



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월14일

(11) 등록번호 10-2144745

(24) 등록일자 2020년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/18 (2015.01) H01M 4/86 (2006.01)
H01M 8/04276 (2016.01)

(52) CPC특허분류
H01M 8/188 (2013.01)
H01M 4/8605 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0154913

(22) 출원일자 2018년12월05일

심사청구일자 2018년12월05일

(65) 공개번호 10-2020-0068213

(43) 공개일자 2020년06월15일

(56) 선행기술조사문헌

JP2003157885 A*

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

최정일

경기도 고양시 일산서구 대산로 142, 307동 1302호 (주엽동, 문촌마을3단지아파트)

최윤영

경기도 고양시 덕양구 화신로 311, 915동 404호 (화정동, 별빛마을9단지아파트)

양민규

서울특별시 서대문구 성산로 398, 102호 (창천동)

(74) 대리인

특허법인우인

전체 청구항 수 : 총 8 항

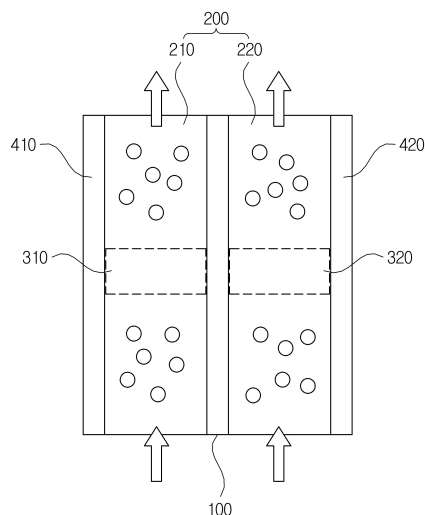
심사관 : 김용정

(54) 발명의 명칭 다공성 전극 내 혼합판이 삽입된 레독스 흐름 전지

(57) 요약

본 실시예들은 레독스 흐름 전지를 개시한다. 본 실시예들은 다공성 전극 내부에서 활물질을 혼합하는 혼합 공간을 형성하여 활물질의 농도 불균일을 개선함으로써, 과전위를 감소시켜 에너지 효율을 개선하고, 스택의 대면적화 및 고출력화가 가능한 레독스 흐름 전지를 제공한다.

대표도 - 도3a



(52) CPC특허분류

H01M 8/04276 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2018186014 A*

KR1020180036391 A*

JP2018010804 A

JP08287923 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20172420108640

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 에너지기술평가원

연구사업명 ESS기술개발사업

연구과제명 아연-브롬 흐름전지용 유로가 도입된 비대칭 복합 바이폴라전극 및 스택 기술 개발

기 여 율 1/2

주관기관 전자부품연구원

연구기간 2017.12.01 ~ 2020.11.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20162020107060

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 에너지기술평가원

연구사업명 에너지기술개발사업

연구과제명 1kW급 저가형 Fe/Cr 레독스 흐름전지 스택 개발 및 에너지 효율 향상을 위한 요소기술 개

발

기 여 율 1/2

주관기관 (주) 에티스

연구기간 2016.06.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

이온 교환막; 및

상기 이온 교환막에 의해 분리된 제1 흐름 전극 및 제2 흐름 전극을 포함하며, 상기 제1 흐름 전극과 상기 제2 흐름 전극을 통하여 전해액이 유입 및 유출되며, 상기 전해액에 포함된 활물질이 산화 또는 환원 반응을 발생시키는 전극부를 포함하며,

상기 전극부는 상기 활물질이 이동하는 경로에 상기 활물질을 혼합하는 혼합 공간을 형성하며,

상기 제1 흐름 전극과 상기 제2 흐름 전극은 다공성 매질로 구현되며, 상기 제1 흐름 전극 및 상기 제2 흐름 전극이 복수로 분리되고 이격 배치되고, 상기 혼합 공간은 빈 공간 또는 다공성 매질로 구현되며, 상기 혼합 공간은 상기 제1 흐름 전극과 상기 제2 흐름 전극에 각각 형성되며,

상기 혼합 공간은 상기 복수의 제1 흐름 전극 사이에 형성된 제1 혼합 공간을 포함하고, 상기 제2 흐름 전극 사이에 형성된 제2 혼합 공간을 포함하고,

상기 제1 혼합 공간은 상기 활물질의 이동 방향을 기준으로 상기 제1 흐름 전극의 공극률 또는 투수율보다 상기 제1 혼합 공간의 공극률 또는 투수율이 높은 구간을 포함하고,

상기 제2 혼합 공간은 상기 활물질의 이동 방향을 기준으로 상기 제2 흐름 전극의 공극률 또는 투수율보다 상기 제2 혼합 공간의 공극률 또는 투수율이 높은 구간을 포함하며,

상기 제1 흐름 전극에서 상기 제1 혼합 공간을 통과하기 전의 활물질이 반응하고, 반응한 활물질 전체가 다른 추가적인 전해액의 유입없이 상기 공극률 또는 투수율이 상승한 제1 혼합 공간에 유입되어, 상기 반응한 활물질의 이동 방향에 수직한 전류 방향에 대해서 농도 편차를 감소시키며, 상기 농도 편차가 감소된 활물질 전체가 다음 제1 흐름 전극으로 유입되고,

상기 제2 흐름 전극에서 상기 제2 혼합 공간을 통과하기 전의 활물질이 반응하고, 반응한 활물질 전체가 다른 추가적인 전해액의 유입없이 상기 공극률 또는 투수율이 상승한 제2 혼합 공간에 유입되어, 상기 반응한 활물질의 이동 방향에 수직한 전류 방향에 대해서 농도 편차를 감소시키며, 상기 농도 편차가 감소된 활물질 전체가 다음 제2 흐름 전극으로 유입되는 것을 특징으로 하는 레독스 흐름 전지.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 혼합 공간은 상기 활물질의 이동 방향에 수직한 방향으로 길게 설치되며, 상기 혼합 공간의 두께 및 폭은 상기 제1 흐름 전극과 상기 제2 흐름의 두께 및 폭보다 좁거나 동일한 것을 특징으로 하는 레독스 흐름 전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 혼합 공간은 상기 활물질의 이동 방향을 기준으로 기 설정된 각도로 길게 설치되며, 상기 혼합 공간의 두께 및 폭은 상기 제1 흐름 전극과 상기 제2 흐름의 두께 및 폭보다 좁거나 동일한 것을 특징으로 하는 레독스 흐름 전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 혼합 공간의 폭은 외부에서 중심으로 갈수록 좁아지는 형상인 것을 특징으로 하는 레독스 흐름 전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전극부는 상기 활물질의 이동 방향에 수직한 방향으로 돌출된 벽을 포함하며, 상기 혼합 공간의 측면은 상기 벽의 형상을 따라 함몰되는 것을 특징으로 하는 레독스 흐름 전지.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 혼합 공간의 측면은 삼각형, 삼각톱니, 사다리꼴, 반원, 이들의 조합으로 형성된 형상으로 함몰되는 것을 특징으로 하는 레독스 흐름 전지.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 혼합 공간의 함몰 깊이가 깊어질수록 상기 혼합 공간에서 혼합 현상이 더 발생하는 것을 특징으로 하는 레독스 흐름 전지.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 제1 흐름 전극의 외측에 양극 전극이 위치하고, 상기 제2 흐름 전극의 외측에 음극 전극이 위치하고,

상기 제1 흐름 전극에서 유동하는 양극 전해액과 상기 제2 흐름 전극에서 유동하는 음극 전해액을 각각 저장하는 두 개의 탱크를 포함하고,

상기 양극 전해액과 음극 전해액을 각각 순환시키는 두 개의 펌프를 포함하는 것을 특징으로 하는 레독스 흐름 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명이 속하는 기술 분야는 레독스 흐름 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이 부분에 기술된 내용은 단순히 본 실시예에 대한 배경 정보를 제공할 뿐 종래기술을 구성하는 것은 아니다.

[0003] 레독스 흐름 이차전지는 에너지 저장 장치(Energy Storage System, ESS) 기술 중 하나로서 전지 스택(출력)과 전해질 탱크(용량)가 분리된 구조를 갖는다. 단위셀의 크기를 증가시키거나 스택에서 적층하는 셀의 개수를 조절하여 출력을 조절할 수 있다. 또는 탱크 용량을 확장할 수 있다.

[0004] 레독스 흐름 이차전지에서 에너지 밀도와 관련된 변수로는 셀의 크기, 작동 전류 밀도가 있고, 시스템 효율과 관련된 변수로는 압력 강하, 전극 내 활물질의 농도 등이 있다.

[0005] 기존의 레독스 흐름 이차전지는 전극에 바이폴라 플레이트를 도입하여 전극 위에 유로 구조를 형성한다. 기존의 레독스 흐름 이차전지는 다공성 전극 내로 전해질을 유동시키고 전극의 입구 유로를 다양한 형태로 설계하여 전

극의 입구로 들어가는 전해액의 유속을 균일하게 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제10-2011-0088881호 (2011.08.04.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 실시예들은 다공성 전극 내부에서 활물질을 혼합하는 혼합 공간을 형성함으로써, 활물질의 농도 불균일을 해소하는 데 발명의 주된 목적이 있다.

[0008] 본 발명의 명시되지 않은 또 다른 목적들은 하기의 상세한 설명 및 그 효과로부터 용이하게 추론할 수 있는 범위 내에서 추가적으로 고려될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 실시예의 일 측면에 의하면, 이온 교환막, 및 상기 이온 교환막에 의해 분리된 제1 흐름 전극 및 제2 흐름 전극을 포함하며, 상기 제1 흐름 전극과 상기 제2 흐름 전극을 통하여 전해액이 유입 및 유출되며, 상기 전해액에 포함된 활물질이 산화 또는 환원 반응을 발생시키는 전극부를 포함하며, 상기 전극부는 상기 활물질이 이동하는 경로에 상기 활물질을 혼합하는 혼합 공간을 형성하는 것을 특징으로 하는 레독스 흐름 전지를 제공한다.

[0010] 상기 제1 흐름 전극과 상기 제2 흐름 전극은 다공성 매질로 구현되며, 상기 혼합 공간은 상기 제1 흐름 전극과 상기 제2 흐름 전극에 각각 형성되어 상기 활물질의 농도 편차를 감소시킬 수 있다.

[0011] 상기 혼합 공간은, 상기 제1 흐름 전극 및/또는 상기 제2 흐름 전극이 복수로 분리되고 이격 배치됨에 따라 형성된 빈 공간으로, 상기 복수의 제1 흐름 전극 및/또는 제2 흐름 전극 사이에 형성될 수 있다.

[0012] 상기 제1 흐름 전극 및/또는 상기 제2 흐름 전극이 복수로 분리되고 이격 배치되고, 상기 혼합 공간은 다공성 매질로 구현되며, 상기 복수의 제1 흐름 전극 및/또는 제2 흐름 전극 사이에 형성되고, 상기 혼합 공간의 공극률 또는 투수율은 상기 제1 흐름 전극 및/또는 상기 제2 흐름 전극의 공극률 또는 투수율보다 높을 수 있다.

[0013] 상기 혼합 공간은 상기 활물질의 이동 방향에 수직한 방향으로 길게 설치되며, 상기 혼합 공간의 두께 및 폭은 상기 제1 흐름 전극과 상기 제2 흐름의 두께 및 폭보다 좁거나 동일할 수 있다.

[0014] 상기 혼합 공간은 상기 활물질의 이동 방향을 기준으로 기 설정된 각도로 길게 설치되며, 상기 혼합 공간의 두께 및 폭은 상기 제1 흐름 전극과 상기 제2 흐름의 두께 및 폭보다 좁거나 동일할 수 있다.

[0015] 상기 혼합 공간의 폭은 외부에서 중심으로 갈수록 좁아지는 형상일 수 있다.

[0016] 상기 전극부는 상기 활물질의 이동 방향에 수직한 방향으로 돌출된 벽을 포함하며, 상기 혼합 공간의 측면은 상기 벽의 형상을 따라 함몰될 수 있다.

[0017] 상기 혼합 공간의 측면은 삼각형, 삼각톱니, 사다리꼴, 반원, 이들의 조합으로 형성된 형상으로 함몰될 수 있다.

[0018] 상기 제1 흐름 전극의 외측에 양극 전극이 위치하고, 상기 제2 흐름 전극의 외측에 음극 전극이 위치할 수 있다.

[0019] 상기 제1 흐름 전극에서 유동하는 양극 전해액과 상기 제2 흐름 전극에서 유동하는 음극 전해액을 각각 저장하는 두 개의 탱크를 포함할 수 있다.

[0020] 상기 양극 전해액과 음극 전해액을 각각 순환시키는 두 개의 펌프를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0021] 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명의 실시예들에 의하면, 다공성 전극 내부에서 활물질을 혼합하는 혼합 공간

을 형성하여 활물질의 농도 불균일을 개선함으로써, 과전위를 감소시켜 에너지 효율을 개선하고, 스택의 대면적화 및 고출력화가 가능한 효과가 있다.

[0022] 여기에서 명시적으로 언급되지 않은 효과라 하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 이하의 명세서에서 기재된 효과 및 그 잠정적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급된다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1a 내지 도 1c는 레독스 흐름 전지의 동작 원리를 설명하기 위한 개념도이다.

도 2a는 레독스 흐름 전지가 충전할 때 단위 셀의 전극 내부에서 반응물의 농도 분포를 예시한 도면이다. 도 2b 및 도 2c는 레독스 흐름 전지가 적용 가능한 전극 구조를 예시한 도면이다.

도 3a 내지 도 3d는 본 발명의 실시예들에 따른 레독스 흐름 전지의 구조를 예시한 도면이다.

도 4a 내지 도 4d는 본 발명의 실시예들에 따른 레독스 흐름 전지의 다공성 전극의 단면을 예시한 도면이다.

도 5a 내지 도 5d는 본 발명의 실시예들에 따른 레독스 흐름 전지의 다공성 전극에서 반응물의 농도 분포를 예시한 도면이다.

도 6, 도 7a 내지 도 7c는 본 발명의 실시예들에 따라 수행된 모의실험 결과를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지기능에 대하여 이 분야의 기술자에게 자명한 사항으로서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략하고, 본 발명의 일부 실시예들을 예시적인 도면을 통해 상세하게 설명한다.

[0025] 도 1a 내지 도 1c는 레독스 흐름 전지의 동작 원리를 설명하기 위한 개념도이다.

[0026] 도 1a 및 도 1b를 참조하면, 레독스 흐름 전지(Redox Flow Battery, RFB)의 기본적인 구조는 전지 스택(출력)과 전해액 탱크(용량)가 분리할 수 있는 구조이다. 레독스 흐름 전지는 산화상태가 각각 다른 활물질이 저장되어 있는 탱크와 충전/방전시 활물질을 순환시키는 펌프, 및 이온교환막으로 분리되어 있는 셀을 포함한다. 활물질로는 V, Fe, Cr, Cu, Ti, Mn, 그리고 Sn 등의 전이금속을 강산 수용액에 용해하여 제조한 전해질을 사용한다. 제조한 전해질은 셀 내에 저장되어 있지 않고, 외부의 탱크에 액체 상태로 저장되어 있으며 충전/방전 과정 중에 펌프를 통하여 셀 내부로 공급된다. 또한 스택 내부에 사용하는 전극은 비활성 전극으로 전극 자체는 화학반응 없이 전극 표면과 전해질 사이에서 반응한다. 주요 레독스 커플은 Fe/Cr, V/V, V/Br, Zn/Br, Zn/Ce 등이 있다. 도 1c를 참조하면, 전해질은 3M H₂SO₄에 2M VOSO₄를 용해시킨 용액을 사용하는 것이 일반적이며 이 경우 바나듐이온의 산화수는 +4이다.

[0027] 스택 내부는 복수개의 전지 셀로 구성된다. 전지 셀은 이온 교환막인 멤브레인, 멤브레인을 사이에 두고 위치하는 제1 및 제2 다공성 전극과, 제1 및 제2 다공성 전극의 가장자리에서 제1 및 제2 다공성 전극을 각각 고정시키는 제1 및 제2 플로우 프레임과, 제1 및 제2 다공성 전극의 외측에 각각 위치하는 양극 전극 및 음극 전극을 포함한다.

[0028] 제1 및 제2 다공성 전극은 카본 펠트로 제작될 수 있고, 양극 및 음극 전극은 그래파이트로 제작될 수 있다. 제1 및 제2 플로우 프레임에는 전해액 순환을 위한 복수의 홀을 포함한다.

[0029] 제1 플로우 프레임에서 복수의 홀 중 하나는 양극 전해액 주입구이고, 다른 하나는 양극 전해액 배출구이며, 나머지 두 개는 음극 전해액 통과공이다. 제1 플로우 프레임에는 양극 전해액 주입구와 제1 다공성 전극 사이 및 제1 다공성 전극과 양극 전해액 배출구 사이에 유로가 형성되어 제1 다공성 전극에 양극 전해액이 흐르도록 한다.

[0030] 제2 플로우 프레임에서 복수의 홀 중 하나는 음극 전해액 주입구이고, 다른 하나는 음극 전해액 배출구이며, 나머지 두 개는 양극 전해액 통과공이다. 제2 플로우 프레임에는 음극 전해액 주입구와 제2 다공성 전극 사이 및 제2 다공성 전극과 음극 전해액 배출구 사이에 유로가 형성되어 제2 다공성 전극에 음극 전해액이 흐르도록 한다.

[0031] 양극 및 음극 전해액에 포함된 서로 다른 산화수를 가지는 두 종류의 레독스 커플(징크-브로민 또는 바나듐-바나듐 등)이 제1 및 제2 다공성 전극에서 반응함으로써 충전/방전이 이루어진다. 산화 반응에 의해 충전이 이루어

어지고, 환원 반응에 의해 방전이 이루어진다.

[0032] RFB에 적용 가능한 이온교환막은 이온의 선택 투과성이 높을 것, 전기적 저항이 작을 것, 용질 및 용매의 확산 계수가 작을 것, 화학적으로 안정할 것과 같은 특성을 갖고 있어야 하며 Nafion과 CMV, AMV, DMV (Asahi Glass) 막이 널리 사용되고 있다. Microporous PVC separator와 ultra-microporous filter membrane, CMV, AMV 등에 전도성 고분자 인 polyaniline, polypyrrole 등을 접합시킨 막, Silica-filled PE, sulphonated polysulphone 막, PE 대칭막과 비대칭막에 전자선으로 가교한 막 등이 적용 가능하다.

[0033] 도 2a는 레독스 흐름 전지가 충전할 때 단위 셀의 전극 내부에서 반응물의 농도 분포를 예시한 도면이다. 도 2a는 Oh et al., Three-dimensional, transient, nonisothermal model of all-vanadium redox flow batteries, Energy, 81 (2015) 3-14에 도시된 도면이다.

[0034] 기존의 레독스 흐름 전지는 외부 탱크에서 매니폴드를 통해 셀(반응 전극)로 전해액이 전달될 때, 전극 내부의 전해액의 유량 분포와 농도 분포가 과전압에 영향을 미치고, 불균일한 분포는 전압 손실 및 부반응을 유발한다. 하지만 전극의 입구에서 유량과 농도가 일정하게 들어가더라도, 전극 내부는 반응이 진행됨에 따라 발생하는 과전압과 전극 내부의 농도 불균일을 해결하지 못한다.

[0035] 셀 구조에서 입구부로부터 출구부로 유동이 진행하면서 반응이 발생한다. 주 유동 방향과 전류 방향이 수직이기 때문에, 주 유동 방향 이외의 방향에도 활물질의 농도 편차가 필연적으로 발생한다. 확산 계수가 높은 물질을 사용하더라도 다공성 매질(Porous Medium) 내부에서는 확산 정도는 수학적 1의 Bruggeman correction에 의해 감소하게 된다.

수학적 1

$$D_i^{eff} = \epsilon^{3/2} D_i$$

[0036]

[0037] D는 확산 계수이고, ϵ 는 0 내지 1의 값을 갖는 공극률(Porosity)을 나타낸다. 즉, 기존의 레독스 흐름 전지는 반응 면적을 넓히기 위해 공극률을 줄이는데, 공극률의 감소에 따라 다공성 전극 내에서 확산 계수가 낮아지는 문제가 발생한다. 대면적화와 고 전류밀도를 진행하면 다공성 전극 내부의 농도 편차는 더욱 심해지게 된다.

[0038] 본 실시예에서는 입구부에서 출구부로 흐르는 다공성 전극에 혼합관을 삽입하여 나누고, 혼합관 영역에서 농도 불균형을 개선한다.

[0039] 도 2b 및 도 2c는 레독스 흐름 전지가 적용 가능한 전극 구조를 예시한 도면이다. 도 2b는 Uncovering the role of flow rate in redox-active polymer flow batteries:simulation of reaction distributions with simultaneous mixing in tanks(Electrochimica Acta, 2017, Nemani et al)에 도시된 도면이고, 도 2c는 Numerical study on vanadium redox flow battery performance with nonuniformly compressed electrode and serpentine flow field(Applied Energy, 2018, Wang et al)에 도시된 도면이다.

[0040] 일반적으로 레독스 흐름 전지 제작시 전극 한 단면 전체에 전해질 용액이 공급될 수 있고, 도 2b 및 도 2c와 같이 일부분에서 전해질 용액이 공급될 수도 있다. 일부분을 통해 공급되면 전극 내 전해질 농도 불균일한 정도가 커지므로, 본 실시예에 따른 레독스 흐름 전지의 효과가 커질 수 있다.

[0041] 도 3a 내지 도 3d는 레독스 흐름 전지의 구조를 예시한 도면이다. 레독스 흐름 전지는 이온 교환막(100) 및 전극부(200)를 포함한다. 제1 흐름 전극의 외측에 양극 전극이 위치하고, 제2 흐름 전극의 외측에 음극 전극이 위치할 수 있다. 레독스 흐름 전지는 제1 흐름 전극에서 유동하는 양극 전해액과 제2 흐름 전극에서 유동하는 음극 전해액을 각각 저장하는 두 개의 탱크를 포함할 수 있다. 레독스 흐름 전지는 양극 전해액과 음극 전해액을 각각 순환시키는 두 개의 펌프를 포함할 수 있다.

[0042] 전극부(200)는 이온 교환막(100)에 의해 분리된 제1 흐름 전극(210) 및 제2 흐름 전극(220)을 포함한다. 제1 흐름 전극(210)과 제2 흐름 전극(220)을 통하여 전해액이 유입 및 유출된다. 전극부에서 유동하는 전해액에 포함된 활물질이 산화 또는 환원 반응을 발생시켜, 전지는 충전/방전을 진행한다.

[0043] 제1 흐름 전극(210)과 제2 흐름 전극(220)은 다공성 매질로 구현된다.

- [0044] 전극부(200)는 활물질이 이동하는 경로에 활물질을 혼합하는 혼합 공간을 형성한다. 혼합 공간(310, 320)은 제1 흐름 전극(210)과 제2 흐름 전극(220)에 각각 형성되어 활물질의 농도 편차를 감소시킨다.
- [0045] 혼합 공간(310, 320)은 제1 흐름 전극(210) 및/또는 제2 흐름 전극(220)이 복수로 분리되고 이격 배치됨에 따라 형성된 빈 공간이다. 제1 혼합 공간(310)은 복수의 제1 흐름 전극 사이에 형성될 수 있다. 제2 혼합 공간(320)은 복수의 제2 흐름 전극 사이에 형성될 수 있다.
- [0046] 혼합 공간(310, 320)은 다공성 매질로 구현될 수 있다. 혼합 공간(310, 320)은 복수의 제1 흐름 전극(210) 및/또는 제2 흐름 전극(220) 사이에 형성되고, 혼합 공간의 공극률 또는 투수율은 제1 흐름 전극(210) 및/또는 제2 흐름 전극(220)의 공극률 또는 투수율보다 높은 값을 갖는다.
- [0047] 도 3b를 참조하면, 혼합 공간은 활물질의 이동 방향에 수직한 방향으로 길게 설치될 수 있다. 혼합 공간의 두께 및 폭은 제1 흐름 전극과 제2 흐름의 두께 및 폭보다 좁거나 동일할 수 있다.
- [0048] 도 3c를 참조하면, 레독스 흐름 전지는 복수의 혼합판이 평행하게 설치된 구조로 형성될 수 있다.
- [0049] 도 3d를 참조하면, 혼합판의 개념을 3차원 구조로 확장할 수 있다. 혼합 공간은 활물질의 이동 방향을 기준으로 기 설정된 각도로 길게 설치될 수 있다. 셀의 대면적화에 필요적으로 발생하는 농도 불균형을 해결하고, 과전압이나 부반응 발생을 최소화할 수 있다.
- [0050] 도 4a 내지 도 4d는 레독스 흐름 전지의 다공성 전극의 단면을 예시한 도면이다.
- [0051] 도 4a는 일반 다공성 전극의 단면이고, 도 4b는 채널 중간에 형성된 혼합판 또는 혼합 공간을 갖는 다공성 전극의 단면이다. 도 4c 및 도 4d를 참조하면, 혼합 판 또는 혼합 공간의 폭은 외부에서 중심으로 갈수록 좁아지는 형상을 가질 수 있다.
- [0052] 전극부는 활물질의 이동 방향에 수직한 방향으로 돌출된 벽을 포함할 수 있고, 혼합판 또는 혼합 공간의 측면은 벽의 형상을 따라 함몰되는 구조를 갖는다. 혼합 공간의 측면은 삼각형, 삼각뿔, 사다리꼴, 반원, 이들의 조합으로 형성된 형상으로 함몰될 수 있다.
- [0053] 도 5a 내지 도 5d는 레독스 흐름 전지의 다공성 전극에서 반응물의 농도 분포를 예시한 도면이다.
- [0054] 도 5a는 일반 다공성 전극에서 바나듐 농도 등고선을 나타내고, 도 5b는 채널 중간에 형성된 혼합판 또는 혼합 공간을 갖는 다공성 전극에서 바나듐 농도 등고선을 나타낸다. 채널 형상이어도 농도 균일성이 증가한다. 도 5b에 도시된 혼합 공간보다 도 5c에 도시된 혼합 공간에서 혼합이 더 진행되고, 도 5c에 도시된 혼합 공간보다 도 5d에 도시된 혼합 공간에서 혼합이 더 진행된다. 혼합 공간의 함몰 깊이가 깊어질수록 혼합 공간에서 혼합 현상이 원활히 발생한다. 농도 균일성을 더 확보할 수 있고, 과전압이 감소하는 것을 파악할 수 있다.
- [0055] 도 6 및 도 7은 본 발명의 실시예들에 따라 수행된 모의실험 결과를 도시한 것이다.
- [0056] 정량적 분석을 위해 COMSOL Multiphysics package의 예제를 응용하여 2차원 단위 레독스 흐름 전지모델을 개발하고, 이를 통해 일반적인 레독스 흐름 전지 셀과 혼합판이 있는 전지의 특성을 비교하였다. 수치해석 모델은 $160\text{mA}/\text{cm}^2$ 일 때, 0.9 SOC(State of charge, 90%의 충전률)의 조건에서, 바나듐 레독스 흐름 전지를 기준으로 계산을 수행하였다.
- [0057] 도 6은 충전시 Cell voltage를 비교한 전위 결과를 도시하고 있다. 일반적인 단위 전지에 비하여 혼합판이 있는 혼합판 전극의 충전시 전위가 낮아짐을 확인할 수 있다. 저 SOC 영역에서는 0.2% 정도 낮아지는 것에 그치지만, 고 SOC 영역에서는 과전위를 3% 정도까지 낮출 수 있다. 현재 시뮬레이션의 경우 적당히 높은 유량과 작은 크기의 전지를 기준으로 수행했으나, 유량이 적어지거나 두께가 커지는 경우 이러한 효과는 커진다. 이를 통해 과전위를 감소시켜 에너지효율을 향상할 수 있으며, 같은 충전량일 때 전위를 낮춰서 정전용량(Capacitance)를 개선시킬 수 있다. 이는 도 5b에 도시된 충전시 반응물의 농도 등고선(Contour)를 통해서 알 수 있다.
- [0058] 도 7a는 도 4d의 형상을 갖는 다공성 전극의 혼합 공간을 막 통과한 영역에서 X축에 따른 농도 분포를 도시한다. 이온 교환막에 가까울수록 농도가 내려가지만, 혼합 공간이 있는 다공성 전극에서 농도가 더 균일함을 파악할 수 있다. 농도 균일성은 다공성 전극의 혼합 공간을 통과하고 일정 거리를 이동한 위치에서도 파악할 수 있다. 다공성 전극의 끝단으로 갈수록 혼합판이 있는 경우에 농도 균일성이 더 높음을 파악할 수 있다.
- [0059] 도 7b 및 도 7c는 작동 전류 조건에 따른 전지 전압(Cell Voltage)를 비교한 결과이다. 도 7b는 충전시 0.6 SOC, 유량 조건은 3 ml/s에서 작동 전류 조건에 따른 Cell voltage를 비교한 전위 결과이고, 도 7c는 충전시

0.9 SOC, 유량 조건은 5 ml/s에서 작동 전류 조건에 따른 Cell voltage를 비교한 전위 결과이다.

도 7b를 참조하면, 작동 전류 조건이 커질수록 셀의 전위차가 점점 커짐을 확인할 수 있다. 레독스 흐름 전지의 상용화를 위해서는 기존의 전류 밀도($40 \sim 160 \text{ mA/cm}^2$) 보다 높은 전류 밀도에서 작동이 필수적인데, 본 실시예는 동일 SOC에서 2% 이상 전위가 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이는 동일 작동 조건에서 구조 변화만으로 4% 이상(충전시 2% 전위 감소, 방전시 2% 전위 증가) 에너지 효율이 상승한다는 의미이다. 에너지 효율은 수학적 2와 같이 표현된다.

수학식 2

$$\text{Stack energy efficiency (EE)} = \frac{\int p_d dt}{\int p_c dt} = \frac{\int V_d i_d dt}{\int V_c i_c dt}$$

V_d 는 방전시 전위이고, i_d 는 방전시 전류이고, V_c 는 충전시 전위이고, i_c 는 충전시 전류이다. 예컨대, 충전시 2% 전위 감소, 방전시 2% 전위 증가하는 것은 $102/98 = 104\%$ 를 나타낸다.

도 7c를 통해 높은 SOC에서는 낮은 SOC보다 더 큰 차이가 발생함을 파악할 수 있다. 일반적으로 높은 SOC에서 전류 밀도를 상승시키면 급격히 Cell voltage가 상승하여 전지의 가용 용량(Capacity)을 감소시키는데, 혼합판을 도입한 레독스 흐름 전지에서는 상대적으로 완만한 Cell voltage 증가를 보이므로, 기존 전위보다 높은 가용 용량을 가질 것으로 기대할 수 있다.

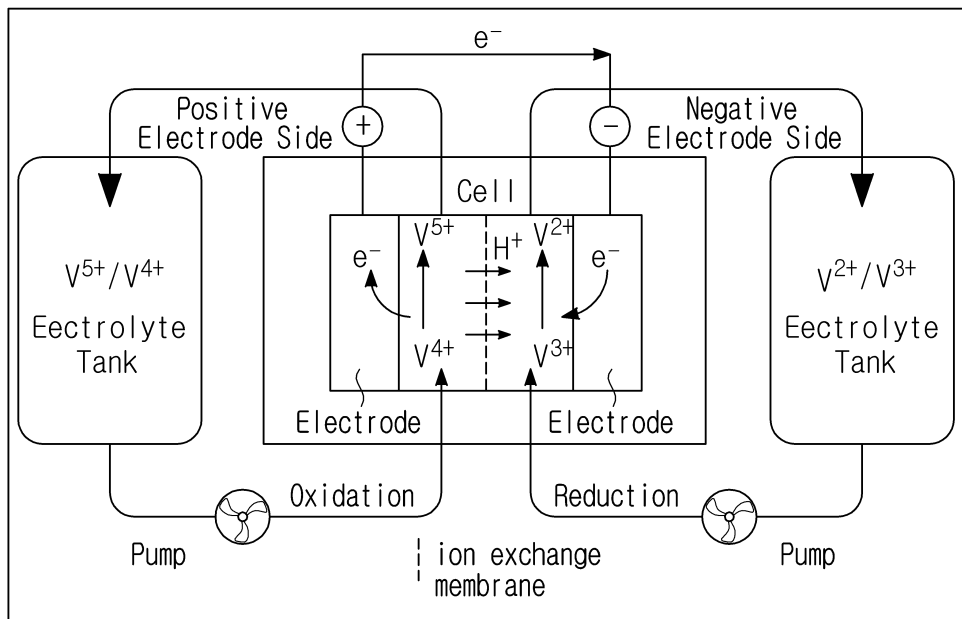
본 실시예들은 본 실시예의 기술 사상을 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 실시예의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 실시예의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 실시예의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

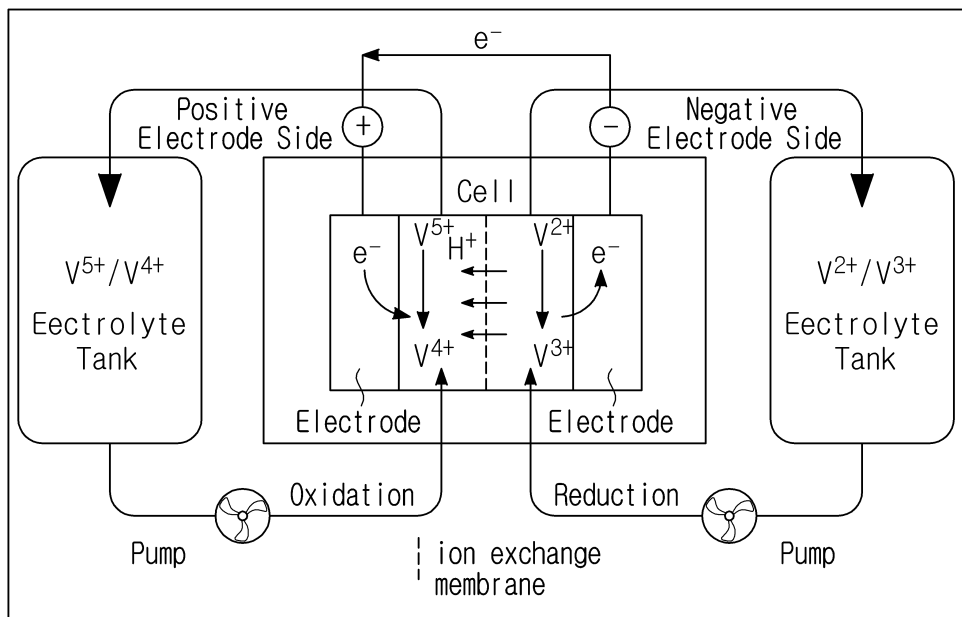
100: 이온 교환막	200: 전극부
210: 제1 흐름 전극	220: 제2 흐름 전극
310, 320: 혼합 공간	410: 양극 전극
420: 음극 전극	

도면

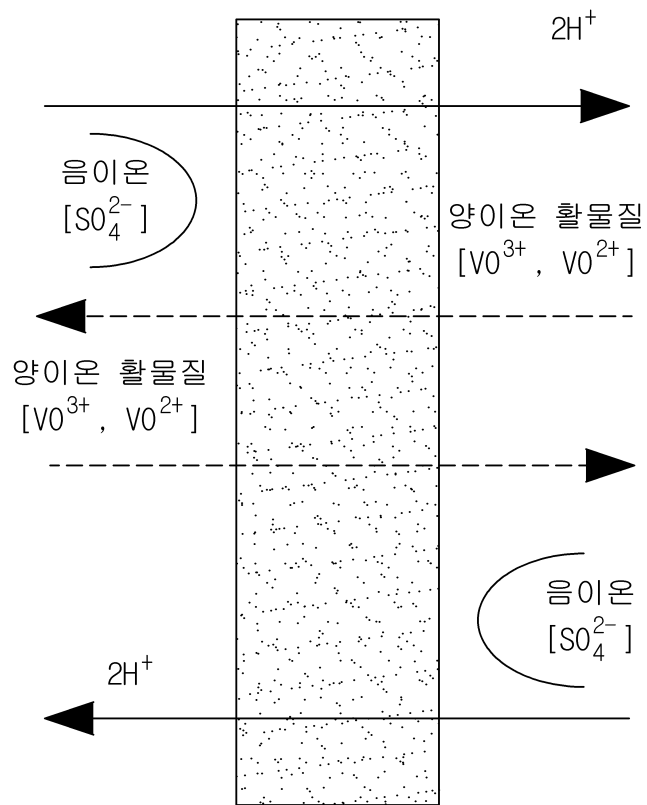
도면1a



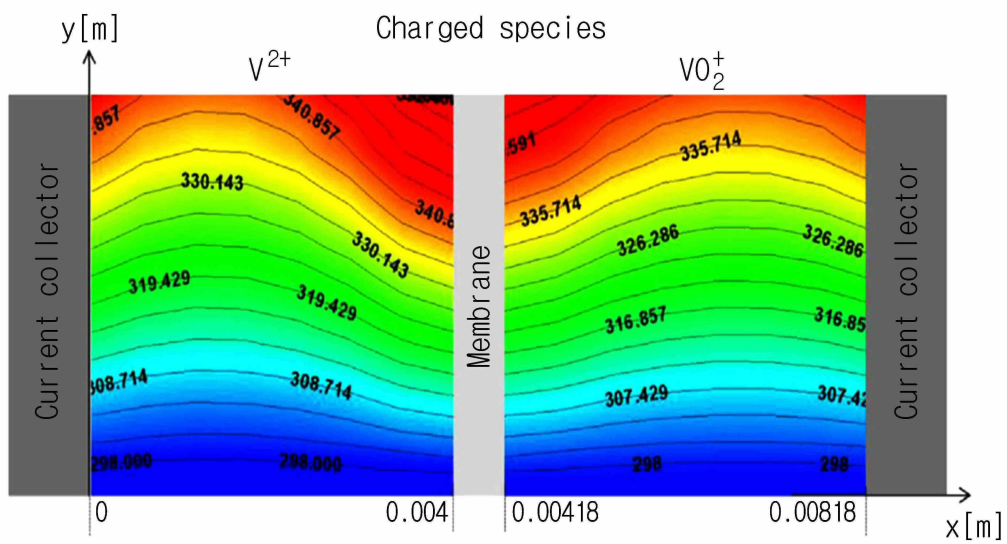
도면1b



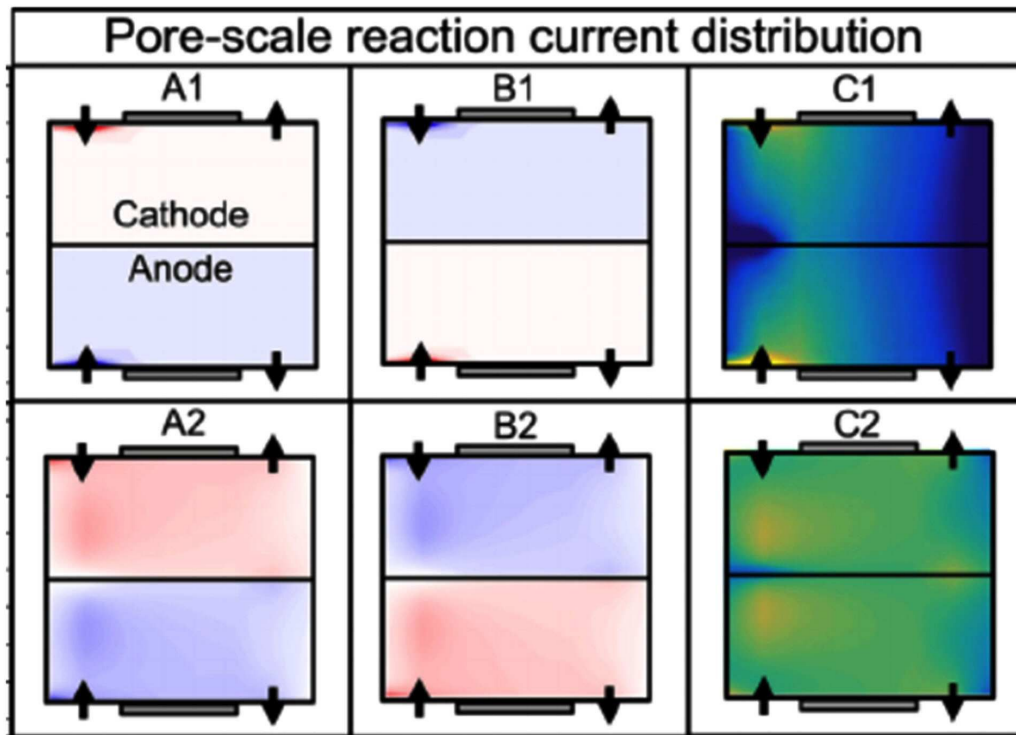
도면1c



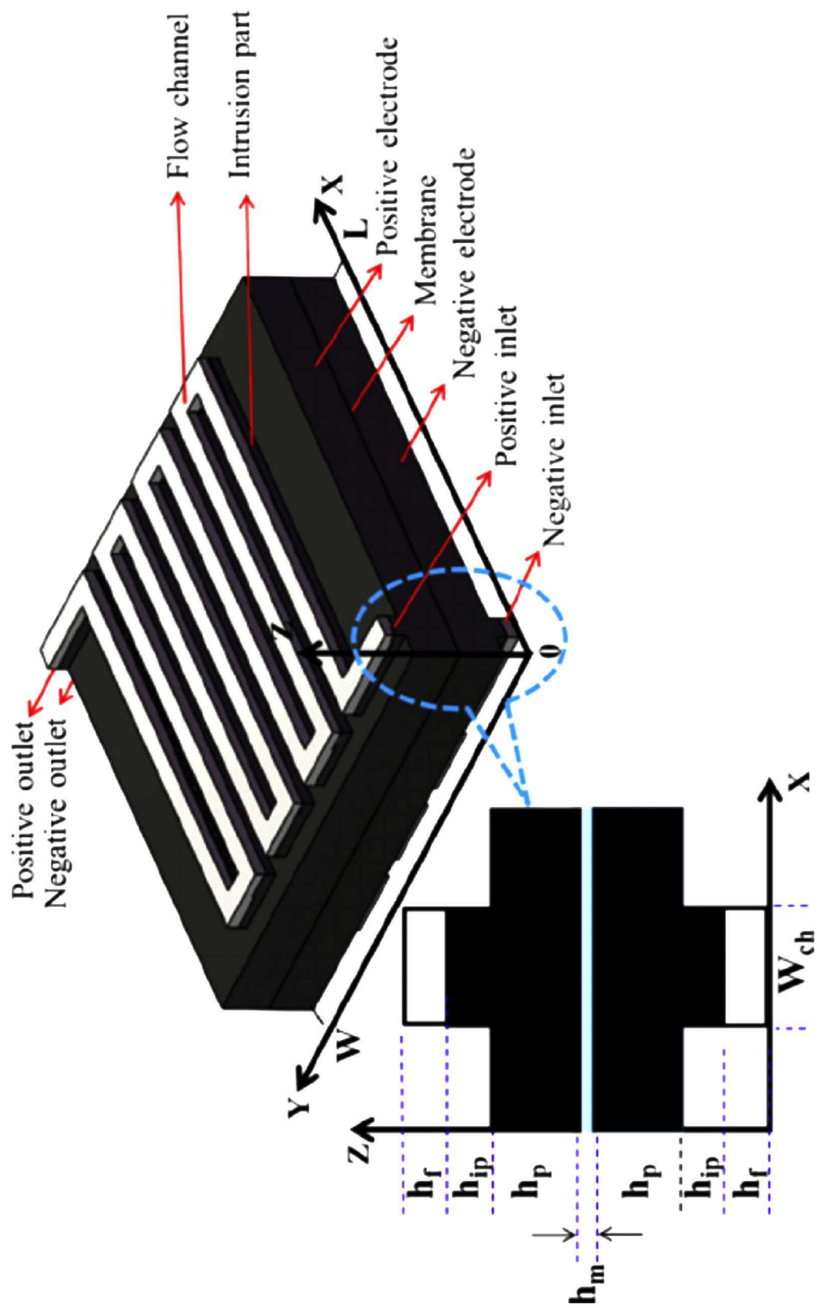
도면2a



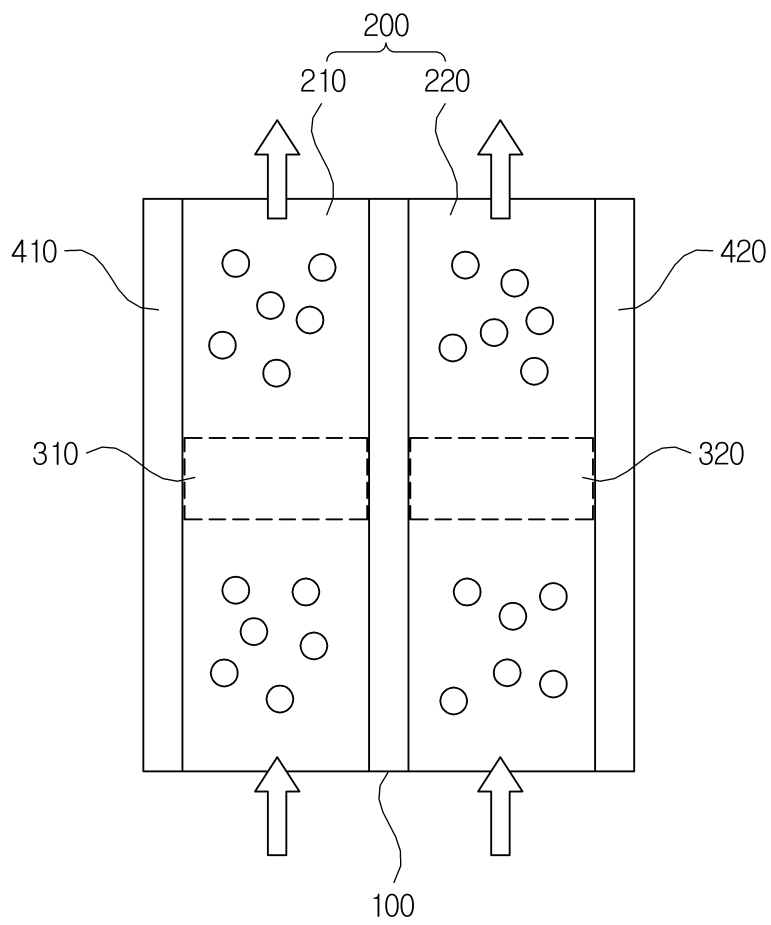
도면2b



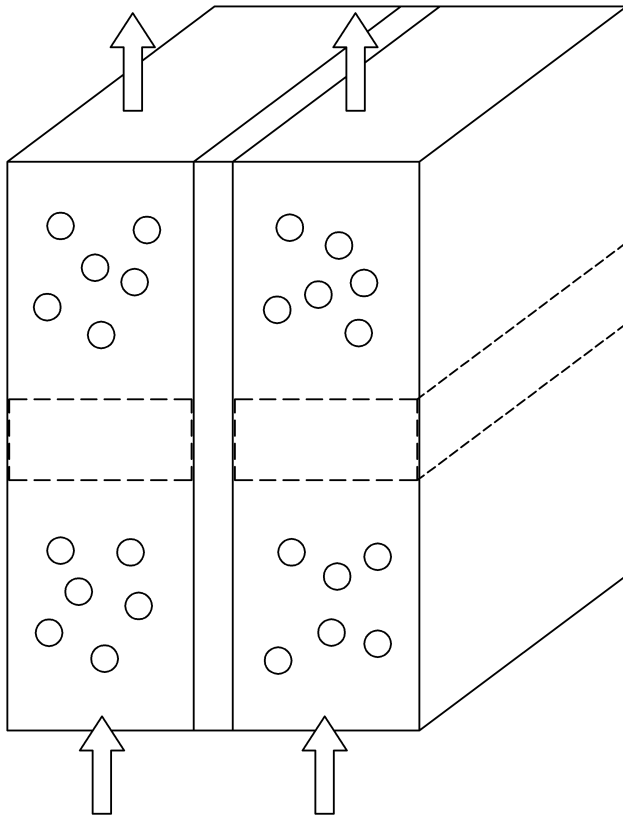
도면2c



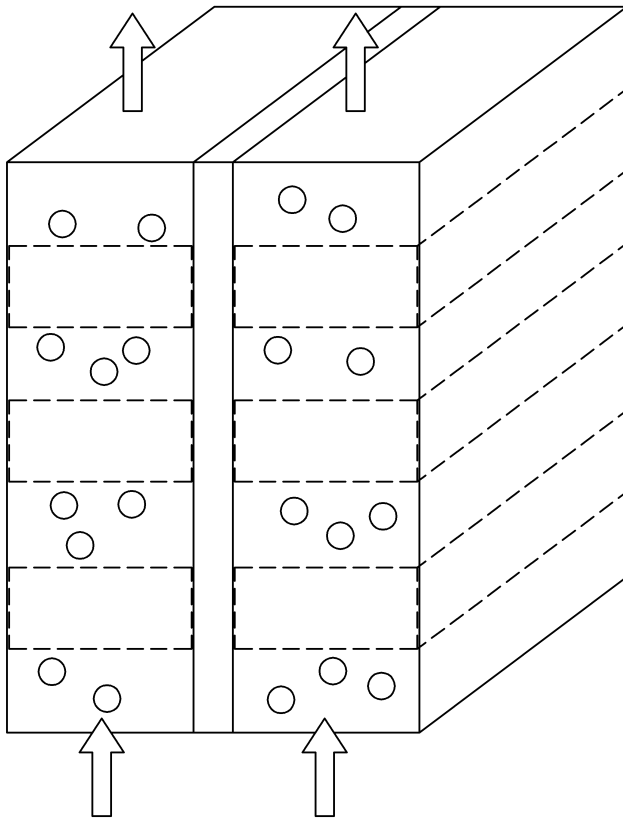
도면3a



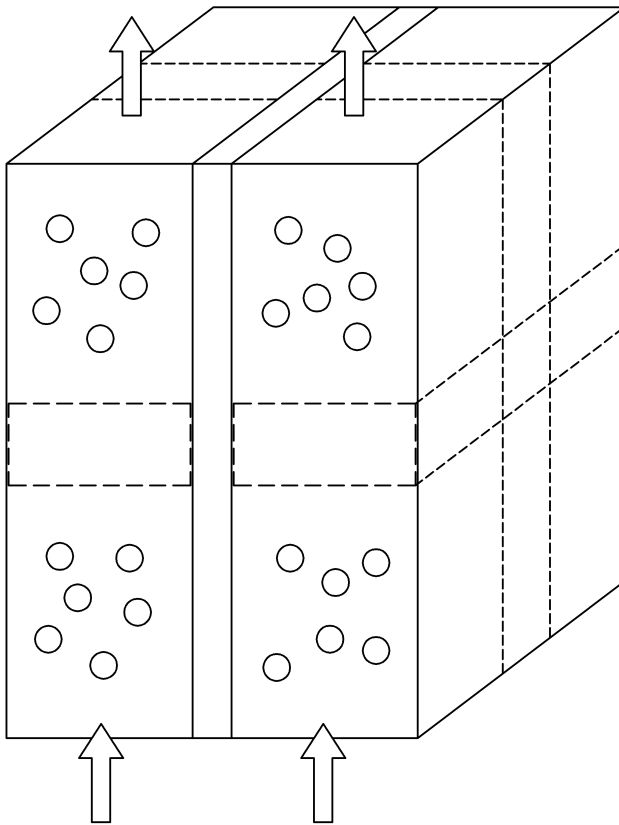
도면3b



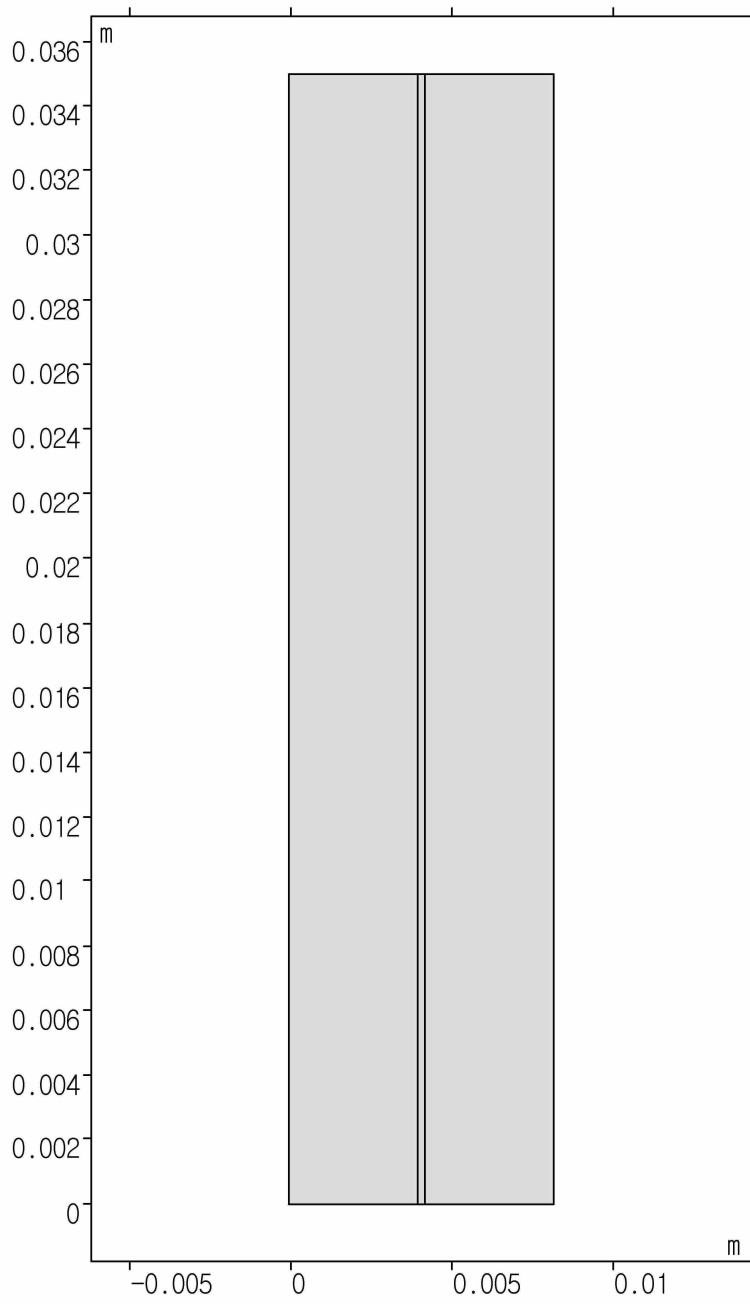
도면3c



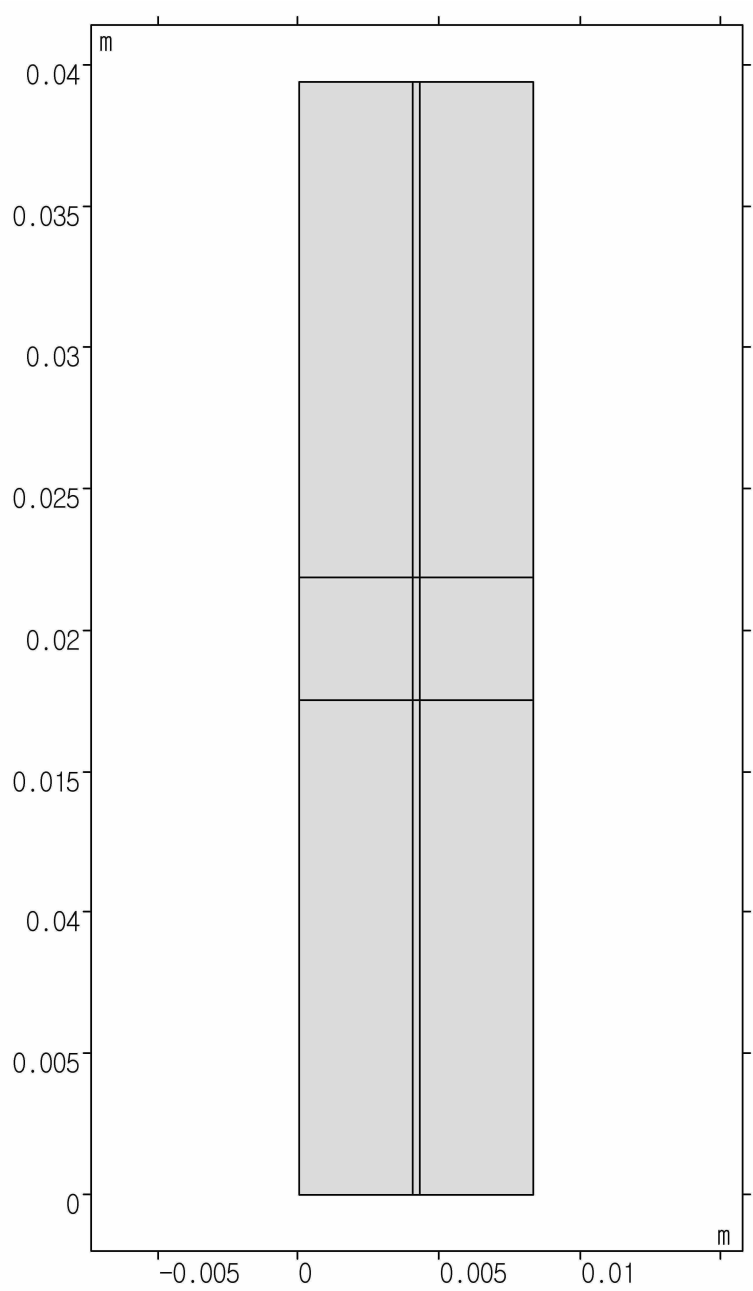
도면3d



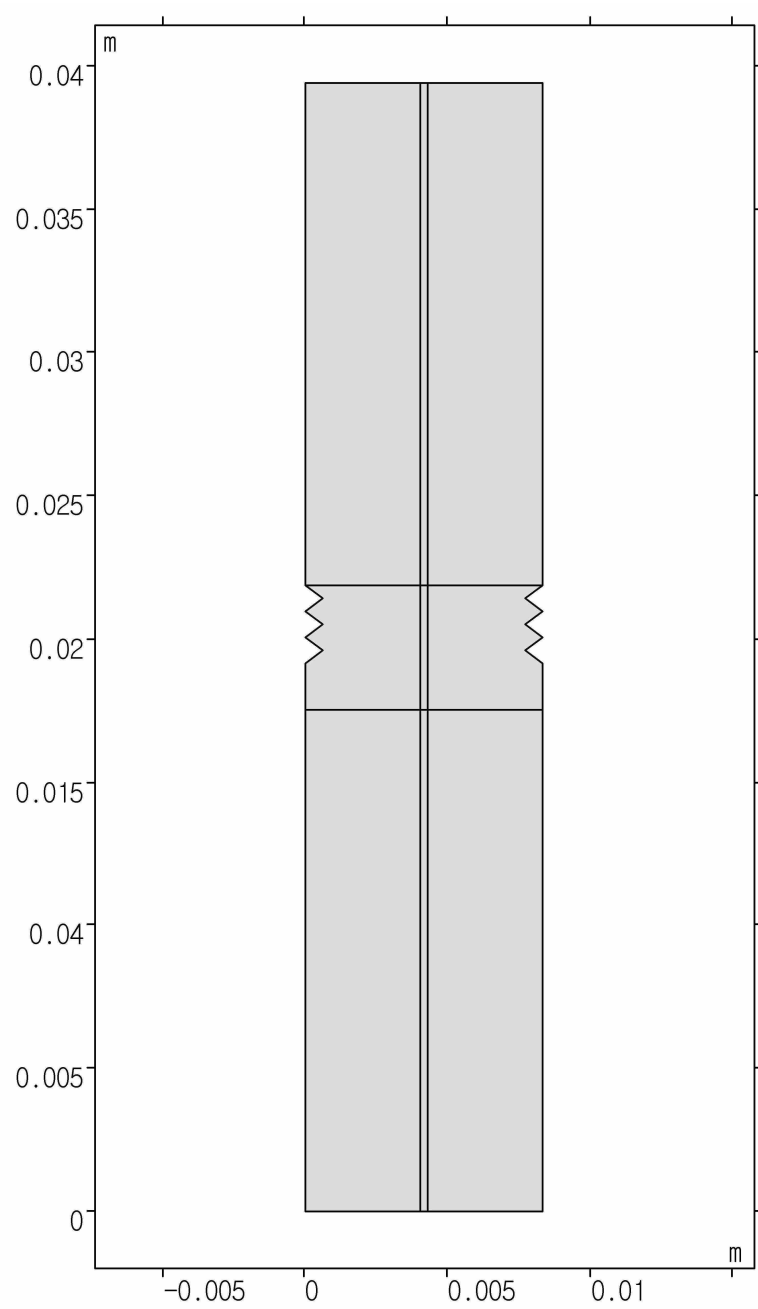
도면4a



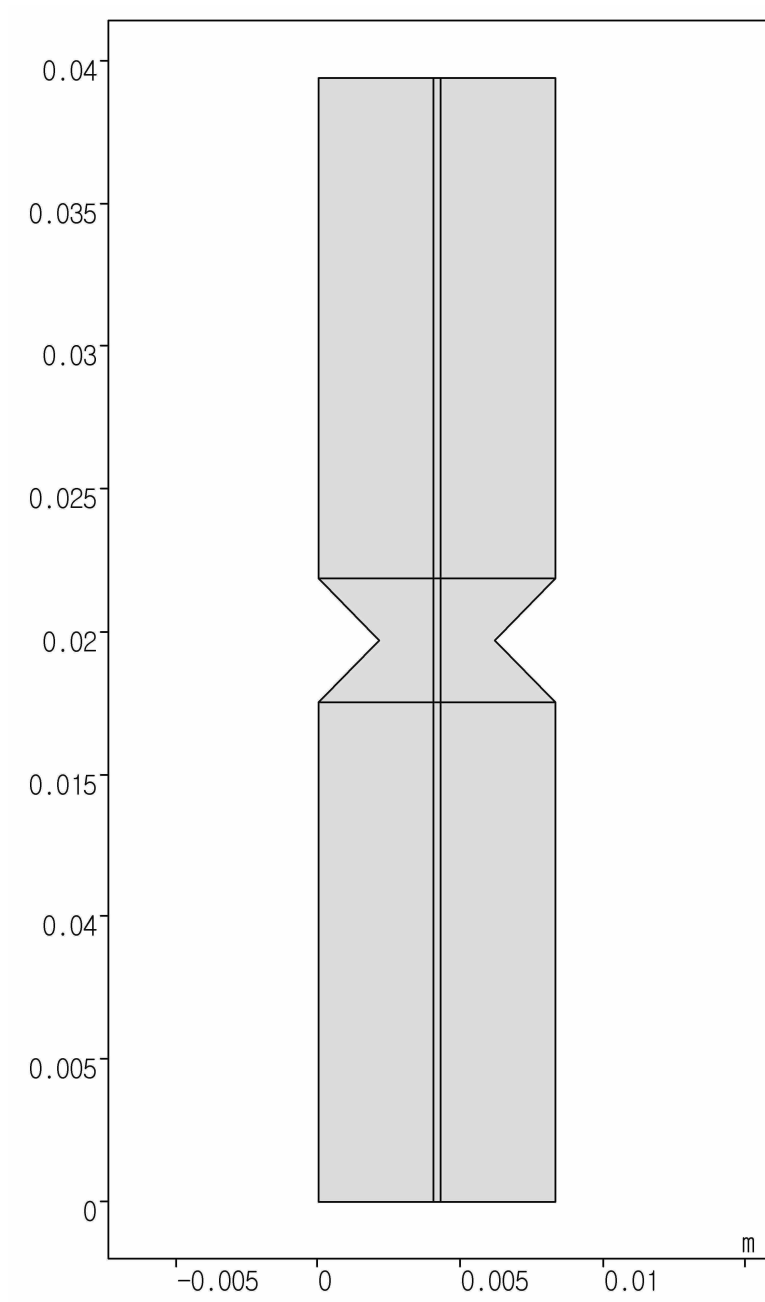
도면4b



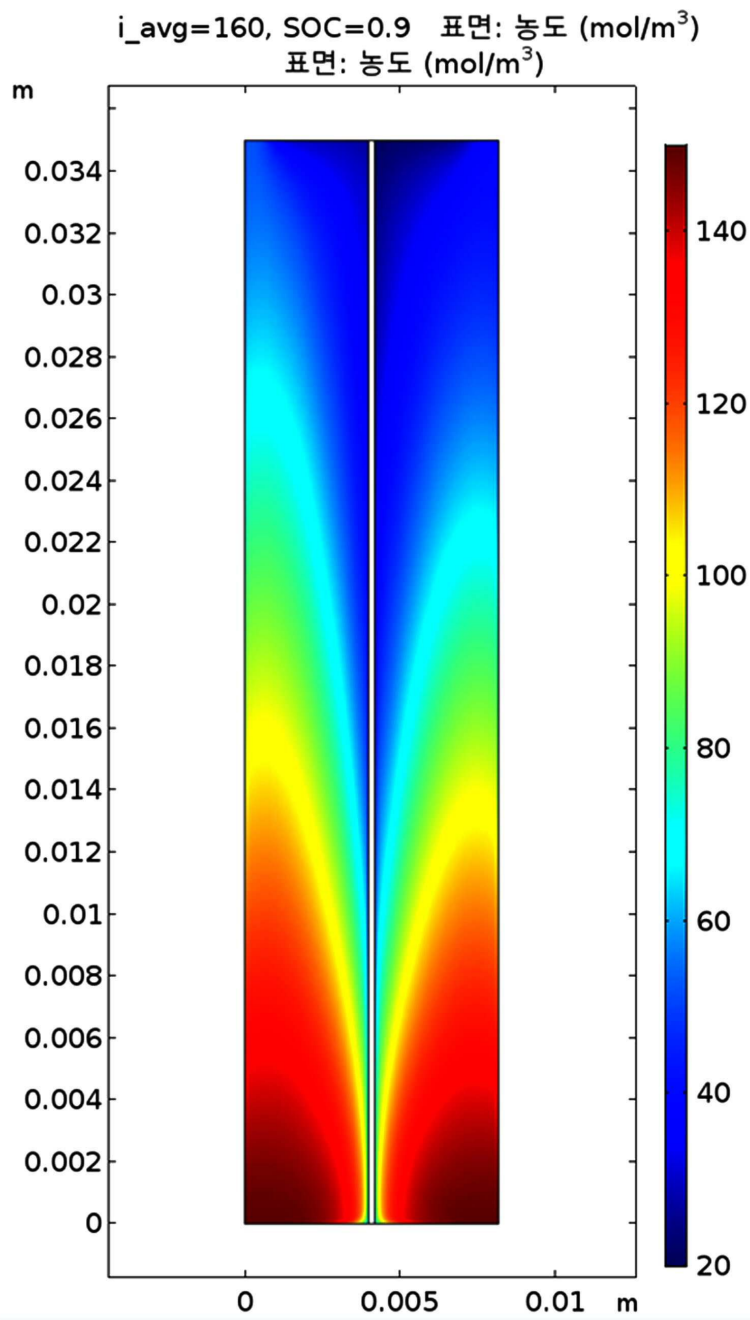
도면4c



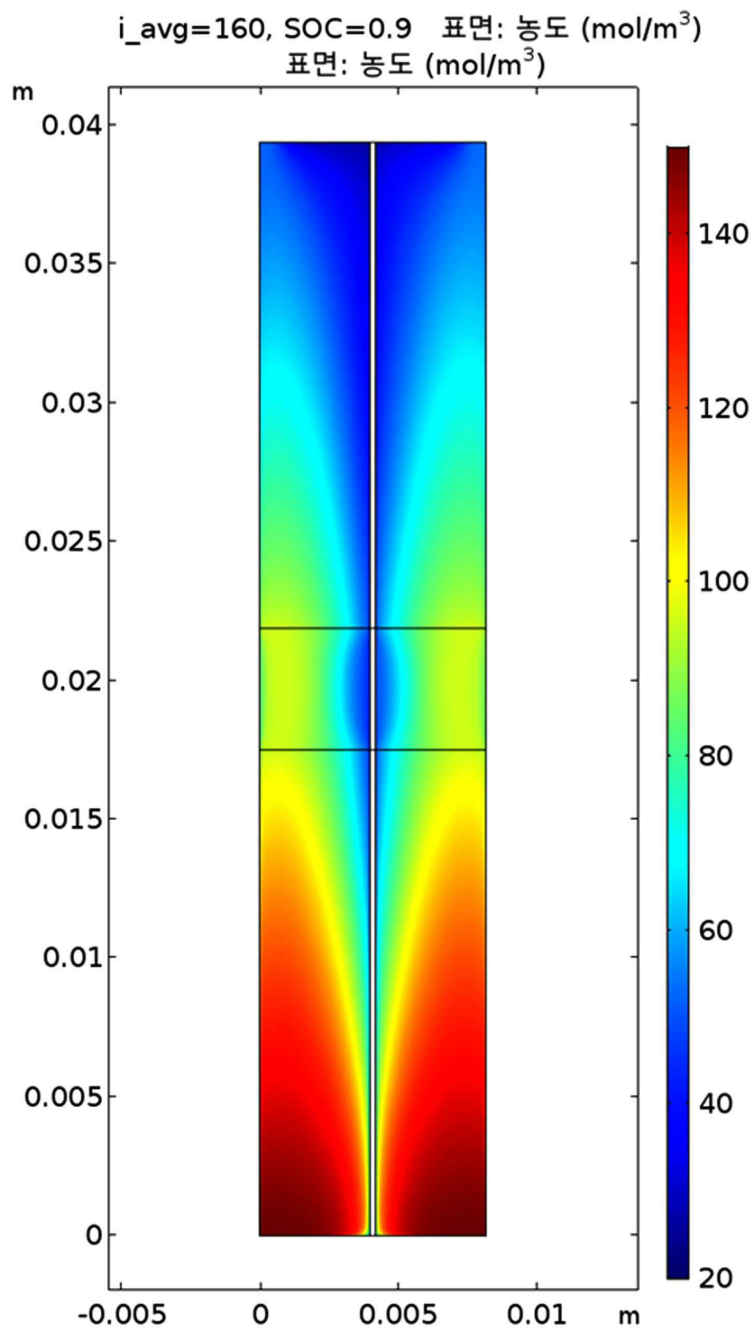
도면4d



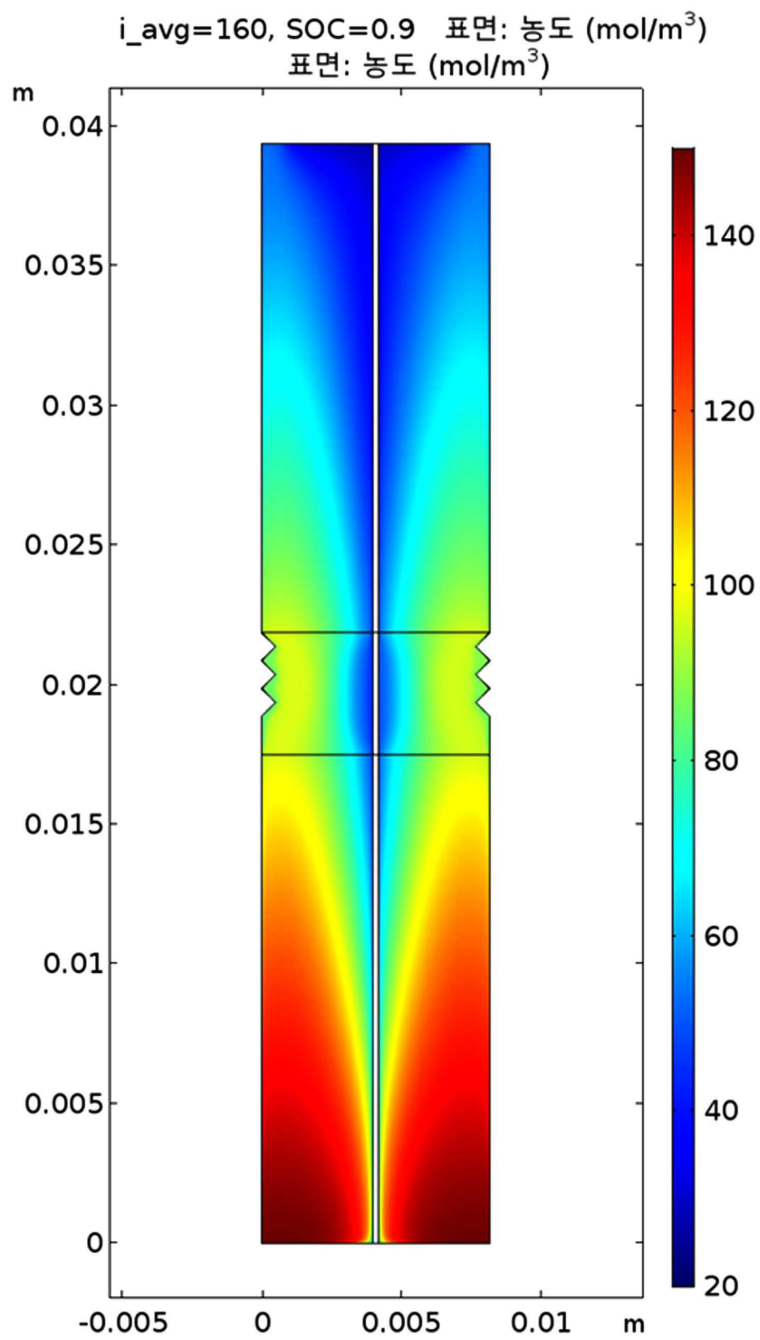
도면5a



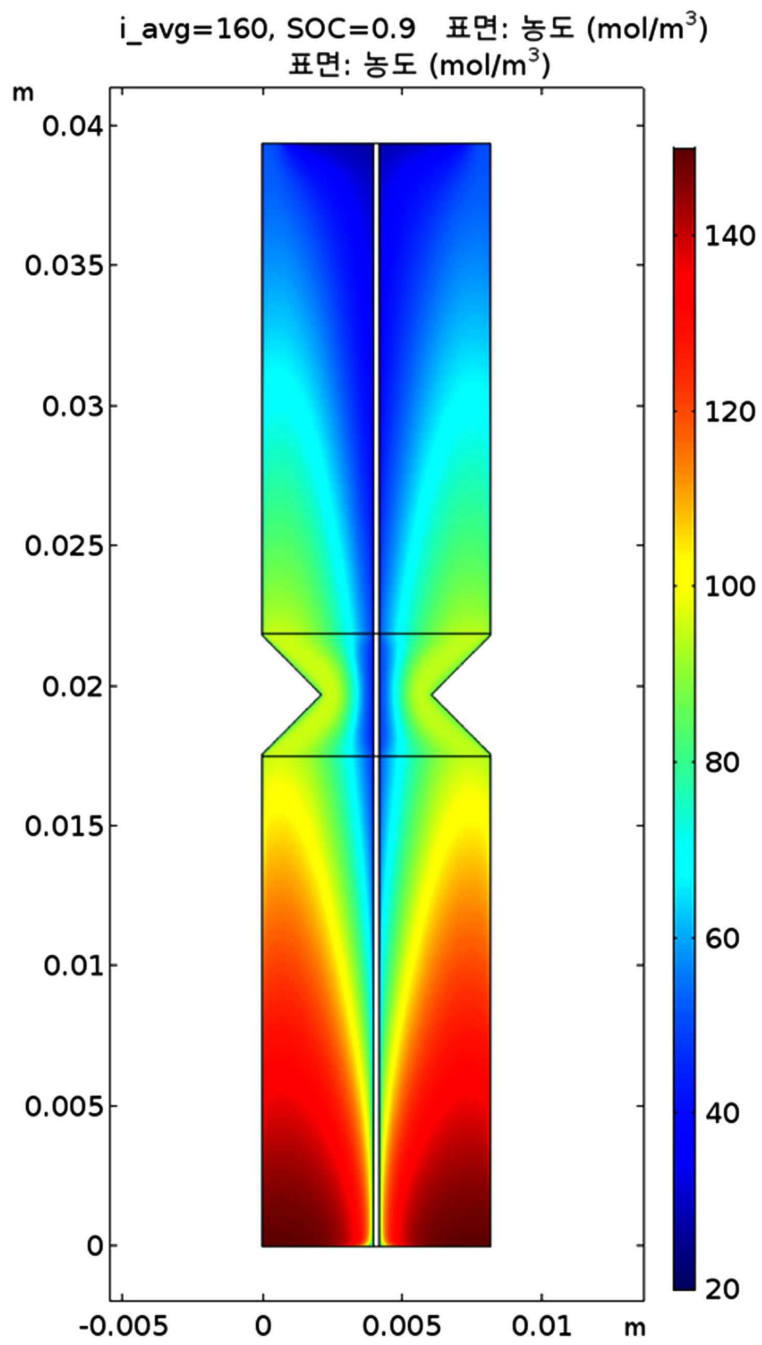
도면5b



도면5c



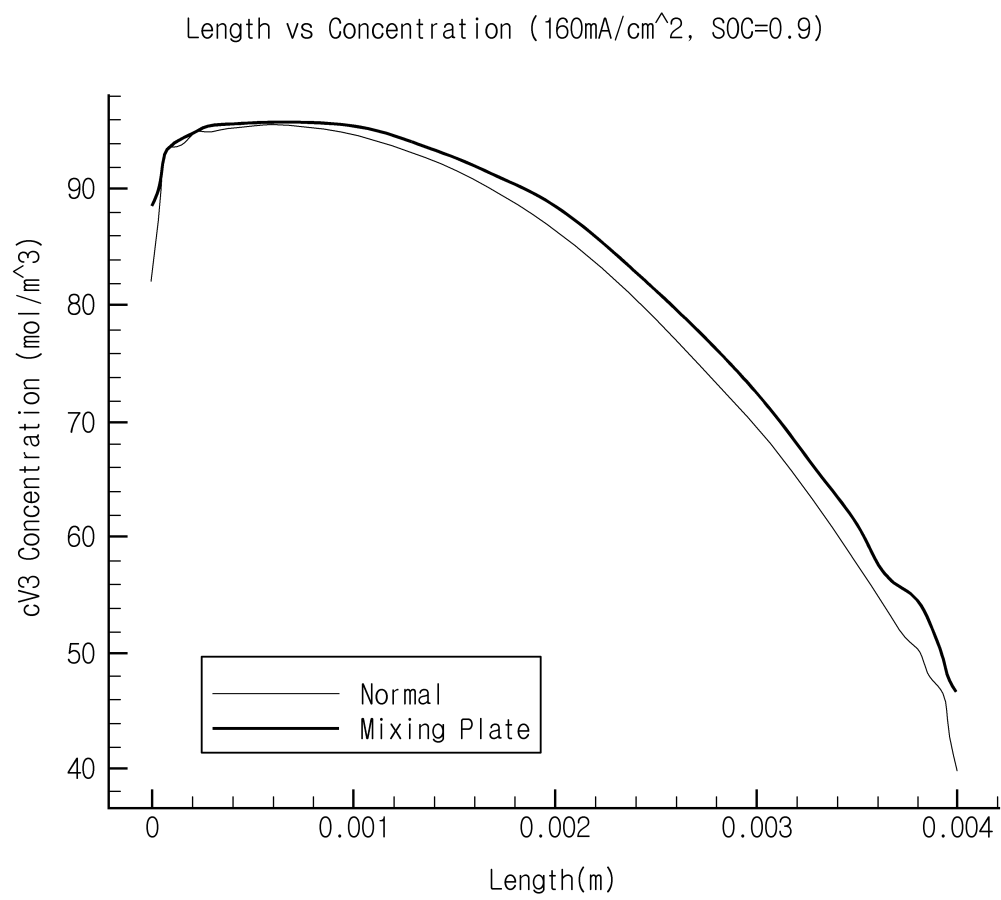
도면5d



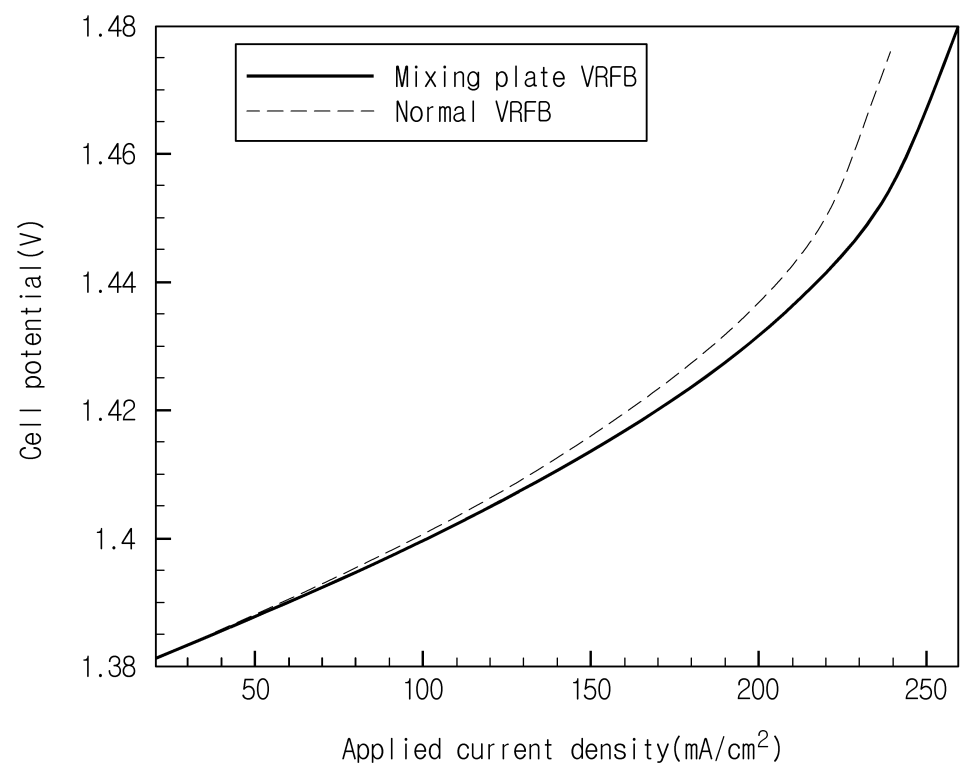
도면6

	일반 전극	확산판 전극		일반 전극	확산판 전극
Cell voltage(V) SOC = 0.1	1.2627	1.2624	Overpotential(V) SOC = 0.1	0.11744	0.11714
Cell voltage(V) SOC = 0.5	1.3665	1.3663	Overpotential(V) SOC = 0.5	0.1065	0.1063
Cell voltage(V) SOC = 0.9	1.5167	1.5127	Overpotential(V) SOC = 0.9	0.141959	0.137959

도면7a



도면7b



도면7c

