용액이 저장되어 있다가 충/방전시에 상기 캐소드 전해질 용액이 펌프를 통하여 캐소드 활물질 유입구를 통하여 캐소드로 전달된 후, 산화/환원 반응이 완료되면 캐소드 활물질 유출구를 통해 다시 캐소드 전해질 공급부측 탱크로 이송된다. 애노드 전해질 용액 또한 상기와 마찬가지로 탱크와 전극 사이에서 유동된다.
- [0045] 한편, 상기 캐소드 전해질 용액은 강산 또는 강산 및 물로 이루어진 혼합용매 및 이에 용해된 캐소드 전해질(예를 들면, $(VO_2)_2SO_4$, $VO(SO_4)$ 또는 이들의 혼합물)로 이루어질 수 있으며, 상기 애노드 전해질 용액은 강산 또는 강산 및 물로 이루어진 혼합용매 및 이에 용해된 애노드 전해질(예를 들면, VSO_4 , $V_2(SO_4)_3$ 또는 이들의 혼합물)로 이루어질 수 있다.
- [0046] 아래에서 본 발명에 대해 실시예를 기초로 하여 상세하게 설명한다. 그러나, 본 출원에 제시된 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 출원의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 출원의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 출원을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0047] **<실시예 1> 레독스 흐름전지용 음이온 이온교환막의 제조**
- [0048] (비닐벤질) 트라이메틸암모늄클로라이드 : N,N'-(1,2-디히드록시에틸렌)비스아크릴아미드를 80 : 20 의 중량비로 혼합 교반하고, 상기 혼합 용액 100 중량비에 대해 메탄올에 10 중량%로 희석시킨 광개시제 2-히드록시-2-메틸프로피오페논을 1 중량비로 혼합하였다.
- [0049] 이 후, 상기 용액에 막두께 $70\mu m$, 기공크기 $0.3\mu m$, 기공분포 75 %의 폴리비닐리덴플로라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF) 기재의 다공성 지지체를 함침시켜 지지체 내에 단량체 용액이 충분히 스며들 수 있게 한 후 지지체를 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 사이에 넣고 $1.8 J/cm^2$ 가 되도록 자외선 에너지를 조사하였다.
- [0050] 상기 가교과정을 수행한 후, PET 필름을 제거하고 복합막 표면의 부산물을 제거하여 표면을 균일하게 한 다음, 초순수로 수차례 세척하여 음이온 고분자 복합막을 얻었다.
- [0051] **<실시예 2> 실시예 1에서 제조된 음이온 이온교환막을 구비한 바나듐 레독스 흐름전지 단위셀의 제조**
- [0052] 실시예 1에서 제조된 음이온 이온교환막의 양측에, 폴리프로필렌(PP) 프레임에 장착된 공기산화 처리된 PAN(polyacrylonitrile)계 카본 펠트(carbon felt)(두께 5 mm, 면적 $30 cm^2$), 그래파이트 플레이트(graphite plate)(두께 5 mm, 면적 $30 cm^2$ [5cm X 6 cm], 중량 $446 g/m^2$, 겉보기 밀도 $0.08\sim 0.1 g/cm^3$, 순도 99.99%, 비저항 $0.15 \Omega cm$), 동판(copper plate) 및 엔드 플레이트(end plate)를 순서대로 적층하여 비유동형 단위셀(non-flow single unit cell)을 제작하였다.
- [0053] **<비교예 1> 레독스 흐름전지용 음이온 이온교환막의 준비**
- [0054] 시판 중인 상용 나피온(Nafion)막인 NRE117을 음이온 교환막으로 준비하였다.
- [0055] **<비교예 2> 레독스 흐름전지용 음이온 이온교환막의 제조**
- [0056] (비닐벤질)트리메틸암모늄 클로라이드[(Vinylbenzyl)trimethylammonium chloride], 1,3,5-트리아크릴로일헥

사히드로-1,3,5-트리아진, 탈이온화된 물과 디메틸포름아미드를 무게비 1 : 1로 섞은 용매를 61.5 : 15.4 : 23.1 의 중량비로 혼합 교반하고, 상기 혼합 용액 100 중량부에 대해 광개시제로 메탄올에 10 중량%로 희석시킨 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-원(2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-one)을 1중량부의 비율로 혼합하였다.

[0057] 이후, 상기 용액에 막 두께 25 μ m, 평균 기공크기 0.07 μ m, 기공분포 45%의 폴리에틸렌(PE) 기재의 다공성 지지체를 함침시키고, 상기 지지체 내에 단량체 용액이 충분히 스며들 수 있게 하였다. 이어 전해질 함침막을 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET;polyethylelenterephthalate) 필름 사이에 넣고 30 내지 150 mJ/cm²가 되도록 자외선 에너지를 조사하였다. 상기 가교 과정을 수행한 후, 상기 PET 필름을 제거하고 복합막 표면의 부산물을 제거하여 표면을 균일하게 한 다음, 초순수로 수차례 세척하여 고분자 복합막을 제조하였다. 이 후에 2N 수산화나트륨 용액에 넣어 Cl⁻ 이온을 OH⁻ 이온으로 치환하여 수산화 이온 전도도를 충분히 확보하도록 본 발명의 최종 고분자 복합막을 제조하였다.

[0058] <비교예 3> 비교예 1에 따른 음이온 이온교환막을 구비한 바나듐 레독스 흐름전지 단위셀의 제조

[0059] 비교예 1에 따른 상용 나피온막을 분리막으로서 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 단위셀을 제조하였다.

[0060] <비교예 4> 비교예 2에서 제조된 음이온 이온교환막을 구비한 바나듐 레독스 흐름전지 단위셀의 제조

[0061] 비교예 2에서 제조된 음이온 교환막을 분리막으로서 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 단위셀을 제조하였다.

[0062] <실험예 1> 실시예 1 및 비교예 1-2에 따른 음이온 교환막의 면저항 및 치수안정성 측정

[0063] 상기 실시예 1과 비교예 1 및 2에서 제조 또는 준비된 음이온 교환막을 대상으로, 황산 용액(2M H₂SO₄) 또는 전해질 용액(2M VO(SO₄) / 2M (H₂SO₄)) 내에서의 면저항(are resistance) 및 부피치수안정성(dimensional stability/V)을 측정해 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0064] 참고로, 상기 부피치수안정성은 하기 수식에 따라 계산되었다.

$$\text{부피치수안정성(\%)} = \frac{V_{\text{wet}} - V_{\text{dry}}}{V_{\text{dry}}} \times 100$$

[0065] (상기 식에서, Vwet는 젖은 막에 대해 측정된 부피이고, Vdry는 젖은 막을 건조시켜 측정된 부피임.)

[0067] 도 1을 참조하면, 면저항은 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 순으로 높았으며, 부피치수안정성은 비교예 2, 비교예 1 및 실시예 1의 순으로 뛰어난 것으로 드러났다.

[0068] 상기 결과로부터, 본 발명에 따른 음이온 이온교환막을 바나듐 레독스 흐름전지에 사용할 경우 Nafion막과 같은 상용 이온교환막에 비해 현저히 낮은 바나듐 이온 투과도를 나타내기 때문에 바나듐 레독스 흐름전지의 성능이 현저히 향상될 것으로 기대된다.

[0069] <실험예 2> 실시예 2 및 비교예 3-4에 따른 단위셀의 에너지 효율, 전기량 효율 및 전압 효율 측정

[0070] 실시예 2와 비교예 3 및 4에서 제조된 단위셀의 성능을 확인하기 위해 각 셀에 음극과 양극전해액을 각각 3 ml 주입하여 20, 40, 60 또는 80 mA/cm²로 전류밀도를 달리하면서 충·방전하면서 에너지 효율(energy efficiency; EE), 전기량 효율(coulombic efficiency; CE) 및 전압 효율(voltage efficiency; VE)을 측정해, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0071] 참고로, 본 실험예에서 사용된 바나듐계 활물질(VO(SO₄))은 Wako사의 vanadium(IV) oxide sulfate-3.5H₂O의 순도 99.9%를 사용하였고, 용매인 H₂SO₄는 Aldrich사의 sulfuric acid, 순도 95~98%를 정제 없이 사용하여 2M VO(SO₄) 및 2M H₂SO₄로 제조하였다.

[0072] 도 2를 참조하면, 본원 실시예 2에서 제조된 단위셀은 충·방전 전류밀도의 크기에 관계없이 가장 뛰어난 에너지 효율을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0073] <실험예 3> 실시예 2 및 비교예 3-4에 따른 단위셀의 충방전 내구성 평가

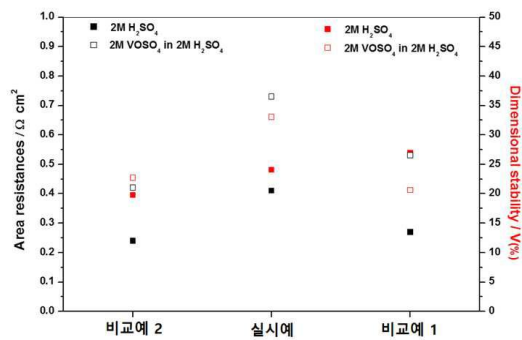
[0074] 실시예 2와 비교예 3 및 4에서 제조된 단위셀의 내구성을 확인하기 위해 각 셀에 음극과 양극전해액을 각각 3 ml 주입하여 60 mA/cm^2 의 전류밀도로 1000회 반복해 충·방전을 실시해, 충·방전 횟수에 따른 에너지 효율 변화를 도 3에 나타내었다.

[0075] 도 3을 참조하면, 본원 실시예 2에서 제조된 단위셀은 약 800회의 충·방전을 실시할 때까지 초기와 거의 동일한 수준으로 에너지 효율을 유지하였다.

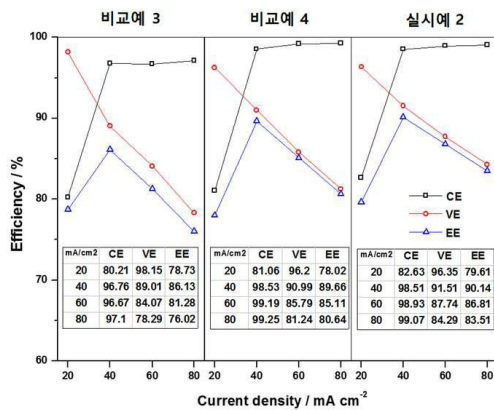
[0076] 한편, 도 3에 따르면 비교예 3의 단위셀이 본원 실시예 2의 단위셀에 비해 일견 우수한 내구성을 가지는 것으로 볼 수 있으나, 비교예 3에 사용된 분리막의 두께($178 \mu\text{m}$)가 본원 실시예 2에 사용된 분리막의 두께($70 \mu\text{m}$)의 약 2.5배에 이르는 것을 고려할 때, 실제로는 본원 실시예 2의 단위셀이 적어도 비교예 3의 단위셀과 동등하거나 오히려 우수한 내구성을 가질 것으로 예상된다.

도면

도면1



도면2



도면3

