



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년09월04일

(11) 등록번호 10-1895087

(24) 등록일자 2018년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/39 (2006.01)

H01M 4/40 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7010137

(22) 출원일자(국제) 2011년09월20일

심사청구일자 2016년09월20일

(85) 번역문제출일자 2013년04월19일

(65) 공개번호 10-2013-0100156

(43) 공개일자 2013년09월09일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/052316

(87) 국제공개번호 WO 2012/040176

국제공개일자 2012년03월29일

(30) 우선권주장

61/384,564 2010년09월20일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

US20080044725 A1*

US3488221 A

US3663295 A

US5476733 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(73) 특허권자

메사추세츠 인스티튜트 오브 테크놀로지

미국 02139 메사추세츠 캠브리지 메사추세츠 애브뉴 77

(72) 발명자

보이센, 데인, 에이.

미국 91101 캘리포니아주 패사데나 사우쓰 레이크 넘버343 530

브래드웰, 데이비드, 제이.

미국 02143 매사추세츠주 소머빌 에이피티. 넘버3 아드리안 스트리트 32

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장수길, 양영준

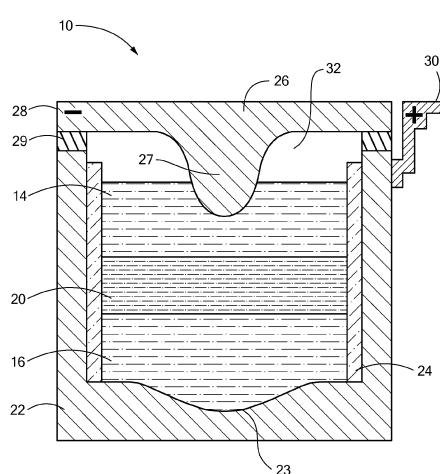
전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 김유희

(54) 발명의 명칭 이원금속 전극을 갖는 알칼리 금속 이온 배터리

(57) 요 약

알칼리 금속을 갖는 용융 전극을 갖는 전기화학 전지는, 알칼리 금속의 염을 포함하는 전기화학 경로를 통해 화학 포텐셜이 이질적인 전극 환경들 간에 알칼리 금속의 원자를 수송함으로써 전력을 수신 및 공급한다. 알칼리 금속의 화학 포텐셜은 하나 이상의 비-알칼리 금속과 조합될 경우 감소하여, 용융 알칼리 금속을 포함하는 전극과, 조합된 알칼리/비-알칼리 금속을 포함하는 전극 사이에서 전압을 발생시킨다.

대 표 도 - 도1

(72) 발명자

지양, 카이

미국 02125 매사추세츠주 도어체스터 베턴우드 스트리트 10

김, 호종

미국 02476 매사추세츠주 알링턴 넘버5 매사추세츠 애비뉴 930

오티즈, 루이스, 에이.

미국 01760 매사추세츠주 네이티크 킨즈먼 플레이스 25

사도웨이, 도날드, 알.

미국 02141 매사추세츠주 캠브리지 유닛 넘버2 벤트 스트리트 243

토마스조우스카, 알리나, 에이.

미국 02138 매사추세츠주 캠브리지 그랜빌 로드 58

웨이, 웨이펑

미국 02148 매사추세츠주 몰든 와이오밍 애비뉴 54

왕, 캉리

미국 02148 매사추세츠주 몰든 아담스 스트리트 156

명세서

청구범위

청구항 1

전기화학 전지로서,

납 및 안티몬을 포함하는 액체 제1상(phase)을 포함하는 양극;

활성 알칼리 금속의 할로겐화 염을 포함하고 제1계면 및 제2계면을 정의하는 액체 전해질 - 상기 양극은 상기 제1계면에서 상기 액체 전해질과 접촉함 - ; 및

상기 양극과 분리되며 원자 형태의 활성 알칼리 금속을 포함하는 액체 제3상을 포함하는 음극 - 상기 음극은 상기 제2계면에서 상기 액체 전해질과 접촉하고 있고, 상기 전해질은 상기 활성 알칼리 금속의 양이온이 방전 동안 상기 음극에서 양극으로 전송되고 충전 동안 상기 양극에서 상기 음극으로 전송되게 하도록 구성됨 -

을 포함하며,

상기 전기화학 전지의 방전 상태에서, 상기 양극은 원자 형태의 활성 알칼리 금속 및 납 및 안티몬을 포함하고,

상기 전기화학 전지의 충전 상태에서, 상기 양극은 상기 전기화학 전지의 방전 상태와 비교하여 변하지 않는 양의 납 및 안티몬을 포함하고 상기 활성 알칼리 금속의 원자 손실이 있으며, 상기 액체 제1상은 600 °C 미만의 온도에서 액체인 전기화학 전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전지의 완전 충전 상태에서의 상기 양극은 원자 형태의 활성 알칼리 금속이 존재하지 않는 전기화학 전지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 안티몬 대 납의 비는 18 mol% Sb : 82 mol% Pb에서 66.6 mol% Sb : 33.3 mol% Pb의 범위에서 선택되는 전기화학 전지.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 납과 안티몬은 상기 양극에서 2 : 1 mol%, 40 : 60 mol%, 30 : 70 mol%, 또는 18 : 82 mol%의 Sb : Pb의 비로 존재하는 전기화학 전지.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 양극은 화학 주기율표의 IVA, VA 및 VIA 족 원소로부터 독립적으로 선택된 추가의 원소를 포함하는 전기화학 전지.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 추가의 원소는 주석, 비스무트, 텔루륨 및 셀레늄 중 적어도 하나를 포함하는 전기화학 전지.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 액체 제1상은 550 °C 미만, 500 °C 미만, 또는 450 °C 미만의 온도에서 액체인 전기화학 전지.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 활성 알칼리 금속은 나트륨 또는 리튬인 전기화학 전지.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 전해질은 염화 리튬, 불화 리튬 또는 둘다를 포함하는 전기화학 전지.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 전해질은 상기 활성 알칼리 금속의 둘 이상의 할로겐화 염을 포함하는 전기화학 전지.

청구항 11

외부 회로로부터 전송된 전기 에너지를 이용하여 전기화학 전지를 작동하는 방법으로서,

상기 외부 회로와 연결되도록 구성되는 적어도 하나의 전기화학 전지를 제공하는 단계 - 상기 적어도 하나의 전기화학 전지는,

납 및 안티몬을 포함하는 액체 제1상을 포함하는 양극;

활성 알칼리 금속의 할로겐화 염을 포함하고 제1계면 및 제2계면을 정의하는 액체 전해질 - 상기 양극은 상기 제1계면에서 상기 액체 전해질과 접촉함 - ; 및

상기 양극과 분리되며 원자 형태의 활성 알칼리 금속을 포함하는 액체 제3상을 포함하는 음극 - 상기 음극은 상기 제2계면에서 상기 액체 전해질과 접촉하고 있고, 상기 액체 제1상은 상기 전기화학 전지의 충전 및 방전 동작 동안 600 °C 미만의 온도에서 액체임 -

을 포함함 - ;

상기 외부 회로를 상기 전기화학 전지의 음극 전주 및 양극 전주에 전기적으로 연결하는 단계; 및

상기 전해질을 통해 상기 액체 제1상에서 상기 액체 제3상으로 또는 상기 액체 제3상에서 상기 액체 제1상으로 상기 활성 알칼리 금속의 양이온의 전송(transfer)을 추진함(drive)으로써 상기 전기화학 전지에서 전기 에너지를 생성 또는 수득(receive)하기 위해 외부 회로를 작동하는 단계

를 포함하며,

상기 전기화학 전지의 방전 상태에서, 상기 양극은 원자 형태의 활성 알칼리 금속 및 소정의 양의 납 및 안티몬을 포함하고,

상기 전기화학 전지의 충전 상태에서, 상기 양극은 상기 전기화학 전지의 방전 상태와 비교하여 변하지 않는 양의 납 및 안티몬을 포함하고 상기 활성 알칼리 금속의 원자 손실이 있는, 전기화학 전지 작동 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 외부 소스 및 이어서 외부 부하를 순차적으로 상기 전기화학 전지에 전기적으로 연결하는 단계를 더 포함하는, 전기화학 전지 작동 방법.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 전기화학 전지는 무정전 전원 장치를 제공하기 위한 시스템의 부분이고, 또는 상기 외부 회로는 발전소 또는 송전선이고, 또는 재생 에너지원으로부터 변환된 에너지를 공급하는, 전기화학 전지 작동 방법.

청구항 14

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 활성 알칼리 금속은 나트륨 또는 리튬인, 전기화학 전지 작동 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 전해질은 염화리튬, 불화리튬, 또는 둘다를 포함하는, 전기화학 전지 작동 방법.

청구항 16

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 액체 제1상은 상기 전기화학 전지의 충전 및 방전 동작 동안 550 °C 미만, 500 °C 미만, 또는 450 °C 미만의 온도에서 액체인, 전기화학 전지 작동 방법.

청구항 17

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 전해질은 상기 알칼리 금속의 둘 이상의 할로겐화 염을 포함하는, 전기화학 전지 작동 방법.

청구항 18

전기적으로 직렬 및/또는 병렬로 연결되는 제1항 또는 제2항에 따른 둘 이상의 전기화학 전지를 포함하는 배터리.

청구항 19

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 전기화학 전지는 30 kWh 미만의 총 용량을 갖는 전기화학 전지.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

발명의 설명

기술 분야

<우선권 주장>

[0001] 본 출원은 2010년 9월 20일에 출원되고, 발명의 명칭이 "ALKALI METAL ION BATTERY WITH BIMETALLIC ELECTRODE"이며, 발명자가 Dane A. Boysen, David J. Bradwell, Kai Jiang, Hojong Kim, Luis A. Ortiz, Donald R. Sadoway, Alina A. Tomaszowska, 및 Weifeng Wei인 미국 출원 제61/384,564호로부터 우선권을 주장하며, 상기 개시 내용은 전체가 본 명세서에 참조로 포함된다.

<기술 분야>

[0004] 본 발명은 에너지 저장 장치에 관한 것이며, 더 구체적으로, 본 발명은 충방전 중에 액체 금속 및 전해질을 이용하여 작용하는 전기화학 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 시간 및 장소에 따라 전기 에너지의 공급 및 수요의 균형을 맞추는 것은, 상용 발전기에서 소비자까지의 애플리케이션 어레이에 있어서 오랜 문제점이다. 공급-수요 불일치는 공급의 신뢰성을 감소시키는 시스템 변형을 야기하고, 소비자를 불편하게 하며 수익 손실을 야기한다. 미국에서 대부분의 전기 에너지 발전은 화석 연료의 연소에 의존하므로, 전기 에너지의 부적당한 관리는 또한 오염원 및 온실 가스의 과도한 방출에 기여한다. 풍력 및 태양열과 같은 재생 에너지원도 또한 간헐적이지만 왕성하므로 수요와 일치하지 않을 수 있다. 이러한 불일치는 이들의 전개 규모를 제한한다. 종래의 전력원 및 재생 전력원 모두에 대한 공급-수요 불일치를 완화함으로써 대규모 에너지 저장을 사용하여 상용화된 전기 에너지 관리를 지원할 수 있다.

[0006] 에너지 저장에 대한 하나의 접근 방법은 전기화학을 기반으로 한다. 시장에서 가장 저렴한 상용 배터리 기술인 종래의 납축 배터리가 대규모 전기화학 에너지 저장에 오랫동안 사용되어 왔다. 방대한 납축 전지 어레이를 수용하는 시설은 10 MW 수준과 같은 고용량 전기 저장을 공급한다. 하지만, 이 시설들은 소형도 아니고 유통성 있게 위치되지도 않는다. 또한, 통상적으로 수백 충방전 사이클 수준인 납축 배터리의 짧은 사이클 수명은, 일일 전력 관리와 같이, 광범위한 전압 범위에 걸쳐 잦은 작동을 수반하는 용도에서 그들의 성능을 제한한다. 이러한 종류의 배터리는 또한 급속 또는 딥(deep) 충방전에 잘 반응하지 않으며, 이는 효율을 낮추고 수명을 감소시킨다.

[0007] 미국 및 일본에서는 대규모 전력 관리 시설에 난트륨-황("NAS") 배터리가 채택되어 왔다. NAS 배터리는 고체 세라믹 전해질을 가로지르는 대량 용융 난트륨 및 황 전극을 포함한다. 난트륨 이온 도전을 극대화하기 위해 이 고체 세라믹 전해질은 매우 얇아야 한다. 하지만, 이러한 얇은 프로파일로 인해 전해질이 기계적으로 취약하게 되고 개별 전지의 최대 사이즈에 심각한 제한이 부과되는 트레이드오프가 따른다. 이는, 결국 확장성에 영향을 미치게 되며, 즉, 대규모 용량은 소수의 대형 전지 보다는 다수의 소형 전지를 통해 달성되어야 하고, 이는 복잡성을 상당히 증가시키고 궁극적으로 시스템 가격을 상승시킨다. 전지 구축은 또한 난트륨과 물의 급격한 반응 및 대기중에서 난트륨의 급속 산화에 의한 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 실시예 1에서, 전기화학 전지는 세 개의 구별되는 상(phase)을 갖는다. 제1상은 알칼리 금속 외에 두 원소를 갖는 양극을 정의한다. 제2상은 알칼리 금속 양이온을 포함하며, 두 개의 분리된 계면을 정의한다. 제1상은 계면 중의 하나에서 제2상과 접촉한다. 제3상은 음극을 정의하며 알칼리 금속을 포함한다. 이는 제1상과 분리되며 다른 계면에서 제2상과 접촉한다. 제1 및 제3상은 전지의 작동 중에 서로 희생하면서 각각의 용적이 감소 또는 증가한다. 그 결과 제2상은 제1위치에서 제2위치로 이동한다. 제1, 제2 및 제3상은 고체, 액체 또는 고체 또는 액체의 조합 상태일 수 있다. 바람직한 실시예에서, 알칼리 금속은, 제1 및 제3상에서 각각 이질적인 화학 포텐셜로 존재하여, 제1 및 제3상 간에 전압을 생성한다.
- [0009] 다른 실시예는 두 개의 구별되는 상을 갖는 전기화학 전지를 포함한다. 제1상은 양극을 정의하며 알칼리 금속, 및 알칼리 금속 외에 다른 두 원소를 포함한다. 액체인 제2상은 알칼리 금속의 양이온을 포함하며 두 개의 분리된 계면을 정의한다. 제1상은 계면 중 하나에서 제2상과 접촉한다. 일부 실시예에서, 제1, 제2 및 제3상은 고체이다. 다른 실시예에서, 제1, 제2 및 제3상은 액체이다. 다른 실시예에서, 상들은 고체 또는 액체의 조합 상태이다. 알칼리 금속은 제1 및 제2 원소와 조합되는 경우 화학 포텐셜의 변화를 나타내도록 선택되는 것이 바람직하다. 액체 제2상에서 액체 제1상까지 또는 액체 제1상에서 액체 제2상까지 알칼리 금속의 이동을 추진하기 위한 전기 에너지를 공급 또는 인출하기 위해 전지를 작동하는 중에, 제1상의 용적이 증가 또는 감소하여, 전기화학 전지에서 외부 회로까지 또는 외부 회로에서 전기화학 전지까지 에너지를 전송한다. 그 결과 제2상은 제1위치에서 제2위치로 이동한다.
- [0010] 다양한 실시예에서, 알칼리 금속 외의 두 원소는 화학 주기율표의 IVA, VA 및 VIA 족 원소로부터 독립적으로 선택된다. 바람직한 실시예에서, 상기 원소들은 주석, 납, 비스무트, 안티몬, 텔루륨 및 셀레늄 중 하나로부터 독립적으로 선택된다. 다른 바람직한 실시예에서, 상기 원소들은 납 및 안티몬이다. 알칼리 금속은 나트륨 또는 리튬일 수 있다. 제2상은 액체 제2상 전역에 분포된 내화성 입자를 포함할 수 있다. 또한, 내화성 입자는 금속 산화물을 포함할 수 있다.
- [0011] 제2상은 알칼리 금속의 염을 포함할 수 있다. 알칼리 금속의 염은 할로겐화물, 비스트리플이미드, 플루오로솔파노-아민, 과염소산염, 헥사플루오로포스페이트, 테트라플루오로보레이트, 탄산염 또는 수산화물 중 하나 이상으로부터 선택될 수 있다.
- [0012] 특정 실시예에서, 전기화학 전지는 각각 서로 상이한 밀도를 갖는 세 개의 상을 포함한다. 즉, 제1상은 제1밀도를 갖고, 제2상은 제1밀도보다 낮은 제2밀도를 갖고, 제3상은 제2밀도보다 낮은 제3밀도를 갖는다. 유사하게, 다른 실시예에서, 전기화학 전지는 서로 상이한 밀도를 갖는 두 개의 상을 포함한다. 따라서 제1상은 제1밀도를 갖고, 제2상은 제1밀도보다 낮은 제2밀도를 갖는다.
- [0013] 특정 실시예에서, 전기화학 전지는 외부 장치와 전기 에너지를 교환하도록 구성된다. 예를 들어, 외부 장치는 에너지원 또는 에너지 부하(load)일 수 있다. 전기화학 전지는 또한 세 개의 상을 보유하는 콘테이너, 제1상에 전기적으로 연결된 전주(electrical pole), 및 제3상에 전기적으로 연결된 다른 전주를 포함할 수 있다.
- [0014] 그 중에서도, 전기화학 전지의 총 용량은 약 30 kWh 미만이다. 다른 실시예에서, 전기화학 전지의 총 용량은 약 30 kWh 초과이다.
- [0015] 다른 실시예에 따라, 배터리는 상술한 것과 유사한 두 개 이상의 전기화학 전지를 포함한다. 다른 실시예에서, 시스템은 직렬로 전기적으로 연결된, 상술한 것과 유사한 복수의 배터리를 포함한다. 이와 달리, 시스템은 병렬로 전기적으로 연결된 복수의 배터리, 또는 직렬 및 병렬로 전기적으로 연결된 복수의 상술한 배터리를 포함할 수 있다.
- [0016] 다른 실시예에서, 방법은 외부 회로로부터 전송된 전기 에너지를 저장한다. 그 목적을 달성하기 위해, 방법은 액체인 세 상을 갖는 적어도 하나의 전기화학 전지를 제공한다. 액체 제1상은 양극을 정의하며, 알칼리 금속 외에 두 원소를 포함한다. 액체 제2상은 알칼리 금속의 양이온을 포함하며 두 개의 분리된 계면을 정의한다. 제1상은 계면 중 하나에서 제2상과 접촉한다. 액체 제3상은 음극을 정의하며 알칼리 금속을 포함한다. 이는 제

1상과 분리되며 다른 계면에서 제2상과 접촉한다. 전기화학 전지는 외부 회로와 연결되도록 구성된다. 외부 회로는 전기화학 전지의 음극 전주 및 양극 전주에 전기적으로 연결된다. 외부 회로는, 액체 제2상을 통해, 액체 제1상에서 액체 제3상까지 또는 액체 제3상에서 액체 제1상까지 알칼리 금속의 이동을 추진하는 전기 에너지를 내도록 작동된다. 제1상의 용적은 감소 또는 증가하는 반면, 제3상의 용적은 각각 감소 또는 증가하여 외부 회로에서 전기화학 전지까지 또는 전기화학 전지에서 외부 회로까지 에너지를 전송한다. 그 결과, 제2상은 제1위치에서 제2위치로 이동한다.

[0017] 다른 실시예에서, 방법은 전기화학 전지에서 외부 회로까지 전기 에너지를 방출한다. 방법은 액체인 세 개의 상을 갖는 적어도 하나의 전기화학 전지를 제공하는 것을 포함한다. 액체 제1상은 양극을 정의하고 알칼리 금속 외에 두 원소를 포함한다. 액체 제2상은 알칼리 금속의 양이온을 포함하고 두 개의 분리된 계면을 정의한다. 제1상은 계면 중 하나에서 제2상과 접촉한다. 액체 제3상은 음극을 정의하며 알칼리 금속을 포함한다. 이는 제1상과 분리되며 다른 계면에서 제2상과 접촉한다. 전기화학 전지는 외부 회로와 순차적으로 연결되도록 구성된다. 외부 회로는 전기화학 전지의 음극 전주 및 양극 전주에 전기적으로 연결된다. 외부 회로는, 액체 제2상을 통해, 액체 제3상에서 액체 제1상까지 또는 액체 제1상에서 액체 제3상까지 알칼리 금속의 이동을 추진하는 전기 에너지를 내기 위해 순차적으로 작동되며, 제1상의 용적은 증가 또는 감소하는 반면, 제3상의 용적은 각각 감소 또는 증가하여 전기화학 전지에서 외부 회로까지 또는 외부 회로에서 전기화학 전지까지 에너지를 전송한다. 그 결과, 제2상은 제1위치에서 제2위치로 이동한다.

[0018] 다른 실시예에서, 다른 방법은 외부 회로로부터 전송된 전기 에너지를 저장한다. 이 방법은 액체인 두 상을 갖는 적어도 하나의 전기화학 전지를 제공한다. 액체 제1상은 양극을 정의하고 알칼리 금속 외에 두 원소를 포함한다. 액체 제2상은 알칼리 금속의 양이온을 포함하고 두 개의 분리된 계면을 정의한다. 제1상은 계면 중 하나에서 제2상과 접촉한다. 전기화학 전지는 외부 회로와 연결되도록 구성된다. 외부 회로는 전기화학 전지의 음극 전주 및 양극 전주와 전기적으로 연결된다. 외부 회로는, 액체 제2상을 통해, 액체 제1상까지 또는 액체 제1상으로부터 알칼리 금속을 이동시키는 것을 추진하는 전기 에너지를 내도록 작동된다. 제1상의 용적은 전기 작동 중에 감소 또는 증가하여 외부 회로에서 전기화학 전지까지 또는 전기화학 전지에서 외부 회로까지 에너지를 전송한다. 그 결과, 제2상은 제1위치에서 제2위치로 이동한다.

[0019] 일부 실시예에서, 방법은 발전소, 송전선, 또는 재생 에너지원으로부터 변환된 에너지를 공급하는 외부 회로 중 하나 이상에 연결된 전기화학 전지를 포함한다. 일부 실시예에서, 방법은 무정전 전원 장치를 제공하는 시스템의 부분인 전기화학 전지를 포함한다.

[0020] 방법은 알칼리 금속이 나트륨 또는 리튬인 전기화학 전지를 포함한다. 일부 실시예에서, 방법은 액체 제2상이, 액체 제2상 전역에 분포된 내화성 입자를 포함하는 전기화학 전지를 포함한다. 그 중에서도, 방법은 제2상이 알칼리 금속의 할로겐화 염을 포함하는 전기화학 전지를 포함할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 상술한 실시예의 특징들은 하기와 같은 첨부 도면들을 참조로 하여, 하기 상세한 설명을 언급함으로써 보다 쉽게 이해될 것이다.

도 1은 본 발명에 따라 구축된 자기-조립형 알칼리 금속-이온 에너지 저장 전기화학 전지를 도시하는 종단면이다.

도 2a-2c는 본 발명에 따라 구축된 알칼리 금속-이온 에너지 저장 전기화학 전지의 충전 공정을 예시하는 종단면이며, 2a는 전지가 방전된 경우, 2b는 전지가 작동중이며 에너지원(충전 회로)에 연결된 경우이고, 2c는 전지가 충전된 경우이다.

도 3a-3c는 본 발명에 따라 구축된 알칼리 금속-이온 에너지 저장 전지의 방전 공정을 예시하는 종단면이며, 3a는 전지가 충전된 경우, 3b는 전지가 작동중이며 부하에 연결된 경우이고, 3c는 전지가 방전된 경우이다.

도 4는 본 발명에 따라 구축된 알칼리 금속-이온 에너지 저장 전지의 다른 실시예를 도시하는 종단면이다.

도 5는 Na, Pb 및 Sb의 이원(삼각형의 모서리) 및 삼원(삼각형의 내부) 합금의 용접의 온도 도표이다.

도 6은 Li 농도의 함수로서의 다양한 Sb-Pb 농도의 500 °C에서의 전압 곡선이다.

도 7a는 450 °C에서 작동되며, 250 mA/cm²로 순환되고, 29 mol% Li(Li₂Sb₂Pb₃)로 조립된 Li || Sb-Pb 전지의 시간

에 대한 인가 전류의 곡선이다.

도 7b는 450 °C에서 작동되며, 250 mA/cm²로 순환되고, 29 mol% Li(Li₂Sb₂Pb₃)로 조립된 Li || Sb-Pb 전지의 시간에 대한 전압 반응의 곡선이다.

도 8a는 충방전 사이클 수에 대한 Li || Sb-Pb 전지 용량의 곡선이다.

도 8b는 충방전 사이클 수에 대한 Li || Sb-Pb 전지 효율의 곡선이다.

도 9는 Na 농도 함수로서의 다양한 Sb-Pb 농도의 500 °C에서의 측정 전압의 곡선이다.

도면은, 일반적으로 비율대로 묘사되지 않으며, 일반적으로 사실상 개략적이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022]

예시적 실시예에서, 장치(예를 들어, 배터리)는 알칼리 금속이 아닌 두 원소를 갖는 양극, 및 알칼리 금속 구성 요소를 갖는 음극을 갖는다. 이 전극들은 전해질을 가로질러 에너지를 효율적으로 저장하고 공급하기 위해 협력한다. 이 전극들 및 전해질은 액체인 것이 바람직하지만, 일부 실시예는 이들을 고체으로 유지한다. 각종 실시예의 상세 내용을 하기에 서술한다.

[0023]

본 명세서에 사용된 바와 같은, 용어 "배터리"는 양극, 음극 및 전해질을 갖는 개별 전기화학 전지 또는 전지 유닛들 뿐만 아니라 전기화학 전지의 어레이를 갖는 구성을 포함할 수 있다. 도 1은 본 발명의 예시적 실시예에 따라 구성되며, 일반적으로 10으로 나타내는 알칼리 금속 이온 에너지 저장 전지를 도시한다. 전지(10)는 세 개의 구별되는 구성성분: 활성 금속 전극으로도 지칭되는, 음극으로 작용하는 용융 금속 바디(14); 양극으로 작용하는 전기 도전성 다중-원소 액체 바디(16); 및 개재되는 이온 도전성 전해질(20)을 갖는다.

[0024]

전기 도전성층(14, 16 및 20)은, 예시적으로 전기 도전성이며 절연성 내피(inner sheath)(24)를 기계적으로 지지하는 콘테이너(22)에 가둬진다. 내피(24)는 콘테이너(22)를 통한 음극(14)과 양극(16) 간의 전기 도전에 의한 단락을 방지한다. 콘테이너(22)는 예시적으로 전기 도전성인 리드(26)에 의해 커버된다. 전기 절연성 밀봉재(seal)(29)는 리드(26)를 콘테이너(22)에서 전기적으로 분리하여 용융 구성성분 및 증기를 콘테이너(22) 내에 가둔다. 음극(14)과 접촉하는 리드(26) 부분은 음극 접전체(27)로서 작용하고, 이를 통해, 리드(26)와 접촉하는 음극 단자(28)에 의해 전자가 외부 소스(source) 또는 싱크(sink)(미도시)로 이동할 수 있다.

[0025]

양극(16)과 접촉하는 콘테이너(22) 부분은 양극 접전체(23)로서 작용하며, 이를 통해, 콘테이너(22)에 연결된 양극 단자(30)에 의해 전자가 외부 소스 또는 부하로 이동할 수 있다. 음극 단자(28) 및 양극 단자(30)는, 배터리를 형성하기 위해, 한 전지 유닛의 음극 단자(28)를 다른 전지 유닛(10)의 양극 단자(30)에 연결함으로써 개별 전지 유닛을 직렬로 배열하는 것을 용이하게 하도록 맞춰진다.

[0026]

전지(10)는 또한 1)충방전 또는 2)온도 변화에 의해 생성된 3-상 시스템에서의 전반적인 용적 변화를 수용하기 위해 음극(14) 위에 가로놓인 불활성 가스층(32)을 갖는다. 선택적으로, 리드(26) 또는 밀봉재(29)는 안전 압력 벨브(미도시)를 포함한다.

[0027]

콘테이너(22) 및 리드(26)는 필요 전기 도전성, 기계적 강도, 및 액체 전극(14 및 16) 및 전해질(20)에 의한 내화학성(resistance to chemical attack)을 갖는 재료로부터 각각 형성된다. 일부 화학에 있어서, 연강(mild steel)이 콘테이너(22) 및 리드(26)로서 적절한 재료일 수 있다. 내피(24)는 전기 절연성 재료로 형성될 수 있으며 두 개의 액체 전극(14 및 16) 및 전해질(20)에 대해 내부식성이어야 한다. 일부 화학에 있어서, 질화 봉소, 질화 알루미늄, 알루미나 및 마그네시아가 내피(24)용으로 적절한 재료일 수 있다. 밀봉재(29)는 마그네시아 시멘트, 알루미노보레이트(aluminoborate) 유리 및 당업자에게 공지된 다른 고온 밀봉재와 같은 하나 이상의 재료로 형성될 수 있다. 당업자는 전극 및 전해질 화학의 고려사항을 포함하여, 애플리케이션에 의해 요구되는 바와 같은 종래의 방식으로 콘테이너(22) 및 다른 언급된 구성요소들을 구축할 수 있다.

[0028]

예시적 실시예에서, 전극(14 및 16) 및 전해질(20)은, 구축상의 간편성 및 경제성, 강인성(robustness), 및 전기 에너지의 빠르고 효율적인 수신 및 공급과 양립가능한 화학적 및 물리적 특성이 설정되도록 구성된다. 즉, 상술한 바와 같이, 용융 전극(14 및 16)의 화학적 조성은, 각각 이질적인 열역학적 활동도(thermodynamic activities)로 리튬, 나트륨, 칼륨, 로비튬 또는 세슘과 같은 활성 알칼리 금속을 포함하도록 합동으로 배합되어, 결과적으로 전극들(14 및 16) 간에 전압을 발생시킨다.

[0029]

음극(14) 및 양극(16) 간에 활성 알칼리 금속의 열역학적 차이를 생성하기 위해, 적어도 하나의 전극(14 및 1

6)은 알칼리 금속 외에 하나 이상의 추가 원소를 포함한다. 임의의 상기 추가 원소는, 예를 들어 전극(14 또는 16)의 액체 조성물에서 혼화성(miscible)일 수 있어서 알칼리 금속과 합금을 형성하거나, 작동 조건하에서 알칼리 금속과의 화합물로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 추가 원소들은 합금이 600 °C 미만의 온도에서 용융되도록 선택된다. 하나 이상의 추가 원소들은 전지(10)가 충전 상태일 때, 음극(14)에 의해 활성 알칼리 금속의 열역학적 활동도가 상대적으로 낮은 환경으로서 양극(16)을 구성하도록 선택된다. 양극(16)은 활성 알칼리 금속의 합금으로 종래에 지칭된, 액체 용액일 수 있다. 이와 달리, 양극(16)은 활성 알칼리 금속의 액체 화합물 및 하나 이상의 다른 원소들을 포함할 수 있다.

[0030] 양극 금속을 전기 음성도가 더 낮은 금속과 합금으로써 액체 금속 합금의 용점을 더 낮출 수 있다(즉, 안티몬은 631 °C에서 용융되는 반면, 납-안티몬 공용 합금(eutectic alloy)은 253 °C에서 용융된다). 이로 인해, 결국, 전지가 더 낮은 온도에서 작동하게 되고/되거나 더 효율적으로 작동하게 된다. 양극 재료의 용점을 낮춤으로써 또한 양극 내 알칼리 금속의 용해 한도를 증가시킬 수 있으며, 이는 양극 용량의 증가, 및 전지의 에너지 저장 용량당 비용의 감소를 나타낸다. 또한, 더 낮은 온도에서 작동되는 전지는 부식이 덜하고 전지의 작동 수명이 잠재적으로 연장되는 것을 경험해야 한다.

[0031] 전극(14 및 16)을 위한 추가 원소들을 선택하는 경우 다수의 인자들이 중요하다. 예를 들어, 이들 인자들은 그 중에서도, 전극(14 및 16)에서의 화학 평형 및 용액 열역학, 전해질(20)과의 상호작용, 상대 밀도, 용점 및 비점을 포함한다. 낮은 용점 및 높은 비점을 갖는 합금을 생성하는 원소를 선택하는 것이 바람직하다. 전극(14 또는 16)의 임의의 이들 추가 원소들은, 이상적으로는, 전하 수송을 위한 경쟁적인 경로를 제공하고 규정된 전극 반응을 피하는 방식으로 전해질의 이온들과 상호작용하지 않아야 한다.

[0032] 상술한 바와 같이, 양극(16)은 알칼리 금속 외에 적어도 두 개의 추가 원소들을 포함한다. 즉, 양극(16)은 하기 서술한 충방전 시퀀스 동안 항상 다중-원소이다. 이원 또는 보다 높은 차수의 조성을 갖는 양극(16)은, 오직 하나의 추가 원소만을 포함하는 전극으로 가능한 온도에 의해 더 낮은 온도에서 전지(10)가 작동되도록 하는 물리적 특성을 가질 수 있다. 양극(16)에 포함되기에 적절할 수 있는 원소는, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 실리콘, 게르마늄, 주석, 납, 및 비소, 비스무트 및 안티몬과 같은 니코겐(pnicogens), 및 텔루륨 및 셀레늄과 같은 칼코겐(chalcogens)과 같은, 원소 주기율표의 IIIA, IVA, VA 및 VIA 족 중 하나 이상의 원소를 포함한다. 하나 이상의 추가 원소 각각은 양극(16)에서 적어도 5%, 10%, 25% 이상의 농도로 존재할 수 있다.

[0033] 전극(14 및 16)은, 당업자에게 공지된 바와 같이, 예를 들어, 물리적 특성을 조정하거나 방전 정도를 전기화학적으로 모니터링 가능하도록 하기 위해 다른 종들을 포함할 수 있다. 예를 들어, 구리, 실리콘, 철 또는 갈륨과 같은 하나 이상의 전이 금속 또는 준금속(metalloids)을 보다 소량으로 첨가하여 밀도 및/또는 용점을 조정할 수 있다.

[0034] 전지(10)의 전해질(20)은 본 명세서에서 활성 양이온으로 지칭되는 활성 알칼리 금속의 염 및 하나 이상의 지지화합물을 포함하는 액체일 수 있다. 한 실시예에서, 전해질(20)은 다른 전해질 구성성분과 페이스트를 형성하는 하나 이상의 구성성분을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 전해질(20)은, 용융염에 의해 가해진 모세관력에 의해 전해질에 고정되는, 알루미나 또는 마그네시아 같은 내화성 화합물의 충진제 입자를 포함할 수 있다. 충진제는 증점제(thickening agent)로서 작용할 수 있으며, 이는 용융염과 같은, 전해질(20)에서 고 유동성인 액체의 전지(10)내에서의 사용을 용이하게 하여, 주어진 전지 전압에 대해 비교적 높은 전류 밀도를 제공한다. 전해질(20)의 페이스트 제형은 또한 그 안의 활성 알칼리 금속의 용해도를 감소시킬 수 있어서 전지(10)의 효율을 개선시킨다. 전지(10)는, 전극들(14 및 16) 사이의 장소에서 페이스트로서 구성되는 전해질(20)을 고정하기 위해, 메쉬 바디와 같은 구조 부재(미도시)를 포함할 수 있다.

[0035] 일부 실시예에서, 활성 알칼리 금속 염은 활성 알칼리 금속의, 염화물과 같은 할로겐화물이다. 이와 달리, 활성 알칼리 금속의 염은, 예를 들어 비-염화물 할로겐화물, 비스트리플이미드, 플루오로술파노-아민, 과염소산염, 헥사플루오로포스페이트, 테트라플루오로보레이트, 탄산염 또는 수산화물일 수 있다. 이온 도전성을 강화하고/강화하거나, 전해질을 통해 전기 도전성을 억제하기 위해 통상적으로 지지(supporting) 화합물을 첨가한다. 지지 전해질은, 예를 들어 할로겐화물, 비스트리플이미드, 플루오로술파노-아민, 과염소산염, 헥사플루오로포스페이트, 테트라플루오로보레이트, 탄산염 또는 수산화물과 같은 음이온, 및 알칼리 또는 알칼리 토금속, 이미드, 아민, 암모늄, 포스포늄 또는 피롤리디늄과 같은 양이온을 포함할 수 있다. 당업자는 전해질(20)의 이온들은 착체(complexed) 상태일 수 있음을 이해해야 한다.

[0036] 전해질(20)에 대한 다른 첨가제는 점도를 감소시키거나, 용점을 저하시키거나, 밀도를 변경시키거나, 증기압을 감소시키거나, 착화 리간드를 도입할 수 있으며, 이는 전해질(20)의 중성 활성 알칼리 금속의 용해도를 감소시

켜 전류 누설 또는 자가 방전을 최소화한다. 지지 전해질 및 임의의 다른 첨가제는 전극 반응을 활성 알칼리 금속의 산화 및 환원으로 제한하도록 충분히 소극적인(negative) 형성 자유 에너지를 가질 수 있다. 전해질 조성의 선택을 알려주는 상기 및 다른 고려사항은 당업자에게 공지되어 있다.

[0037] 한 실시예에서, 전극(14 및 16) 및 전해질(20)의 조성은, 모든 액체 작동이 예를 들어 약 500 °C 또는 400 °C 미만과 같은 비교적 낮은 온도에 도달하도록 배합될 수 있다. 비교적 낮은 온도에서의 작동은 전해질(20)에서 금속성 나트륨의 용해도를 감소시킬 수 있다. 전지 구성성분의 휘발, 구조적 취약성, 보조 재료들의 화학적 공격, 및 전극(14 및 16) 및 전해질(20)의 유동성을 유지하기 위해 요구되는 전력과 같은 어려움들은, 작동 온도가 감소함에 따라 더욱 관리가능하게 될 것으로 예상되며, 이는 전지(10)의 작동 비용을 감소시킨다.

[0038] 전극(14 및 16) 및 전해질(20)은 전지(10)에서의 기능에 따라 밀도가 정해지도록 추가로 배합될 수 있다. 각각의 밀도가 음극(14)/전해질(20)/양극(16)의 순서로 도 1에 도시된 바와 같이 증가하거나 감소하는 각종 실시예는, 빌렛(billet)들로부터 보다 간단히 제조할 수 있도록 제공되는, 용융시 예시된 수직 적층 충구조로 자발적으로 자기-조립될 수 있다.

[0039] 알칼리 금속 이온 전지(10)에서의 에너지 저장은 그의 작동 온도를 달성하거나 유지하는 임의의 특정한 방법으로 한정되지 않는다. 임의의 액체 상(14, 16 및 20)을 형성하는 구성성분은, 충분한 과열로 가열된 별도의 챔버에서 용융되어 콘테이너(22)로 이송될 수 있다. 다른 접근법에서, 예를 들어 콘테이너(22)의 벽 내에 위치한 외부 가열기(미도시)는 작동 전 또는 작동 중에 사용될 수 있다. 이와 달리, 전지(10)는 인가된 과전압을 통해 작동 중에 자체-발열될 수 있다. 용융 구성성분의 온도 프로파일을 달성하고 관리하기 위한 기술, 및 용융염 및 액체 금속과 함께 사용하기 위한 장비의 구축과 같은, 액체 알칼리 금속 전극을 이용하여 전력 저장을 구현하는데 잠재적으로 유용한 전기야금 시스템의 다른 실제 측면은 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들어, 본 명세서에 전체 개시 내용이 참조로 포함되며, 공통 발명자를 갖고 심사중인, 2007년 8월 15일에 출원된 미국 특허 출원 제11/839,413호, 2009년 7월 20일에 출원된 미국 특허출원 제12/505,937호, 2010년 7월 19일에 출원된 미국 특허출원 제12/839,130호, 및 미국 특허 제4,999,097호 및 제5,185,068호에 설명되어 있다.

[0040] 전지(10)는, 앞서 참조로 포함된 미국 특허출원 제12/839,130호에 설명된 바와 같이, 음극(14), 양극(16) 및 액체 전해질인 경우 전해질(20)을 구성하는 하나 이상의 각 층들 내에 순환을 발생시키도록 구성된 순환 발생기(circulation producer)를 포함할 수 있다. 발생된 순환은 전해질(20)과 전극(14 또는 16) 사이의 각각의 계면 중 하나 또는 둘 모두 까지 및 각 계면 중 하나 또는 둘 모두로부터 하나 이상의 층의 액체 재료의 흐름을 유도한다.

[0041] 예시적 알칼리 금속 이온 전지(10)는, 전기화학 경로를 통해 두 개의 전기 도전성 용융 전극(14 및 16) 사이에서, 본 명세서에서 활성 알칼리 금속으로 지칭되는 알칼리 금속을 전송함으로써 에너지를 수신 또는 공급한다. 활성 알칼리 금속의 양이온을 포함하는 액체 전해질(20)은 충방전 중에 활성 알칼리 금속의 이온 전송이 가능하도록 한다.

[0042] 본 발명의 전기화학 전지는, 양극으로서 알칼리 금속과 두 개의 다른 원소들의 삼원 합금을 1차 용융시킴으로써 완전 방전 상태에서 구축되는 것이 바람직하다. 이어서 전해질을 첨가한다. 이어서 음극 집전체를 설치하고, 아르곤 충진된 테스트 용기 내부에서 전지를 작동 온도까지 가열한다.

[0043] 도 2a-2c는 충전 중의 전지(10)의 기능을 예시한다. 도 2a는 충전되지 않거나 방전된 상태의 전지(10)을 도시한다. 충전 전에, 양극(16)은 활성 알칼리 금속의 원자를 포함한다. 음극(14)은 활성 금속-전해질 계면(42)에서 전해질(20)과 접한다. 상응하는 방식으로, 양극(16)은 별도의 합금-전해질 계면(46)에서 전해질(20)과 접한다. 하기에 도시 및 논의된 바와 같이, 상기 계면들은 충방전 중에 이동하지만, 전해질의 전반적인 용적은 유지되며, 양극 및 음극은 서로 희생하면서 용적이 증가 또는 감소한다. 즉, 양극(16)의 용적은 음극(14)의 용적이 각각 감소 또는 증가하는 것과 상관관계를 갖고 증가 또는 감소한다.

[0044] 구체적으로, 도 2b는 충전 공정을 도시한다. 충전을 시작하기 위해, 단자(28 및 30)가 외부 충전 회로(48)에 연결되고, 이는, 양극(16)으로부터의 활성 알칼리 금속을, 전해질(20)을 통해, 음극(14)의 보다 높은 화학 포텐셜을 갖는 중성 금속으로 만든다. 충전 중에, 전자 전류는 음극 집전체(27)를 통해 외부 회로로부터 음극(14), 및 활성 금속-전해질 계면(42)으로 이동한다. 활성 양이온(M^+)는 전해질(20)을 가로질러 활성 금속-전해질 계면(42)을 향해 이동한다. 활성 양이온 및 전자는 계면(42)에서 만나고 환원 반전지(half-cell) 반응 $M^+ + e^- \rightarrow M$ 에서 소비된다. 반전지 반응에서 생성된 중성 활성 알칼리 금속 원자(M)는 음극(14)에 축적된다. 활성 알칼리 금속(M)이 음극(14)에 축적되므로, 활성 금속-전해질 계면(42)은 음극 집전체(27)에서 더 멀리 이동한다.

합금-전해질 계면(46)에서, 양극의 활성 알칼리 금속(M) 원자는 반전지 반응 $M \rightarrow M^+ + e^-$ 에서 산화된다. 활성 양이온(M^+)이 전해질(20)에 들어가므로, 전자는 양극 집전체(23)를 통해 외부 충전 회로(48)로 자유롭게 나간다. 활성 알칼리 금속 원자(M)의 산화는 양극(16)을 수축시키고 합금-전해질 계면(46)이 양극 집전체(23)를 향해 이동한다.

[0045] 도 2c는 최종 충전 상태의 전지(10)를 도시한다. 충전은 활성 알칼리 금속 원자의 손실에 의해 적어도 양극(16)의 조성을 변경시킨다. 사실상, 일부 실시예에서, 양극(16)은 충방전 사이클의 이 지점에서 활성 알칼리 금속이 명목상 없을 수 있다. 음극(14)의 두께는 양극(16)을 희생시켜 증가한다. 충전 공정은 활성 양이온에 대해 보존적이므로, 전해질(20)의 두께는 원칙적으로 변경되지 않는다.

[0046] 용융 활성 금속 전극(14)에 퇴적된 활성 알칼리 금속은, 외부 전기 경로가 두 전극(14 및 16)에 연결되지 않는 한, 실질적으로 무한정 지속될 수 있는 저장 전기 에너지를 나타낸다. 전지(10)의 반전지 반응은 전극(14 및 16)에 잔류하고 전해질과 접촉하는 액체 산물을 생성한다. 전극(14 및 16) 및 전해질(20)은 액체 상태로 잔류하는 반면, 활성 알칼리 금속 및 활성 양이온은 전기화학 경로를 통해 충방전을 기계화하는 데 사용될 수 있다. 이러한 가역성으로 인해 활성 알칼리 금속 이온 전지가 에너지 저장용 배터리에서 사용하기에 적합하게 된다.

[0047] 도 3a-3c는 전지(10)의 방전을 예시한다. 도 3a는 충전 상태의 전지(10)를 도시하는 반면, 도 3b는 외부 부하(49)에 연결된 전지 단자(28 및 30)을 도시하며, 이는 방전을 개시한다. 방전 중에, 활성 알칼리 금속은 활성 양이온으로서 전해질(20)을 통해 음극(14)으로부터 자발적으로 이동하며, 양극(16)의 보다 낮은 화학 포텐셜을 갖는 중성 금속으로 복귀한다. 전자 전류는 양극 집전체(23) 및 양극(16)을 통해 전지의 합금-전해질 계면(46)으로 이동한다. 활성 양이온(M^+)은 전해질(20)을 가로질러 합금-전해질 계면(46)을 향해 이동한다. 활성 양이온(M^+) 및 전자는 환원 반전지 반응 $M^+ + e^- \rightarrow M$ 에서 계면(46)에서 소비된다. 생성된 중성 활성 알칼리 금속 원자(M)는 양극(16)에 축적된다. 활성 알칼리 금속(M)이 양극(16)에 축적되므로, 합금-전해질 계면(46)은 양극 집전체(23)에서 더 멀리 이동한다. 활성 금속-전해질 계면(42)에서, 음극(16)의 활성 알칼리 금속(M)의 원자는 반전지 반응 $M \rightarrow M^+ + e^-$ 에서 산화된다. 생성된 활성 양이온(M^+)은 전해질(20)에 들어가고, 자유로운 전자는 음극 집전체(27)를 통과하여 외부 부하(49)까지 간다. 활성 알칼리 금속 원자의 산화는 활성 금속-전해질 계면(42)이 음극 집전체(27)를 향해 이동하게 하면서, 음극(14)의 소모를 유발한다.

[0048] 도 3c는 최종 방전 상태의 전지(10)를 도시한다. 충전은 활성 알칼리 금속 원자의 축적으로 인해 적어도 양극(16)의 조성을 변경시킨다. 양극(16)의 두께는 음극(14)을 희생하여 증가된다. 방전 공정은 활성 알칼리 금속 양이온에 대해 보존적이므로, 이상적으로는 전해질(20)의 두께가 변경되지 않는다.

[0049] 도 2a-2c 및 3a-3c의 충방전 순서는 사용중인 전지(10)의 예상되는 예를 나타낸다. 다른 실시예에서, 완전 방전되는 경우, 전체 음극(14)이 완전히 사용되어 음극(14)을 구성하는 전체 액체 질량(mass)이 양극(16)으로 이동될 수 있다. 이는 도 2a-2c 및 3a-3c에 도시된 실시예와 대조적이다. 또한, 일부 실시예는 고체 전극(14 및 16) 및/또는 고체 전해질(20)을 갖는 전지(10)를 구현할 수 있다. 고체 전극은 전지(10) 선적에 바람직할 수 있다.

[0050] 충방전 사이클 전반에 걸쳐 전해질 층의 두께가 실질적으로 일정하면 전극의 두께에 비해 비교적 얇은 전해질 층을 사용할 수 있다. 본질적으로 저항이 낮은 용융 할로겐화물과 조합된 얇은 전해질 층은 전해질과 관련된 오직 과전압을 최소화할 수 있다. 전지(10)의 에너지 용량은, 음극(14) 및 양극(16)에 의해 수용될 수 있는 각각의 활성 알칼리 금속 양이 더 적음에 따라 제한될 수 있다. 에너지 용량은, 원칙적으로 전해질(20)의 질량 또는 그의 관련된 IR 강하를 증가시키지 않고, 전극(14 및 16)의 재료의 양을 증대시킴으로써 증가시킬 수 있다. 예를 들어, 전해질(20)의 두께는 전극들(14 및 16) 중 어느 하나의 두께의 오직 10%, 20% 또는 50% 수준일 수 있다.

[0051] 일부 예에서, 전해질이, 양극의 합금과 같은 용융 금속이 습윤(wet)시키는 것보다 더 용이하게 콘테이너의 하부를 습윤시키는 것이 관찰되었다. 이러한 습윤은 바람직하지 않게 양극과 콘테이너 간의 전기 도전을 차단한다. 따라서, 일부 예에서, 양극 집전체(23)로서 작용하는, 콘테이너(22) 하부의 압축 이음새(compression fit)에 의해 다른 금속과 같은 재료의 플러그를 도입하는 것이 바람직할 수 있다. 양극(16)의 합금은 전해질(20)보다 습윤성이 더 커서, 용융 양극(16)과 양극 단자(30) 간의 전기 도전 경로를 보호하는 것이 바람직하다.

[0052] 다른 실시예는, 전지(10)(도 1) 및 배터리(50)(도 4)에 대해 도시한 바와 같이, 콘테이너(22)의 내부 표면을 전기적 절연하는 경비 및 복잡성을 제거한다. 그 목적을 달성하기 위해, 음극이 콘테이너(22)와 물리적으로 접촉

하지 않으면서 집전체(27)와 전해질(20)과만 접촉하도록 하는 기하학적 구조를 갖도록, 집전체(27)가 음극과 접촉한다.

[0053] 또 다른 실시예에서, 알칼리 금속 이온 에너지 저장 전지는 콘테이너(22)를 흔들거나 기울이는 동안에 전극(14 및 16)의 두 전기 도전성 액체의 혼합을 지연시킴으로써 강화된 강인성을 갖도록 구성된다. 액체 전극의 이와 같은 특징은, 앞서 본 명세서에 참조로 포함된, 공통 발명자를 갖고 심사중인, 미국 특허출원 제12/505,937호 및 제12/839,130호에 논의된다.

[0054] 알칼리 금속 이온 전지(10)(도 1) 또는 (50)(도 4)은 급속으로 전기를 수신 및 송신할 수 있고 따라서, 공급-수요 불일치를 줍힐 수 있다. 에너지-저장 전지는 지리학적 위치상의 제한 없이 북극의 추위와 사막의 열과 같은 극단의 온도에서 작동될 수 있으며 휴대용 구조체에서 실현가능하다.

[0055] 전력 용량은 예를 들어 10 제곱 미터 당 1 MW 수준으로 클 수 있으며, 주거용 애플리케이션에 사용하기 위한 각종 중간 규모 용량에서부터 산업용 및 전력 관리 애플리케이션에서의 각종 대규모 용량까지의 적응을 위해 확장 가능할 수 있다. 수 메가와트(MW) 수준의 대규모 애플리케이션의 요건에 맞춰 조정하기 위해 알칼리 금속 이온 에너지 저장 전지의 용량을 확장하는 데 있어서 몇 가지의 접근법이 가능하다. 한 접근법에서, 전극(14 및 16)의 질량을 증가시켜 전지 내에서 전송을 위해 이용가능한 알칼리 금속의 질량을 증가시킴으로써, 단일의 대형 알칼리 금속 이온 에너지 저장 전지에서 확장성을 개척할 수 있다. 다른 접근법에서, 직렬로 연결된 다수의 소형 알칼리 금속 이온 전지를 포함하는 배터리는, 대규모 시스템을 제공하기 위해 필요한 전력 장치와 통합되어 좀더 현실적으로 보다 높은 배터리 전압을 부여할 수 있다. 또 다른 접근법에서, 전지 어레이는 개별 전지의 기능 불량으로 인한 불량과 관련하여 강인성을 증가시키기 위해 직렬 및 병렬 연결로 상호연결될 수 있다.

[0056] 알칼리 금속 이온 에너지 저장 전지의 한 잠재적 용도는 대규모 발전기에서이다. 에너지 수요의 일주 변동(diurnal fluctuation)은 플랜트 효율을 감소시켜서, 계속해서 최적 출력 수준에서 발전기가 작동하는 것을 저해하여 결과적으로 방출을 증가시킨다. 전력 용량이 1 MW보다 큰 고-용량 전기 에너지 저장 장치에 의해 부하 관리(load-leveling)가 가능할 수 있으며, 이는, 저수요기(low-demand period) 동안에 발전기에서 저장 장치로 전력을 다운로드한 다음, 고수요기(times of higher demand) 동안에 그리드에 전력을 업로드함으로써 달성되며, 이로 인해 발전소가 좀더 적은 출력점두(power spike)로 좀더 일정한 수준에서 작동되는 것이 가능하다.

[0057] 알칼리 금속 이온 에너지 저장 전지의 두번째 잠재적 용도는 재생 에너지원 컨버터에서이다. 공급의 변동성에 의해, 재생 에너지원에 의해 발전되는 전력의 관리가 도전받게 된다. 풍력 및 태양열 에너지와 같은 에너지원은 간헐적으로만 생성된다. 적절한 전력 저장이 없다면, 바람 부는 것이 중단되거나 하늘이 흐린 경우에 작동하기 위해서 추가의 발전기가 대기중일 필요가 있다. 과량의 발전기의 형태인 사용하지 않는 자산은 궁극적으로 재생 에너지원의 전개 규모를 제한할 수 있다. 재생 에너지원과 함께 사용되는, 신뢰성 있는 고용량 전기 저장 장치는 전용 부하 관리를 제공하여, 그리드상에 재생 에너지원을 구현하는 것을 지원해야 한다. 이와 같은 조합은 또한, 예를 들어 주기적인 연료 공급이 어려울 수 있는 위치와 같은, 외딴 특정 거주지(off-grid) 장소에서 발전기에 대한 대안으로서 간헐적 재생 에너지원을 사용하는 것을 지원해야 한다.

[0058] 알칼리 금속 이온 에너지 저장 전지의 세번째 잠재적 용도는 송전선(transmission line)을 지원하는 데 있다. 전송 및 분배 시스템은 일반적으로 저장 용량이 없다. 따라서 그리드는 즉각적인 수요를 만족해야 한다. 송전선 상의 부하는 그의 용량에 근접하므로, 다량의 옴 손실(ohmic loss)이 초래되며, 이는 효율을 감소시킨다. 또한, 발생된 저항 가열은 시스템 구성성분을 용융시켜서 송전선 불량을 유발할 수 있다. 부하 중심(load center)에서 공급을 촉진하기 위해 사용가능한 필요 전력 용량(수십 MW)의 휴대용 발전기는 시끄럽고, 오염시키며, 주기적인 연료 교체를 필요로 할 수 있다. 용량 한계에 도달할 때 송전선을 업그레이드 또는 교체하는 것은 매우 비싸고, 시간이 소비되며, 종종 여론의 반대에 부딪힌다.

[0059] 부하 중심 근처에 위치한, 재배치가능한 알칼리 금속 이온 에너지 저장 유닛은 하루 중 피크 시간 동안 송전선에 의해 전송된 에너지의 일부를 공급하여 송전선 상의 부하 수요를 경감시킬 수 있다. 이상적으로는, 저장 유닛은, 통상적으로 500 MW 수준인, 예를 들어 송전선 용량의 적어도 2%에서 20%인 상당한 부분을 제공할 것이다. 상기 유닛은 송전선 업그레이드에 대한 필요를 늦출 수 있다. 이와 달리, 휴대용 알칼리 금속 이온 에너지 저장 유닛은 시스템 불량 후에 비상 전력을 공급하거나, 신규 송전선의 구축 중에 전력 공급을 유지하기 위해 배치될 수 있다. 이어서, 저장 유닛은 더 이상 필요하지 않은 경우 재배치될 수 있다.

[0060] 부하 중심으로부터의 분배 시스템은 훨씬 부하가 낮기는 하지만 유사한 문제를 겪으며, 휴대용 전력 저장 유닛을 이용하여 유사하게 처리할 수 있다. 일정한 전기 공급을 필요로 하는 상업용 및 주거용 소비자는 특히 정전

에 취약하다. 보조 발전기는 완전한 출력 수준에 도달하는데 시간이 필요하므로 백업으로서는 덜 이상적이다. 이들 소비자들은 그리드-전력 불량이 일어나는 경우에 전기를 공급하도록 구성된, 백업 전력 시스템 또는 무정전 전원 장치("UPS")로부터 혜택을 볼 것이다. 전력이 중단되는 경우 방전하도록 구성된, 충전된 알칼리 금속 이온 에너지 저장 유닛은 상기 필요를 만족시킬 수 있다. 최종적으로, 전압 이상에 민감한 시설은 부분 정전 (brownouts) 또는 공급 전력의 다른 불일치에 의해 불리하게 영향을 받을 수 있다. 원하는 전력 수준과의 편차를 제거하기 위해 방전하도록 구성된, 충전 알칼리 금속 이온 에너지 저장 유닛의 형태인 UPS는 그리드와 시설 간의 벼페로서 작용하여 고품질 전력을 보장할 수 있다.

[0061] 다수의 대규모 구현들은 약 30 kWh 초과의 용량을 가질 것으로 예상된다. 30 kWh 보다 낮은 용량의 알칼리 금속 이온 에너지 저장 전지는 소형의 상업용 또는 주거용 수준으로 구현될 수 있으며, 전지를 충전하기 위해 태양광 패널 또는 개별 풍력 터빈과 같은 에너지원을 사용할 수 있다. 상기 시스템은 상업용 또는 주거용 시설의 에너지 수요를 지속시키기 위해 연속적인 전기원을 제공해야 한다. 이러한 종류의 전지 시스템은, 전력선을 이용한 전기의 수입이 비싸고 실용적이지 않은 외딴 장소, 특정 거주지(off the grid)에서 유리하게 사용될 수 있다. 물론, 상기 시스템은 도시 또는 교외 환경과 같은 다양한 다른 환경에서 사용될 수 있다.

[0062] 따라서 알칼리 금속 이온 에너지 저장 전지는 합금 조성물내의 저가의 풍부한 금속을 이용하면서 높은 전류 공급 능력을 달성할 수 있다. 본 명세서에서 논의된 다양한 조합의 알칼리 금속, 전해질 및 합금의 선택에 의해 전지를 자기-조립하는 것이 가능하고 저가로 제조하는 것이 가능하다.

[0063] 실시예들

[0064] 실시예 1

[0065] 본 명세서에서 나트륨-안티몬-납 전지로 지칭된 한 실시예에서, 전지의 활성 알칼리 금속은 나트륨이며, 이는, 예를 들어 음극 중량의 60% 또는 80% 초과를 차지할 수 있다. 양극에서 나트륨 활성을 변경시키는 추가 원소는 안티몬 및 납이다. 전해질은 공용 조성물이 $T_m < 400$ °C에서 용융하는, 예를 들어 NaCl, KCl 및 LiCl을 기반으로 한다. 전지의 바람직한 작동 온도는 약 400 °C일 수 있다.

[0066] 전지의 충전 상태에서, 음극은 상용 순수 나트륨일 수 있으며, 양극은 초기에는 전체가 안티몬과 납이 1:1 원자비로 구성된 이원금속 전극일 수 있고, 전해질은 페이스트를 구성하기 위해 산화 알루미늄 입자와 혼합된 NaCl-KCl-LiCl의 공용 혼합물일 수 있다. 나트륨, 안티몬 및 납의 비율은, Na, Pb 및 Sb의 이원(삼각형의 모서리) 및 삼원(삼각형의 내부) 합금의 융점을 도시하는 도 5에 도시된 온도 도표에 따라 선택될 수 있다. 도 5에서 알 수 있는 바와 같이, 전기화학 전지의 작동 중에, 양극의 조성은 변화하고 따라서 합금의 융점도 충전 상태 (2/3 Sb:1/3 Pb, 250-300 °C 범위에서 용융)에서 방전 상태(2/5 Na:2/5 Sb:1/5 Pb, 450-500 °C 범위에서 용융)까지 변화한다.

[0067] 예시적인 전지에서 방전하는 동안, 나트륨의 양은 원자 기준으로 양극(16)의 안티몬의 양과 동일하게 음극에서 양극으로 전송되어, 양극의 최종 조성물은 나트륨, 안티몬 및 납의 비율이 2:2:1이다. 초기 및 최종 조성물은 500 °C 미만의 온도에서 액체이며, 이는 전지의 저온 작동을 가능하게 한다. 방전 완료시, 활성 금속 전극은 전지의 충전 상태와 비교하여 질량 및 크기가 감소한다.

[0068] 완전히 충전된 나트륨-안티몬-납 전지의 개방 회로(open-circuit) 전압은 1 V 수준일 수 있다. 예를 들어 나트륨-안티몬-납 전지의 실제 개방 회로 전압은 네른스트 방정식으로 나타낸 바와 같이, 전극내 활성 알칼리 금속의 활성도에 의해 영향을 받는다. 활성도는 전지의 개방 회로 전압을 예상 전압보다 크거나 작은 값으로 이동 시킬 수 있는 대규모의 비이상성(non-idealities)을 나타낼 수 있다. 활성 알칼리 금속의 질량이 전극들 사이에서 이동하므로, 각각의 화학 포텐셜의 변화가 개방 회로 전지 전압을 변경시켜, 충방전 사이클 상에서 일정하지 않을 수 있다.

[0069] 실시예 2

[0070] Li 금속을 각종 조성(즉, 40:60 mol%, 30:70 mol%, 및 18:82 mol%)의 Sb-Pb 합금에 퇴적시켰다. Li이 퇴적됨에 따라, Li-Sb-Pb 합금 및 Li 사이에서 전압을 기록하였다. Li 농도 함수로서 다양한 Sb-Pb 농도에서의 500 °C에서의 전압 곡선을 도 6에 도시한다.

[0071] 놀랍게도, 500 °C에서 측정한, Li // Sb-Pb 전지(도 6)에서의 40-60 mol% Sb-Pb 합금 대 Li의 전압이 Li // Sb 전지에서의 순수 Sb 대 Li의 전압보다 더 큼을 관찰하였다. 우리는 상기 결과들을, Li를 고체 안티몬(융점: 670 °C)에 퇴적시킨 것에 비하여 Li를 작동 온도에서 액체인(융점: 450 °C) Sb-Pb 합금에 퇴적시킨 것의 엔트로피

효과 덕분으로 보았다(즉, 액체에서 혼합 엔트로피는 반응의 자유 에너지 변화에 기여하며, 결국 전지 전압을 증가시킨다).

[0072] 다양한 Sb-Pb 몰비의 $\text{Li} \parallel \text{Sb-Pb}$ 전지가 구축되고 성공적으로 작동되었다. 전지는 양극으로서 미리 용융시킨 Li-Sb-Pb 을 이용하여 완전히 방전된 상태로 구축되었다. 전해질로서 LiF-LiCl-LiI 를 첨가하였고, 음극 집전체를 설치하였으며, 아르곤 충진 테스트 용기 내부에서 작동 온도까지 전지를 가열하였다. 전지는 0.88 V의 개방 회로 전압을 나타냈으며, 이는 적정(titration) 실험 결과와 일치하였다. 높은 쿠롬 효율을 나타내는 고 전류 밀도(250 mA/cm^2)(도 7a 및 7b 및 8a 및 8b 참조) 및 높은 Li 이용율로 전지를 성공적으로 순환시켰다. 일부 전지는 $\text{Li}_2\text{Sb}_2\text{Pb}_3$ (29 mol% Li) 조성의 금속 합금을 이용하여 조립되었으며 사이클의 방전 부분 지속기간에 걸쳐 높은 전지 전압(0.88 V 개방 회로 전압)을 유지하였다. 전지는 1.06 V의 충전 전압 및 0.68 V의 방전 전압(도 7b)을 나타냈다. 상기 전압은 전류가 흐를 때 겪는 IR 파전압으로 인해 0.88 V의 개방 회로(영전류(zero current)) 전압과 상이하다. 도 8a 및 8b에서 알 수 있는 바와 같이, 이론 용량(합금내의 Li 양을 기준)은 1 Ah였고, 전지는 Sb-Pb 합금에서 Li의 높은 이용율 및 높은 용해도를 나타내면서, 0.85 Ah의 용량으로 성공적으로 순환하였다. 전지는 또한 처음 12 사이클 동안 99.5%의 높은 쿠롬 효율을 나타냈다. 왕복 에너지 효율은 65%였다.

[0073] $\text{Li}_{8.182}\text{Sb}_3\text{Pb}_7$ (45 mol% Li)의 합금 조성으로 추가 전지를 구축하였으며, 이는 1.35 Ah의 용량을 달성하면서 높은 Li 이용율을 나타냈다(이에 비해 이론 용량은 1.5 Ah 또는 90% Li 이용율).

실시예 3

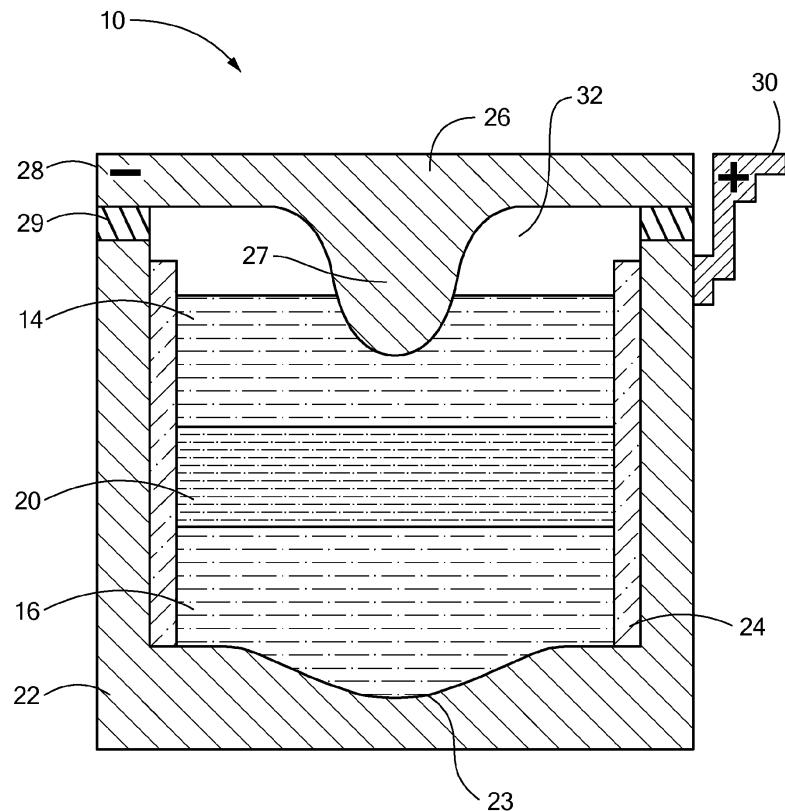
[0075] 다양한 조성(즉, 40:60 mol%, 30:70 mol%, 및 18:82 mol%)의 Sb-Pb 합금에 Na 금속을 퇴적시켰다. Na의 퇴적됨에 따라, Na-Sb-Pb 합금과 Na 사이의 전압을 기록하였다. Na 농도 함수로서 다양한 Sb-Pb 농도의 500 °C에서의 측정 전압 곡선을 도 9에 도시한다.

[0076] 상술한 본 발명의 에너지 저장 장치의 실시예는 용량, 경제성, 유연성 및 장수명을 조합할 수 있다. 본 발명의 구체적인 특징은 일부 실시예 및 도면에서는 포함되고 다른 실시예에서는 포함되지 않지만, 각 특징은 본 발명에 따라 임의의 또는 모든 다른 특징들과 조합될 수 있음을 주목해야 한다. 따라서 상술한 내용들은, 상용화된 에너지 관리를 강화하는 것 뿐만 아니라, 소규모, 중규모 및 대규모 시스템을 위한 저장에 대해 매우 유리한 접근법을 나타냄을 알게 될 것이다. 본 명세서에 사용된 용어 및 표현은 설명을 위한 용어로서 사용되고 제한하고자 하는 것이 아니며, 상기 용어 및 표현을 사용함에 있어서 도시되고 설명된 특징들의 임의의 균등률 또는 그의 부분을 배제하지 않고자 한다.

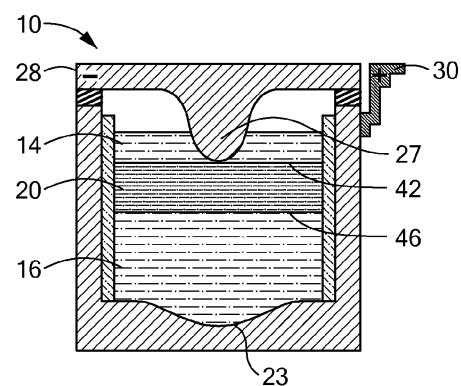
[0077] 상술하고 도면에 예시된 본 발명의 실시예는 단지 예시적으로 의도된 것이며, 당업자에게 다수의 변형 및 변경이 명백할 것이다. 그러한 모든 변형 및 변경은, 첨부한 임의의 청구항에서 정의된 바와 같은 본 발명의 범위 내인 것으로 의도된다.

도면

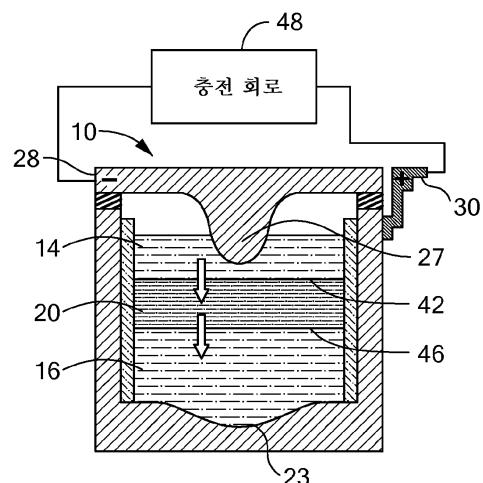
도면1



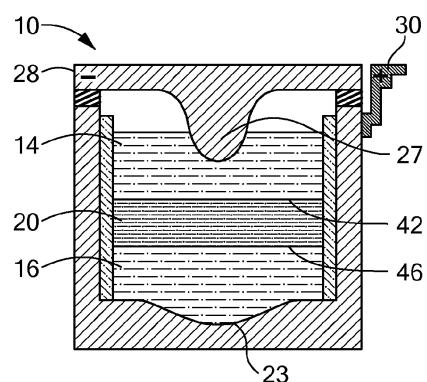
도면2a



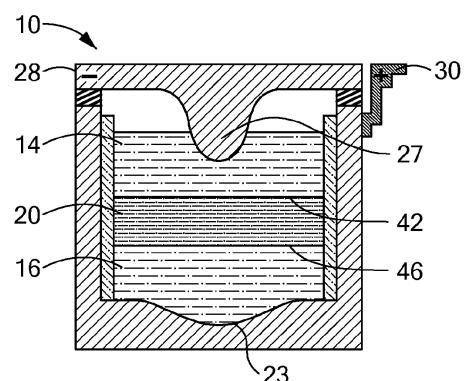
도면2b



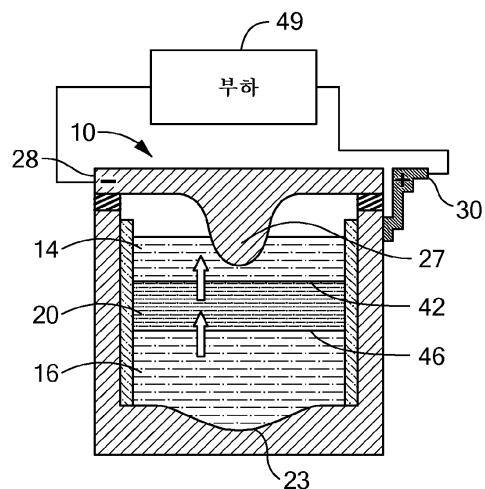
도면2c



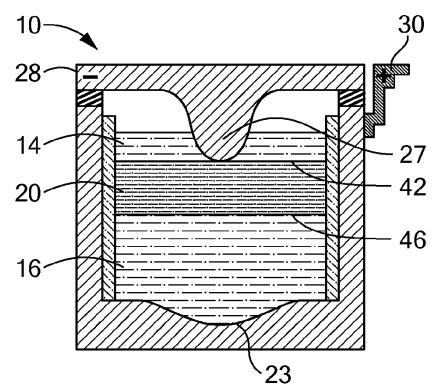
도면3a



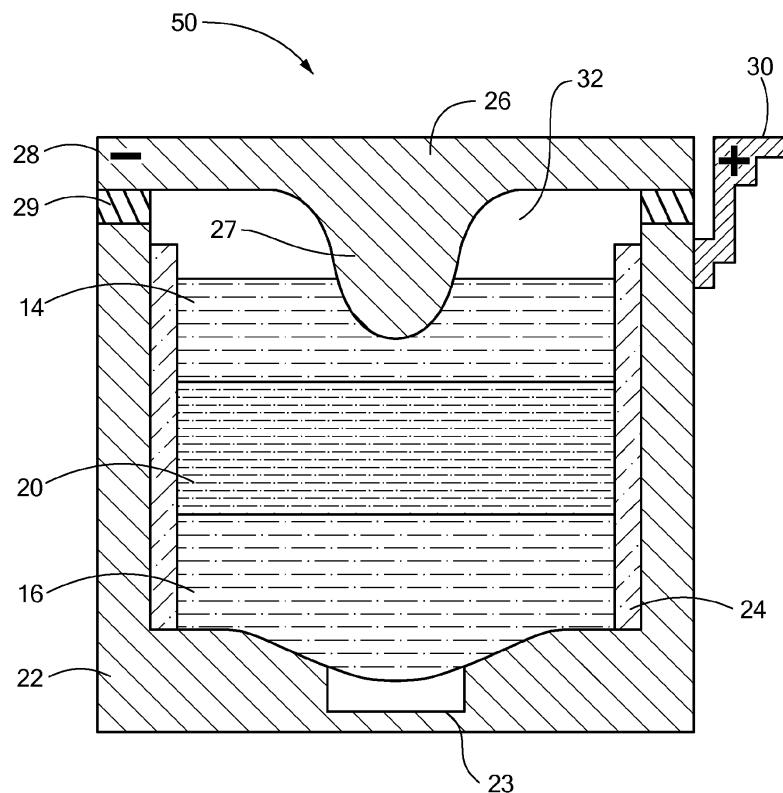
도면3b



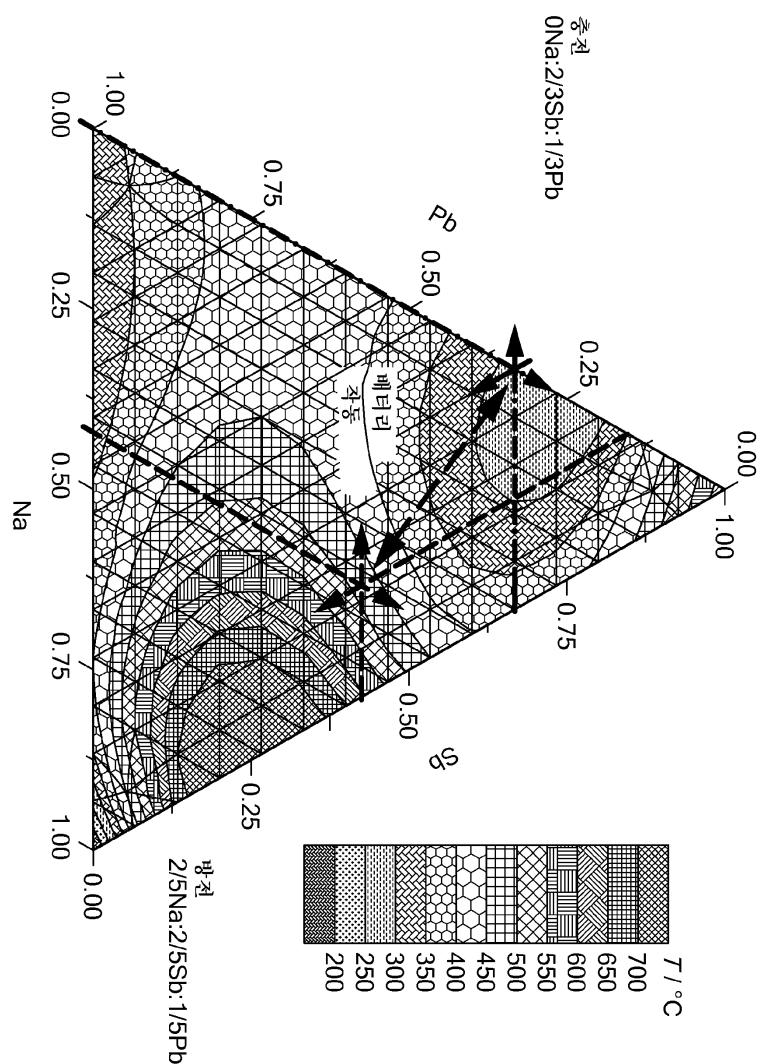
도면3c



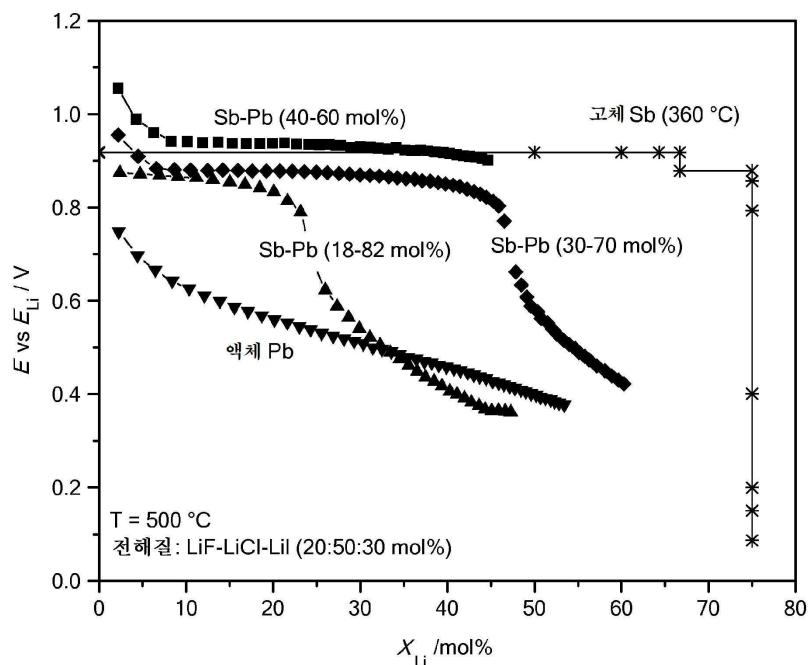
도면4



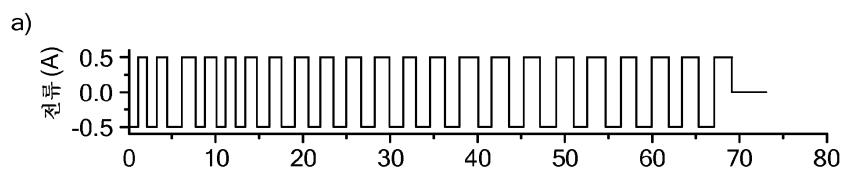
도면5



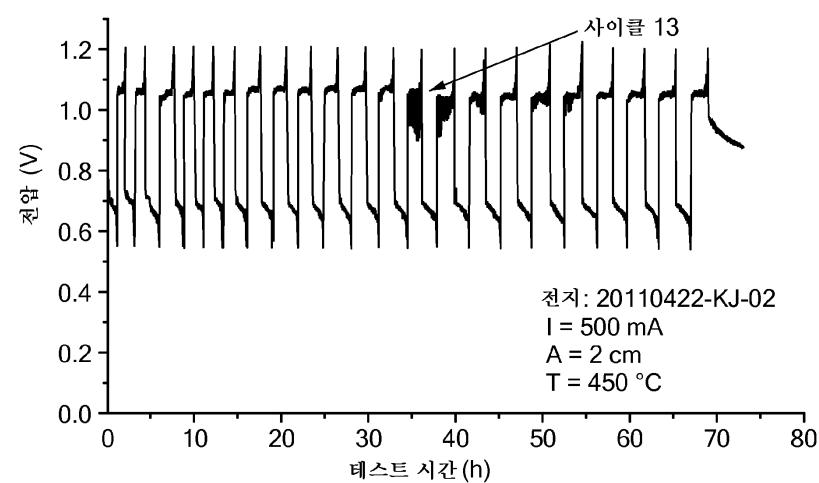
도면6



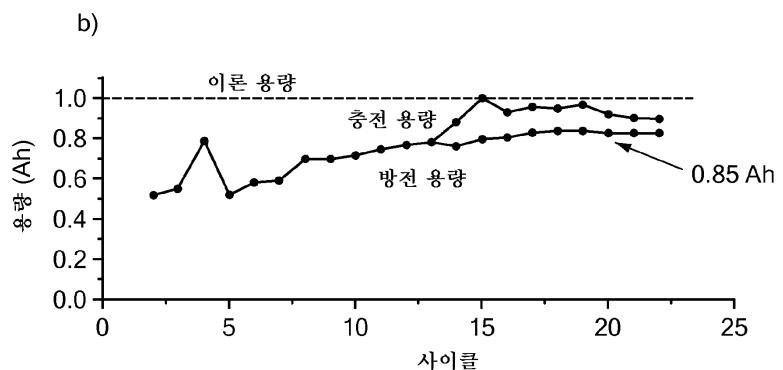
도면7a



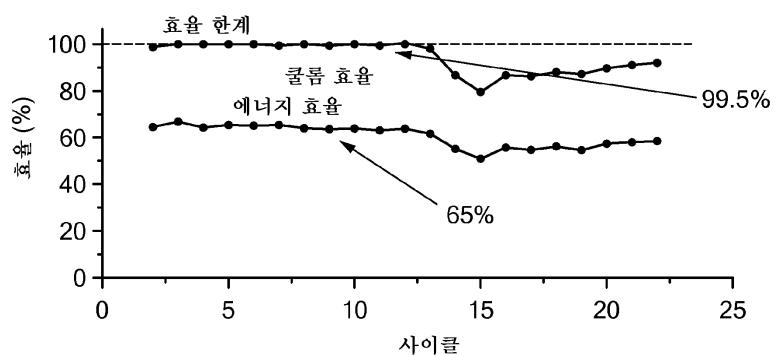
도면7b



도면8a



도면8b



도면9

