

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 7월 30일 (30.07.2015)



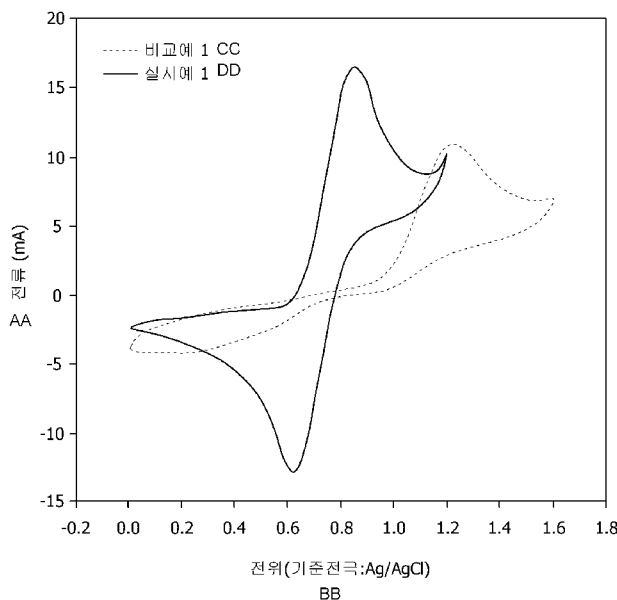
(10) 국제공개번호
WO 2015/111815 A1

- (51) 국제특허분류: H01M 8/18 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/008245
- (22) 국제출원일: 2014년 9월 3일 (03.09.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2014-0008449 2014년 1월 23일 (23.01.2014) KR
- (71) 출원인: 연세대학교 산학협력단 (UNIVERSITY-INDUSTRY FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) [KR/KR]; 120-743 서울시 서대문구 연세로 50, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 설용건 (SHUL, Yong Gun); 121-030 서울시 마포구 백범로 212 대우월드마크 102동 1602호, Seoul (KR). 이진구 (LEE, Jin Goo); 601-825 부산시 동구 중앙로 22 502호, Busan (KR). 박세준 (PARK, Sejun); 448-130 경기도 용인시 수지구 상현로 58 254동 901호, Gyeonggi-do (KR). 조용일 (CHO, Yong Il); 463-902 경기도 성남시 분당구 양현로 220 1108동 304호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM); 135-936 서울시 강남구 역삼로 3길 11 광성빌딩 신관 5층, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ELECTROLYTE COMPOSITION CONTAINS ORGANIC ACID AND REDOX FLOW BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭 : 유기산을 포함하는 전해액 조성물 및 이를 포함하는 레독스 플로우 전지



AA ... Electric current (mA)
 BB ... Electric potential (reference electrode:Ag/AgCl)
 CC ... Comparative example
 DD ... Example

(57) Abstract: The present invention relates to an electrolyte composition containing an active material and an organic acid having one or more carboxylic acid groups, and a redox flow battery using the same. The electrolyte composition according to the present invention contains the organic acid having one or more carboxylic acid groups instead of an inorganic acid having high acidity such as a sulfuric acid and a hydrochloric acid, thereby ameliorating cell corrosion and improving the stability of the battery if an electrolyte leaks out. In addition, when applied to the redox flow battery, the electrolyte composition improves charge and discharge capacity and also increases battery lifespan by reducing the corrosion of an ion exchange membrane and a current collector.

(57) 요약서: 본 발명은 활물질과 하나 이상의 카르복실기를 갖는 유기산을 포함하는 전해액 조성물 및 이를 이용한 레독스 플로우 전지에 관한 것으로, 본 발명에 따른 전해액 조성물은 산도가 높은 황산이나 염산 등의 무기산을 포함하는 대신 하나 이상의 카르복실기를 갖는 유기산을 포함함으로써, 셀의 부식을 개선할 수 있으며, 전해액 유출 시, 전지의 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 레독스 플로우 전지에 적용 시, 충방전 용량과 함께 이온교환막과 집전체의 부식을 감소시켜 전지의 수명을 향상시키는 효과가 우수하다.

WO 2015/111815 A1



(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).

규칙 4.17에 의한 선언서:

— 신규성을 헤치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 유기산을 포함하는 전해액 조성물 및 이를 포함하는 레독스 플로우 전지

기술분야

- [1] 본 발명은 전해액 조성물 및 이를 이용한 레독스 플로우 전지에 관한 것이다.
[2]

배경기술

- [3] 최근, 지구 온난화에 대한 대비하여 태양광 발전, 풍력 발전이라는 신 에너지의 도입이 세계적으로 추진되고 있다. 그러나, 이들 발전 출력은 날씨에 영향을 받으므로, 대량으로 도입이 진행되면 전력 계통의 운용에 있어서 주파수나 전압의 유지가 곤란한 문제가 예측되고 있다.
- [4] 현재의 전력 시스템에서 가장 중요한 사안은 정확하게 수요를 예측하고, 적시에 발전기를 가동하는 일이라고 할 수 있으나, 에너지의 발전량 조절이 용이하지 않은 것이 현실이다. 이에 따라 발전능력과 소비 및 수요 사이의 완충장치 역할을 하는 전력 저장장치의 도입이 필요해질 전망이다.
- [5] 이러한 문제의 대책의 하나로써, 레독스 플로우 전지(redox flow battery, RFB)가 주목을 받고 있다. 레독스 플로우 전지(redox flow battery, RFB)는 전해액의 양을 늘리는 단순한 방법을 통해 전력을 저장하는 양을 늘릴 수 있어 전력저장에 있어서 매우 효율적인 기술이다.
- [6] 레독스 플로우 전지(redox flow battery, RFB)는 양극 전극과 음극 전극 사이에 격막을 개재시킨 전지셀에 양극 전해액 및 음극 전해액을 각각 공급하여 충방전을 행한다. 상기 전해액은, 대표적으로 산화 환원에 의해 가수가 변화되는 수용성의 금속 이온을 함유하는 수용액이 이용되며, 이 금속 이온이 전극활물질로 이용된다.
- [7] 이러한 레독스 플로우 전지(redox flow battery, RFB)는 레독스 커플에 따라 Cr/Cr, V/Sn, V/Fe, 및 V/V 등과 같은 종류가 있다.
- [8] 레독스 플로우 전지는 다른 전지와 동일하게 간헐적인 에너지 수급을 저장하는 능력을 가지고 있으면서도 시간이 지나도 에너지를 저장할 수 있는 용량의 변화가 적고 필요할 때 바로 반응하여 전기를 생산할 수 있는 장점이 있다. 지금까지 레독스 플로우 전지는 크기가 크고, 비싸며, 적절한 온도로 제어하기 힘들다는 점이 단점이었으나, 바나듐 레독스-흐름 전지(All-vanadium redox flow battery, VRB)를 통해, 수명, 반응시간 및 충방전 효율 문제를 해결하려는 시도가 다각도로 이루어지고 있다.
- [9] 그러나, 일본등록특허 제3143568호와 대한민국공개특허 제2013-0038234호에 개시되어 있는 바와 같이, 기존 바나듐 레독스-흐름 전지(All-vanadium redox flow battery, VRB)는 전해액의 용매로 황산이나 염산을 사용하고 있고, 이렇게 높은

산도를 갖는 황산이나 염산은 셀이 부식되기 쉬우며, 이로 인해 전지의 성능이 저하되는 문제가 있다. 또한, 전해액의 유출 시 높은 산도에 의해 2차적인 피해가 발생할 수 있어, 전지의 안정성이 낮은 문제가 있다.

[10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 본 발명의 목적은, 활물질과 하나 이상의 카르복실기를 갖는 유기산을 포함하는 전해액 조성물을 제공하는데 있다.

[12] 본 발명의 다른 목적은, 활물질과 하나 이상의 카르복실기를 갖는 유기산을 포함하는 레독스 플로우 전지용 전해액 조성물을 제공하는데 있다.

[13] 본 발명의 또 다른 목적은, 상기 전해액 조성물을 포함하여 셀 부식 및 충전 용량이 개선된 레독스 플로우 전지를 제공하는데 있다.

[14]

과제 해결 수단

[15] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[16] 본 발명은 일실시예에서,

[17] 활물질; 및

[18] 하나 이상의 카르복실기를 갖는 유기산을 포함하는 전해액 조성물을 제공한다.

[19]

[20] 또한, 본 발명은 일실시예에서,

[21] 활물질; 및

[22] 하나 이상의 카르복실기를 갖는 유기산을 포함하는 레독스 플로우 전지용 전해액 조성물을 제공한다.

[23]

[24] 나아가, 본 발명은 일실시예에서,

[25] 양극 전극 및 양극 전해액을 포함하는 양극 셀;

[26] 음극 전극 및 음극 전해액을 포함하는 음극 셀;

[27] 상기 양극 셀과 음극 셀을 분리하는 분리막; 및

[28] 상기 양극 전해액 및 음극 전해액 중 어느 하나 이상은, 하나 이상의 카르복실기를 포함하는 유기산을 포함하는 레독스 플로우 전지를 제공한다.

[29]

발명의 효과

[30] 본 발명에 따른 전해액 조성물은 산도가 높은 황산이나 염산 등의 무기산을 포함하는 대신 하나 이상의 카르복실기를 갖는 유기산을 포함함으로써, 셀의 부식을 개선할 수 있으며, 전해액 유출 시, 전지의 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 레독스 플로우 전지에 적용 시, 충전 용량과 함께 이온교환막과 집전체의 부식을 감소시켜 전지의 수명을 향상시키는 효과가 우수하다.

[31]

도면의 간단한 설명

[32]

도 1는 본 발명의 일 실시예에 따른 레독스 플로우 전지의 구조를 나타낸 구조도이다.

[33]

도 2 및 도 3은 본 발명의 일 실시예와 비교예에 따른 전해액을 사용한 레독스 플로우 전지의 순환 전압전류곡선(CV) 그래프이다.

[34]

도 4 및 도 5는 본 발명의 다른 실시예에 따른 전해액을 사용한 레독스 플로우 전지의 순환 전압전류곡선(CV) 그래프이다.

[35]

도 6은 본 발명의 일 실시예와 비교예에 따른 전해액을 사용한 레독스 플로우 전지의 충방전 시간에 따른 전지 전압의 변화를 나타낸 그래프이다

[36]

도 7은 본 발명의 일 실시예와 비교예에 따른 전해액을 사용한 레독스 플로우 전지의 충방전 용량을 나타낸 그래프이다.

[37]

도 8은 본 발명의 일 실시예와 비교예에 따른 전해액을 사용한 레독스 플로우 전지의 쿨롱 효율 및 에너지 효율을 나타낸 그래프이다.

[38]

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 전해액을 사용한 레독스 플로우 전지의 충방전의 사이클 시간(h)에 따른 전지 전압(V)을 나타낸 그래프이다.

[39]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[40]

본 발명은 활물질과; 하나 이상의 카르복실기를 갖는 유기산을 포함하는 전해액 조성물을 제공한다.

[41]

본 발명에서 사용된 용어, “유기산을 포함하는 전해액” 또는 “유기산 전해액”은 산성 성분으로 유기산을 주성분으로 포함하는 전해액을 의미하며, 산성 성분으로 황산이나 염산과 같은 무기산을 주성분으로 포함하는 기존 전해액과 대비된다.

[42]

여기서, “주성분으로 포함한다”란, 전체 산성 성분에 대한 해당 유기산의 함량이 95% 이상, 99% 이상, 또는 99.9% 이상인 것을 의미한다.

[43]

본 발명에 따른 활물질은 레독스 플로우 전지에 사용되는 통상의 금속 화합물을 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 활물질은 +2가 내지 +5가의 바나듐계 화합물을 사용할 수 있다.

[44]

또한, 본 발명에서 사용할 수 있는 유기산으로는 특별히 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 유기산으로는, 포름산(formic acid), 아세트산(acetic acid), 프로피온산(propionic acid), 부티르산(butyric acid), 발레르산(valeric acid), 헥사노산(hexanoic acid), 헵타노산(heptanoic acid), 카프릴산(caprylic acid), 노나노산(nonanoic acid), 데카노산(decanoic acid), 운데실산(undecylenic acid), 라우릴산(lauric acid), 트리데실산(tridecylic acid), 미리스트산(myristic acid), 펜타데카노산(pentadecanoic acid), 또한 팔미트산(palmitic acid)과 같은 1개의 카르복실기를 갖는 직쇄상의 포화 카르복실산; 옥살산(oxalic acid),

말론산(malonic acid), 숙신산(succinic acid), 글루타르산(glutaric acid), 아디프산(adipic acid), 피멜산(pimelic acid), 수베르산(suberic acid), 아젤라산(azelaic acid), 또는 세바식산(sebacic acid)과 같은 포화 지방족 디카르복실산; 말레인산(maleic acid), 푸마르산(fumaric acid), 글루타콘산(glutaconic acid), 트라우마트산(traumatic acid), 또는 무콘산(muconic acid)과 같은 불포화 지방족 디카르복실산; 프탈산(phthalic acid), 이소프탈산(isophthalic acid) 또는 테레프탈산(terephthalic acid)과 같은 방향족 디카르복실산; 및 시트르산(citric acid), 이소시트르산(isocitric acid), 아콘산(aconitic acid), 카르발릴산(carballylic acid), 트리베스산(tribasic acid), 또는 멜리트산(mellitic acid)과 같은 3개 이상의 카르복실기를 갖는 카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

- [45] 보다 구체적으로는, 말레인산(maleic acid), 푸마르산(fumaric acid), 글루타콘산(glutaconic acid), 트라우마트산(traumatic acid), 또는 무콘산(muconic acid)과 같은 불포화 지방족 디카르복실산; 시트르산(citric acid), 이소시트르산(isocitric acid), 아콘산(aconitic acid), 카르발릴산(carballylic acid), 트리베스산(tribasic acid), 또는 멜리트산(mellitic acid)과 같은 3개 이상의 카르복실기를 갖는 카르복실산; 또는 옥살산(oxalic acid), 말론산(malonic acid), 숙신산(succinic acid), 글루타르산(glutaric acid), 아디프산(adipic acid), 피멜산(pimelic acid), 수베르산(suberic acid), 아젤라산(azelaic acid), 또는 세바식산(sebacic acid)과 같은 포화 지방족 디카르복실산을 사용할 수 있고, 보다 구체적으로 말레인산(maleic acid), 시트르산(citric acid) 또는 옥살산(oxalic acid)을 사용할 수 있으며, 더욱 구체적으로 옥살산(oxalic acid)을 사용할 수 있다.
- [46] 본 발명에 따른 상기 유기산은 전해액 조성물 내에서 바나듐 이온과 킬레이트 구조를 형성할 수 있으며, 이러한 킬레이트 구조는 전지의 충방전 용량을 늘리는 역할을 수행할 수 있다. 또한, 상기 유기산은 바나듐 이온의 안정성이나 반응성의 향상, 부반응의 억제, 내부 저항의 저감 등을 도모할 수 있다.
- [47] 한편, 상기 유기산은 그 형태를 특별히 제한되는 것은 아니나, 유기 용매 또는 물에 용해된 용액 형태를 가질 수 있다.
- [48] 이때, 상기 유기 용매로는 예를 들어 아세톤, 메틸알코올, 에틸알코올, 프로필알코올, 이소프로필알코올, 부틸알코올 등을 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 유기 용매로는 이소프로필알코올(IPA)을 사용할 수 있다.
- [49] 또한, 상기 전해액 조성물에서 유기산의 농도가 지나치게 높으면, 용해도의 저하를 초래하므로, 전해액 조성물 내 유기산의 농도는 1 내지 5 M, 1 내지 3 M 또는 1 내지 2 M일 수 있다. 상기 유기산의 농도를 상기 범위 내로 조절함으로써 유기산의 농도로 인한 용해도의 저하를 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 전지의 효율을 증가시킬 있다.
- [50] 한편, 전해액 조성물의 pH는 예를 들어 2 내지 5의 범위일 수 있다. 본 발명에서 전해액 조성물의 pH가 상기 범위일 때, 부식성이 낮아 셀 안정성이 우수하고,

충/방전 용량과 같은 전지의 효율을 저해하지 않는다.

[51]

[52] 또한, 본 발명은 활물질과; 하나 이상의 카르복실기를 갖는 유기산을 포함하는 레독스 플로우 전지용 전해액 조성물을 제공한다.

[53]

본 발명에 따른 플로우 전지용 전해액 조성물은 산도가 높은 황산이나 염산 등의 무기산을 포함하는 대신 하나 이상의 카르복실기를 갖는 유기산을 포함함으로써, 셀의 부식을 개선할 수 있으며, 전해액 유출 시, 전지의 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 레독스 플로우 전지의 충방전 용량과 함께, 이온교환막과 집전체의 부식을 감소시켜 전지의 수명을 향상시키는 효과가 우수하다.

[54]

[55] 나아가, 본 발명은 양극 전극 및 양극 전해액을 포함하는 양극 셀;

[56] 음극 전극 및 음극 전해액을 포함하는 음극 셀;

[57] 상기 양극 셀과 음극 셀을 분리하는 분리막; 및

[58] 상기 양극 전해액 및 음극 전해액 중 어느 하나 이상은, 하나 이상의 카르복실기를 포함하는 유기산을 포함하는 레독스 플로우 전지를 제공한다.

[59]

이때, 상기 양극 전해액은, 양극활물질 및 하나 이상의 카르복실기를 포함하는 유기산을 포함할 수 있으며, 상기 양극활물질은, +4 내지 +5의 산화수를 갖는 바나듐 이온을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 양극활물질로는, $(VO_2)SO_4$, $VO(SO_4)$ 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[60]

또한, 상기 양극활물질은 양극 전해액 조성물 내에 1 M 내지 10 M의 농도로 존재할 수 있다. 상기 양극활물질의 농도가 상기 범위에 포함될 때, 높은 에너지 밀도 및 높은 출력밀도를 구현할 수 있는 이점이 있다. 양극활물질의 농도가 1 M 보다 낮은 경우에는 단위 부피당 양극활물질의 양이 낮아 에너지 밀도가 감소할 수 있으며, 10 M 보다 높은 경우에는 양극활물질의 점도가 급격히 증가하여 산화/환원 반응속도가 현저히 감소하여 출력밀도가 저하될 수 있다.

[61]

나아가, 상기 음극 전해액은, 음극활물질 및 하나 이상의 카르복실기를 포함하는 유기산을 포함할 수 있으며, 상기 음극활물질은, +2 내지 +4의 산화수를 갖는 바나듐 이온을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 음극활물질로는, +2가 내지 +3가의 바나듐계 화합물일 수 있고, 이러한 음극활물질의 예로는, VSO_4 , $VO_2(SO_4)_3$ 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[62]

이때, 상기 음극활물질는, 음극 전해액 조성물 내에 1 M 내지 10 M의 농도로 존재할 수 있다. 상기 음극활물질의 농도가 상기 범위에 포함될 때, 높은 에너지 밀도 및 높은 출력밀도를 구현할 수 있는 이점이 있다. 음극활물질의 농도가 1 M 보다 낮은 경우에는 단위 부피당 음극활물질의 양이 낮아 에너지 밀도가 감소할 수 있으며, 10 M 보다 높은 경우에는 음극활물질의 점도가 급격히 증가하여 산화/환원 반응속도가 현저히 감소하여 출력밀도가 저하될 수 있다.

[63]

아울러, 본 발명에 따른 전해액 조성물은 바나듐 금속 성분 이외의 다른 금속

이온을 추가로 포함시켜, 바나듐 이온의 이용률을 향상시킬 수 있다.

- [64] 본 발명에 따른 상기 레독스 플로우 전지는 하나 이상의 카르복시기를 갖는 유기산을 양극 전해액 및 음극 전해액 중 어느 하나 이상에 포함함으로써, 레독스 플로우 전지의 충방전 용량 및 전지의 수명을 향상될 수 있으므로, 태양광 발전기, 풍력 발전기 등의 에너지 분야에서 사용되는 전력저장 장치에 유용하게 사용될 수 있다.

[65]

발명의 실시를 위한 형태

- [66] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[67]

- [68] 도 1을 참조하여 레독스 플로우 전지의 기본적 구성을 설명한다. 레독스 플로우 전지(100)는, 대표적으로는, 교류/직류 변환기를 통해 발전부(예컨대, 태양광 발전기, 풍력 발전기, 기타 일반 발전소 등) 및 전력 계통이나 수요자 등의 부하에 접속되고, 발전부를 전력 공급원으로 하여 충전을 행하며, 부하를 전력 제공 대상으로 하여 방전을 행한다. 상기 충방전을 행하는데 있어서, 레독스 플로우 전지(100)와, 이 전지(100)에 전해액을 순환시키는 순환 기구(탱크, 배관, 펌프)를 구비하는 이하의 전지 시스템이 구축된다.

- [69] 레독스 플로우 전지(100)는, 양극 전극(21)을 내장하는 양극셀(20)과, 음극 전극(31)을 내장하는 음극셀(30)과, 두 셀(20,30)을 분리하는 분리막, 예를 들어 이온을 선택적으로 투과시키는 이온교환막(40)을 구비한다. 양극셀(20)에는 양극 전해액용 탱크(50)가 배관(51)을 통해 접속된다. 음극셀(30)에는 음극 전해액용 탱크(60)가 배관(61)을 통해 접속된다. 배관(51,61)에는 각 극의 전해액을 순환시키기 위한 펌프(52,62)를 구비한다. 레독스 플로우 전지(100)는, 배관(51,61) 및 펌프(52,62)를 이용하여, 양극셀(20)[양극 전극(21)]과 음극셀(30)[음극 전극(31)]에 각각 탱크(50)의 양극 전해액, 탱크(60)의 음극 전해액을 순환 공급하여, 각 전극의 전해액 속의 전극활물질이 되는 금속 이온의 가수 변화 반응에 따라 충방전을 행한다.

- [70] 이때, 레독스 플로우 이차 전지(100)의 이온교환막(40)은 나피온(nafion)으로 형성될 수 있다. 또한, 음극 전극(31)과 양극 전극(21)은 다공성의 금속 표면에 균일하게 탄소층이 코팅되는 것을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 카본 펠트를 사용할 수 있고, 보조 전극(counter electrode)으로 백금을 사용할 수 있다.

[71]

[72] [실시예 1]

- [73] 옥살산 파우더 9 g을 초순수 100 ml에 용해시켜 1 M의 유기산 용액을 제조하고, 이렇게 제조된 유기산 용액에, 바나듐 설페이트의 농도가 1 M이 되도록

용해시켜 전해액을 제조하였다. 이때, 상기 실시예 1에서 전해액의 pH는 3.7이다.

[74]

[75] [실시예 2]

[76] 상기 실시예 1에서 옥살산 파우더 대신 말레인산 파우더 12 g을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다. 이때, 상기 실시예 2에서 제조된 전해액의 pH는 3.7이다.

[77]

[78] [실시예 3]

[79] 상기 실시예 1에서 옥살산 파우더 대신 시트르산 파우더 19.2 g을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다. 이때, 상기 실시예 2에서 제조된 전해액의 pH는 3.6이다.

[80]

[81] [비교예 1]

[82] 상기 실시예 1에서 유기산 용액 대신 황산 수용액을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다. 이때, 상기 비교예 1에서 제조된 전해액의 pH는 0.5이다.

[83]

[84] [시험예 1]

[85] 측정 1: 상기 실시예 1 내지 3과 비교예 1에서 얻은 전해액을 각각 사용하여 상온에서 전위 주사속도(scan rate) 100 mV/s, 전위 주사범위 0 ~ 1.65 V로 하여 전위 변화에 따른 전류값의 변화를 측정하였다. 순환전압전류 곡선을 측정하기 위한 셀은 기준 전극(reference electrode)으로는 은-염화은 전극(Ag/AgCl)을 사용하고, 작업 전극(working electrode)으로 흑연 전극을 사용하였으며, 이온 교환막으로 음이온 교환막을 사용하였다. 상기 조건 하에서 측정된 전지에 대한 순환 전압전류곡선(CV)을 도 2 내지 4에 나타내었다.

[86]

[87] 측정 2: 작업 전극(working electrode)으로 카본 펠트를 사용하고, 전위 주사범위로 0 ~ 1.3 V로 하는 것을 제외하고는 상기 측정 1에서 수행된 조건과 동일한 조건으로 수행하여 순환 전압전류곡선(Cyclic Voltammetry, CV)을 측정하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[88]

[89] 도 2 내지 도 5에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 1에 따른 전해액은 전해액의 용매로 무기산인 황산을 사용한 비교예 1과 비교하여, 전극의 종류와 상관없이 전해질의 산화 환원 특성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[90]

[91] [시험예 2]

[92] 측정 1: 상기 실시예 1에서 제조된 전해액을 양극 및 음극 전해액용 탱크에 10

mL씩 충전하고 질소 퍼징을 하여 외부공기와의 접촉을 차단하고 밀봉하였다. 상온 조건에서 밀봉된 외부공기와의 접촉이 차단된 전해액은 3 ~ 4 mL/분의 일정한 속도로, 3 cm * 3 cm 카본 펠트(전극의 반응 면적이 9 cm²)에 흘러 들어가도록 유입속도를 조절하였으며, 레독스 플로우 전지의 충방전 속도를 조절하는 전류 주사속도는 250 mA 정도로 일정하게 조절하였다. 또한, 충전 종료 시의 양극 전해액의 충전 심도가 90% 이하가 되도록, 도 4에 도시하는 바와 같이 전환 전압이 1.60 V에 도달한 부근에서 충전을 종료하고 방전으로 전환하여, 실시예 1의 전해액을 포함하는 레독스 플로우 전지의 시간(h)에 따른 전지 전압(V)의 변화를 측정하였다. 동일한 조건으로 비교예 1의 전해액을 포함하는 레독스 플로우 전지의 시간(h)에 따른 전지 전압(V)의 변화를 측정하였으며, 측정된 결과를 도 6에 나타내었다.

[93]

[94] 측정 2: 초기 충전 시, 고순도의 충전 용액을 유지시키기 위하여, 상기 실시예 1에서 제조된 전해액을 음극에 20 ml 양극에 10 ml를 넣어 음극에 양극보다 약 2배가 많은 전해액을 충전하고 질소 퍼징을 하여 외부공기와의 접촉을 차단하고 밀봉하였다. 상온 조건에서 밀봉된 외부공기와의 접촉이 차단된 전해액은 3 ~ 4 mL/분의 일정한 속도로, 3 cm * 3 cm 카본 펠트(전극의 반응 면적이 9 cm²)에 흘러 들어가도록 유입속도를 조절하였다. 레독스 플로우 전지의 충방전 속도를 조절하는 전류주사속도는 50 mA/cm² 이하의 저속 전류 주사속도를 사용하여 충방전을 수행하였으며, 충방전 시 전압, 방전 용량 및 충전 용량을 측정하였다. 또한, 동일한 조건으로 비교예 1에서 제조된 전해액을 포함하는 레독스 플로우 전지의 충방전 시 전압, 방전 용량 및 충전 용량을 측정하였다.

[95] 측정된 결과로부터, 충전 용량밀도(Axh(시간)/L(전지체적(리터)))와 방전 용량밀도(Axh(시간)/L(전지체적(리터)))를 도 7에 나타내었다. 또한, 하기 수학적 식 1 및 2를 이용하여 측정된 결과들로부터 전압 효율 및 쿨롱 효율을 도출하였으며, 용량 밀도를 도출하였으며, 하기 수학적 식 3을 이용하여 도출된 전압 효율 및 쿨롱 효율로부터 레독스 플로우 전지의 에너지 효율을 도출하였다. 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[96] [수학적 식 1]

[97] 전압 효율(%)=(방전시 평균 전압/충전시 평균 전압) × 100

[98] [수학적 식 2]

[99] 쿨롱 효율(%)=(방전 용량/충전 용량) × 100

[100] [수학적 식 3]

[101] 에너지 효율(%)= (전압 효율/100) × (쿨롱 효율/100) × 100

[102]

[103] 도 6 내지 도 8에 나타낸 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 전해액을 포함하는 레독스 플로우 전지는 비교예 1에서 제조된 전해액을 포함하는 전지와 대비하여 충방전 용량이 큰 것을 알 수 있고, 초기 충전시간이 보다 빠름을 알 수 있다.

또한, 이로 인하여 에너지 효율이 우수한 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 전해액 조성물은 레독스 플로우 전지의 충방전 용량 및 에너지 효율을 현저히 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

[104]

[105] [시험예 3]

[106] 상기 실시예 1에서 제조된 전해액을 사용하고, 상기 시험예 2와 동일한 방법으로 충방전을 반복 수행하면서 충방전 주기 시간(h)에 따른 전지 전압(V)을 측정하여 하고, 이에 대한 충방전의 사이클 시간(h)과 전지 전압(V)과의 관계로도 9에 도시하였다.

[107] 도 9에 나타낸 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 전해액을 포함하는 레독스 플로우 전지는 충방전을 반복 수행하여도 전지의 충방전 전압이 일정하게 유지되는 것으로 확인되었다. 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 전해액 조성물은 레독스 플로우 전지에 사용할 경우, 전지 수명을 향상시키는 것을 알 수 있다.

[108]

산업상 이용가능성

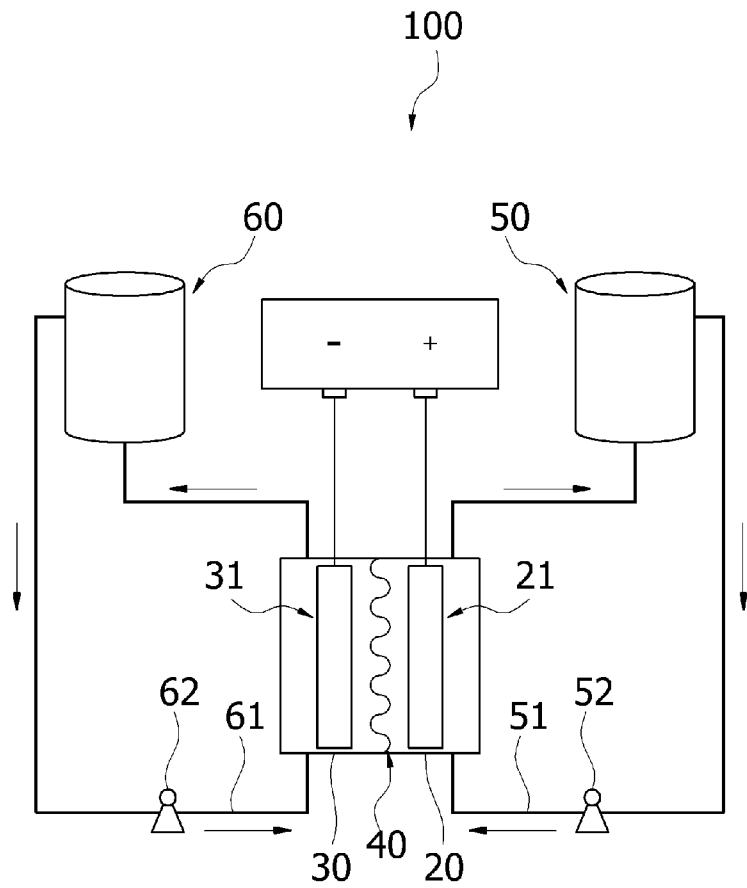
[109] 본 발명에 따른 전해액 조성물은 산도가 높은 황산이나 염산 등의 무기산을 포함하는 대신 하나 이상의 카르복실기를 갖는 유기산을 포함함으로써, 셀의 부식을 개선할 수 있을 뿐만 아니라, 전해액 유출 시 전지의 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 레독스 플로우 전지에 적용 시, 충방전 용량과 함께 이온교환막과 집전체의 부식을 감소시켜 전지의 수명을 향상시키는 효과가 우수하므로, 태양광 발전기, 풍력 발전기 등의 에너지 분야에서 사용되는 전력저장 장치에 유용하게 사용될 수 있다.

청구범위

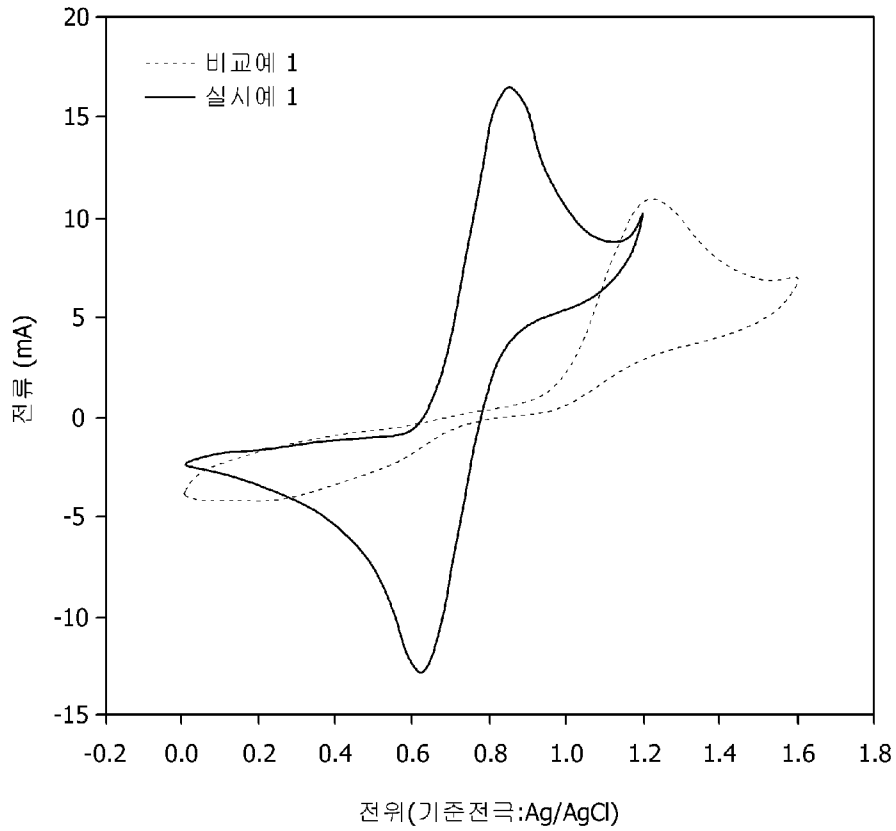
- [청구항 1] 활물질; 및
하나 이상의 카르복실기를 갖는 유기산을 포함하는 전해액 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
활물질은, +2가 내지 +5가의 바나듐계 화합물인 전해액 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
유기산은, 1개의 카르복실기를 갖는 직쇄상의 포화 카르복실산; 포화 지방족 디카르복실산; 불포화 지방족 디카르복실산; 방향족 디카르복실산; 및 3개 이상의 카르복실기를 갖는 카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 전해액 조성물.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
포화 지방족 디카르복실산은, 옥살산(oxalic acid), 말론산(malonic acid), 숙신산(succinic acid), 글루타르산(glutaric acid), 아디프산(adipic acid), 피멜산(pimelic acid), 수베르산(suberic acid), 아젤라산(azelaic acid), 및 세바식산(sebacic acid)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 전해액 조성물.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
포화 지방족 디카르복실산은, 옥살산(oxalic acid)인 전해액 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
유기산의 농도는 1 내지 5 M인 전해액 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
전해액 조성물의 pH는 2 내지 5인 전해액 조성물.
- [청구항 8] 활물질; 및
하나 이상의 카르복실기를 갖는 유기산을 포함하는 레독스 플로우 전지용 전해액 조성물.
- [청구항 9] 양극 전극 및 양극 전해액을 포함하는 양극 셀;
음극 전극 및 음극 전해액을 포함하는 음극 셀;
상기 양극 셀과 음극 셀을 분리하는 분리막; 및
상기 양극 전해액 및 음극 전해액 중 어느 하나 이상은, 하나 이상의 카르복실기를 포함하는 유기산을 포함하는 레독스 플로우 전지.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
양극 전해액은, 양극활물질 및 하나 이상의 카르복실기를 포함하는 유기산을 포함하는 레독스 플로우 전지.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
양극활물질은, $(VO_2)SO_4$ 및 $VO(SO_4)$ 로 이루어진 군으로부터

- 선택되는 1종 이상인 레독스 플로우 전지.
- [청구항 12] 제10항에 있어서,
양극활물질의 농도는, 1 내지 10 M인 레독스 플로우 전지.
- [청구항 13] 제9항에 있어서,
음극 전해액은, 음극활물질 및 하나 이상의 카르복실기를 포함하는 유기산을 포함하는 레독스 플로우 전지.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
음극활물질은, VSO_4 및 $VO_2(SO_4)_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 레독스 플로우 전지.
- [청구항 15] 제13항에 있어서,
음극활물질의 농도는, 1 내지 10 M인 레독스 플로우 전지.

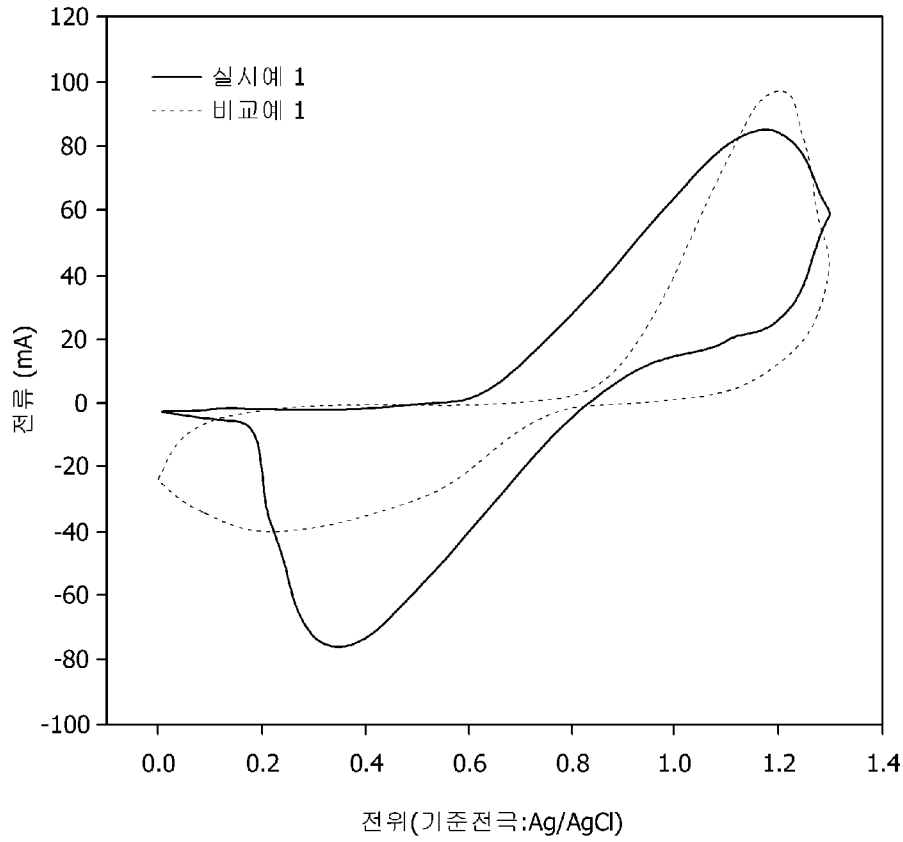
[Fig. 1]



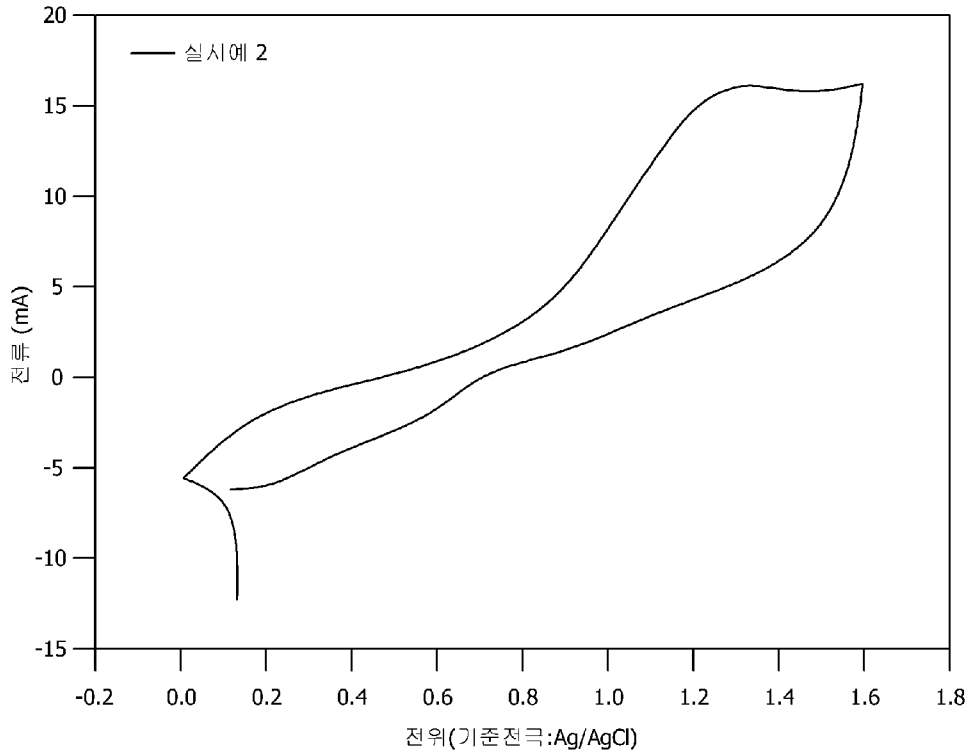
[Fig. 2]



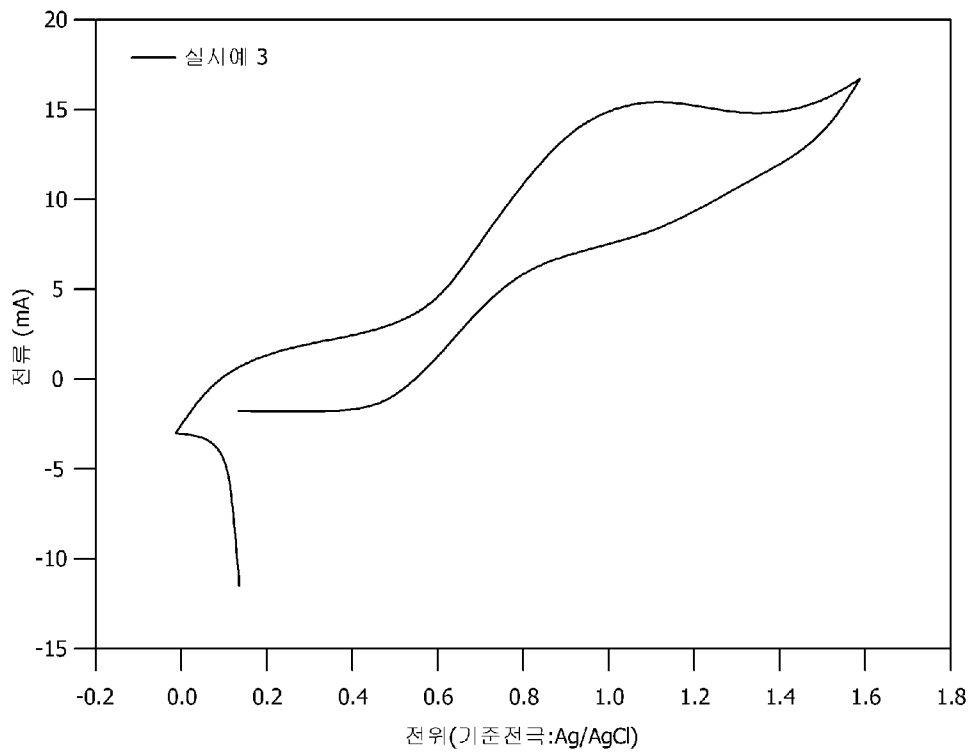
[Fig. 3]



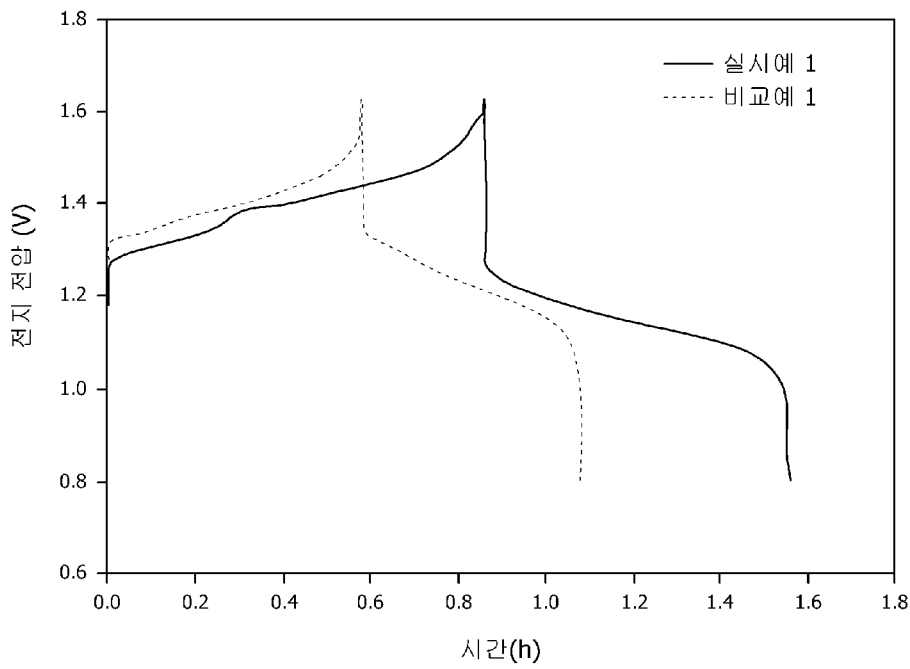
[Fig. 4]



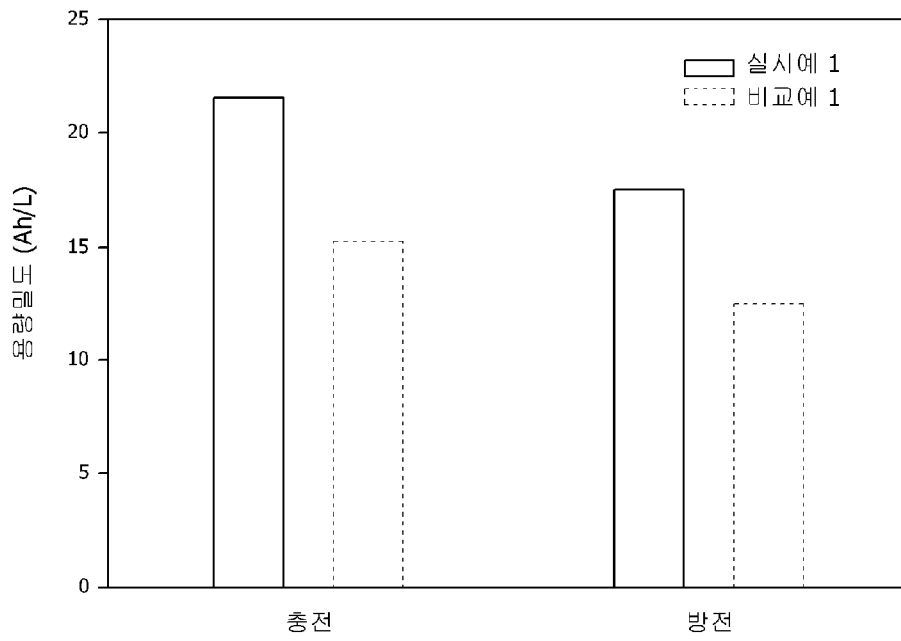
[Fig. 5]



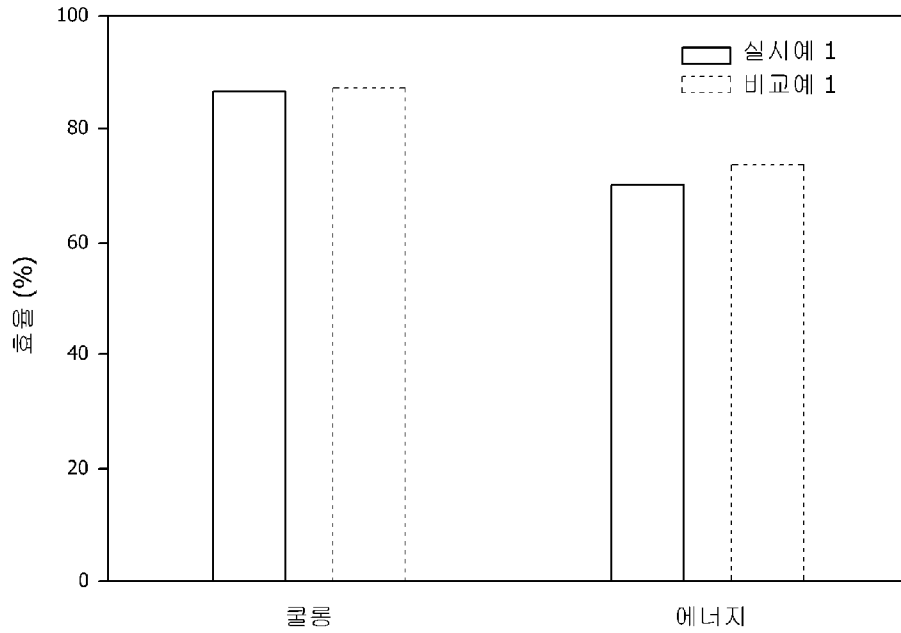
[Fig. 6]



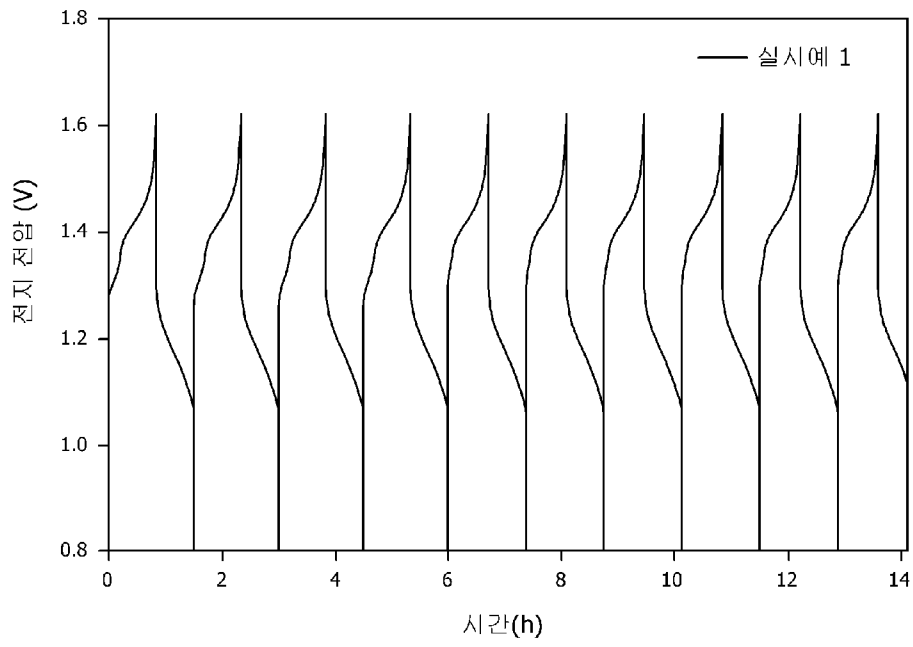
[Fig. 7]



[Fig. 8]



[Fig. 9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/008245

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 8/18(2006.01)i, H01M 8/02(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)

H01M 8/18; H01M 10/0567; H01M 8/02; H01M 4/36; H01M 6/16; H01M 2/36; H01M 4/505

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: redox, electrolyte, organic acid, carboxyl group, vanadium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2013-0088481 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 08 August 2013 See abstract; paragraphs [0010]-[0027] and [0055]; and claims 1-7.	1-15
A	US 2013-0095362 A1 (KESHAVARZ, Majid et al.) 18 April 2013 See abstract; paragraphs [0030]-[0037]; and claims 1-7.	1-15
A	US 7625663 B2 (CLARKE, Robert Lewis et al.) 01 December 2009 See abstract; columns 2-6; and claims 1-3.	1-15
A	JP 2013-232434 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRY LTD. et al.) 14 November 2013 See abstract; paragraphs [0009]-[0020]; and claims 1-3.	1-15
A	JP 2013-016303 A (TOYOTA INDUSTRIES CORPORATION) 24 January 2013 See abstract; and paragraphs [0014]-[0026].	1-15



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

"I" 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

18 DECEMBER 2014 (18.12.2014)

Date of mailing of the international search report

18 DECEMBER 2014 (18.12.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
 Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/008245

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0088481 A	08/08/2013	US 2013-0196206 A1	01/08/2013
US 2013-0095362 A1	18/04/2013	AU 2012-323979 A1	08/05/2014
		KR 10-2014-0083027 A	03/07/2014
		WO 2013-056175 A1	18/04/2013
US 7625663 B2	01/12/2009	AU 2006-302023 A1	19/04/2007
		AU 2006-302023 B2	16/09/2010
		CA 2625516 A1	19/04/2007
		EP 1415354 A1	06/05/2004
		EP 1415354 B1	19/01/2011
		EP 1415357 A1	06/05/2004
		EP 1415358 A2	06/05/2004
		EP 1415358 B1	16/04/2008
		EP 1952474 A2	06/08/2008
		JP 2009-512164 A	19/03/2009
		JP 5109046 B2	26/12/2012
		US 2004-0029019 A1	12/02/2004
		US 2004-0197649 A1	07/10/2004
		US 2004-0197651 A1	07/10/2004
		US 2004-0202925 A1	14/10/2004
		US 2004-0202926 A1	14/10/2004
		US 2004-0202939 A1	14/10/2004
		US 2005-0118498 A1	02/06/2005
		US 2006-0063065 A1	23/03/2006
		US 2008-0233484 A1	25/09/2008
		US 6986966 B2	17/01/2006
		US 7214443 B2	08/05/2007
		US 7252905 B2	07/08/2007
		US 7270911 B2	18/09/2007
		US 7297437 B2	20/11/2007
		US 7560189 B2	14/07/2009
		WO 03-017394 A1	27/02/2003
		WO 03-017395 A1	27/02/2003
		WO 03-017397 A1	27/02/2003
		WO 03-017407 A1	27/02/2003
		WO 03-017408 A1	27/02/2003
		WO 03-028127 A1	03/04/2003
		WO 2004-095602 A2	04/11/2004
		WO 2004-095602 A3	29/12/2004
		WO 2007-044852 A2	19/04/2007
		WO 2007-044852 A3	21/12/2007
JP 2013-232434 A	14/11/2013	JP 2007-012468 A	18/01/2007
		JP 5426065 B2	06/12/2013
		JP 5433100 B2	05/03/2014
JP 2013-016303 A	24/01/2013	JP 2012-174339 A	10/09/2012
		JP 2013-012387 A	17/01/2013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/008245

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		JP 2013-016421 A	24/01/2013
		JP 2013-016424 A	24/01/2013
		JP 2013-020701 A	31/01/2013
		JP 2013-020702 A	31/01/2013
		JP 2013-037823 A	21/02/2013
		JP 2013-037824 A	21/02/2013
		JP 5594241 B2	24/09/2014
		US 2013-0330607 A1	12/12/2013
		WO 2012-111338 A1	23/08/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 8/18(2006.01)i, H01M 8/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 8/18; H01M 10/0567; H01M 8/02; H01M 4/36; H01M 6/16; H01M 2/36; H01M 4/505 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: 레독스, 전해액, 유기산, 카르복실기, 바나듐		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2013-0088481 A (삼성전자주식회사) 2013.08.08 요약; 단락 [0010]-[0027] 및 [0055]; 및 청구항 1-7 참조.	1-15
A	US 2013-0095362 A1 (KESHAVARZ, MAJID 외 1명) 2013.04.18 요약; 단락 [0030]-[0037]; 및 청구항 1-7 참조.	1-15
A	US 7625663 B2 (CLARKE, ROBERT LEWIS 외 4명) 2009.12.01 요약; 컬럼 2-6; 및 청구항 1-3 참조.	1-15
A	JP 2013-232434 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRY LTD. 외 1명) 2013.11.14 요약; 단락 [0009]-[0020]; 및 청구항 1-3 참조.	1-15
A	JP 2013-016303 A (TOYOTA INDUSTRIES CORPORATION) 2013.01.24 요약; 및 단락 [0014]-[0026] 참조.	1-15
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허문헌 “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 2014년 12월 18일 (18.12.2014)	국제조사보고서 발송일 2014년 12월 18일 (18.12.2014)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 신주철 전화번호 +82-42-481-8656	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0088481 A	2013/08/08	US 2013-0196206 A1	2013/08/01
US 2013-0095362 A1	2013/04/18	AU 2012-323979 A1	2014/05/08
		KR 10-2014-0083027 A	2014/07/03
		WO 2013-056175 A1	2013/04/18
US 7625663 B2	2009/12/01	AU 2006-302023 A1	2007/04/19
		AU 2006-302023 B2	2010/09/16
		CA 2625516 A1	2007/04/19
		EP 1415354 A1	2004/05/06
		EP 1415354 B1	2011/01/19
		EP 1415357 A1	2004/05/06
		EP 1415358 A2	2004/05/06
		EP 1415358 B1	2008/04/16
		EP 1952474 A2	2008/08/06
		JP 2009-512164 A	2009/03/19
		JP 5109046 B2	2012/12/26
		US 2004-0029019 A1	2004/02/12
		US 2004-0197649 A1	2004/10/07
		US 2004-0197651 A1	2004/10/07
		US 2004-0202925 A1	2004/10/14
		US 2004-0202926 A1	2004/10/14
		US 2004-0202939 A1	2004/10/14
		US 2005-0118498 A1	2005/06/02
		US 2006-0063065 A1	2006/03/23
		US 2008-0233484 A1	2008/09/25
		US 6986966 B2	2006/01/17
		US 7214443 B2	2007/05/08
		US 7252905 B2	2007/08/07
		US 7270911 B2	2007/09/18
		US 7297437 B2	2007/11/20
		US 7560189 B2	2009/07/14
		WO 03-017394 A1	2003/02/27
		WO 03-017395 A1	2003/02/27
		WO 03-017397 A1	2003/02/27
		WO 03-017407 A1	2003/02/27
		WO 03-017408 A1	2003/02/27
		WO 03-028127 A1	2003/04/03
		WO 2004-095602 A2	2004/11/04
		WO 2004-095602 A3	2004/12/29
		WO 2007-044852 A2	2007/04/19
		WO 2007-044852 A3	2007/12/21
JP 2013-232434 A	2013/11/14	JP 2007-012468 A	2007/01/18
		JP 5426065 B2	2013/12/06
		JP 5433100 B2	2014/03/05
JP 2013-016303 A	2013/01/24	JP 2012-174339 A	2012/09/10
		JP 2013-012387 A	2013/01/17

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		JP 2013-016421 A	2013/01/24
		JP 2013-016424 A	2013/01/24
		JP 2013-020701 A	2013/01/31
		JP 2013-020702 A	2013/01/31
		JP 2013-037823 A	2013/02/21
		JP 2013-037824 A	2013/02/21
		JP 5594241 B2	2014/09/24
		US 2013-0330607 A1	2013/12/12
		WO 2012-111338 A1	2012/08/23