



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0040850  
(43) 공개일자 2018년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 8/18 (2015.01) H01M 10/0567 (2010.01)  
H01M 8/20 (2015.01)

(52) CPC특허분류  
H01M 8/188 (2013.01)  
H01M 10/0567 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0132665

(22) 출원일자 2016년10월13일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

김성연

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

문식원

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김성호, 박형달

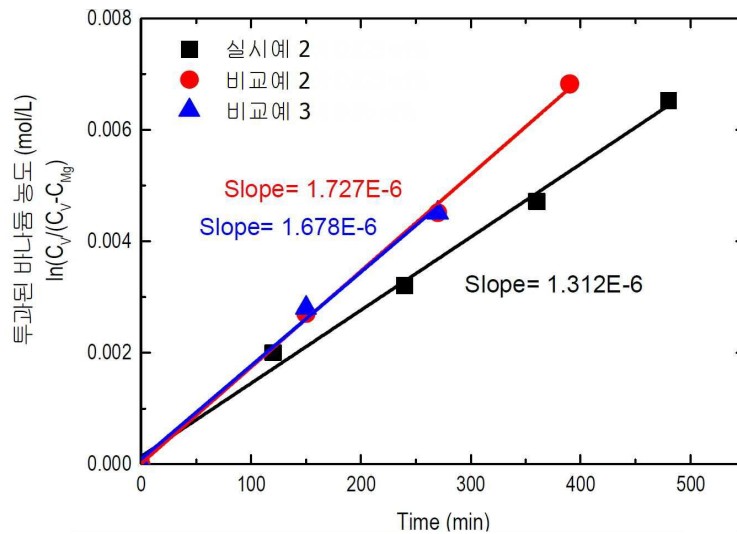
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 중공 실리카를 포함하는 바나듐 레독스 플로우 배터리용 전해액 및 이를 포함하는 바나듐 레독스 플로우 배터리

(57) 요약

본 발명은 중공 실리카를 포함하는 바나듐 레독스 플로우 배터리용 전해액 및 이를 포함하는 바나듐 레독스 플로우 배터리에 관한 것으로, 본 발명에 따르면, 바나듐 전해액에 포함되는 중공 실리카는 전해액의 점도 증가를 유발하고, 이로 인하여 전해액에 포함되어 있는 바나듐 이온이 분리막을 투과하는 크로스-오버 현상이 감소된다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

*H01M 8/20* (2013.01)

*H01M 2300/0005* (2013.01)

*Y02E 60/528* (2013.01)

(72) 발명자

**노태근**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**변수진**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10043787

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 전략적핵심소재기술개발사업

연구과제명 에너지 저장 레독스 플로우 전지(RFB)용 선택적 이온전달 소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주)LG화학

연구기간 2012.11.01 ~ 2016.10.12

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

중공 실리카(Hollow silica)를 포함하는 바나듐 레독스 플로우 배터리를 전해액.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 중공 실리카는 전해액 총 100 중량%를 기준으로 0.001 내지 5 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 바나듐 레독스 플로우 배터리용 전해액.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 중공 실리카는 평균 입경이 1 내지 500nm인 것을 특징으로 하는 바나듐 레독스 플로우 배터리용 전해액.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 중공 실리카는 70 내지 95 %의 중공도를 가지는 구형의 실리카인 것을 특징으로 하는 바나듐 레독스 플로우 배터리용 전해액.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전해액이 음극 전해액인 경우, 점도는 2 내지 50 cP인 것을 특징으로 하는 바나듐 레독스 플로우 배터리용 전해액.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 전해액이 양극 전해액인 경우, 점도는 5 내지 50 cP인 것을 특징으로 하는 바나듐 레독스 플로우 배터리용 전해액.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 전해액은 황산 이온( $\text{SO}_4^{2-}$ ), 인산 이온( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 및 질산 이온( $\text{NO}_3^-$ ) 중 적어도 1종의 산(Acid)을 포함하는 것을 특징으로 하는 바나듐 레독스 플로우 배터리용 전해액.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 산의 농도는 0.1 내지 10 M인 것을 특징으로 하는 바나듐 레독스 플로우 배터리를 전해액.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 전해액은 바나듐설페이트(Vanadium sulfate), 바나듐아세틸아세토네이트(Vanadium acetylacetonate), 바나듐옥사이드설페이트하이드레이트(Vanadium oxide sulfate hydrate), 바나듐옥시트리에톡사이드(Vanadium oxytriethoxide) 및 바나듐 옥시플로라이드(Vanadium oxyfluoride)로부터 선택되는 1종 이상의 바나듐염을 포함하는 것을 특징으로 하는 바나듐 레독스 플로우 배터리를 전해액.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 바나듐염의 농도는 0.1 내지 5 M인 것을 특징으로 하는 바나듐 레독스 플로우 배터리를 전해액.

**청구항 11**

양극; 음극; 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 분리막 및 전해액을 포함하는 바나듐 레독스 플로우 배터리에 있어서,

상기 전해액은 상기 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 전해액인 것을 특징으로 하는 바나듐 레독스 플로우 배터리.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 중공 실리카를 포함하는 바나듐 레독스 플로우 배터리를 전해액 및 이를 포함하는 바나듐 레독스 플로우 배터리에 관한 것으로, 보다 상세하게는 중공 실리카를 첨가하여 점도가 향상되어 바나듐 이온의 크로스-오버(Cross-over) 현상이 개선된 바나듐 레독스 플로우 배터리를 전해액 및 바나듐 레독스 플로우 배터리에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 전력 저장 기술은 전력 이용의 효율화, 전력 공급 시스템의 능력이나 신뢰성 향상, 시간에 따라 변동폭이 큰 신재생 에너지의 도입 확대, 에너지 재생 등 에너지 전체에 걸쳐 효율적 이용을 위해 중요한 기술이며 그 발전 가능성 및 사회적 기여에 대한 요구가 점점 증대되고 있다. 이 때문에 세계적으로 풍력, 태양광과 같은 신재생 에너지를 사용한 전력 수급 방식의 필요성이 커지고 있으며, 현대의 증가된 에너지 수요를 충족하기 위한 신재생 에너지의 안정적이고 효율적인 공급이 필요하다. 대표적 신재생 에너지인 풍력, 태양광 에너지 발전의 경우, 환경 변화에 따른 발전량 및 출력에 변동이 있기 때문에 이러한 문제를 해결하기 위해 대용량, 고효율 에너지 저장 장치가 필요하다.

[0004] 마이크로 그리드와 같은 반 자율적인 지역 전력 공급 시스템의 수급 균형의 조정 및 풍력이나 태양광 발전과 같은 신재생 에너지 발전의 불균일한 출력을 적절히 분배하고 기존 전력 계통과의 차이에서 발생하는 전압 및 주파수 변동 등의 영향을 제어하기 위해서 이차 전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 이러한 분야에서 이차 전지의 활용도에 대한 기대치가 높아지고 있다.

- [0005] 특히, 레독스 플로우 배터리(Redox flow battery: RFB)는 대용량화가 가능하며, 유지 보수 비용이 적고, 상온에서 작동 가능하며, 용량과 출력을 각기 독립적으로 설계할 수 있는 특징이 있기 때문에 최근 대용량 이차 전지로 많은 연구가 진행되고 있는 실정이다.
- [0006] 이 중에서도, 바나듐 이온을 이용하는 바나듐 레독스 플로우 배터리(Vanadium redox flow battery: VRFB)가 차세대 에너지 저장 장치로서 각광을 받고 있다. 그러나 바나듐 이온이 분리막(이온교환막)을 투과하는 크로스-오버(Cross-over) 현상 등으로 레독스 플로우 배터리의 용량 저하가 발생하는 문제점 있어 이를 개선하려는 연구가 지속적으로 진행되고 있는 실정이다.
- [0007] 이러한 문제를 개선하고자, 분리막의 두께를 증가시키는 방법, 분리막의 이온성기를 치환하는 방법, 분리막을 형성하는 고분자를 가교시키기 위한 첨가제를 사용하는 방법 등이 알려져 있으나, 이러한 방법은 분리막 자체의 구조 변경을 통해 투과도를 줄이는 방법으로 전도도의 감소 또는 내구성의 문제가 함께 고려되어야 한다. 이외에도 전지 운전조건(State of charge: SOC)을 변화시키는 방법이 있으나, 전지의 효율이 저하되는 단점이 있으며, 또는 일정 운전 이후에 전해액을 혼합한 후 다시 반으로 분배하여 운전하는 방법이 있으나, 전해액을 일정 시간 이후 또는 상시 혼합시켜줘야 하는 불편함이 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제1499632호 "바나듐 전지"

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0010] 현재 레독스 흐름전지에 사용되는 분리막은 일반적으로 기존에 리튬 이차 전지 등에 사용되던 분리막으로서, 이러한 기존 분리막은 양극 전해액과 음극 전해액 간의 이온의 크로스 오버를 발생시키고 전지의 에너지밀도를 저하시키는 문제점을 가지고 있다. 예컨대, 대표적인 상용 이온교환막인 나피온(Nafion)의 경우 높은 이온전도도와 우수한 화학안정성으로 인하여 레독스 흐름전지의 분리막으로 널리 사용되고 있지만, 고가일 뿐만 아니라 무엇보다도 바나듐 이온이 쉽게 투과하는 단점으로 인해 투과선택도가 낮아 성능이 저하되는 문제점을 안고 있다. 이를 해결하고자, 본 발명자들은 중공 실리카가 전해액의 점도를 증가시키는 것을 알아내고, 이를 바나듐 레독스 플로우 배터리의 전해액으로 적용하여 본 발명을 완성하였다.

- [0011] 따라서 본 발명의 목적은 전해액의 점도를 증가시켜, 바나듐 이온의 크로스-오버 현상을 감소시켜 전지의 효율을 향상시키는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0013] 상기의 목적을 달성하고자, 본 발명은 중공 실리카를 포함하는 바나듐 레독스 플로우 배터리용 전해액을 제공한다. 본 발명에 따르면 상기 중공 실리카는 전해액 총 100 중량%를 기준으로 0.001 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

- [0014] 또한 본 발명은 양극; 음극; 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 분리막 및 상기 전해액을 포함하는 바나듐 레독스 플로우 배터리를 제공한다.

**발명의 효과**

- [0016] 본 발명에 따르면, 바나듐 레독스 플로우 배터리용 전해액에 포함되는 중공 실리카는 전해액의 점도 증가를 유발하고, 이로 인하여 전해액에 포함되어 있는 바나듐 이온이 분리막을 투과하는 크로스-오버 현상이 감소된다.

**도면의 간단한 설명**

- [0018] 도 1은 본 발명의 예비실험에 1에 따른 중공 실리카 투입에 의한 점도 상승을 나타내는 데이터이다.
- 도 2는 본 발명의 실험에 1에 따른 바나듐 이온 투과도를 산출하기 위한 장치의 모식도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 2, 비교예 2 및 3에 따른 시간별 투과된 바나듐 농도를 나타내는 데이터이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3에 따른 중공실리카 또는 일반실리카의 투입 농도별 바나듐 이온의 투과도를 나타내는 데이터이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 2, 비교예 1 및 2에 따른 바나듐 이온의 투과도를 나타내는 데이터이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0019] 통상의 바나듐 레독스 플로우 배터리는 양극 전해액으로  $V^{4+} / V^{5+}$  바나듐 레독스 커플을 사용하고, 음극 전해액으로  $V^{2+} / V^{3+}$  바나듐 레독스 커플을 사용한다. 그러나 양극 전해액의  $V^{4+} / V^{5+}$  이온이 분리막을 투과하여 음극 전해액으로 크로스-오버 되거나, 음극 전해액의  $V^{2+} / V^{3+}$  이온이 분리막을 투과하여 양극 전해액으로 크로스-오버 되어 전해액이 오염되므로 전지의 성능이 저하되는 문제점이 있다.
- [0020] 이하, 본 발명은 이러한 바나듐 이온의 크로스-오버 현상이 개선된 바나듐 레독스 플로우 배터리를 개시한다.

**[0022] 바나듐 레독스 플로우 배터리를 전해액**

- [0023] 본 발명에 따르면 바나듐 레독스 플로우 배터리를 양극 전해액 및 음극 전해액은 중공 실리카를 포함한다.
- [0024] 종래 전해액에 적용되는 유기 점증제는 바나듐 레독스 플로우 배터리의 산성 환경을 견디지 못하고, 배터리 구동 시 분해될 수 있어 전지 성능 저하를 야기할 수 있다. 따라서 본 발명에서는 무기 점증제인 실리카 중에서, 중공 실리카를 적용한다.
- [0025] 본 발명에서 중공 실리카는 입자 중앙에 빈 공동을 가지는 형상으로서, 구형의 메조포러스 입자일 수 있다. 구체적으로 중공 실리카는 작은 1차 실리카 입자들이 구형으로 쌓여 껍질이 있고 안에 텅 비어 있는 형태이므로, 1차 작은 실리카 사이 사이의 세공으로 전해액이 침투되고 내부의 중공으로 전해액이 담지될 수 있다. 이러한 이유로 동일한 사이즈의 일반 실리카를 넣었을 때보다 이온 전도도의 감소를 줄일 수 있다. 또한 중공 실리카는 작은 1차 실리카들이 모여 있고 코어셸 형태로 표면적이 넓기 때문에, 실리카 표면의 -OH와 전해액 사이의 수소 결합(H-bonding)을 더 많이 형성하게 되므로, 이온 전도도의 향상뿐만 아니라 점도 향상 효과도 우수하다.
- [0026] 통상의 일반 실리카는 겔화제로서 전해액을 겔화(Gelation)시켜 고형화된 바나듐 겔 배터리에 적용되나, 본 발명의 중공 실리카는 비교적 소량 첨가되어 전해액의 점도를 일정 수준으로 높이되, 여전히 유동성을 가지는 액체 상태를 유지하기 때문에 바나듐 플로우 배터리에 적용 가능하다. 또한 후술하는 실시예에서 알 수 있듯이, 통상의 일반 실리카를 동등한 수준의 소량으로 첨가했을 경우에는 점도 향상 효과가 미비하여 오히려 바나듐 이온이 전해질막을 투과하는 크로스-오버(Cross-over) 현상이 증가하는 반면, 중공 실리카를 동량 첨가했을 경우에는 점도가 향상되어 바나듐 이온의 크로스-오버 현상이 감소하는 것을 알 수 있다.
- [0027] 구체적으로 상기 중공 실리카는 전해액 총 100 중량%를 기준으로 0.001 내지 5 중량%, 바람직하기로 0.005 내지 0.5 중량%, 보다 바람직하기로 0.025 내지 0.05 중량%로 포함된다. 상기 중공 실리카의 함량이 0.001 중량% 미만이면, 중공 실리카로 인한 점도 향상 효과가 미비하여 바나듐 이온의 투과도 감소 효과가 없고, 반면 5 중량%를 초과하면, 점도가 과도하게 향상되어 중공 실리카의 전해액 내 균일한 분산이 어려울 뿐만 아니라, 중공 실리카로 인한 이온 전도도가 감소하고, 전지 구동 시 중공 실리카가 전지 셀의 카본 펠트에 걸려서 전해액 흐름 속도를 감소시키므로 전지 효율 및 성능이 저하되게 된다.
- [0028] 상기 중공 실리카는 평균 입경이 1 내지 500nm, 바람직하기로 10 내지 250nm, 더욱 바람직하기로 50 내지 150nm 인 것이 바람직하다. 상기 중공 실리카의 평균 입경이 1nm 미만이면 제조상 어려운 점이 있으며, 또한 500nm를 초과하게 되면 점도 증진 효과가 미비하며, 입자의 분산이 어렵고, 카본 펠트에 걸려서 전해액의 흐름 속도를

저하시키고, 이온 전도도가 감소한다.

- [0029] 상기 중공 실리카의 중공도가 높을수록, 표면적이 넓어져 이온 전도도 향상 및 점도 향상 효과가 좋아질 수 있으나, 일정 범위 이상이 되면, 중공 실리카 형태 유지하기 어려울 뿐만 아니라, 구멍들이 많아져 1차 작은 입자들로 떨어지거나 구멍이 있는 찌그러진 형태로 존재하게 된다. 따라서 중공 실리카의 중공도는 70 내지 95 %, 바람직하기로 80 내지 95 %, 더욱 바람직하기로 90 내지 95 %를 가지는 구형의 실리카인 것이 바람직하다.
- [0030] 본 발명에 따른 중공 실리카의 제조방법에는 제한이 없으며, 예컨대 코어-셸(Core-shell), 에멀전(Emulsion), 분무건조(Spray drying) 또는 분무 열분해(Spray pyrolysis), 자기조립(Self assembly), 용융발포(Smelting) 등 다양한 방법으로 제조할 수 있다.
- [0031] 코어-셸이나 에멀전법 및 자기조립법은 고상 혹은 액상의 코어를 템플레이트(Template)로 하여 그 표면에 셸을 형성하고, 코어를 제거하여 중공형 입자를 얻는 방법이다. 또한 용융발포는 발포제가 포함된 적절한 조성의 유리를 제조하고, 분쇄하여 입도를 조절한 다음, 이를 고온에서 용융하면서 발포하여 제조하는 방법으로 유리조성, 발포제 종류와 함량, 용융온도, 가열시간, 로(Furnace) 내 체류시간, 냉각속도 등의 변수에 영향을 받는다.
- [0032] 한편 분무건조(Spray drying) 기술은 액상, 에멀전, 분산액, 현탁액 등을 건조분말 형태로 바꾸는 방법이다. 액상 시료를 분무하여, 미세한 액적(Droplet) 형태로 만든 후, 뜨거운 건조 가스를 이용하여 물이나 유기 용매를 증발시킨다. 이러한 분무건조 방법은 코어-셸 혹은 에멀전법과 비교하여 코어를 제거하는 별도의 단계를 포함하지 않으며, 열분해, 발포 등의 제조방법과 비교하여 저온에서 생성되므로 다른 방법에 비해 상대적으로 빠르고 경제적이다.
- [0033] 본 발명에 따른 전해액의 점도는 음극 전해액의 경우 2 내지 50 cP, 바람직하게는 2 내지 20 cP이고, 양극 전해액의 경우 5 내지 50cP, 바람직하게는 5 내지 25 cP이다. 상기 음극 전해액의 점도가 2 cP 미만이거나, 상기 양극 전해액의 범위가 5 cP 미만이면 기존 전해액과 차이가 없어 바나듐 이온의 분리막 투과 현상을 막을 수 없고, 상기 음극 전해액 또는 양극 전해액의 점도가 50 cP를 초과하면, 전해액 내 이온의 이동 속도가 감소하여 이온 전도도가 저하되고, 전지 효율 및 성능이 저하되게 된다.
- [0034] 본 발명에 따른 전해액은 상기한 중공 실리카 및 용매를 포함할 수 있으며, 상기 용매는 황산 이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), 인산 이온(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) 및 질산 이온(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 중 적어도 1종의 산(Acid)을 함유하는 수용액을 적합하게 이용할 수 있다. 이들 산 수용액은, 전해액 속의 양극 활물질 이온의 안정성의 향상이나 반응성의 향상, 용해도의 향상을 얻을 수 있는 경우가 있고, 이온 전도도가 높아 전지의 내부 저항이 작아지며, 염산(HCl)을 이용한 경우와 달리, 염소 가스(Cl<sub>2</sub>)가 발생하지 않는다고 하는 복수의 효과를 기대할 수 있다. 바람직하게 상기 수계 용매는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub> 및 이들의 조합으로부터 1종 이상을 포함한다. 이때 상기 산의 농도는 0.1 내지 10 M, 바람직하게는 1 내지 7 M, 보다 바람직하게는 3 내지 5 M 인 것을 적용한다.
- [0035] 본 발명의 일 실시 형태로서, 상기 양극 전해액 및 상기 음극 전해액의 용매는, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 수용액(황산 수용액)인 형태를 들 수 있다. 전술한 바와 같이 전해액의 용매를 황산 수용액으로 하면, 전술한 바와 같이 양극 활물질의 안정성 및 반응성의 향상, 내부 저항의 저감 등을 도모할 수 있다. 단, 황산 농도가 지나치게 높으면, 황산 이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)이 존재함으로써 양극 활물질의 용해도의 저하나 전해액의 점도 증가를 초래할 우려가 있기 때문에, 황산 농도는, 5M 이하가 바람직하고, 1 내지 3M이 보다 바람직하다.
- [0036] 상기 양극 전해액은 바나듐 4가 양이온(V<sup>4+</sup>)과 바나듐 5가 양이온(V<sup>5+</sup>)을 포함하고, 상기 음극 전해액은 바나듐 2가 양이온(V<sup>2+</sup>)과 바나듐 3가 양이온(V<sup>3+</sup>)을 포함한다. 이러한 전해액 내에 바나듐 이온을 생성하기 위해서 바나듐염이 포함될 수 있으며, 상기 바나듐염은 바나듐 이온을 낼 수 있는 물질이라면 특별히 한정이 있는 것은 아니나, 예컨대, 바나듐설페이트(Vanadium sulfate), 바나듐아세틸아세토네이트(Vanadium acetylacetonate), 바나듐옥사이드설페이트하이드레이트(Vanadium oxide sulfate hydrate), 바나듐옥시트리에톡사이드(Vanadium oxytriethoxide) 및 바나듐 옥시플로라이드(Vanadium oxyfluoride) 일 수 있으며, 용해도를 고려하여 바나듐설페이트를 사용하는 것이 바람직하다. 이때 상기 바나듐염의 농도는 0.1 내지 5 M 범위 내에서 적용 가능하나, 용해도를 고려하여 1 내지 2 M의 농도 범위로 적용할 수 있다.

[0037] 일레로 바나듐설페이트(VOSO<sub>4</sub>)와 같은 바나듐 염을 용해한 전해액의 4가 양이온(VO<sup>2+</sup>=V<sup>4+</sup>)을 전기적으로 3가 양이온(V<sup>3+</sup>)으로 환원시켜 사용할 수 있다. 이때 사용 가능한 환원제로는 에탄올, 메탄올, 옥살산 중 선택되는 적어도 1종이 가능하다.

[0038] 본 발명에 따른 바나듐 레독스 플로우 배터리용 전해액은 증류수에 출발물질인 바나듐염을 첨가하고, 이에 환원제를 첨가하여 출발물질을 환원시킨 후, 산을 첨가하여 제조되고, 여기에 중공 실리카를 첨가한 뒤 소정시간 동안 교반하여 제조될 수 있다.

[0039] 상기한 바와 같이 바나듐 레독스 플로우 배터리의 양극 전해액과 음극 전해액이 전술한 본 발명에 따른 중공 실리카를 포함하여 이루어지는 경우, 전해액의 점도 증가를 유발하고, 이로 인하여 전해액에 포함되어 있는 바나듐 이온의 분리막을 통한 투과 현상인 크로스-오버 현상이 감소된다.

[0041] **바나듐 레독스 플로우 배터리**

[0042] 본 발명은 양극; 음극; 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 분리막 및 전해액을 포함하는 바나듐 레독스 플로우 배터리를 제공한다. 본 발명은 전해액의 조성 변화가 있는 전지이다. 이는 종래 크로스 오버 방지를 위해, 비용 및 시간이 소요되는 분리막의 사용, 운전 조건, 재생과 같은 후처리와는 비교되는 전지이다.

[0043] 상기 전해액은 양극 측으로 주입 및 배출되는 양극 전해액 및 상기 음극 측으로 주입 및 배출되는 음극 전해액으로 구성되며, 상기 양극 전해액 및 음극 전해액은 각각 전해질, 용매 및 본 발명에서 제시하는 중공 실리카를 포함한다. 상기 전해액에서 중공 실리카 이외의 전해질 및 용매는 특별히 한정하지 않으며, 당 기술분야에서 일반적으로 사용하는 것을 채용할 수 있다.

[0044] 본 발명의 플로우 배터리는 양극 전해액 또는 음극 전해액을 각각 저장하는 양극 탱크 및 음극 탱크; 상기 양극 탱크 및 음극 탱크와 연결되어 상기 전해액을 양극 또는 음극으로 공급하는 펌프; 상기 펌프로부터 양극 전해액 또는 음극 전해액이 각각 유입되는 양극 유입구 및 음극 유입구; 및 양극 또는 음극으로부터 전해액이 각각 양극 탱크 및 음극 탱크로 배출되는 양극 배출구 및 음극 배출구를 더 포함할 수 있다. 상기 플로우 배터리는 전술한 전해액에 중공 실리카를 포함하는 것을 제외하고는 해당 기술분야에 알려져 있는 구조, 재료 및 방법을 이용할 수 있다.

[0045] 또한 본 발명은 상기 플로우 배터리를 단위 전지로 포함하는 전지 모듈을 제공한다. 상기 전지 모듈은 본 발명의 하나의 실시 상태에 따른 플로우 배터리 사이에 바이폴라(Bipolar) 플레이트를 삽입하여 스택킹(Stacking)하여 형성될 수 있다. 상기 전지 모듈은 구체적으로 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 또는 전력저장장치의 전원으로 사용될 수 있다.

[0047] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0048] <예비 실험예 1> 실리카 종류에 따른 점도 분석

[0049] 중공 실리카를 투입한 후의 점도 상승도를 관찰하기 위하여, 실제로 바나듐 황산 수용액의 점도를 측정해야 하나, 산으로 인한 실험 장비의 부식 문제로 인해 황산과 바나듐을 제외한 증류수에 중공 실리카 및 일반 일리카를 각각 0.025 중량%를 첨가한 후 점도를 측정하였다. 이때 점도 측정은 Bookfield viscometer DV2T(온도: 20℃, 토크: 50 ~ 99%)를 적용하였다. 상기 점도 측정 결과를 도 1에 도시하였으며, 중공 실리카의 첨가로 인해 점도가 약 1.09cP에서 1.34cP로 약 23% 향상된 반면, 일반 실리카는 1.12cP로 점도 향상 효과가 미비한 것을 확인하였다.

[0050] <예비 실험예 2> 중공 실리카 입경에 따른 점도 분석

[0051] 중공 실리카 입경을 34, 100, 450 nm로 달리하여 상기 예비 실험예 1과 같은 방법으로 점도를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 정리하였다. 표 1에서 알 수 있듯이, 중공 실리카의 입경의 크기가 커질수록 점도 향상 효과



과가 떨어지는 것을 확인하였다.

표 1

[0052]	중공실리카 크기(nm)	34	100	450
	점도(cP)	1.45	1.34	1.20

[0053] <실시에 1 ~ 5>

[0054] 1M의 VOSO<sub>4</sub>가 용해된 2M의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액과 1M의 MgSO<sub>4</sub>가 용해된 2M의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 각각 평균 입경이 100nm인 중공 실리카(제조사: CABOT)를 0.005, 0.025, 0.05, 0.25, 0.5 중량%로 첨가한 후, 24시간 동안 교반하여 바나듐 레독스 플로우 배터리용 전해액을 제조하였다.

[0055] <비교예 1>

[0056] 상기 실시예 1의 중공 실리카를 첨가하지 않은 바나듐 레독스 플로우 배터리용 전해액을 제조하였다.

[0057] <비교예 2 및 3>

[0058] 상기 실시예 1의 중공 실리카 대신 일반 실리카(제조사: (주)석경AT)를 각각 0.025, 0.05 중량%로 첨가하여 실시예 1과 동일한 방법으로 바나듐 레독스 플로우 배터리용 전해액을 제조하였다.

[0059] <실험예 1> 바나듐 이온 투과도

[0060] 도 2와 같이 상기 제조된 전해액이 담긴 수조 사이에 분리막으로 나피온(Nafion 115)을 사용하였으며, 이때 투과된 바나듐 이온의 농도를 도 3에 도시하였고, 이를 바탕으로 바나듐 이온의 투과도(cm<sup>2</sup>/min×10<sup>-6</sup>)를 아래의 수학적 식 1을 이용하여 산출하여 그 결과를 도 4 및 하기 표 2에 도시하였다.

[0061] [수학적 식 1]

$$V_B \frac{dC_B(t)}{dt} = D \frac{A}{L} (C_A - C_B(t))$$

[0062] (단, 상기 수학적 식 1에서 V<sub>B</sub>는 MgSO<sub>4</sub> 용액의 부피(L)이고, C<sub>A</sub>는 MgSO<sub>4</sub> 용액의 일정 시간 이후 증가된 바나듐 이온의 농도(concentration of vanadium ions in enrichment side, mol/L) 이고, C<sub>B</sub>는 MgSO<sub>4</sub> 용액의 초기 바나듐 이온의 농도(concentration of vanadium ions in enrichment side, mol/L) 이고, L은 사용한 분리막의 두께(m)이고, A는 사용한 분리막의 활성 면적(m<sup>2</sup>)이고, D는 바나듐 이온의 확산 계수(diffusion coefficients of vanadium ions, m<sup>2</sup>/s임)

[0064] 결과

표 2

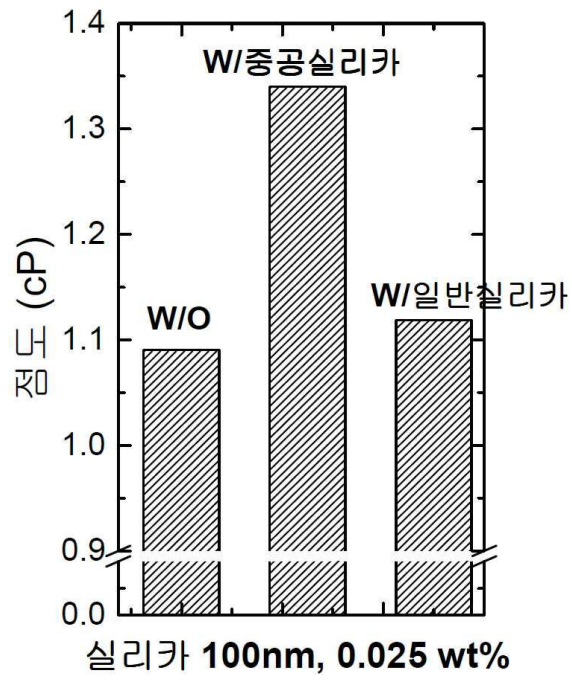
분리막 구분	나피온 115							
	중공 실리카 100nm					w/o	일반 실리카 100nm	
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3
g/L	0.05	0.25	0.5	2.5	5	-	0.25	0.5
wt%	0.005	0.025	0.05	0.25	0.5	-	0.025	0.05
투과도 (cm <sup>2</sup> /min ×10 <sup>-6</sup> )	5.71	4.80	5.29	5.67	5.44	5.84	6.32	6.14

[0067] 도 4와 상기 표 1을 참고하면, 일반 실리카 사용 시, 중공 실리카에 비해 바나듐 이온이 분리막을 투과하는 양이 증가되어 크로스-오버 현상이 심화되는 것을 알 수 있다. 한편 중공 실리카를 첨가한 실시예의 경우, 크로스-오버 현상이 감소되는 것을 확인하였으며, 특히, 중공 실리카의 농도가 0.05 ~ 0.25 중량%에서 크로스-오버 현

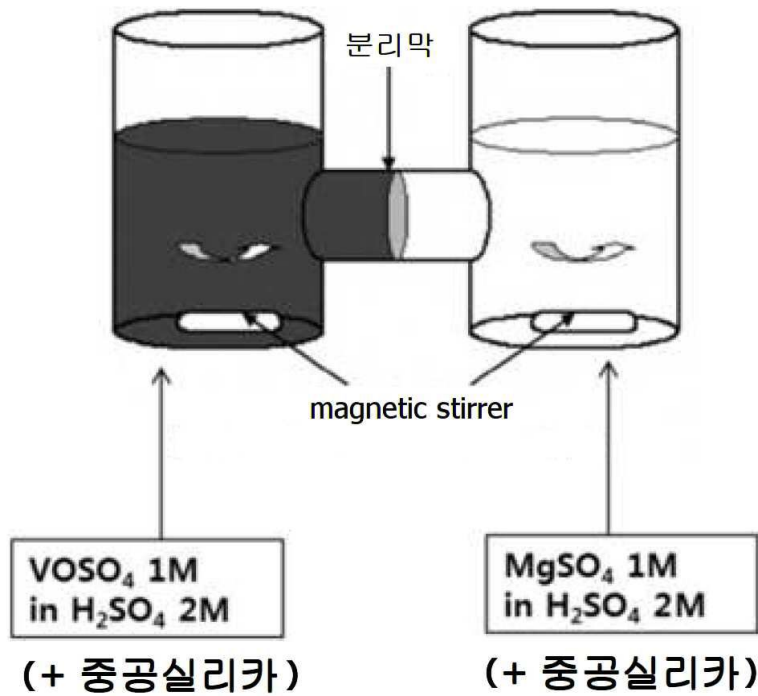
상이 가장 효과적일 감소되는 것을 알 수 있다.

도면

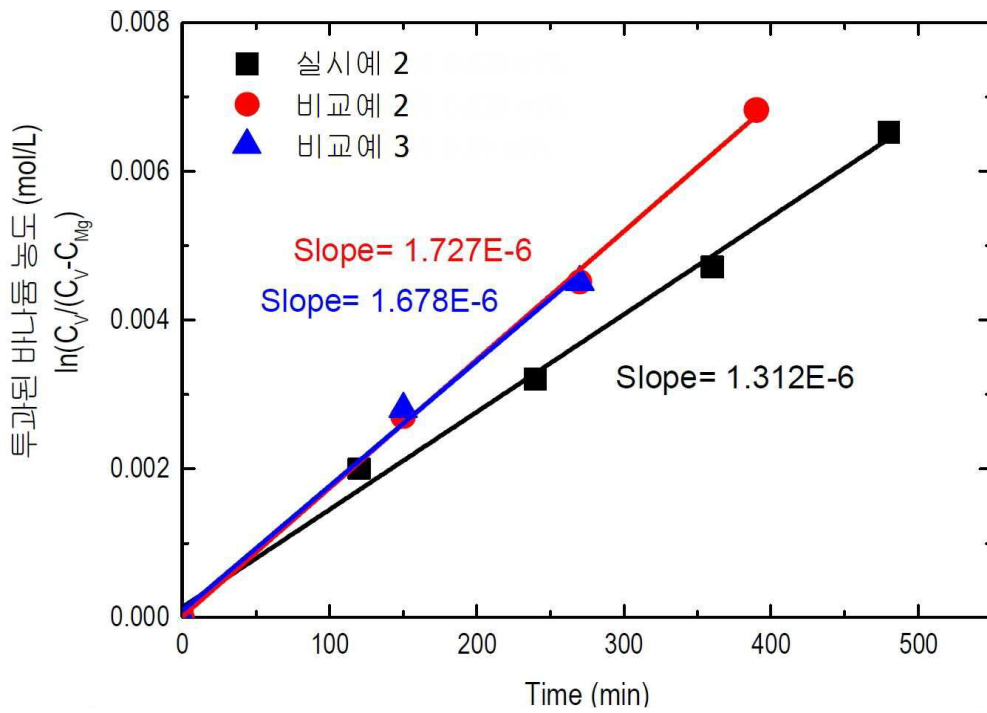
도면1



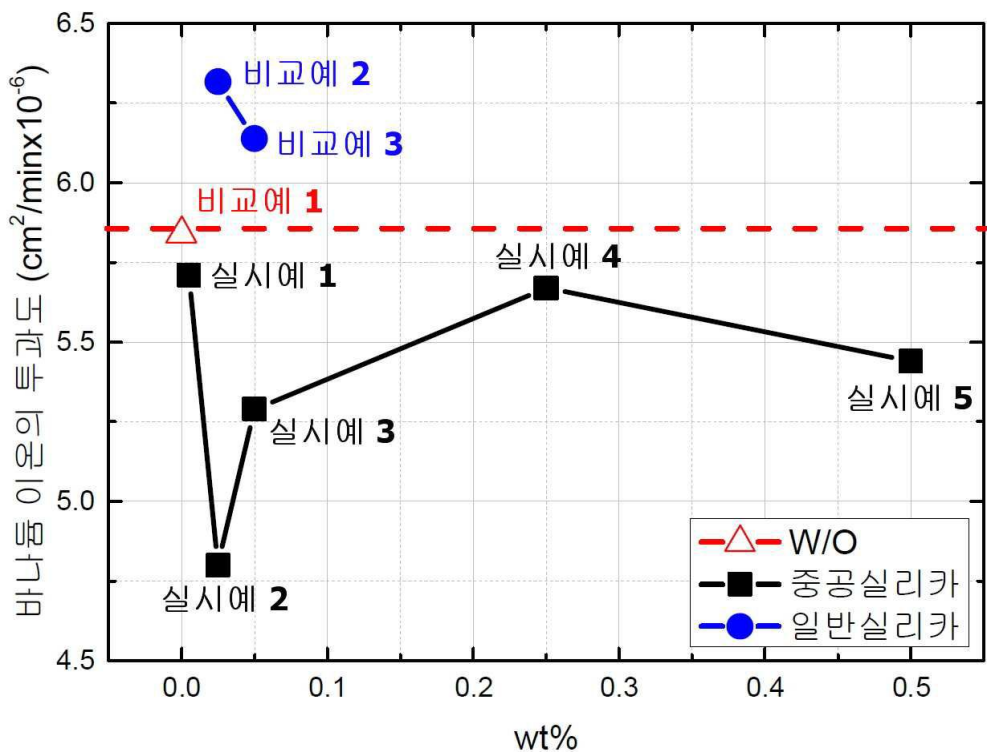
도면2



도면3



도면4



도면5

