



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년04월28일
(11) 등록번호 10-2392089
(24) 등록일자 2022년04월25일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
<i>H01M 8/18</i> (2015.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
<i>H01M 8/188</i> (2013.01)
<i>H01M 2300/0011</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7010653</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2013년09월26일
심사청구일자 2018년09월20일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년04월23일</p> <p>(65) 공개번호 10-2015-0063467</p> <p>(43) 공개일자 2015년06월09일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2013/062057</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/052682
국제공개일자 2014년04월03일</p> <p>(30) 우선권주장
61/705,845 2012년09월26일 미국(US)
(뒷면에 계속)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
JP7058625 B2*
KR1020100040606 A*
WO2006129635 A1*
WO2011131959 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
프레지던트 앤드 펠로우즈 오브 하바드 칼리지
미합중국, 메사추세츠 02138, 캠브리지, 퀸시스트리트17</p> <p>(72) 발명자
허스킨선, 브라이언
미국 텍사스주 75028, 플라워 마운드, 리피자너코트 3713
마르샤크, 마이클
미국 매사추세츠주 02139, 캠브리지, 에이퍼디.304, 프랭클린 스트리트 345
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
김학제, 문혜정</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 12 항

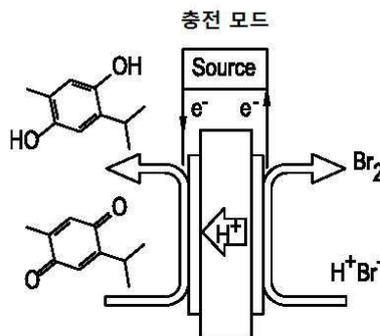
심사관 : 서상용

(54) 발명의 명칭 **소형 유기 분자를 이용한 플로우 전지**

(57) 요약

본 발명은 예를 들어, 그리드 규모와 같은 큰 규모의 전기 에너지 저장을 위한 플로우 전지에 대한 새로운 화학에 기초한 전기화학 전지를 제공한다. 전기 에너지는 퀴논에서 하이드로퀴논으로 칭해지는 소형 유기 분자들의 양자화(protonation)에 의하여 전기화학 전극에서 화학적으로 저장된다. 양자는 다른 전극에서 상보적 전기화학 반응에 의해 제공된다. 이러한 반응들은 전기 에너지를 전달하도록 가역된다. 이러한 개념에 기초한 플로우 전지는 폐쇄형 시스템(closed system)으로 작용할 수 있다. 플로우 전지 구조는 큰 규모 에너지 저장에 대하여 고체 전극 전지들에 대하여 스케일링 이점들을 갖는다.

대표도 - 도2a



(52) CPC특허분류

Y02E 60/50 (2020.08)

(72) 발명자

이지즈, 마이클, 제이.

미국 매사추세츠주 02742, 코고드, 실버 로드 53

고든 로이 지.

미국 매사추세츠주 02138 캠프리지 하이랜드 스트리트 22

베틀리, 시어도어 에이.

미국 매사추세츠주 02141 캠프릿지 #1 서드 스트리트 25

아스푸르-구직, 알란

미국 매사추세츠주 02138, 캠프리지, 에이퍼티 .204, 플레전트 스트리트 165

이알, 슬레이만

네덜란드 캄베이크, DK 2224, 27 파르나시아

서, 창원

미국 버지니아주 20120, 센트레빌, 크립슨 스카이크리트 5357

(30) 우선권주장

61/823,258 2013년05월14일 미국(US)

61/838,589 2013년06월24일 미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

제1 및 제2 전극들을 포함하는 이차 전지(rechargeable battery)로서, 이들의 충전 상태에서, 상기 전지는 제1 전극(first electrode)과 접촉하는 레독스 활성 종들(redox active species) 및 제2 전극(second electrode)과 접촉하는 수용액에 용해되거나 현탁된(suspended) 하이드로퀴논을 포함하고, 방전되는 동안 상기 레독스 활성 종들은 환원되고 상기 하이드로퀴논은 안트라퀴논 또는 나프토퀴논인 대응 퀴논으로 산화되며, 상기 전지는 플로우 전지이고, 상기 레독스 활성 종들은 퀴논이 아닌 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 레독스 활성 종들은 수용액 내에 용해되거나 현탁되는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 제1 전극과 접촉하는 레독스 활성 종들은 염소, 브롬, 요오드, 산소, 바나듐, 크롬, 코발트, 철, 망간, 니켈, 구리 또는 납을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 제1 전극과 접촉하는 레독스 활성 종들은 브롬을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 5

제 3항에 있어서, 상기 제1 전극과 접촉하는 레독스 활성 종들은 망간 산화물, 코발트 산화물 또는 납 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 6

제 1항 내지 5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 전극과 접촉하는 하이드로퀴논 및 퀴논은 표준 수소 전극에 대하여 0.4 볼트 낮은 표준 전기화학 전위를 갖는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 퀴논은 수용성 안트라퀴논인 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 수용성 안트라퀴논은 하나 이상의 설포네이트기(sulfonate groups)를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 안트라퀴논은 9,10-안트라퀴논-2,7-디술폰산염인 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 10

제 6항에 있어서, 상기 제1 및 제2 전극들은 이온 전도성 배리어에 의해 분리되고, 상기 레독스 활성 종들은 브롬을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 11

삭제

청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 레독스 활성 종들 및 하이드로퀴논의 이동을 방해하는 배리어(barrier)에 의해 상기 제1 전극이 상기 제2 전극으로부터 분리되는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 배리어는 크기 배제 배리어(size exclusion barrier)인 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원들의 참조

[0002] 본 발명은 각각 본원에 전체로서 통합되어 참조되는 2012년 9월 26일 출원된 미국가출원 제61/705,845호, 2013년 5월 14일 출원된 미국가출원 제61/823,258호 및 2013년 6월 24일 출원된 미국가출원 제61/838,589호의 이익을 청구한다.

[0003] 연방정부 지원 연구에 관한 진술

[0004] 본 발명은 미국 에너지부 고등연구계획국(Advanced Research Projects Agency-Energy-U.S. Department of Energy)으로부터 승인된 과제번호 DE-AR0000348의 정부 원조에 의한 국책 연구이다. 미국 정부는 본 발명에 대한 권리를 갖는다.

배경 기술

[0005] 바람 및 광전지(photovoltaics, PV)와 같은 불규칙적으로 재생가능한 전력 원(electrical power sources)은 불규칙한 문제가 해결되지 않는한 현재의 화석-기반 전기 생성의 중요한 부분을 대체할 수 없다. 재생가능한 전력 원의 변동은 일반적으로 천연 가스 연료의 "피커(peaker)" 플랜트(plants)에 의해 대체된다. 생성 위치 또는 근방에 값싸고 신뢰할 수 있는 에너지 저장소는 재생가능한 원료를 실행가능하게하고(예를 들어, 후-요구(demand-following)) 및 기체 피커들이 베이스로드(baseload) 석탄을 대체하도록 한다. 이는 또한, 생성 위치로부터 전력선 전송 용량의 전체적인 이용을 허용하여 전송 용량 확장에 대한 요구를 지연시키면서 공급 용량 확장을 허용한다.

[0006] 플로우 전지들의 이점들은 그리드-규모(grid-scale) 축전에 대한 증가된 관심을 부여한다[1]: 모든 반응물들 및 생성물들이 전기화학 변환 장치의 외부 탱크들 내에 저장되기 때문에, 필요 에너지가 반응물의 질량 및 저장 탱크들의 크기에 의해 독립적으로 결정되는 한편, 장치 자체는 필요 전력에 대하여 최적화될 수 있다. 이는 그리드-규모 저장에 대한 단일의 가장 도전적인 과제인 kWh 당 저장 비용을 낮출 수 있다. 반대로, 고체 전극 전지들에서, 에너지/전력 비율(즉, 피크-전력 방전 시간)은 증가하지 않고 불규칙한 재생가능한 전력 소스들이 실행 가능하기에 부적당하다. 대부분의 고체-전극 전지들은 피크-전력 방전 시간이 << 1 시간 인 반면에, 실행가능한 PV 및 바람은 각각 ~15 및 ~50 시간을 필요로 한다[2].

[0007] 그리드-규모 전기 에너지 저장에 대하여 통상 인식되는 기술적 선택들이 하기 표 1에 요약된다. 아연-브롬 하이브리드 플로우 전지들의 상업적 활성도는 반응물질로서 액체 브롬 및 브롬화수소산의 기술적 실행가능성을 도시한다. 그러나, 본래의 디자인에 의하여는-전기화학 전환 장치 내의 Zn 플레이팅에 대하여-플로우 전지를 허용하지 않는다-에너지 스케일링(energy scaling)과 같음: 이는 또한 덴드라이트-단락(dendrite-shorting) 위험성을 나타낸다[1]. 거의 틀림없이, 가장 발전된 플로우 전지 기술들은 바나듐 레독스(redox) 플로우 전지들(VRBs) 및 나트륨-황 전지들(NaSBs)이다. kW 당 비용은 견줄만한데, VRB들은 VRB의 kWh 당 궁극적인 비용에 기초가 되는 바나듐이 고가이기 때문에 기본 kWh 당 비용이 상당히 더 비싸다[3]. 바나듐은 V₂O₅ 에 대하여 최근 가격에 근거할 때 약 \$160/kWh의 가격이다[4]. VRB들은 10,000 배를 초과하여 순환되어 더 오랜 수명을 갖는 이점이 있는 반면, NaSB들은 일반적으로 약 4,500 주기로 제한된다[3].

[0008] VRB들에 대하여, 최근의 VRB 전지 설계의 발전은 각각 0.55 W/cm² 및 0.9 A/cm²의 상당히 더 높은 전력 밀도들 및 전류 밀도들을 유도하기 때문에 kW 당 비용은 더 낮아지는 경향이다[5]. 그러나, 이들은 궁극적으로 kWh 당 비용을 더 낮추지는 못한다. 우리가 아는바로는, 이러한 값들은 문헌들에 데이터로 보고된 VRB들에서 얻어지는 최고 성능을 나타낸다. NaSB들은 300°C 이상에서 작동하여 반응물들을 용융 상태로 유지하는데, 이는 이들의 작동 비용에 대한 기초가 된다. 일본에서 100 MW의 NaSB들이 그리드 상에 설치되었지만, 이는 시장력이 아닌 정부 지시에 의한 것이다. NaSB들은 ~7 시간의 가장 긴 수명(에너지/전력)을 갖는다. VRB들은 공격적 개발의 문제인 반면, NaSB들은 정적 목표(static target)를 나타낸다. 또한, 최근 할로젠으로 염소 또는 브롬이 사용되는 디할로젠 및 디하이드로젠에 대한 할로젠화 수소산(hydrohalic acid)의 재생 전기분해(regenerative electrolysis)에 대한 연구가 진행되고 있다[6-9]. 이러한 시스템들은 화학 반응물들의 더 낮은 비용으로 인하여, VRB들보다 kWh 당 더 낮은 저장 비용의 잠재력을 갖는다.

표 1

기술 선택	성숙도	용량 (MWh)	전력 (MW)	지속기간 (hours)	% 효율 (total cycles)	총 비용 (\$/kW)	비용 (\$/kWh)
CAES (aboveground)	Demo	250	50	5	>10,000	1950-2150	390-430
Advanced Pb-acid	Demo	3.2-48	1-12	3.2-4	75-90 (4500)	2000-4600	625-1150
Na/S	Commercial	7.2	1	7.2	75 (4500)	3200-4000	445-555
Zn/Br flow	Demo	5-50	1-10	5	60-65 (>10,000)	1670-2015	340-1350
V redox	Demo	4-40	1-10	4	65-70 (>10,000)	3000-3310	750-830
Fe/Cr flow	R&D	4	1	4	75 (>10000)	1200-1600	300-400
Zn/air	R&D	5.4	1	5.4	75 (4500)	1750-1900	325-350
Li-ion	Demo	4-24	1-10	2-4	90-94 (4500)	1800-4100	900-1700

[0009]

[0010] 그리드에 대한 에너지 저장. Dunn *et al.* 참조 [3]; 원본 출처 EPRI

선행기술문헌

비특허문헌

[0011]

(비특허문헌 0001) 1 T. Nguyen and R.F. Savinell, *Electrochem. Soc. Int.* 19, 54 (2010).

(비특허문헌 0002) 2 J.S. Rugolo and M.J. Aziz, *Energy & Env. Sci.* 5, 7151 (2012).

(비특허문헌 0003) 3 B. Dunn, H. Kamath, and J.M. Tarascon, *Science* 334, 928 (2011).

(비특허문헌 0004) 4 "Mineral Commodity Summaries," (U.S. Geological Survey, Reston, VA, 2012), p. 178.

(비특허문헌 0005) 5 D. Aaron, Q. Liu, Z. Tang, G. Grim, A. Papandrew, A. Turhan, T. Zawodzinski, and M. Mench, *J. Power Sources* 206, 450 (2012).

(비특허문헌 0006) 6 V. Livshits, A. Ulus, and E. Peled, *Electrochem. Comm.* 8, 1358 (2006).

(비특허문헌 0007) 7 T.V. Nguyen, H. Kreutzer, E. McFarland, N. Singh, H. Metiu, A. Ivanovskaya, and R.-F. Liu, *ECS Meeting Abstracts* 1201, 367 (2012).

(비특허문헌 0008) 8 S. Haussener, K.T. Cho, V.S. Battaglia, V. Srinivasan, and A.Z. Weber, *ECS Meeting Abstracts* 1201, 372 (2012).

(비특허문헌 0009) 9 B.T. Huskinson, J.S. Rugolo, S.K. Mondal, and M.J. Aziz, *Energy & Env. Sci.*, in press, [http\[://\]arxiv.org/abs/1206.2883v1](http://arxiv.org/abs/1206.2883v1) (2012); *Energy & Environmental Science* 5, 8690 (2012)

(비특허문헌 0010) 10 X.Q. Zhu and C.H. Wang, *J. Org Chem.* 75, 5037 (2010).

(비특허문헌 0011) 11 M.R. Hadjmohammadi, K. Kamel, and P. Biparva, *J. Solution Chem.* 40, 224 (2011).

(비특허문헌 0012) 12 H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, and S.S. Turner, *Cryst. Eng. Comm.* 11, 2588 (2009).

(비특허문헌 0013) 13 E. Laviron, *J. Electroanal. Chem. and Interf. Electrochem.* 164, 213 (1984).

(비특허문헌 0014) 14 S. Narayanan, B. Haines, J. Soler, and T. Valdez, *J. Electrochem. Soc.* 158, A167 (2011).

(비특허문헌 0015) 15 N.R. de Tacconi, W. Chanmanee, B.H. Dennis, F.M. MacDonnell, D.J. Boston, and K. Rajeshwar, *Electrochem. Solid-State Lett.* 15, B5 (2012).

(비특허문헌 0016) 16 C.W. Li and M.W. Kannan, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 7231 (2012).

(비특허문헌 0017) 17 B. Loges, A. Boddien, H. Junge, and M. Beller, *Angewandte Chemie Int. Ed.* 47, 3962 (2008).

- (비특허문헌 0018) 18 J.F. Hull, Y. Himeda, W.H. Wang, B. Hashiguchi, R. Periana, D.J. Szalda, J.T. Muckerman, and E. Fujita, *Nat. Chem.* 4, 383 (2012).
- (비특허문헌 0019) 19 S. Ha, R. Larsen, Y. Zhu, and R. Masel, *Fuel Cells* 4, 337 (2004).
- (비특허문헌 0020) 20 C. Rice, S. Ha, R. Masel, and A. Wieckowski, *J. Power Sources* 115, 229 (2003).
- (비특허문헌 0021) 21 X. Yu and P.G. Pickup, *J. Power Sources* 182, 124 (2008).
- (비특허문헌 0022) 22 S.G. Bratsch, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 18, 1 (1989).
- (비특허문헌 0023) 23 N.G. Connelly and W.E. Geiger, *Chem. Rev.* 96, 877 (1996).
- (비특허문헌 0024) 24 P. Wardman, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 18, 1637 (1989).
- (비특허문헌 0025) 25 F. Muh, C. Glockner, J. Hellmich, and A. Zouni, *Biochimica et Biophysica Acta* 1817, 44 (2012).
- (비특허문헌 0026) 26 Y. Xu, Y. Wen, J. Cheng, Y. Yanga, Z. Xie, and G. Cao, "Novel Organic Redox Flow Batteries Using Soluble Quinonoid Compounds as Positive Materials," in *World Non-Grid-Connected Wind Power and Energy Conference (Nanjing, China, 2009)*, pp. 1.
- (비특허문헌 0027) 27 M. Thomassen, B. Borresen, G. Hagen, and R. Tunold, *Electrochimica Acta* 50, 1157 (2005).
- (비특허문헌 0028) 28 H. Nivinskas, S. Staskeviciene, J. Sarlauskas, R.L. Koder, A.F. Miller, and N. Cenas, *Arch. Biochem. Biophys.* 403, 249 (2002).
- (비특허문헌 0029) 29 Y. Song and G.R. Buettner, *Free Radical Biology and Medicine* 49, 919 (2010).
- (비특허문헌 0030) 30 S.K. Mondal, J.S. Rugolo, and M.J. Aziz, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1311, GG10.9 (2010).
- (비특허문헌 0031) 31 J.S. Rugolo, B.T. Huskinson, and M.J. Aziz, *J. Electrochem. Soc.* 159, B133 (2012).
- (비특허문헌 0032) 32 M. Litt, S. Granados-Focil, and J. Kang, "Rigid Rod Polyelectrolytes with Frozen-in Free Volume: High Conductivity at Low Rh," in *Fuel Cell Chemistry and Operation*, edited by A. Herring, T.A. Zawodzinski Jr. and S.J. Hamrock (American Chemical Society, Washington, DC, 2010), p. 49.
- (비특허문헌 0033) 33 W.L. Harrison, M.A. Hickner, Y.S. Kim, and J.E. McGrath, *Fuel Cells* 5, 201 (2005).
- (비특허문헌 0034) 34 X. Yu, A. Roy, S. Dunn, A.S. Badami, J. Yang, A.S. Good, and J.E. McGrath, *J. Polymer Sci. A: Polymer Chem.* 47, 1038 (2009).
- (비특허문헌 0035) 35 T. Wada, A.D. Setyawan, K. Yubuta, and H. Kato, *Scripta Materialia* 65, 532 (2011).
- (비특허문헌 0036) 36 J.D. Erlebacher, M.J. Aziz, A. Karma, N. Dmitrov, and K. Sieradzki, *Nature* 410, 450 (2001).
- (비특허문헌 0037) 37 Crossley, M. L. The Separation of Mono- β , 2,6- and 2,7-Sulfonic Acids of Anthraquinone. *J. Am. Chem. Soc.* 37, 2178-2181 (1915).
- (비특허문헌 0038) 38 Kelsall, G. H. & Thompson, I. Redox chemistry of H₂S oxidation by the British Gas Stretford Process Part III: Electrochemical behaviour of Anthraquinone 2,7 disulphonate in alkaline electrolytes. *J. Appl. Electrochem.* 23, 296-307 (1993).
- (비특허문헌 0039) 39 Forster, R. J. & O'Kelly, J. P. Protonation reactions of Anthraquinone -2,7-disulphonic acid in solution and within monolayers. *J. Electroanal. Chem.* 498, 127-135 (2001).

(비특허문헌 0040) 40 Weber, A. Z. et al. Redox flow batteries: a review. J. Appl. Electrochem. 41, 1137-1164 (2011).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 예를 들어, 그리드 규모와 같은 큰 규모의 전기 에너지 저장을 위한 플로우 전지에 대한 새로운 화학에 기초한 전기화학 전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0013] 전기 에너지는 퀴논에서 하이드로퀴논으로 칭해지는 소형 유기 분자들의 양자화(protonation)에 의하여 전기화학 전극에서 화학적으로 저장된다. 양자는 다른 전극에서 상보적 전기화학 반응에 의해 제공된다. 이러한 반응들은 전기 에너지를 전달하도록 가역된다. 이러한 개념에 기초한 플로우 전지는 폐쇄형 시스템(closed system)으로 작용할 수 있다. 플로우 전지 구조는 큰 규모 에너지 저장에 대한 고체 전극 전지들에 대하여 스케일링(scaling) 이점들을 갖는다. 퀴논에서 하이드로퀴논(quinone-to-hydroquinone)으로의 순환은 빨리 일어나고 광합성 가역적이기 때문에, 플로우 전지에서 높은 전류 밀도, 고효율 및 긴 수명을 얻는데 이용할 수 있을 것으로 기대된다. 고전류 밀도는 전력-관계된 비용을 낮춘다. 다른 플로우 전지들에 대하여 상기 특정 기술의 다른 이점들은 저비용의 화합물, 더 안전한 액체 형태로 에너지를 저장하는 것, 저비용의 세퍼레이터, 전극 내에 귀금속들을 조금 사용하거나 전혀 사용하지 않는다는 것, 및 부식 보호를 제공하도록 증명된 코팅들로 코팅된 플라스틱 또는 저비용 금속들로 형성된 다른 부품들을 포함한다.

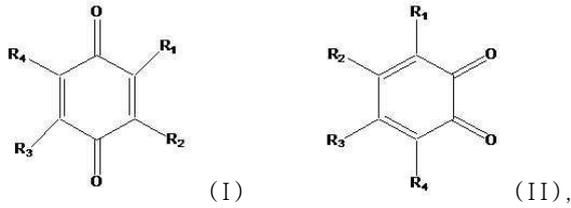
[0014] 퀴논-기반 전지의 변형들이 기술된다. 하나는 레독스 활성 종들에 의한 양극에 대한 음극으로서의 퀴논/하이드로퀴논 커플(couple)이다. 일 구현예에서, 양극 및 음극은 퀴논/하이드로퀴논 커플이다

[0015] 하나의 양상에서, 본 발명은 제1 및 제2 전극들을 구비한 이차 전지를 제공하는데, 이들의 충전 상태에서, 전지는 제1 전극과 접촉하는 레독스 활성 종들 및 제2 전극과 접촉하는 수용액에 용해되거나 현탁된(suspended) 하이드로퀴논을 포함하고, 방전되는 동안 레독스 활성 종들은 환원되고 하이드로퀴논은 퀴논으로 산화된다. 특정 구현예들에서, 레독스 활성 종들은 수용액 내에 용해되거나 현탁된다. 레독스 활성 종들은 염소, 브롬, 요오드, 산소, 마나뎀, 크롬, 코발트, 철, 망간, 니켈, 구리 또는 납을 포함할 수 있고, 특히 브롬 또는 망간 산화물, 코발트 산화물 또는 납 산화물이다.

[0016] 대안으로, 레독스 산화 종들은 본원에 기술되는 바와 같이 수용액 내에 용해되거나 현탁된 제2 퀴논이다. 특정 구현예에서, 예를 들어, 물에 용해되는 안트라퀴논과 같은 선택적으로 하나 이상의 술폰산염기를 포함하는 하이드로퀴논 및 퀴논은 표준 수소 전지에 대하여 0.4 볼트 낮은 표준 전기화학 전위를 갖는다. 일반적으로, 제1 전극은 레독스-활성 종들 및 하이드로퀴논의 이동을 방해하는, 예를 들어, 이온 전도성 막 또는 크기 배제 막(size exclusion membrane)과 같은 배리어들에 의해 제2 전극으로부터 분리된다. 특정 구현예에서, 제1 및 제2 전극들은 이온 전도성 막에 의해 분리되고 레독스 활성 종들은 브롬을 포함한다.

[0017] 다른 양상에서, 본 발명은 이온 전도성 수소화탄소 배리어 또는 크기 배제 배리어에 의해 분리된 제1 및 제2 전극들을 포함하는 이차 전지를 제공하는데, 이들의 충전 상태에서, 전지는 제1 전극에 퀴논 및 제2 전극에 하이드로퀴논을 포함하고, 방전되는 동안 퀴논은 환원되고 하이드로퀴논은 산화된다.

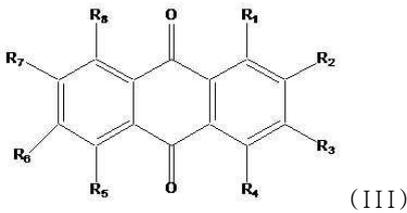
[0018] 관련된 양상에서, 본 발명은 이온 전도성 수소화탄소 배리어에 의해 분리된 제1 및 제2 전극들을 포함하는 이차 전지를 제공하는데, 이들의 충전 상태에서, 전지는 제1 전극에서 수용액 내의 퀴논 및 제2 전극에서 수용액 내의 하이드로퀴논을 포함하고, 방전되는 동안 퀴논은 환원되고 하이드로퀴논은 산화된다. 또 다른 관련된 양상에서, 본 발명은 이온 전도성 배리어에 의해 분리된 제1 및 제2 전극들을 포함하는 이차 전지를 제공하는데, 이들의 충전 상태에서, 전지는 제1 전극에 브롬 및 제2 전극에 하이드로퀴논을 포함하고, 방전되는 동안 브롬은 환원되고 하이드로퀴논은 산화된다. 또 다른 양상에서, 본 발명은 이온 전도성 수소화탄소 배리어에 의해 분리된 제1 및 제2 전극들을 포함하는 이차 전지를 제공하는데, 이들의 충전 상태에서, 전지는 제1 전극에 퀴논 및 제2 전극에 하이드로퀴논을 포함하고, 방전되는 동안 퀴논은 환원되고 하이드로퀴논은 산화된다. 이러한 양상들에서, 산화 형태의 퀴논 또는 하이드로퀴논은 예를 들어, 화학식 (I) 또는 (II)이다.



[0019]

[0020]

상기 식에서, 각각의 R₁-R₄ 는 H, C₁₋₆ 알킬, 할로(halo), 하이드록시, C₁₋₆ 알콕시 및 SO₃H, 또는 이들의 이온, 예를 들어, H, C₁₋₆ 알킬, 할로, C₁₋₆ 알콕시, 및 SO₃H, 또는 이들의 이온, 또는 H, C₁₋₆ 알킬, C₁₋₆ 알콕시, 및 SO₃H, 또는 이들의 이온에서 독립적으로 선택된다. 다른 구현예에서, 산화 형태의 퀴논 또는 하이드로퀴논은 예를 들어, 화학식 (III) 이다:



[0021]

[0022]

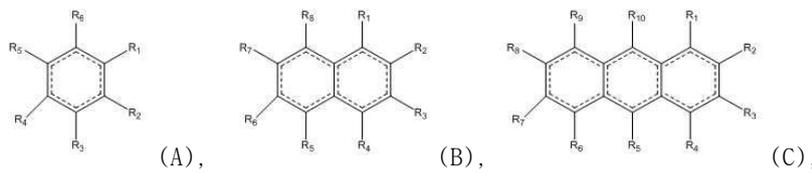
상기 식에서, R₁-R₈ 은 H, C₁₋₆ 알킬, 할로, 하이드록실, C₁₋₆ 알콕시, 및 SO₃H, 또는 이들의 이온, 예를 들어, H, C₁₋₆ 알킬, 할로, C₁₋₆ 알콕시, 및 SO₃H, 또는 이들의 이온, 또는 H, C₁₋₆ 알킬, C₁₋₆ 알콕시, 및 SO₃H, 또는 이들의 이온에서 독립적으로 선택된다.

[0023]

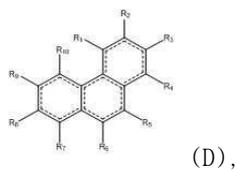
본 발명의 이차 전지는 수용액 내에 용해되거나 현탁된 퀴논 및/또는 하이드로퀴논에 대한 레저부아(reservoir) 및 퀴논 및/또는 하이드로퀴논을 순환시키는 메커니즘을 추가로 포함할 수 있다. 특정 구현예들에서, 이차 전지는 플로우 전지이다.

[0024]

예시적인 산화 상태의 퀴논들 또는 하이드로퀴논들은 하기 화학식 (A)-(D)이다:



[0025]



[0026]

[0027]

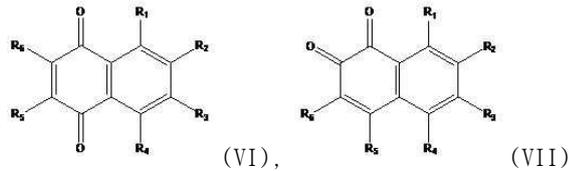
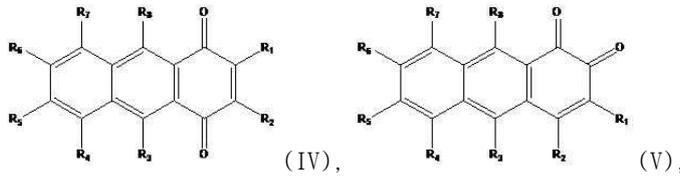
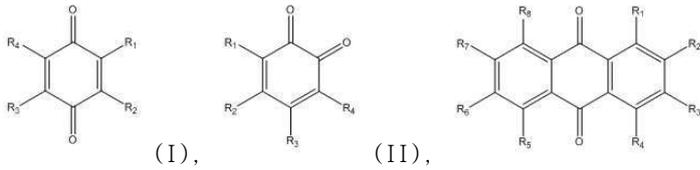
상기 식에서, R₁-R₁₀은 H, 선택적으로 치환된 C₁₋₆ 알킬, 할로, 하이드록시, 선택적으로 치환된 C₁₋₆ 알콕시, SO₃H, 아미노, 니트로, 카르복실, 포스포릴, 포스포닐, 및 옥소(oxo), 또는 이들의 이온으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 화학식 (A)에 대한 R₁-R₆ 중 두 개는 옥소, 화학식 (B)에 대한 R₁-R₈ 중 두 개 또는 네 개는 옥소이고, 화학식 (C) 및 (D)에 대한 R₁-R₁₀ 중 두 개, 네 개, 또는 여섯 개는 옥소이고, 점선은 화학식 (A)의 단일고리, 화학식 (B)의 이중고리, 및 화학식 (C) 및 (D)의 삼중 고리가 완전히 컨쥬게이트 된 것(conjugated)을 나타낸다.

[0028]

특정 구현예에서, R₁-R₁₀ 은 독립적으로 H, 선택적으로 치환된 C₁₋₆ 알킬, 하이드록시, 선택적으로 치환된 C₁₋₆ 알콕시, SO₃H, 아미노, 니트로, 카르복실, 포스포릴, 포스포닐, 및 옥소, 또는 이들의 이온에서 선택된다.

[0029]

예시적인 산화 상태의 퀴논들 또는 하이드로퀴논들은 또한 하기 화학식 (I)-(VII)이다:



[0030]

[0031]

[0032]

[0033]

[0034]

[0035]

[0036]

[0037]

[0038]

[0039]

[0040]

[0041]

상기 식에서, R₁-R₈ 는 각각 H, 선택적으로 치환된 C₁₋₆ 알킬, 할로, 하이드록시, 선택적으로 치환된 C₁₋₆ 알콕시, SO₃H, 아미노, 니트로, 카르복실, 포스포릴, 포스포닐, 및 옥소, 또는 이들의 이온에서 독립적으로 선택된다. 특정 구현예들에서, 각각의 R₁-R₈ 는 독립적으로 H, 선택적으로 치환된 C₁₋₆ 알킬, 하이드록시, 선택적으로 치환된 C₁₋₆ 알콕시, SO₃H, 아미노, 니트로, 카르복실, 포스포릴, 포스포닐, 및 옥소, 또는 이들의 이온에서 독립적으로 선택된다.

본 발명에 의한 임의의 구현예에 사용되는 구체적인 산화 상태의 퀴논들 또는 하이드로퀴논들은 9,10-안트라퀴논-2,7-디술폰산, 9,10-안트라퀴논-2,6-디술폰산, 9,10-안트라퀴논-1,8-디술폰산, 9,10-안트라퀴논-1,5-디술폰산, 9,10-안트라퀴논-2-술폰산, 9,10-안트라퀴논-2,3-디메탄술폰산, 1,8-디하이드록시-9,10-안트라퀴논-2,7-디술폰산, 1,5-디하이드록시-9,10-안트라퀴논-2,6-디술폰산, 1,4-디하이드록시-9,10-안트라퀴논-2-술폰산, 1,3,4-트리하이드록시-9,10-안트라퀴논-2-술폰산, 1,2-나프토크논-4-술폰산, 1,4-나프토크논-2-술폰산, 2-클로로-1,4-나프토크논-3-술폰산, 2-브로모-1,4-나프토크논-3-술폰산, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 다른 바람직한 산화 상태의 퀴논들 또는 하이드로퀴논들은 9,10-안트라퀴논-2,7-디술폰산, 9,10-안트라퀴논-2,6-디술폰산, 9,10-안트라퀴논-1,8-디술폰산, 9,10-안트라퀴논-1,5-디술폰산, 9,10-안트라퀴논-2-술폰산, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 본 발명에 의한 임의의 양상에 사용되는 예시적인 퀴논은 9,10-안트라퀴논-2,7-디술폰산염이다.

추가적인 산화 상태의 퀴논들 또는 하이드로퀴논들은 2-하이드록시-1,4-나프토크논-3-술폰산, 1,2,4-트리하이드록시벤젠-3-술폰산, 2,4,5-트리하이드록시벤젠-1,3-디술폰산, 2,3,5-트리하이드록시벤젠-1,4-디술폰산, 2,4,5,6-테트라하이드록시벤젠-1,3-디술폰산, 2,3,5-트리하이드록시벤젠-1,4-디술폰산, 2,3,5,6-테트라하이드록시벤젠-1,4-디술폰산, 또는 이들의 혼합물들을 포함한다.

본 발명의 임의의 양상에서 단독 또는 혼합물로 사용되는 또 다른 산화 상태의 퀴논들 및 하이드로퀴논들은 본원에 예를 들어, 표 4에 기재된다.

본 발명은 또한 제1 및 제2 전극들에 전압을 인가하여 전기 에너지를 저장하고 본 발명의 임의의 전지를 충전하기 위한 방법들을 제공한다.

본 발명은 또한 제1 및 제2 전극들에 부하(load)를 접속하는 것에 의해 전기 에너지를 제공하고 본 발명의 임의의 전지를 방전하도록 허용하는 방법들을 제공한다.

특정 구현예들에서, 특히 4,5-디하이드록시-1,3-벤젠디술폰산염 및/또는 2,5-디하이드록시-벤젠디술폰산염은 본 발명의 임의의 양상에 있어서, 환원 상태의 하이드로퀴논 또는 퀴논에서 제외된다.

레독스 화학 모두에서 활성 금속 성분들 및 촉매의 부재는 현재의 전지들로부터 상당한 변화를 나타낸다. 특히, 9,10-안트라퀴논-2,7-디술폰산염과 같은 퀴논들을 사용하는 것은 현재 플로우 전지 기술들에 대하여 몇 가지 이점들을 제공한다:

(1)확장성(Scalability): 탄소, 황, 수소 및 산소와 같은 지구상에 풍부한 원자들은 큰 규모로 저렴하게 제조될

수 있는 것이 확실하다. 일부 퀴논들은 자연 생성물들이기 때문에, 또한 전해질 물질들이 재생가능한 원료가 될 수 있다는 가능성이 있다.

- [0042] (2)동역학: 간단한 탄소 전극들상에서 신속한 2 전자 레독스를 수행하고, 값비싼 귀금속 촉매를 필요로 하지 않는다.
- [0043] (3)안정성: 퀴논은 최소한의 막 교차(membrane crossover)를 나타내는데 퀴논의 상대적으로 큰 크기 및 이음온 상태(dianionic state)에 대한 전위 때문이다. 또한, 브롬 교차가 아연-브롬 및 수소-브롬 전지에서 문제가 되는 것으로 알려졌지만, 10-안트라퀴논-2,7-디술포산염은 농축 Br_2/HBr 혼합물들에서 오랫동안 가열하여도 안정하다.
- [0044] (4)용해도: pH 0 에서 1M 단위 용해도를 갖고, 상대적으로 높은 에너지 밀도에서 저장될 수 있다.
- [0045] (5)튜닝성(Tunability): 퀴논의 환원 전위 및 용해도는 $-OH$ 와 같은 전자-주게 기능기들을 도입하는 것에 의해 더욱 최적화될 수 있다.
- [0046] 이러한 특징들은 임의의 스케일에서 kWh 당 공격적인 시스템 비용의 기초가 되는 저장 화합물들의 kWh 당 자본 비용을 더 낮춘다. 술포화된 안트라퀴논들은 종이를 위한 목재 펄프 공정에서 산업 규모로 사용되고, 이들은 상용 화합물들인 안트라퀴논 및 발열황산(oleum)으로부터 용이하게 합성된다. 9,10-안트라퀴논-2,7-디술포산염에 대하여 $\$21 \text{ kWh}^{-1}$ 및 브롬에 대하여 $\$6 \text{ kWh}^{-1}$ 의 화학적 비용이 추정된다. 퀴논-브롬 플로우 전지는 바나듐 플로우 전지에 대하여 $\$81 \text{ kWh}^{-1}$ 비용의 상당한 비용 절감 효과를 제공한다. 유동 장(flow field) 기하학, 전극 설계, 막 분리기 및 온도와 같은 파라미터들을 엔지니어링하고 작동시키는 것을 최적화하는 것은 다년 간 바나듐 플로우 전지들이 가졌던 100 mW cm^{-2} 를 증가하여 미래에 수행 능력이 상당히 향상되도록 할 수 있다. 퀴논들의 사용은 비용면에서 효과적이고, 큰 규모의 에너지 저장을 위한 새로운, 유망한 방향을 제시한다.
- [0047] 본 발명에서, 용어 "퀴논"은 산화 상태에서, 두 개 이상의 옥소 그룹들로 치환된 하나 이상의 컨쥬게이트된 C_{3-10} 카보사이클릭 접합 고리들을 포함하는데, 하나 이상의 컨쥬게이트된 고리들로 컨쥬게이션된다.
- [0048] 바람직하게, 고리의 개수는 한 개로부터 열 개이고, 예를 들어, 한 개, 두 개, 또는 세 개, 및 각각의 고리는 6 개의 멤버들(members)을 갖는다.
- [0049] 알킬은 탄소수 1 내지 6 개의 직쇄형 또는 가지형 포화 그룹을 의미한다. 알킬 그룹은 메틸, 에틸, n- 및 이소-프로필, n-, sec-, iso- 및 tert-부틸, 네오펜틸, 및 이들의 유사체로 예시되고, 독립적으로 한 개, 두 개, 세 개, 또는 두 개 이상의 탄소의 알킬 그룹인 경우에, 네 개의 할로, 하이드록실, C_{1-6} 알콕시, SO_3H , 아미노, 니트로, 카르복실, 포스포릴, 포스포닐, 및 옥소, 또는 이들의 이온으로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되는 치환기들로 치환될 수 있다.
- [0050] '알콕시'는 화학식 $-OR$ 의 그룹을 의미하며, R은 본원에서 정의된 바와 같다.
- [0051] '할로'는 플루오로, 클로로, 브로모, 또는 아이오도이다.
- [0052] '하이드록실'은 $-OH$ 를 의미한다.
- [0053] '아미노'는 $-NH_2$ 를 의미한다. 예시적인 아미노 이온은 $-NH_3^+$ 이다.
- [0054] '니트로'는 $-NO_2$ 를 의미한다.
- [0055] '카르복실'은 $-COOH$ 를 의미한다. 예시적인 카르복실 이온은 $-COO^-$ 이다.
- [0056] '설포닐'은 $-SO_3H$ 를 의미한다. 예시적인 설포닐 이온은 $-SO_3^-$ 이다.
- [0057] '포스포릴'은 $-PO_3H_2$ 를 의미한다. 예시적인 포스포릴 이온들은 $-PO_3H^-$ 및 $-PO_3^{2-}$ 이다.
- [0058] '포스포닐'은 $-PO_3R_2$ 를 의미하는데, 각각의 R은 독립적으로 H 또는 본원에서 정의된 알킬이다. 예시적인 포스포닐 이온은 $-PO_3R^-$ 이다.

[0059] '옥소'는 =O를 의미한다.

도면의 간단한 설명

- [0060] 도 1은 관련된 레독스 전위들에 대한 개략도이다. (a) 디메틸 설펡사이드 내에서 [10]의 퀴논들에 의해 나타나는 대략 2V에 걸친(spanning) 레독스 전위의 범위. (b) SHE (pH 0)에 대한 수성 표준 환원 전위들의 범위.
- 도 2는 음극에서 하이드로퀴논 및 양극에서 브롬을 갖는 전지의 개략도이다.
- (a) 충전 모드; (b) 방전 모드.
- 도 3a는 1 N의 H₂SO₄ 에서 1m의 카테콜(catechol)의 일련의 순환 전압 곡선이다. 플롯은 플랫(flat) Pt의 작업 전극의 전압 0.149 cm²에 대한 산화 전류 밀도를 나타낸다.
- 도 3b는 (b) 1 N의 H₂SO₄ 에서 3.9m의 카테콜이 피킹(peaking) 표지 없이 370 mA/cm²에 도달하는 것을 보여주는 그래프이다.
- 도 4는 하이드로퀴논 술폰산에 대한 반-전지(half-cell) 순환 전압 곡선이다.
- 도 5a는 유리 탄소 전극 상의 1 M의 H₂SO₄에서 AQDS(1 mM)의 순환 전압 곡선이다(스캔 비율 = 25 mV s⁻¹).
- 도 5b는 200(적색)으로부터 3600rpm (암녹색)까지 범위의 11 개의 회전 비율에서 1 M의 H₂SO₄ 에서 유리 탄소 전극을 사용한 회전 디스크 전극 측정들이다.
- 도 5c는 AQDS의 풀베이 다이어그램(Pourbaix diagram)이다. 실선들은 기울기 -59 mV/pH, -30 mV/pH, 및 0 mV/pH를 지시하는데, 각각 두 개-, 한 개-, 및 영 개- 양자 가공(proton processes)에 대응된다. 점선들은 한 개- 및 영 개- 양자 가공을 선형적으로 추론하여 18 mV (2 e⁻/1 H⁺) 및 -296 mV (2 e⁻/0 H⁺)의 E⁰ 값들을 부여한다.
- 도 6은 1 M의 H₂SO₄에서 1 mM의 AQDS의 (전류 대 회전 비율) 레비치 플롯(Levich plot)이다. 가장 좋은 핏 라인 (fit line)은 0.453(2) μA s^{1/2} rad^{-1/2}의 기울기를 갖는다.
- 도 7은 (전류⁻¹ 대 회전 비율^{-1/2}) 쿠테키-레비치 플롯(Koutecky-Levich plot)이다 .
- 도 8은 낮은 과전압에서 질량-수송의 부재에서 전류 응답(current response)을 이용하여 구성된 (과전압 대 로그(전류)) 타펠 플롯(Tafel plot)으로, 도 7의 제로-절편(zero-intercept)으로부터 추론된다(무한 회전 비율). 가장 좋은 핏 라인은 함수 y = 62(x + 4.32)이다. 이는 α = 0.474(2) 및 k₀ = 7.2(5)x10⁻³ cm s⁻¹ 을 수득한다.
- 도 9는 유리 탄소 작업 전극(검은색) 상의 1 M의 H₂SO₄ 에서 9,10-안트라퀴논-2,7-디술폰산(AQDS) 1 mM와 안트라퀴논 술폰산 혼합 용액의 순환 전압 곡선이다.
- 도 10은 9,10-안트라퀴논-2,7-디술폰산 (AQDS) 및 1,8-디하이드록시-9,10-안트라퀴논-2,7-디술폰산 (1,8-(OH)₂-AQDS)의 순환 전압 곡선으로, 후자가 95 mV 더 낮은 환원 전위를 갖는다.
- 도 11a는 연료 전지 테스트를 위한 양극 물질로서 p-벤조퀴논(p-benzoquinone) 및 음극 물질로서 H₂ 기체를 도시한 개략도이다.
- 도 11b는 사용된 전지의 이미지이다.
- 도 11c는 실시예 8에서 0.1 M 용액을 사용하여 테스트한 전류 밀도에 대한 전지 전위의 그래프이다.
- 도 11d는 실시예 8에 의한 갈바닉(galvanic) 전류 밀도 함수로서의 전지 전력 밀도 그래프이다.
- 도 12는 전지 모식도이다. 전해질/전하 모드가 도시된다; 화살표는 갈바닉/방전 모드에 대하여 가역된다.
- 도 13a는 다섯 개의 서로 다른 전하 상태에서 전류 밀도에 대한 전지 전위를 도시한 그래프이다. 내부 그래프는 전하 상태가 증가함에 따라 전지 전위가 선형적으로 증가하는 것을 보여준다.

도 13b는 도 13a와 동일한 다섯 개의 전하 상태에서 전류 밀도에 대한 갈바닉 (방전) 전력 밀도의 플롯이다.

도 13c는 도 13a와 동일한 다섯 개의 전하 상태에서 전류 밀도에 대한 전해질 (충전) 전력 밀도의 플롯이다.

도 13d는 500 mA cm⁻²에서 순환에 따라 측정된 전지 전위이다.

도 14a는 실시예 9에서 여섯 개의 서로 다른 전하 상태에서 전류 밀도에 대한 전지 전위를 도시한 그래프이다.

도 14b는 도 14a와 동일한 여섯 개의 전하 위치에서 전류 밀도에 대한 전력 밀도의 플롯이다.

도 15는 실시예 9에 의한 전하 상태에 대한 전지 전위의 플롯이다; 내부 그래프는 100 셀로우 순환(shallow cycles) 이상의 안정한 전류 순환을 나타낸다.

도 16은 실시예 11에 의한, 500 mA cm⁻²에서 10 회 순환(충전 및 방전)에 따라 측정된 시간에 대한 전지 전위의 플롯이다.

도 17a는 AQDS의 ¹H NMR (500 MHz, D₂O) 스펙트럼이다. δ = 7.99 ppm (d, J = 2 Hz, 1,8 C-H), 7.79 (dd, J = 2 및 8 Hz, 4,5 C-H), 7.50 (d, J = 8 Hz, 3,6 C-H)

도 17b는 동일 샘플, Br₂ 첨가 후 20 시간 이후의 ¹H NMR (500 MHz, D₂O) 스펙트럼이다.

도 17c는 2 M의 HBr 및 Br₂ 로 처리한 후 100°C 에서 48시간 동안 가열한 AQDS의 ¹H NMR 스펙트럼이다. 피크들은 흔적량의 HBr의 존재에 기인하여 시프트(shifted) 되는데, 증가된 산성도에 기인하여 잔류 용매 피크가 시프트된다.

도 18a는 AQDS의 ¹³C NMR (500 MHz, D₂O) 스펙트럼이다. δ = 181.50 (C 9), 181.30 (C 10), 148.51 (C 2,7), 133.16 (C 11), 132.40 (C 12), 130.86 (C 3,6), 128.59 (C 4,5), 124.72 ppm (C 1,8).

도 18b는 동일 샘플, Br₂ 첨가 후 24시간 이후의 ¹³C NMR (500 MHz, D₂O) 스펙트럼이다.

도 18c는 2 M의 HBr 및 Br₂ 로 처리한 후 100°C 에서 48시간 동안 가열한 AQDS의 ¹³C NMR 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0061]

본 발명은 적정한 전력 비용, 낮은 에너지 비용 및 플로우 전지의 모든 에너지 스케일링 이점들을 갖는 고효율, 긴 수명을 갖는 레독스 플로우 전지에 관한 것이다. 임의의 구현예들에서, 세퍼레이터는 플루오르화탄소 대신에 저렴한 수소화탄소일 수 있고, 반응물의 교차는 무시될 것이다. 전극들은 활성 물질층으로 균일하게 코팅된 저렴한 전도체들일 수 있고, 얇게 코팅되어 비용을 무시할 정도이다[9]. 다수의 구조적 성분들이 값싼 플라스틱 플라스틱으로 제조될 수 있고, 도전될 필요가 있는 성분들은 초박막들(ultrathin films)로 균일하게 코팅되어 보호될 수 있다. 케미컬 저장(Chemical storage)은 값싼 형태일 수 있고, 유동 액체는 값싼 플라스틱 탱크에 유지되며, 압축되거나 액체의 비점 이상으로 가열될 필요가 없다. 전기화학 전지들은 퀸논으로 지칭되는 소형 유기 분자들(SOMs)에 근거한다(도 1). 광합성에 있어서, 퀸논에서 하이드로퀸논으로(quinone-to-hydroquinone)의 순환이 신속하게 가역적으로 일어나기 때문에, 플로우 전지에 있어서 고 전류 밀도(고 전류 밀도는 시스템의 kW 당 비용이 통상 kW 당 전기 화학 스택(stack)의 비용에 의해 지배되기 때문에 매우 중요한데, 반대로 전력 밀도-전류 밀도 및 전압의 생산물에 대하여 비례한다.), 고효율 및 긴 수명을 얻는데 이를 사용할 수 있다. 환원 전위(도 1), 물 및 다른 용매들 내에서의 용해도 및 안정성과 같은 특성들에 있어서, 넓은 범위에 걸친 서로 다른 수 백가지의 퀸논들이 존재한다[10-13]. 추가로, 계산에 의해 용이하게 스크리닝되고 합성될 수 있는 다수의 구조들이 있다. 예를 들어, 높은 레독스 전위를 갖는 퀸논들 및 다른 바람직한 특성에 따라 낮은 레독스 전위를 갖는 후보체들은 계산에 의한 스크린(computation screens)에 기초하여 식별될 수 있다. 일 구현예에서, 연료 전지는 낮은 레독스 전위 퀸논/하이드로퀸논 커플 및 브롬/브로마이드(bromine/bromide) 반대 전극을 포함한다. 다른 구현예에서, 연료 전지는 높은 레독스 전위 퀸논/하이드로퀸논 커플 대 낮은 레독스 전위 퀸논/하이드로퀸논 커플을 포함한다. 수행 타겟은 0.25 W/cm²에서 각각의 전지 내에서 80% 왕복(round-trip) 효율성을 갖는다.

- [0062] 유기 퀴논 중들, 예를 들어, 안트라퀴논들은 저렴한 상용 화합물들로부터 합성되어 가장 많이 상업화된 플로우 전지 시스템에 사용되는 바나듐 금속 이온보다 저장 kWh 당 세 가지의 비용 인자가 더 낮다. 또한, 추가적인 유기 관능화를 허용하여 전지 전압 및 에너지 저장 용량을 증가시킨다. 규모를 확대함에 따라, 퀴논계 플로우 전지들은 매우 절감된 비용으로 다량의 전기 에너지 저장을 제공할 수 있다.
- [0063] **소형 유기 분자(SOM) 기술 배경(Small Organic Molecule (SOM) technical background)**
- [0064] 본 발명은 산소-프리 연료 전지에 대한 지식을 기반으로 적용된다[14-16]. 또한, 수소 저장에 대한 SOM 전기화학에 기반한 지식들이 성장하고 있다[17,18]. 유기물-기반 연료 전지들은 많은 연구들에서 주제가 되어왔고, 다수가 알콜들(메탄올 및 에탄올) 및 포름산(H^+COOH^-)에 초점이 맞춰졌다. 이러한 연료들을 사용하는 전지들은 통상 귀금속 함량 촉매들(Pt, Pd, 또는 Ru)에 의존한다[19-21]. 1 A/cm^2 에 근접하는 전류 밀도 및 250 mW/cm^2 를 초과하는 전력 밀도가 포름산 연료 전지에서 직접 얻어진다[19]. 반응물 교차는 포름산보다 메탄올에서 더 중요하다[21].
- [0065] 비록 SOM 레독스 커플에 대한 다수의 선택들이 있지만[22-24], 퀴논계 화합물들은 매우 유망한 SOM들의 종류이다. 퀴논들은 자연계에 풍부하고, 산소-관계된 광합성에 있어서 중요한 역할을 수행하며, 우리는 이들을 녹색 채소들에서 섭취할 수 있다. 특히, 플라스토퀴논(plastoquinone)은 NADP^+ 가 NADPH 로 환원되도록 궁극적으로 유도하는 전자 수송 사슬의 일부로서 가역적이고 신속하게 플라스토퀴놀(plastoquinol)로 환원되는데, 이는 CO_2 로부터 유용한 유기 분자들의 합성에 사용된다[25]. 2009년에 공개된 플로우 전지들에 사용되는 퀴논들의 탐구는 퀴논/하이드로퀴논 커플들에 기반한 플로우 전지들의 잠재력을 명확히 하였다[26]. 이들은 종래의 Pb/PbSO₄ 음극 교체 전극에 대한 양극으로서 퀴논/하이드로퀴논 하나의 유망한 커플(셀포닉 퀴놀)을 보고하였다. 이들은 차수 10 mA/cm^2 의 실망스런 전류 밀도를 얻었다. 사실 보고된 교환 전류 밀도는 매끄러운 Pt 상의 파라-벤조퀴논/하이드로퀴논 커플에 비하여 상대적으로 높다[13]. 이는 매끄러운 RuO₂ - 염소-알칼리(Chlor-Alkali) 산업에서 상업적으로 치수 안정화된 애노드(DSA) 상의 클로린/클로라이드 커플에 대하여 견줄만하다[27]. 도 2a에 도시된 바와 같이, 퀴논의 하이드로퀴논으로의 환원 반응은 $\text{sp}^2 \text{ C}_6$ 고리에 대하여 이중 결합("=O") 산소를 단일 결합 하이드록실("-OH")로 전환하는 것으로 구성된다. 산성 전해질이 양자를 제공하는 것과 같이 전극은 전자를 내놓는다. 이는 일반적으로 오르쏘 또는 파라 구성에서 산소 원자 쌍에 의해 발생한다; 수용액 내에서 두 개의 산소 자리들은 사실상 구분이 되지 않는 전위에서 반응이 진행된다. 하이드로퀴논에서 퀴논으로 전환하는 것은 남은 결합들을 방해하지 않고도 간단히 양자들을 제거하는 것과 관련되어(도 2b), 이러한 분자들은 대단히 안정하다. 계층(hierarchy)이 아닌 용매를 변경하는 것에 의한 레독스 전위 이동이 훨씬 작게 영향을 미치기 때문에, 도 1a의 디메틸 설펡사이드에서 보고된 2-볼트 범위는 수용액 전해질(도 1b)에서의 가능성을 높인다. 퀴논계 플로우 전지를 제조하는데 있어서, 본 발명자들이 가장 우려하였던 것은 레독스 전위의 적절한 값을 갖는 퀴논을 선택하는 것이었다(도 1). 수용액에서 양극은 표준 수소 전극(Standard Hydrogen Electrode, SHE)에 대하여 약 1.5 V 이상의 전압에서 작동할 수 없거나 그렇지 않으면 산소 발생이 크게 중요해진다. 음극은 표준 수소 전극에 대하여 약 -0.2V 내지 0V(전해질에 따라 다름) 미만의 전압에서 작동할 수 없거나 그렇지 않으면 H₂ 발생이 크게 중요해진다. 이러한 반응들은 도 1b에 도시된 전위들의 범위의 말단 근처이다. 도 1b에 도시된 선택들로부터의 연구는 보고된 문헌 값들에서 일부 불일치되는데, 예를 들어 Nivinskas *et al.* [28]는 테트라메틸벤조퀴논에 대한 0.040 V의 레독스 전위를 청구하는 반면, Song *et al.* 은 0.068 V를 청구한다[29]. 그럼에도 불구하고, C1과 같은 전자-끌개 그룹들을 첨가하는 것이 메틸 또는 이소프로필과 같은 레독스 전위를 낮추는 전자-주개 그룹들을 첨가하는 것보다 레독스 전위를 증가시킨다는 것이 도면으로부터 명백하다.
- [0066] 레독스 전위에 추가하여, 중요한 분자 특징들은 용해도, 안정성, 유독성 및 전위 또는 전류 시장 가격을 포함한다. 높은 용해도는 연료 전지의 고 밀도 전류에서 질량 이동 제한이 용해도에 직접 비례하기 때문에 중요하다. 용해도는 1,2-디하이드록시벤젠-3,5-디술폰산에서와 같이 설펡네이트기와 같은 극성 그룹들을 부착시키는 것에 의해 강화될 수 있다(도 1b). 안정도는 오랜 수명 동안 화학적 손실을 방지할 수 있을 뿐 아니라 전극 상의 중합이 전극의 효과를 절충할 수 있기 때문에 중요하다. 물 및 중합에 대한 안정도는 C+O 그룹에 인접한 취약한 C-H 그룹을 더 안정한 C-R 그룹, 여기서 R은 선택적으로 치환된 C₁₋₆ 알킬, 하이드록시, 선택적으로 치환된 C₁₋₆ 알콕시, SO₃H, 아미노, 니트로, 카르복실, 포스포릴, 또는 포스포닐,로 대체하는 것에 의해 강화될 수 있다.
- [0067] 다수의 퀴논들 또는 하이드로퀴논들은 작은 규모로 상업적으로 이용가능하고, 이들의 전류 시장 가격은 큰 규모

의 가격에 대한 상한으로 설정된다. 예를 들어, 이들은 매우 흔한 1,4-파라벤조퀴논(1,4-parabenzoquinone ("BQ"))으로서, 최근 단지 약 \$10.53/kWh 의 가격으로, 표 2에 도시된 바와 같이 1-V 전지로 가정된다. 다른 퀴논들이 합성될 수 있다.

표 2

화합물	\$/kg	근거	F_{red} [V]	\$/kWh per side	연료 전지	\$/kWh
Vanadium pentoxide (V ₂ O ₅)	\$28.48	USGS (cost in 2011)	1.2	\$80.54	Benzoquinone with Bromine	\$15.19
Benzoquinone (BQ)	\$5.27	Shanghai Smart Chemicals Co.	-	\$10.63	Benzoquinone with CO ₂	\$11.22
Bromine (Br ₂)	\$1.53	USGS (cost in 2006)	-	\$4.57	Benzoquinone with Benzoquinone	\$21.25
Carbon Dioxide (CO ₂)	\$0.73	Algas price for bulk CO ₂	-	\$0.60	Vanadium with Vanadium	\$161.08
Formic Acid (HCOOH)	\$1.20	DNV Risk Management Firm	-	\$1.03		

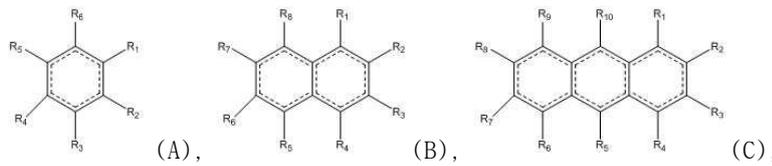
[0068]

[0069]

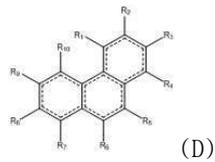
에너지 저장 화합물들의 시장 가격 및 두 개의 상기 화합물들로 제조된 전지들의 화합물 가격. 비교를 위해 바나듐에 대하여 1.2V의 전지 전압 및 다른 화합물들에 대하여 1.0V의 전지 전압을 가정하였다.

[0070]

본 발명에 유용한 예시적인 퀴논들은 화합물 (A)-(D)를 포함한다:



[0071]



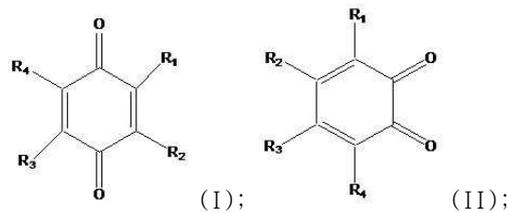
[0072]

[0073]

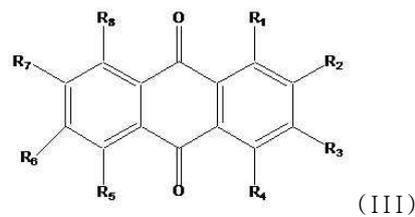
상기 식에서, R₁-R₁₀은 H, 선택적으로 치환된 C₁₋₆ 알킬, 할로, 하이드록시, C₁₋₆ 알콕시, SO₃H, 아미노, 니트로, 카르복실, 포스포릴, 포스포닐, 및 옥소(oxo), 또는 이들의 이온으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, 화학식 (A)에 대한 R₁-R₆ 중 두 개는 옥소, 화학식 (B)에 대한 R₁-R₈ 중 두 개 또는 네 개는 옥소이고, 화학식 (C) 및 (D)에 대한 R₁-R₁₀ 중 두 개, 네 개, 또는 여섯 개는 옥소이고, 점선은 화학식 (A)의 단일고리, 화학식 (B)의 이중고리, 및 화학식 (C) 및 (D)의 삼중 고리가 완전히 컨쥬게이트 된 것을 지시한다.

[0074]

일반적으로 각각의 화학식 (A)-(D)에 대하여 옥소가 아닌 하나 이상의 R 그룹들은 H가 아니다. 특정 구현예들에서, 화학식 (A)-(D)에 대하여 R은 H가 아니다. 다른 화학식들은 (I), (II), 및 (III)이다:



[0075]



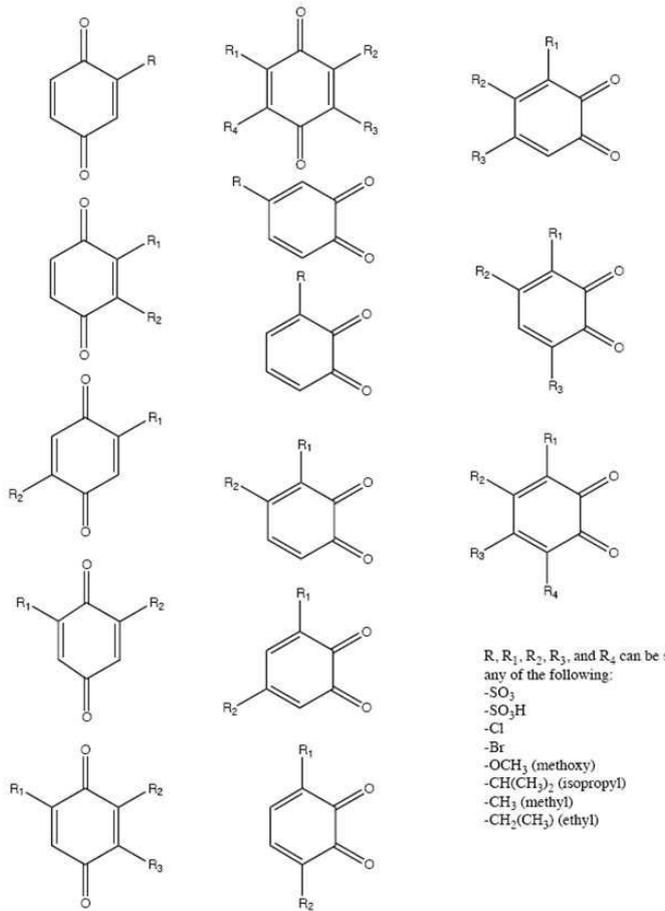
[0076]

[0077]

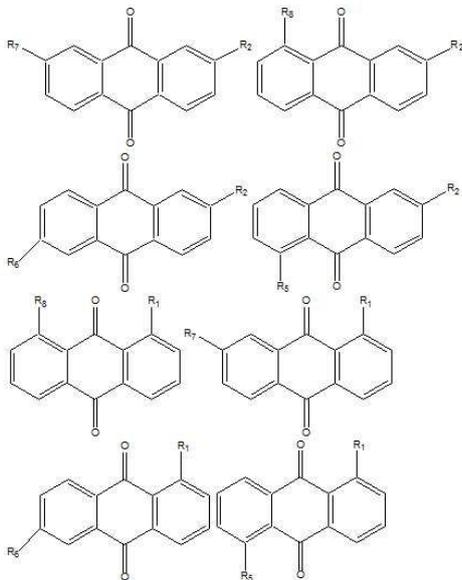
상기 화학식에서, 각각의 R₁-R₈는 H, C₁₋₆ 알킬 (예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 또는 이소프로필), 할로 (예를 들어, F, Cl, 또는 Br), 하이드록시, C₁₋₆ 알콕시 (예를 들어, 메톡시), 및 SO₃H, 또는 이들의 이온으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. 일반적으로, R₁-R₈((I) 및 (II)에 대하여 R₁-R₄)의 하나 이상은 H가 아니

다. 다른 구현예들에서, R₁-R₈((I) 및 (II)에 대하여 R₁-R₄)는 H가 아니다.

[0078] 추가적인 퀴논들은 하기 화학식들 중의 임의의 하나이다.



[0079]



[0080]

[0081] 퀴논들의 구체적인 예들은 다음과 같다:

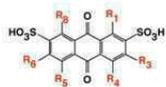
[0082] 추가적인 퀴논들은 하기 표 3에 기재된다:

표 3

항목	명칭	구조식
1	9,10-안트라퀴논-2,7-디술폰산	
2	9,10-안트라퀴논-2,6-디술폰산	
3	9,10-안트라퀴논-1,8-디술폰산	
4	9,10-안트라퀴논-1,5-디술폰산	
5	9,10-안트라퀴논-2-술폰산	
6	9,10-안트라퀴논-2,3-디메탄술폰산	
7	1,8-디하이드록시-9,10-안트라퀴논-2,7-디술폰산	
8	1,5-디하이드록시-9,10-안트라퀴논-2,6-디술폰산	
9	1,4-디하이드록시-9,10-안트라퀴논-2-술폰산	
항목	명칭	구조식
10	1,3,4-트리하이드록시-9,10-안트라퀴논-2-술폰산	
11	1,2-나프토퀴논-4-술폰산	
12	1,4-나프토퀴논-2-술폰산	
13	2-클로로-1,4-나프토퀴논-3-술폰산	
14	2-브로모-1,4-나프토퀴논-3-술폰산	

[0083]

[0084] 또 다른 퀴논들은 하기 표 4에 기재된다:



[0085]

표 4

ID	-OH 지환	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
1	없음	H	H	H	H	H	H
2		OH	H	H	H	H	H
3	모노-	H	OH	H	H	H	H
4		H	H	OH	H	H	H
5		OH	OH	H	H	H	H
6		OH	H	OH	H	H	H
7		OH	H	H	OH	H	H
8		OH	H	H	H	OH	H
9	디-	OH	H	H	H	H	OH
10		H	OH	OH	H	H	H
11		H	OH	H	OH	H	H
12		H	OH	H	H	OH	H
13		H	H	OH	OH	H	H
14		OH	OH	OH	H	H	H
15		OH	OH	H	OH	H	H
16		OH	OH	H	H	OH	H
17		OH	OH	H	H	H	OH
18	트리-	OH	H	OH	OH	H	H
19		OH	H	OH	H	OH	H
20		OH	H	OH	H	H	OH
21		OH	H	H	OH	OH	H
22		H	OH	OH	OH	H	H
23		H	OH	OH	H	OH	H
24		OH	OH	OH	OH	H	H
25		OH	OH	OH	H	OH	H
26		OH	OH	OH	H	H	OH
27		OH	OH	H	OH	OH	H
28	테트라-	OH	OH	H	OH	H	OH
29		OH	OH	H	H	OH	OH
30		OH	H	OH	OH	OH	H
31		OH	H	OH	OH	H	OH
32		H	OH	OH	OH	OH	H
33		OH	OH	OH	OH	OH	H
34	펜타-	OH	OH	OH	OH	H	OH
35		OH	OH	OH	H	OH	OH
36	헥사-	OH	OH	OH	OH	OH	OH

[0086]

[0087]

[0088]

[0089]

[0090]

[0091]

[0092]

[0093]

퀴논들 또는 하이드로퀴논들은 혼합물 내에 존재할 수 있다. 예를 들어, 술폰화 퀴논들의 혼합물은 황산과 예를 들어, 9,10-안트라퀴논과 같은 안트라퀴논의 반응에 의해 생성될 수 있다.

퀴논들은 전지 내의 수용액 내에 용해되거나 현탁될 수 있다. 퀴논의 농도는 예를 들어, 3 M 부터 액체 퀴논, 예를 들어, 3-15 M 범위이다. 물에 추가하여, 용액들은 알코올들(예를 들어, 메틸, 에틸, 또는 프로필) 및 다른 보조용매들을 포함하여 특정 퀴논의 용해도를 증가시킬 수 있다. 임의의 구현예들에서, 퀴논 용액은 질량 단위로 적어도 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 또는 80% 물을 포함한다. 알코올 또는 다른 보조 용매들은 특정 퀴논 농도에 요구되는 양으로 존재할 수 있다. 퀴논 수용액의 pH는 산 또는 염기를 첨가하여 조절될 수 있는데, 예를 들어, 퀴논이 가용화(solubilizing) 되는 것을 돕는다.

퀴논 플로우 전지(A quinone flow battery)

본 발명에 의한 전지는 낮은 레독스 전위(예를 들어, 도 2에 도시)의 퀴논/하이드로퀴논 커플 대(vs.) 레독스 활성 종들, 예를 들어 브로마이드/브롬(bromide/bromine) 커플을 기초로 한다. 다른 레독스 활성 종들은 염소, 요오드, 산소, 마나그, 크롬, 코발트, 철, 망간, 니켈, 구리 또는 납을 포함하고, 예를 들어, 망간 산화물, 코발트 산화물 또는 납 산화물이다. 만일 퀴논 레독스 전위가 -0.02 V이면, 평형 전위는 약 1.1 V이고, 네른스트 방정식(Nernst Equation)에 의해 농도에 따라 변한다. 낮은 레독스 전위를 갖는 퀴논/하이드로퀴논 커플들의 예는 2-메틸-5-이소-프로필-1,4-벤조퀴논(2-Methyl-5-iso-propyl-1,4-benzoquinone) 또는 2,6-메톡실-1,4-벤조퀴논(2,6-Methoxyl-1,4-benzoquinone)을 포함한다(도 1 b).

고 성능, 저 비용의 클로린/클로라이드 및 브롬/브로마이드 전해질이 알려졌고[30], 강한 클로린/클로라이드 전지가 개발되었다[9,31]. 다수의 시스템들에서 브롬을 사용하는 것이 이로운 반면, 짐과 같은 유인 환경(manned environment)에서 사용하는 것은 독성의 우려로 인하여 제한된다; 따라서, 브롬계 시스템이 산업적으로 및 일부 상업적 응용들에 가장 집중된다. 그럼에도 불구하고, 독성이 매우 높지 않고 이의 안전한 취급이 매우 어렵지는 않아 아연-브롬 전지들에서 이들의 상업화를 방지한다.

모든 퀴논/하이드로퀴논 플로우 전지(An all-quinone/hydroquinone flow battery)

본 발명에 의한 전지는 높은 레독스 전위를 갖는 퀴논/하이드로퀴논 커플 대 낮은 레독스 전위를 갖는 퀴논/하이드로퀴논 커플에 기초한다. 모든-퀴논 전지는 많은 이점들을 갖는다. 다수의 구조적 성분들은 값싼 플라스틱

으로 제조될 수 있다. 분자들은 충분히 커서 세퍼레이터는 나피온(Nafion)보다 훨씬 더 저렴할 것으로 기대되고 [32-34], 반응물의 교차 또한 무시될 것이다. 전극들은 티타늄[35] 또는 유리 탄소와 같은 저렴한 전도체들이거나 유리 탄소일 수 있고, 활성 물질층으로 균일하고 얇게 코팅되어 비용을 무시할 정도일 수 있다. 2-상 유동(two-phase flow)에 대한 엔지니어링은 불필요하다. 케미컬 저장은 압축되거나 물의 비점 이상으로 가열될 필요가 없는 유동 액체의 형태일 수 있다.

[0094] **전극 물질들(Electrode materials)**

[0095] 전극 물질들이 우수한 분자-특정 전극 동역학(molecule-specific electrode kinetics)을 위하여 스크리닝될 수 있다. 비록 증거는 퀴논/하이드로퀴논 촉매가 중요한 배리어는 아닌 것을 지시하지만, 몇몇 전극 물질들은 분자들 또는 프래그먼트들(fragments)의 화학흡착 또는 반응물들의 중합에 기인하여 비활성화될 것으로 예측된다. 퀴논 또는 하이드로퀴논을 사용한 전극들은 임의의 탄소 전극, 예를 들어, 탄소 종이 전극들, 탄소 펠트 전극들(carbon felt electrodes) 또는 탄소 나노튜브 전극들을 포함한다. 다른 레독스 활성 종들에 대하여 적절한 전극들이 본 발명이 속하는 분야에 알려져 있다.

[0096] **연료 전지의 제조(Fabrication of full cell)**

[0097] 연료 전지들의 제조는 적절한 전극들을 선택하는 것이 필요하다. 브롬 및 퀴논 전극들은 기준에 전기화학 탈성 분 부식(dealloying)에 의해 합성된[36] 나노다공 금속 스폰지와 같은 고 비표면적 전도성 물질[35], 또는 습식 화학법에 의해 합성되어 브롬에 대하여 우수함을 나타내는 전도성 산화 금속[9,30]으로 제조될 수 있다. 초박 전기촉매 막에 의해 화학 기상 증착이 복잡한 3D 전극 기하구조의 균일한 코팅을 위하여 사용될 수 있다.

[0098] **테스트 기재의 제조 및 전지 테스트(Fabrication of testing hardware and cell testing)**

[0099] 전지 주위 시스템의 균형은 유체 취급 및 저장을 포함하고, 전압 및 왕복 에너지 효율성 측정들이 수행될 수 있다. 음극액 및 양극액 유동, pH, 압력, 온도, 전류 밀도 및 전지 전압의 측정을 위하여 계장화(instrumented)된 시스템들이 포함되어 전지를 평가하기 위해 사용될 수 있다. 테스트는 반응물로 수행될 수 있고, 산 농도 및 전지 온도는 다양하다. 일련의 테스트에서, 전류 밀도는 전압 효율이 90%로 떨어지는 지점에서 측정된다. 달리, 왕복 효율은 전압을 추적(tracking)하는 동안 동일한 수의 amp-분(amp-minutes)을 충전 및 방전하는 것에 의해 평가되어 에너지 전환 효율을 측정한다. 이는 초기 낮은 전류 밀도에서 행해지고 전류 밀도는 왕복 효율이 80% 미만으로 떨어질때까지 단계적으로 증가한다. 유체 샘플 포트들(Fluids sample ports)은 전해액 모두의 샘플링을 허용하도록 제공되어 반응물 교차 또는 부반응들로 인한 과류손(parasitic losses)의 평가를 허용한다. 전해액들은 샘플링되어 유도 결합 플라즈마 질량 분석기(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) 및 다른 표준 기술들에 의해 분석될 수 있다.

[0100] **이온 전도성 배리어들(Ion Conducting Barriers)**

[0101] 이온 전도성 배리어는 양자의 이동을 허용하지만 퀴논, 하이드로퀴논 또는 다른 레독스 활성 종들의 두드러진 이동은 허용하지 않는다. 예시적인 이온 전도성 배리어들은 나피온, 즉, 술폰화테트라플루오로에틸렌계 플로오로중합-공중합체(sulfonated tetrafluoroethylene based fluoropolymer-copolymer), 예를 들어, 폴리에틸렌과 같은 수소화탄소들 및 예를 들어, 100, 250, 500, 또는 1,000 Da의 분자량 컷 오프(cut off)를 갖는 초미세여과 또는 투석 막과 같은 크기 배제 배리어들이다. 크기 배제 막들에 대하여, 분자량 컷 오프는 사용된 퀴논, 하이드로퀴논 또는 다른 레독스 활성 종들의 분자량에 기초하여 결정된다.

[0102] **추가 성분들(Additional Components)**

[0103] 본 발명의 전지는 본 발명이 속하는 분야에 알려진 추가 성분들을 포함할 수 있다. 수용액 내에 용해되거나 현탁된 퀴논들, 하이드로퀴논들 및 다른 레독스 활성 종들은 적절한 레저부아 내에 수용된다. 전지는 수용액들을 펌핑하는 펌프들 또는 하나 또는 양 전극들을 지나는 현탁액들을 추가로 포함할 수 있다. 대안으로, 전극들은 교반되거나 예를 들어, 대류, 초음파 등 임의의 다른 방법에 의해 재순환되는 용액 또는 현탁액이 있는 레저부아 내에 위치될 수 있다. 전지들은 또한 흑연 유동 플레이트들(graphite flow plates) 및 알루미늄 집전기들을 포함할 수 있다.

[0104] **실시예**

[0105] 실시예 1

[0106] 플랫 Pt 전극에서 1몰의 1,2-오르쏘-벤조하이드로퀴논(카테콜)이 1 N H₂SO₄ 내에서 산화되어, 도 3a에 도시된 순

환 전압전류 곡선을 얻었다. 스위프(sweep)은 (0.2 V, 0 mA/cm²)에서 시작하고 25 mV/s에서 오른쪽으로 진행된다. 약 600 mV 대 Ag/AgCl(알려진 E⁰는 795 mV 대 SHE)에서, 전류 밀도는 카테콜이 오르쏘퀴논 형태로 산화됨에 따라 증가한다. 산화된 전류 밀도 약 150 mA/cm²에서 최고이다. 피크 및 하강은 정지(비-유동, 비-교반) 전해액에서 반응물의 감소에 의한다. 3.9 몰의 고 농도(도 3b)의 테스트에서, 비대칭 산화 및 환원 피크가 관찰되었는데, 전자에 대하여 500 mA/cm² 이상의 전류 밀도를 얻었다. 도 3b에서 곡선의 비대칭 형태는 퀴논 형태가 수용액 내에서 불안정하기 때문에 발생한다. 또한, 환원된 형태와 비교하여 오르쏘-벤조퀴논(0.06 M)의 제한된 용해도가 고 농도에서 대칭 거동을 배제한다.

[0107] 실시예 2

[0108] 하이드로퀴논-2-술폰산(HQSA)의 반-전지 레독스 거동이 도 4에 도시되었다. pH 7에서, 전류 밀도의 상승이 0.5 V 근처에서 시작되는 것으로 관찰되고 더 높은 전압에서 최고에 이른다. 전압 스위프의 방향을 역전시키면, 음전류(환원 이벤트로 지시)가 0.3 V 근처에서 관찰되었다. 산화와 환원 전류들이 관찰되는 사이에서 큰 차이점은 화학적 프로세스(chemical process)가 발생하는 경향을 나타낸다. 이 경우에, HQSA가 퀴논 형태로 산화하여, 물은 퀴논과 반응하여 새로운 종들을 형성한다. 이러한 종들은 더 낮은 0.3 V 전위에서 환원되었다. pH 13에서, 반응은 신속하고 가역적이 되는데, 염기 용액 내에서, HQSA의 -OH 그룹들이 비양자화되기 때문이다. 0 V 근처에서 관찰된 양전류 밀도 및 음전류 밀도는 변환되는 양자 없이도 2-전자 레독스 이벤트를 알려준다.

[0109] 실시예 3

[0110] AQDS가 반-전지 전기화학 측정들에 사용되었다. 유리 탄소 디스크 작업 전극 상에서 1 M 황산 내의 AQDS 용액 1 mM에 대한 순환 전압전류는 안트라퀴논 종의 환원 및 산화에 대응되는 전류 피크들을 나타낸다(도 5a). 34 mV의 피크 분리는 59 mV/n에 근접하는데, n은 관련된 전자들의 개수이고, 2-전자 프로세스가 예측된다.

[0111] 실시예 4

[0112] 실시예 3에 의한 유리 탄소 디스크는 다양한 속도로 회전되었고, 질량-이동(mass-transport) 제한 전류를 얻었는데, 이로부터 AQDS 확산 상수 ($D = 3.8(1) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) ([38]에서 D 비교) 및 동역학 환원 속도가 결정될 수 있다(도 5b, 6, 7, 및 8). 동역학 데이터는 유리 탄소 상에서 AQDS 환원에 대한 속도 상수가 $k_0 = 7.2(5) \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ 이고, 이는 Au 상에서의 속도 상수를 초과한다[39]. 이 속도 상수는 V^{3+}/V^{2+} , Br_2/Br^- , 및 $\text{S}_4^{2-}/\text{S}_2^{2-}$ 와 같은 플로우 전지에 사용된 많은 다른 종들에 대하여 알려진 것 보다 빠르다([40]의 표 2 참조). 2-전자 레독스 반응의 전기화학 가역성은 타겟 플롯(도 8)의 기울기에 의해 확인되는데, 이동 계수 $\alpha = 0.474$ 로서, 이상적인 가역 반응에 대하여 기대되는 0.5에 근접한다.

[0113] 실시예 5

[0114] AQDS 레독스 거동을 보다 더 이해하기 위하여, pH에 대한 AQDS 레독스 커플의 평형 전위의 풀베이 다이어그램(도 5c)를 생성하였다. AQDS 디소듐염(disodium salt)의 1 mM 수용액이 준비되고, 하기 화합물들을 이용하여 pH 버퍼링되었다: 황산(1 M, pH 0), $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ (0.1 M, pH 1-2), AcOH/AcO^- (0.1 M, pH 2.65-5), $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ (0.1 M, pH 5.3-8), $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ (0.1 M, pH 9.28-11.52), 및 KOH (0.1 M, pH 13). 각 용액들의 pH는 1 M H₂SO₄ 또는 0.1 M KOH 용액으로 조절되었다. 산성 용액 내에서 (pH < 7), 59 mV/pH 기울기는 2-전자, 2-양자 프로세스가 일어난다는 것을 지시한다([39]). 보다 염기성인 조건에서(7 < pH < 11), 2-전자, 1-양자 프로세스가 일어나고, 30 mV/pH 기울기이다. 전위는 11보다 큰 값에서 pH-독립적이고, 이는 2-전자, 0-양자 프로세스를 지시한다. 이러한 결과들은 pH 범위 0 내지 14에서, AQDS는 가역적 2-전자 레독스 화학을 수행하고, pK_a 값이 대략 7 및 11인 환원 생성물인 디하이드로-AQDS의 양자 상태인 것을 지시한다.

[0115] 실시예 6

[0116] 안트라퀴논 용액이 농축 황산 또는 농축 황산 내의 30% SO₃ 용액(발연 황산) 내에서 가열되어 상술한 바와 같이 술폰화 안트라퀴논의 혼합물이 생성되었다[37]. 조 혼합물을 실온으로 냉각시키고 1 M의 황산으로 희석하여 1 mM의 술폰화 안트라퀴논 용액을 얻었다. 용액을 반-전지 측정에 사용하였고, 도 9에 도시된 바와 같이, 술폰화 안트라퀴논의 혼합물 거동이 실시예 3에 기재된 순수 9,10-안트라퀴논-2,7-디술폰산과 거의 동일하다는 것을 알

수 있다.

[0117] 실시예 7

[0118] 1,8-디하이드록시-9,10-안트라퀴논 용액을 농축 황산 내에서 가열하고 NaCl을 첨가한 후 1,8-디하이드록시-9,10-안트라퀴논-2,7-디술폰산 디소듐염을 포함하는 노란색 고체(1,8-(OH)₂-AQDS)를 > 95 % 순도로 분리하였다. 1 M H₂SO₄ 내의 1 mM 1,8-(OH)₂-AQDS로 구성된 용액을 실시예 3과 유사한 조건에서 반-전지 측정에 사용하였다. 흔적량의 1,8-(OH)₂-AQDS 및 AQDS 가 도 10에 도시되는데, AQDS 백본(backbone)에 -OH 그룹을 첨가하는 것에 의하여 AQDS의 피크 전위들은 거의 100 mV 시프트 되었다는 것을 알 수 있다.

[0119] 실시예 8

[0120] 퀴논-수소 연료 전지가 도 11a에 개략적으로 도시되었다. 연료 전지 테스트를 위하여 1,4-벤조퀴논이 양극 물질로 사용되었고, H₂ 기체가 음극 물질로 사용되었다. 양극 측의 퀴논 전극을 지나고, H₂ 유동이 수소 전극을 지나 재순환되는 p-벤조퀴논/p-하이드로퀴논 혼합물에 의해 전지를 방전 모드로 작동시켰다. 나피온 막은 H⁺ 이온을 캐소드를 향해 전도시켰다. 전지는 약 150 mA/cm²의 전류 밀도 및 약 35 mW/cm²의 전력 밀도에 도달했는데, 이는 연료 전지 구조의 양극에 가용성 퀴논을 사용한 기준에 보고된 값들보다 더 높다[26]. 본 발명자들은 Sustainable Innovations, LLC에 의해 구조화된 연료 전지 테스트 벤치(test bench)를 사용하여 본 연구실에서 개조하였다[9]. 도 11b는 사용된 전지의 사진이다. 전지는 알루미늄 중판, 사문석(serpentine) 유동 채널을 구비한 열분해 흑연 집전기, 50μm 두께 나피온 212 양자 교환막(이는 사용하기 이전에 상술된 방법을 사용하여 전처리됨[9]), 및 PTFE/바이틴(Viton) 배관 및 전체에 걸친 개스킷팅(gasketing)으로 특징지어진다. 전지의 양 측면은 상용 Pt-Ru/C 탄소 종이, 상용 전극이 사용되었다. 전지는 상술된 방법을 사용하여 갈바닉 모드로 작동되었고[9], 고순도 수소 기체가 5 psig로 전지의 음극 측을 통해 유동되고 퀴논 용액은 Cole Parmer Masterflex 펌프를 이용하여 양극 측을 통해 유동되었다. 용액은 1 N H₂SO₄ 내의 파라-벤조퀴논으로 구성되었다. 측정의 각 세트 이전에, N₂ 퍼징이 수행되어 잔여 O₂를 제거하였고, 어셈블리 내에 어떠한 누출도 없다는 것을 확인하였다. 전지에 반응물을 도입시킨 이후에, 전압은 몇 분 동안 안정화되는데, DC 전자 부하가 사용되어, 전지에 높은 전류가 증가하도록 하였다. 일반적으로, 전압을 안정화하기 위하여, 각 전류를 변경시킨 후 약 15초 동안 기다렸다. 도 11c에 도시된 바와 같이, 0.1 M 용액을 사용하여 테스트가 행해지고 전류 밀도에 대한 전지 전위를 나타내었다. 일반적으로, 증가하는 전류 밀도에 대하여 전위가 거의 선형적으로 하강하는 것이 관찰되었는데 이는 레독스 반응, 즉, 상대적으로 낮은 활성 과전위에 대하여 전극 동역학이 강인한(robust) 것을 나타낸다. 도 11d에서, 갈바닉 전류 밀도의 함수로서 전지 전력 밀도를 나타내었다. 전력 밀도는 한계 전류 밀도 근처에서 급속히 떨어졌다.

[0121] 실시예 9

[0122] 도 12에 요약된 바와 같이, 1 M의 황산 내의 9,10-안트라퀴논-2,7-디술폰산 디소듐 염 및 HBr 용액이 플로우 전지를 통하여 펌프되었다. 순환 중판들이 고체 알루미늄의 밖으로 가공되었다. 단일-사문석 유동 채널들(채널 너비 = 0.0625 in., 채널 깊이 = 0.08 in., 채널 사이의 랜딩(landing) = 0.031 in., Fuel Cell Technologies, Inc.)을 구비한 3 in.x 3 in. 열분해 흑연 블록들이 집전기로 사용되었다. 전처리된 2 cm², 이중-스택 도레이(Toray) 탄소 종이 전극들(각각 약 7.5μm 비압축)이 전지의 양 측면에 사용되었다. 전처리는 10분으로 구성되었다. 이어서 이소프로필 알코올 내에서 30분 동안 초음파처리하고, 뜨거운(80℃) 6 M의 황산 내에 침지시킨 후 400℃의 풍로(air furnace)에서 4시간 동안 가열처리하였다. 나피온 212®(50μm 두께)가 양자-교환막(PEM, Alfa Aesar)으로 사용되고, PTFE 개스킷팅이 전지 어셈블리를 밀봉하기 위해 사용되었다. 막 전처리는 공지된 프로토콜을 사용하여 수행하였다[9]. 10.2 Nm로 토크된(torqued) 여섯 개의 볼트들(3/8"-16)이 전지 어셈블리를 완성시키고, PTFE 배관이 반응물 및 생성물들을 전지 밖으로 이송시키는데 사용되었다. 전지는 핫 플레이트에 보관되었고, 온도 조절을 위하여 PID-제어된 열 요소(heating element) 내에 둘러싸였다. 액체 전해질 레저부들이 가열되어 열 관리를 향상시켰다. 전지의 양극측에 35 mL의 1.75 M HBr 및 0.9375 M NaHSO₄가 전해질 용액으로 사용되었다. 음극측에 1 M의 H₂SO₄ 내의 0.75 M의 2,7-AQDS 디소듐 염이 사용되었다. 이러한 농도들이 사용되어, 50% 전하 상태에서, pH 또는 총 이온 농도 구배가 막을 가로질러 나타났다. 도시된 측정들은 50℃에서 수행되었다. Masterflex® 연동 펌프(peristaltic pump)가 유체들을 순환시키는데 사용되었다. CHInstruments 1100C 퍼텐시오스타트(potentiostat)가 전지의 전기화학 특성들을 측정하는데 사용되었다. 1.5

볼트의 전위가 전지를 충전하는데 적용되었다. 다양한 전하 상태(SOCs)에 대한 전위-전류 반응(도 14a), 전위-전력(도 14b), 및 개방 회로 전위(도 15)가 측정되었다. SOC가 20% 에서 90%로 증가하면, 개방 회로 전위는 0.76 V 부터 0.98 V로 선형적으로 증가하였다. 갈바닉 방향에서, 피크 전력 밀도들은 동일한 SOC들에서 각각 77 mW cm^{-2} 및 168 mW cm^{-2} 이다(도 14b). 전해질 방향에서 상당한 물의 분리(splitting)를 피하기 위하여, 1.5 V의 컷-오프 전압을 사용하였는데, 20% 및 90% SOC에서 전류 밀도는 각각 -630 mA cm^{-2} 및 -196 mA cm^{-2} 이고, 대응되는 전력 밀도는 각각 -939 mW cm^{-2} 및 -291 mW cm^{-2} 이다. QFBF의 재생성 및 내구성의 조사로서, 전압은 개방 회로 전위(0.85 V @ 50% SOC)로부터 $\pm 0.6 \text{ V}$ 떨어져 각 1 분당 100회 순환되었다. 각 순환의 종점에서 전류 밀도(도 15, 내부)는 실험 시간 스케일에 대하여 일정한데, 이는 전지 내에서 어떠한 순간적인 열화(degradation), 파울링(fouling) 또는 교차 문제들이 일어나지 않았다는 것을 알려준다.

[0123] 실시예 10

[0124] 퀴논-브롬 플로우 전지의 성능 특성들이 하기 기재한 내용을 제외하고 실시예 9와 동일한 조건으로 측정되었다: 1 M 황산 내의 0.1 M의 9,10-안트라퀴논-2,7-디술폰산 용액이 음극 전해질 용액으로 사용되었다; 1 M 황산 내의 0.2 M HBr이 양극 전해질 용액으로 사용되었다; 맞물린 채널들(채널 너비 = 0.0625 in., 채널 깊이 = 0.08 in., 채널 사이의 랜딩 = 0.031 in., Fuel Cell Technologies, Inc.)이 집전기로 사용되었다; 전처리 2 cm^2 , 스택된 (6x) 도레이 탄소 종이 전극들(각각 약 $7.5 \mu\text{m}$ 비압축)이 전지의 양 측면에 사용되었다 - 전처리는 이소프로필 알코올 내에서 10분간 초음파처리 후 부피비 3:1의 미정제 황산 및 질산의 뜨거운(50°C) 혼합물 내에 다섯 시간 동안 침지시키는 것으로 구성된다. 정전류(constant-current) 순환 데이터는 0.2 A cm^{-2} 에서 수집되었다. 순환은 고 재생가능하여 전지에 대한 쿨롱 효율(coloumbic efficiencies)이 적어도 약 95% 임을 지지한다(도 13d).

[0125] 실시예 11

[0126] 퀴논-브롬 플로우 전지의 성능 특성들이 하기 기재한 내용을 제외하고 실시예 10과 동일한 조건으로 측정되었다: 120 mL의 2 M HBr 및 0.5 M Br_2 이 양극 전해질 용액으로 사용되었다; 2 M H_2SO_4 내의 1 M 2,7-AQDS이 음극 전해질 용액으로 사용되었다. SOC가 10% 에서 90%로 증가하면, 개방 회로 전위는 0.69 V 부터 0.92 V로 선형적으로 증가하였다(도 13a, 내부). 갈바닉 방향에서, 피크 전력 밀도들은 동일한 SOC들에서 각각 0.246 W cm^{-2} 및 0.600 W cm^{-2} 이다(도 13b). 전해질 방향에서 상당한 물의 분리를 피하기 위하여, 1.5 V의 컷-오프 전압을 사용하였는데, 10% 및 90%의 SOC에서 전류 밀도는 각각 -2.25 A cm^{-2} 및 -0.95 A cm^{-2} 이고, 대응되는 전력 밀도는 각각 -3.342 W cm^{-2} 및 -1.414 W cm^{-2} 이며, 전압이 기록되었다(도 16). 이는 쿨롱 효율이 93% 이상이고 10회 주기 및 100 시간의 과정을 경과하여도 충전 용량의 손실이 없다는 것을 나타낸다.

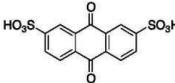
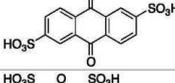
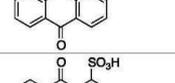
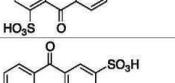
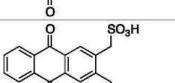
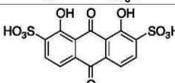
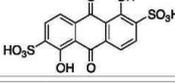
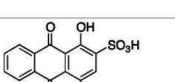
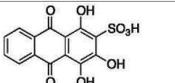
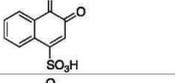
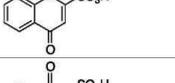
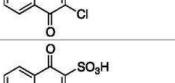
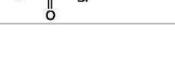
[0127] 실시예 12

[0128] 50 mg의 9,10-안트라퀴논-2,7-디술폰산이 0.4 mL의 D_2O 에 용해되어 $100 \mu\text{L}$ 의 Br_2 으로 처리되었다. 25°C 에서 20시간 동안 지속된 이후에 ^1H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼(도 17 및 18, a 및 b)은 출발 물질로부터 변하지 않았다. 이어서, 50 mg의 AQDS를 1 mL의 농축 HBr 및 $100 \mu\text{L}$ 의 Br_2 로 처리하였다. 반응물을 100°C 에서 48시간 동안 가열하고 동일 온도에서 증발 건조시켰다. 결과물 고체를 D_2O 내에 충분히 용해하여 변하지 않는 ^1H 및 ^{13}C NMR (도 17 및 18, c) 결과를 얻었다; 그러나, ^1H NMR 데이터는 잔여 산에 의해 시프트되었다. 100°C 에서 이를 동안 가열하면 9,10-안트라퀴논-2,7-디술폰산은 2 M HBr 및 브롬과 반응하지 않는다는 것이 증명되었는데(도 17 및 18), 이는 브롬 교차가 AQDS의 가역적 붕괴(destruction)를 유도하지 않는다는 것을 의미한다.

[0129] 실시예 13

[0130] 하기 표에 열거된 1 mM의 퀴논 용액이 1M의 황산 용액 내에 준비되었다. 용액들의 pH는 0이다. 반-전지 전기화학 데이터가 플랫폼 3mm 직경의 유리 탄소 디스크, 반대 전극으로서 코일형 백금 와이어 및 Ag/AgCl 기준 전극으로 구성된 작업 전극을 사용하여 기록되었다. 순환 전압곡선(Cyclic voltammograms)이 25 mV/s의 스윙 속도를 사용하여 기록되었다. E^0 는 각각의 퀴논으로부터 표준 수소 전극(SHE)을 기준으로하여, 양극 및 음극 전류 밀도 피크들의 평균 전압값을 취하고 0.210 V를 더하여 Ag/AgCl 형태를 변환하는 것에 의해 측정되었다.

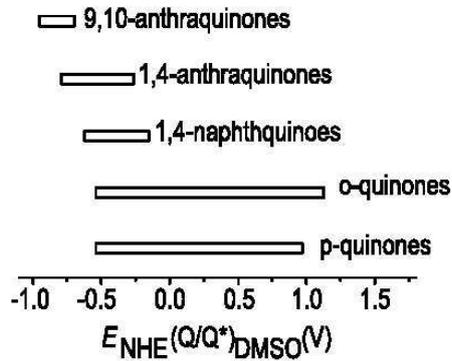
표 5

항목	명칭	구조식	표준 환원 전위 E ⁰ (volts) 대(vs.) 표준 수소 전극(SHE)
1	9,10-안트라퀴논-2,7-디술폰산		0.213
2	9,10-안트라퀴논-2,6-디술폰산		0.212
3	9,10-안트라퀴논-1,8-디술폰산		0.182
4	9,10-안트라퀴논-1,5-디술폰산		0.223
5	9,10-안트라퀴논-2-술폰산		0.171
6	9,10-안트라퀴논-2,3-디메탄술폰산		0.114
7	1,8-디하이드록시-9,10-안트라퀴논-2,7-디술폰산		0.118
8	1,5-디하이드록시-9,10-안트라퀴논-2,6-디술폰산		0.116
9	1,4-디하이드록시-9,10-안트라퀴논-2-술폰산		0.094
10	1,3,4-트리하이드록시-9,10-안트라퀴논-2-술폰산		0.088
11	1,2-나프토퀴논-4-술폰산		0.423
12	1,4-나프토퀴논-2-술폰산		0.356
13	2-클로로-1,4-나프토퀴논-3-술폰산		0.368
14	2-브로모-1,4-나프토퀴논-3-술폰산		0.371

[0131]

도면

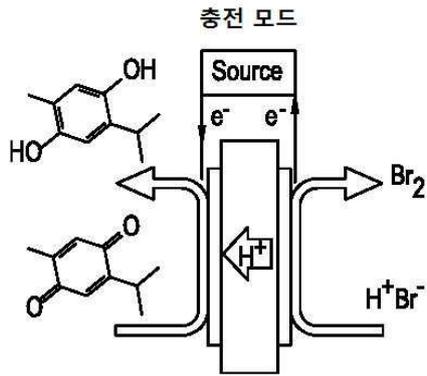
도면1a



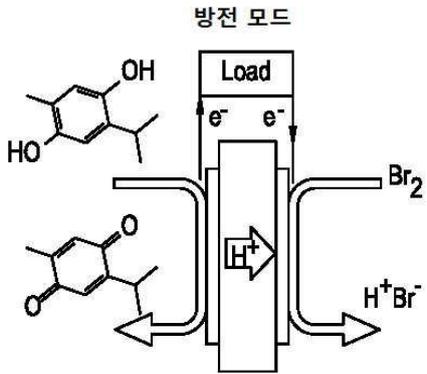
도면1b

$E^0(V)$	분자	이름; 코멘트
1.5		Oxygen reduction reaction becomes significant
1.23	$2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$	Oxygen reduction reaction (equilibrium)
1.09	$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	Bromine/Bromide
0.96		2,5-Dichloro - 1,4-benzoquinone
0.83		Tetrachloro-o-benzoquinone
0.79		1,2-ortho-benzoquinone
0.73		1,2-Dihydroxybenzene-3,5-disulfonic acid disodium salt (firon)
0.69		1,4-parabenzoquinone
0.08		2,6-Methoxy-1,4-benzoquinone
0	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	Hydrogen evolution reaction
-0.02		2-Methyl-5-iso-propyl-1,4-benzoquinone
-0.2	$H^+COOH^-(aq) \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	Formic acid/ CO_2

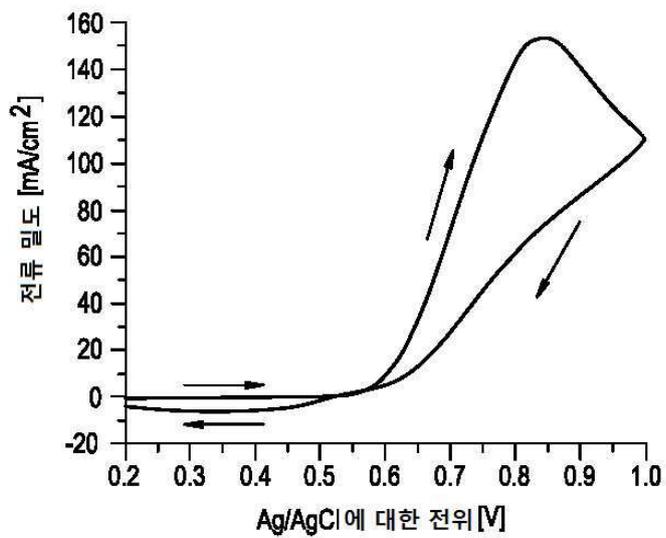
도면2a



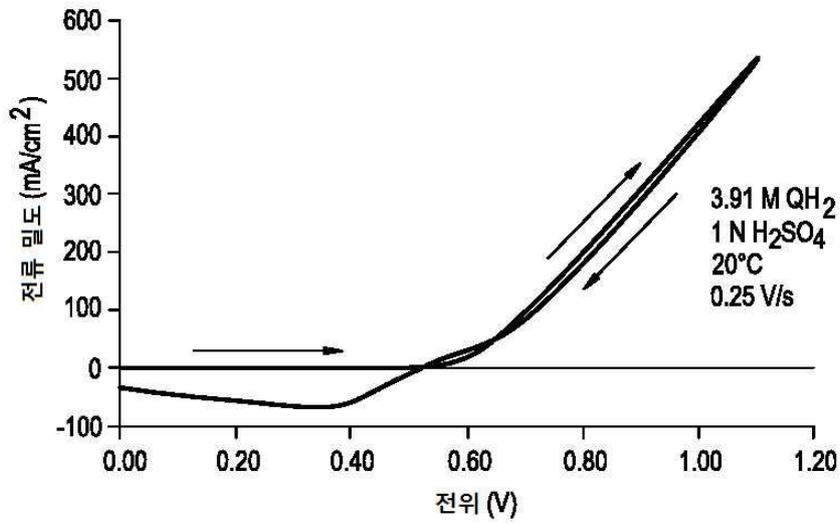
도면2b



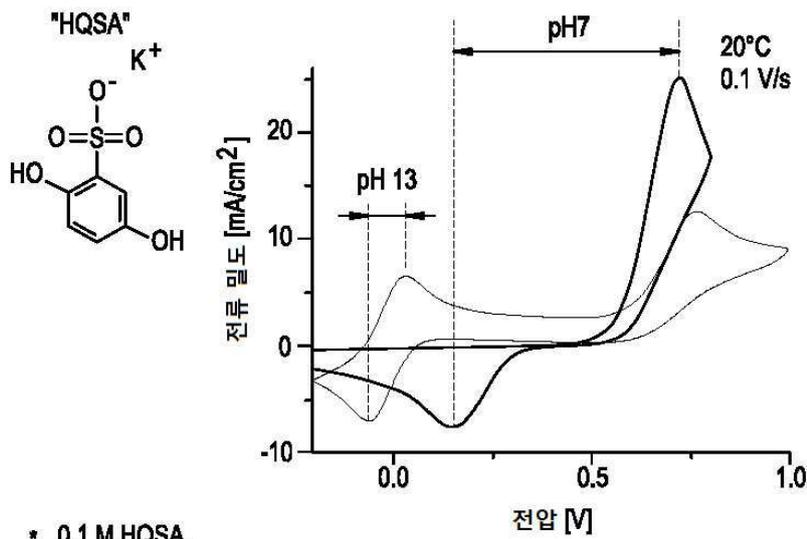
도면3a



도면3b



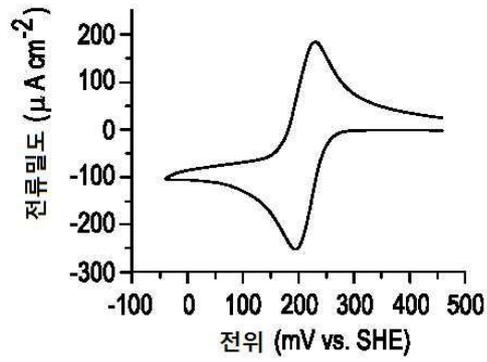
도면4



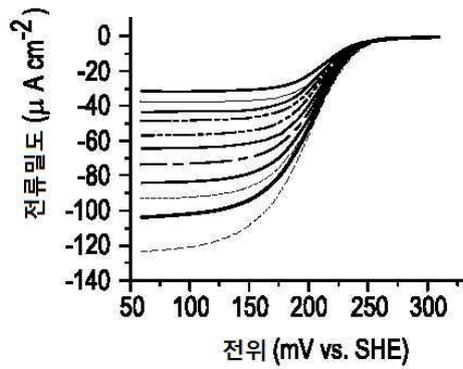
- * 0.1 M HQSA
- * 1 M KCl (aq) 용액
- * pH 7 and pH 13 (0.1 M KOH)

pH7 —
pH 13 - -

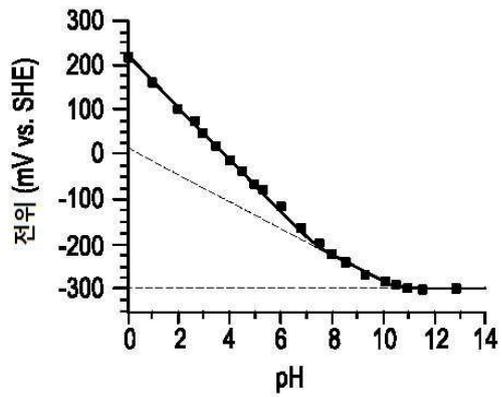
도면5a



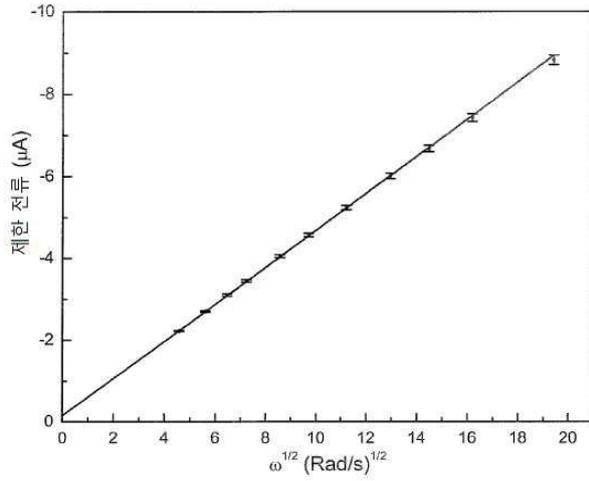
도면5b



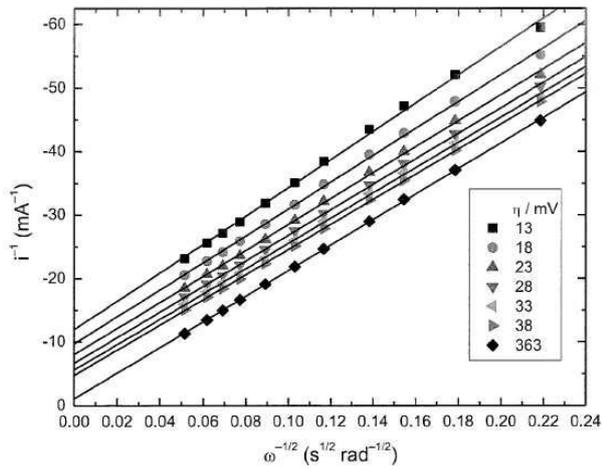
도면5c



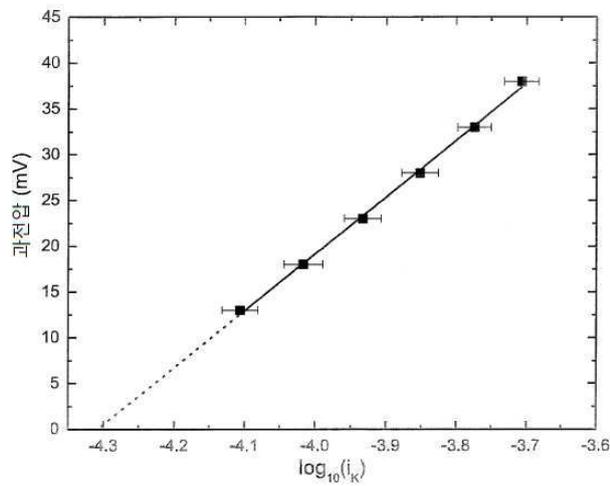
도면6



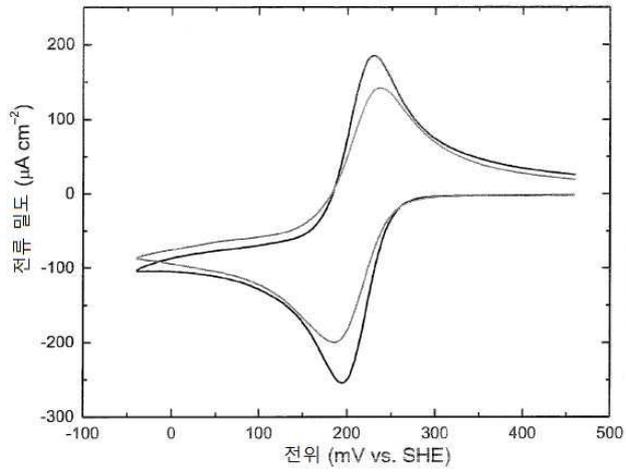
도면7



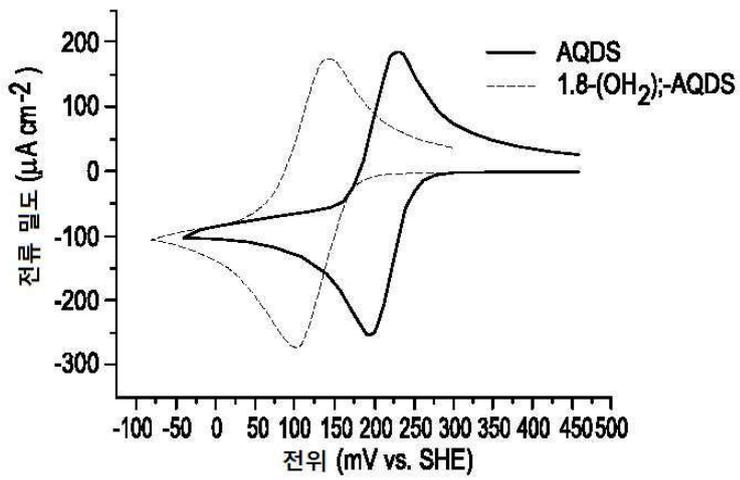
도면8



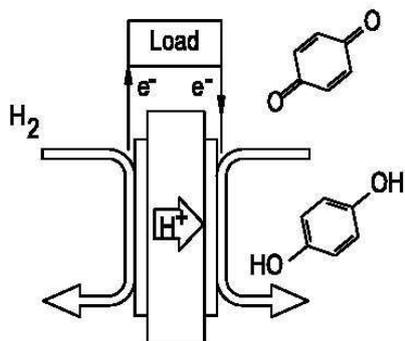
도면9



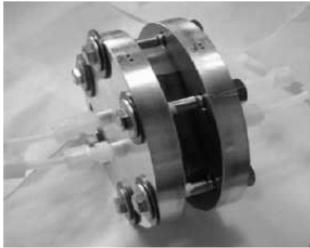
도면10



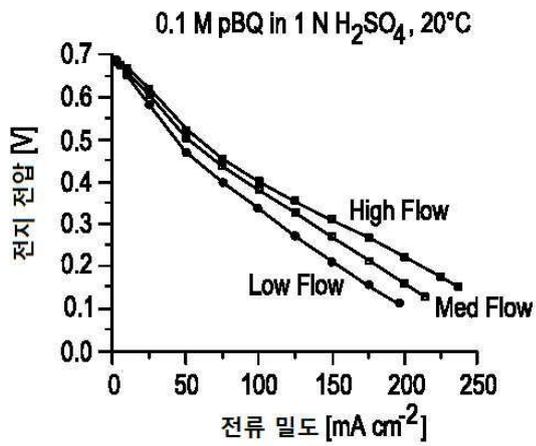
도면11a



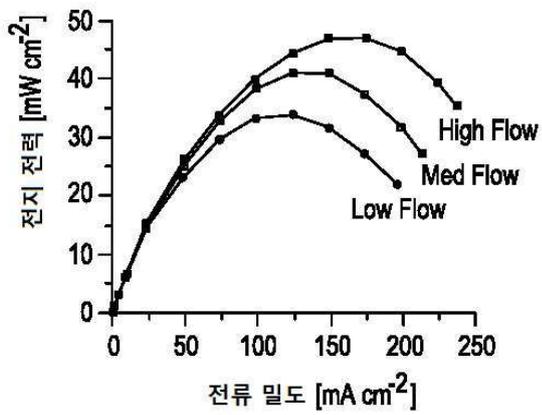
도면11b



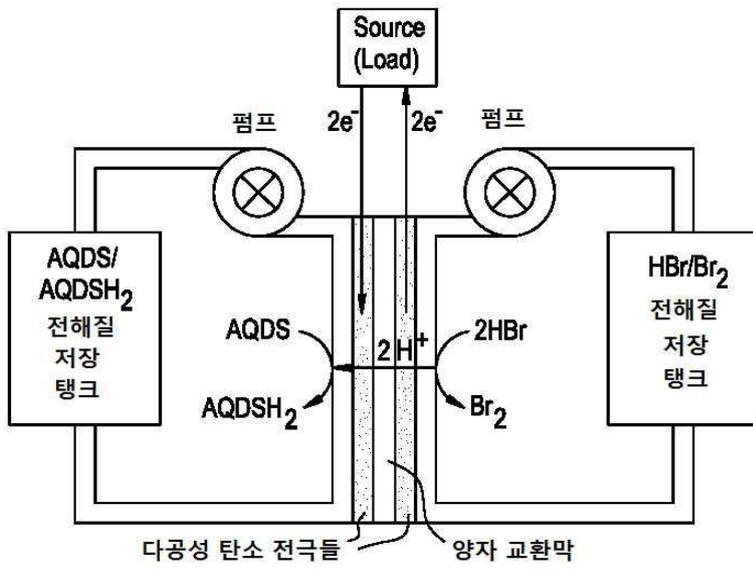
도면11c



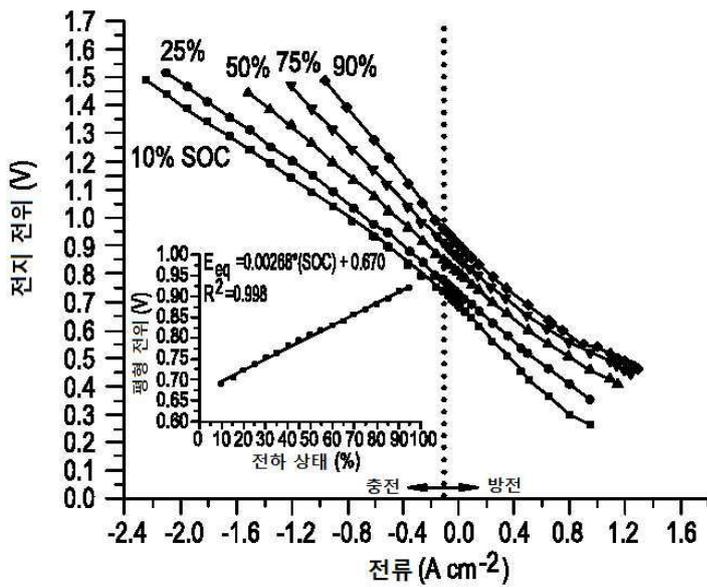
도면11d



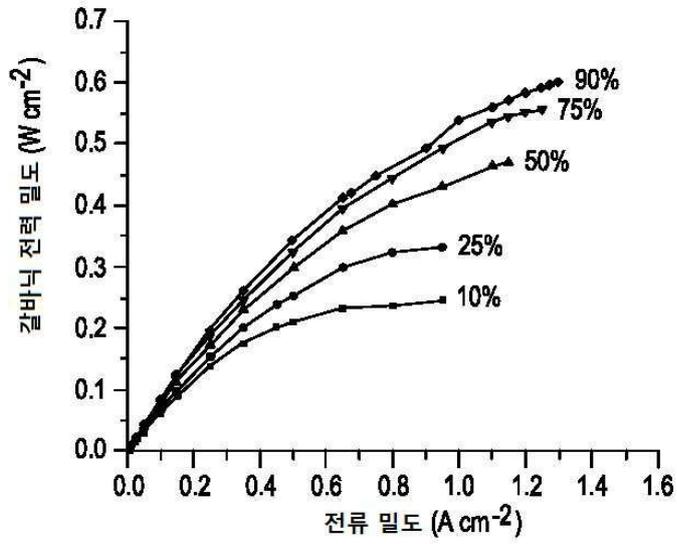
도면12



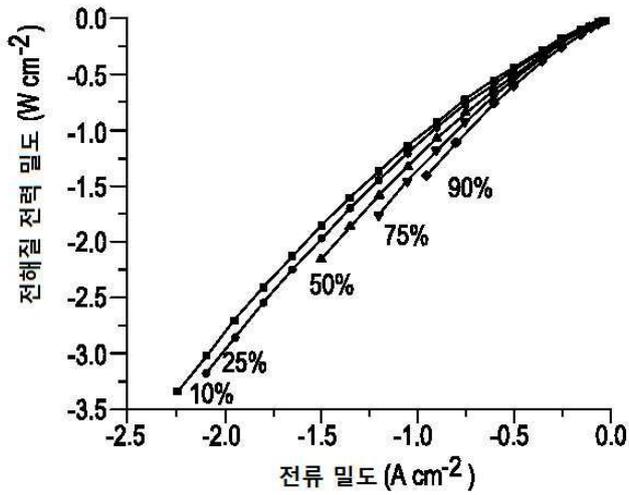
도면13a



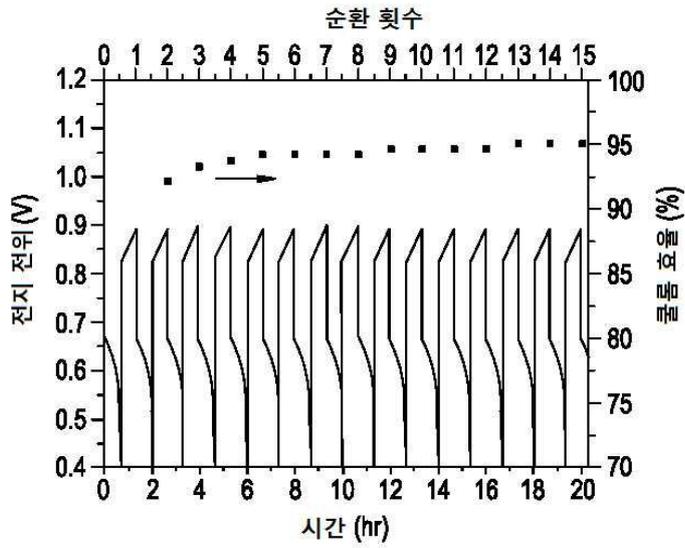
도면13b



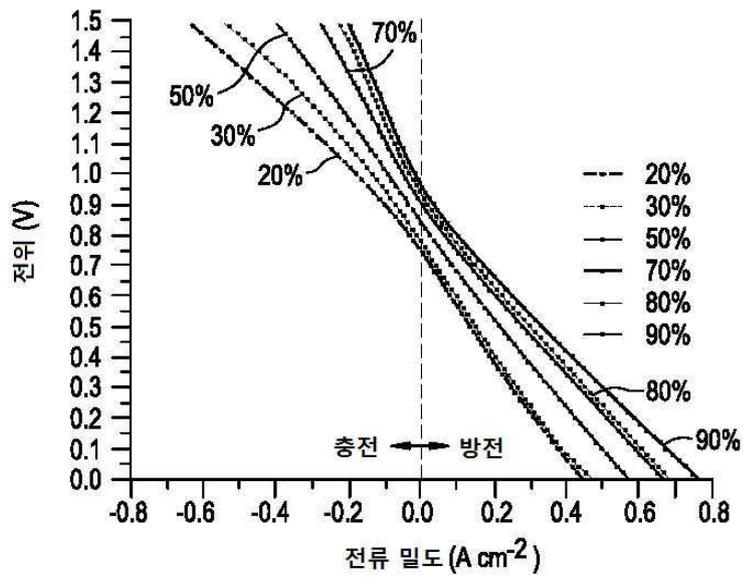
도면13c



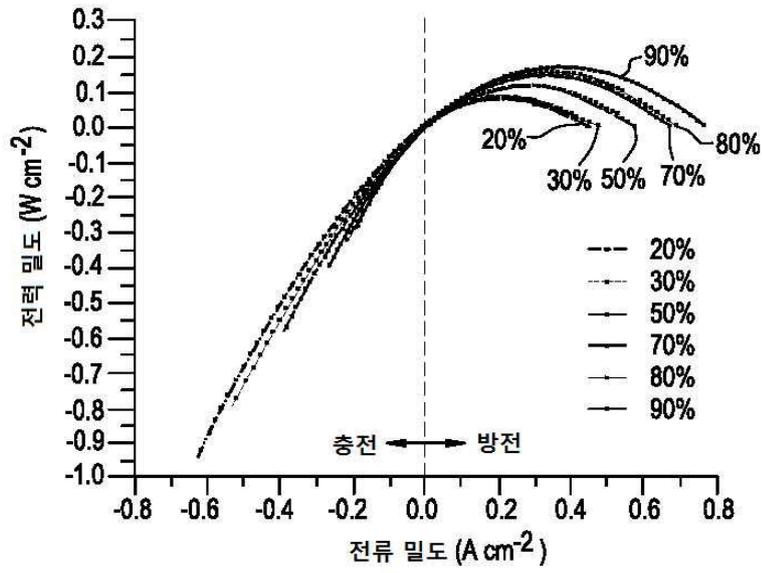
도면13d



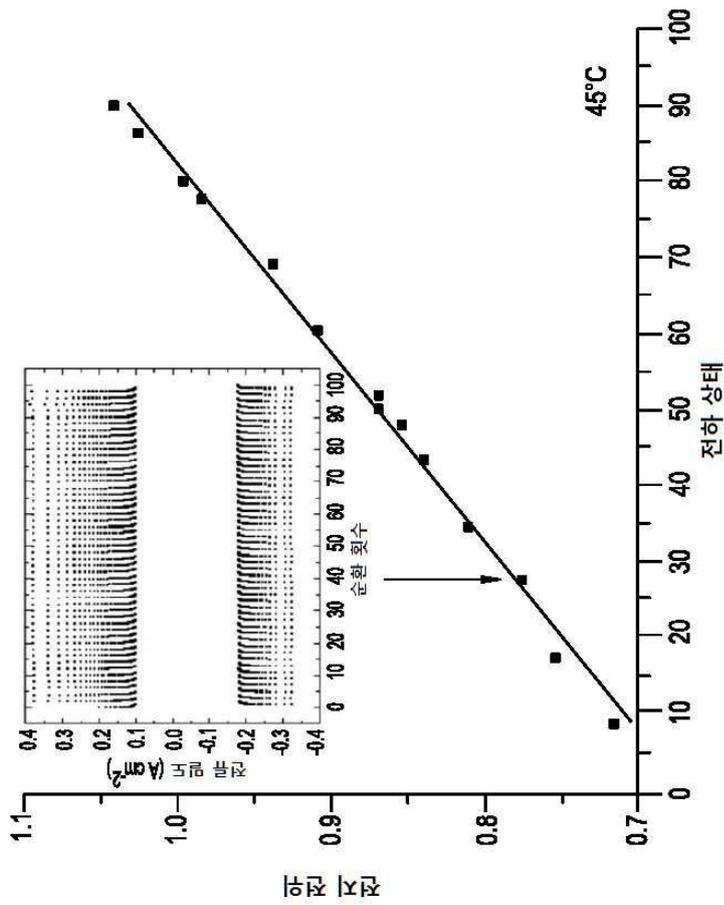
도면14a



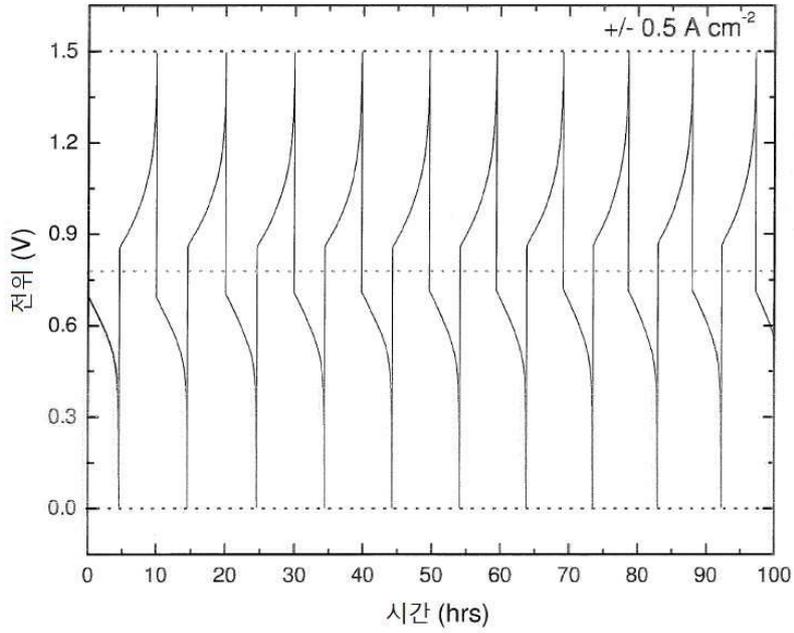
도면14b



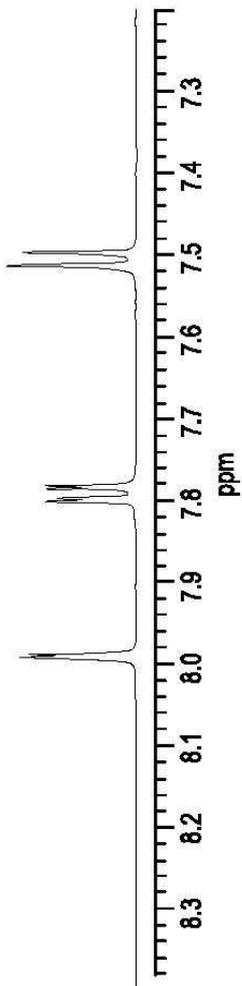
도면15



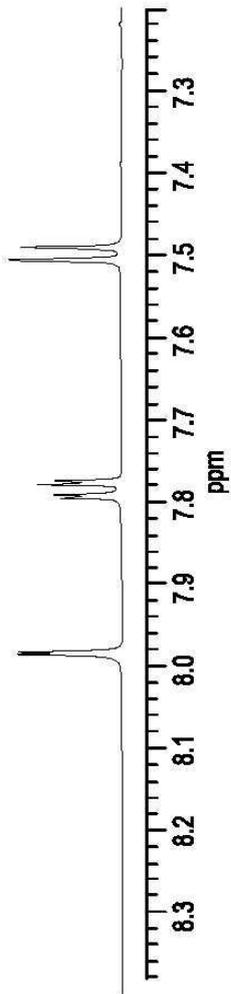
도면16



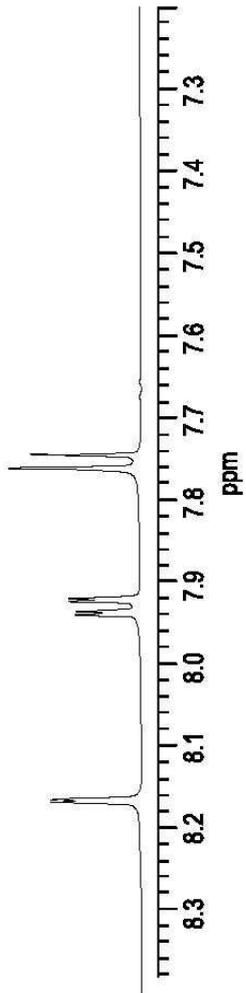
도면17a



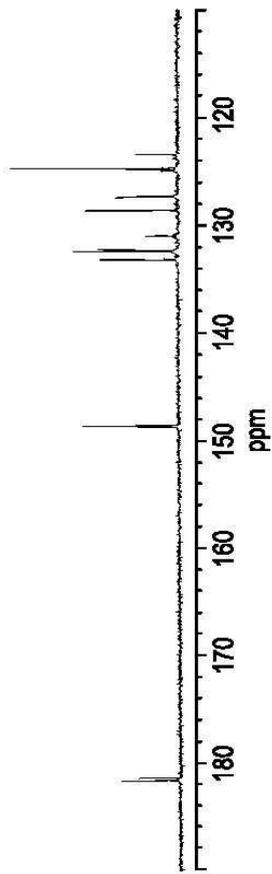
도면17b



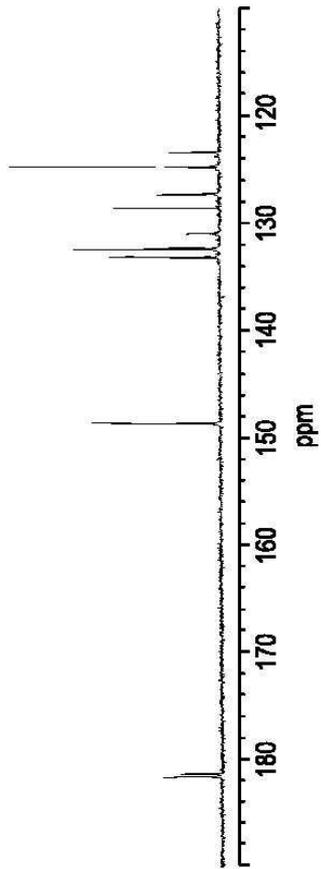
도면17c



도면18a



도면18b



도면18c

