



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년10월22일
(11) 등록번호 10-2168322
(24) 등록일자 2020년10월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1M 10/04 (2015.01) HO1M 10/36 (2006.01)
HO1M 2/02 (2015.01) HO1M 2/16 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
HO1M 10/0418 (2013.01)
HO1M 10/36 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7027215
- (22) 출원일자(국제) 2014년02월17일
심사청구일자 2019년02월18일
- (85) 번역문제출일자 2015년10월01일
- (65) 공개번호 10-2015-0127639
- (43) 공개일자 2015년11월17일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2014/000054
- (87) 국제공개번호 WO 2014/135828
국제공개일자 2014년09월12일
- (30) 우선권주장
1303759.3 2013년03월04일 영국(GB)
- (56) 선행기술조사문헌
US04024036 A
US04037033 A
US05512263 A
US05523181 A

- (73) 특허권자
큐물러스 에너지 스토리지 리미티드
영국 에스60 5더블유지 로더럼 브루넬 웨이 어드
밴스드 매뉴팩처링 파크 에이엠피 테크놀로지 센
터
- (72) 발명자
휴위쯔, 마이클 데이비드
미국 94501 캘리포니아주 알라멘다 바버스 포인트
로드 2820
브라켄버리, 대런 볼프
미국 94556 캘리포니아주 모라가 나탈리 드라이브
156
- (74) 대리인
양영준, 정은진, 백만기

전체 청구항 수 : 총 20 항

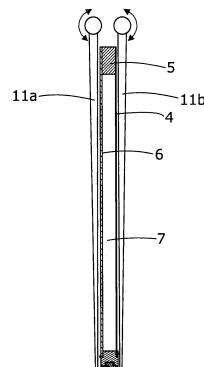
심사관 : 김영재

(54) 발명의 명칭 재충전 가능 구리 아연 전지

(57) 요약

양극성 전극, 아연 전해질, 구리 전해질 및 금속 이온 불침투성인 중합체 전기화학적 막 분리기의 조합을 포함하는 재충전 가능 전지가 제공되는데, 여기서 아연 전해질과 구리 전해질은 어느 한 측상에서 양극성 전극에 의해 및 다른 측상에서 막 분리기에 의해 서로 분리된다. 배터리는 적어도 하나의 상기 재충전 가능 전지를 포함한다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

H01M 2/024 (2013.01)

H01M 2/025 (2013.01)

H01M 2/1653 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

재충전 가능 전지로서:

양극성 전극,

아연 전해질,

구리 전해질; 및

금속 이온 불침투성인 전기화학적 막 분리기

를 포함하고,

상기 아연 전해질과 상기 구리 전해질은, 어느 한 측상에서 상기 양극성 전극에 의해 서로 분리되고, 다른 측상에서 상기 막 분리기에 의해 서로 분리되는, 재충전 가능 전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 양극성 전극은 전기적 도전성 물질로 만들어지는 재충전 가능 전지.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 분리기는 중합체 물질을 포함하는 재충전 가능 전지.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 양극성 전극은 층을 이루는 재충전 가능 전지.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 막 분리기는 제1 중합체, 제2 중합체 및 관능기들을 포함하는 재충전 가능 전지.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 제1 중합체는 폴리스티렌이고 상기 제2 중합체는 폴리에틸렌 테레프탈레이트인 재충전 가능 전지.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 관능기들은 MePO_3 , $\text{EtCO}(\text{OH})$, 및 이들의 조합으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 재충전 가능 전지.

청구항 8

배터리로서,

복수의 재충전 가능 전지

를 포함하고, 각각의 상기 전지는:

양극성 전극;

아연 전해질;

구리 전해질; 및

전기화학적 막 분리기

를 포함하고,

상기 아연 전해질과 상기 구리 전해질은, 어느 한 측상에서 상기 양극성 전극에 의해 서로 분리되고, 다른 측상에서 상기 막 분리기에 의해 서로 분리되는, 배터리.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 양극성 전극은 전기적 도전성 물질을 포함하는, 배터리.

청구항 10

제8항에서, 상기 막 분리기는 1 $\mu\text{mol/day}$ 미만의 상기 막 분리기를 통한 침입물로 상기 막 분리기의 어느 측상에서든 상기 구리 전해질과 상기 아연 전해질을 분리시키는, 배터리.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 막 분리기는 폴리스티렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 및 관능기를 포함하는, 배터리.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 관능기는 상기 폴리스티렌 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트에 분당되는, 배터리.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 관능기는 MePO_3 및 EtCO(OH) 또는 이들의 조합을 포함하는 그룹으로부터 선택되는, 배터리.

청구항 14

제8항에 있어서, 상기 양극성 전극은 포지티브 측 및 네거티브 측을 갖고, 상기 배터리는 상기 구리 전해질로부터의 구리를 상기 양극성 전극의 상기 네거티브 측에 피착하고, 상기 양극성 전극의 상기 포지티브 측으로부터의 아연을 상기 아연 전해질로 부식시킴으로써 방전되는, 배터리.

청구항 15

제8항에 있어서, 상기 양극성 전극은 포지티브 측 및 네거티브 측을 갖고, 상기 배터리는 상기 아연 전해질로부터의 아연을 상기 양극성 전극의 상기 포지티브 측에 피착하고, 상기 양극성 전극의 상기 네거티브 측으로부터의 구리를 상기 구리 전해질로 부식시킴으로써 충전되는, 배터리.

청구항 16

제8항에 있어서, 상기 배터리는 1000V 내지 800KV의 전압에서 동작하는, 배터리.

청구항 17

제8항에 있어서, 상기 복수의 전지는 탱크 내에 수용되는, 배터리.

청구항 18

제8항에 있어서, 상기 배터리는 펌프를 갖지 않는, 배터리.

청구항 19

제8항에 있어서, 각각의 상기 전지는 상기 양극성 전극 및 상기 막 분리기에 결합되는 프레임에 더 포함하고, 상기 아연 전해질은 상기 프레임의 상기 막 분리기와 상기 양극성 전극 사이에 위치하는, 배터리.

청구항 20

제19항에 있어서, 각각의 상기 전지는 상기 양극성 전극을 상기 프레임에 결합시키는 제1 파스너 및 상기 막 분리를 상기 프레임에 결합시키는 제2 파스너를 더 포함하는, 배터리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전자 및 양성자는 도전하지만 금속 이온들에 대해 비도전성이고 불침투성인 막 분리기로서 쓸 수 있는 중합체 막 분리기(polymer membrane separator)를 포함하는 재충전 가능 구리 아연 전지(rechargeable copper-zinc cell)와 관련된다.

배경 기술

[0002] 최근에, 많은 실험들이 알칼리성 전해질과 아연 화합물을 음 전극 물질로서 이용되게 하는 재충전 가능 전지들을 개발하기 위한 시도로 수행되었는데, 그 이유는 그러한 조합이 높은 에너지 밀도, 높은 동작 전압, 합리적 재료 비용, 우수한 강 드레인 듀티 성능 및 저온 듀티 특성과 같은 많은 탁월한 특성을 가질 것이기 때문이다. 많은 기술적 노력 후에 충방전 주기적 동작들에 대해 긴 수명을 획득하는 데 있어서의 개선책들이 발견되었다. 전극은, 예를 들어 산화아연 및/또는 아연말(zinc powder) 및 수은 또는 산화수은의 혼합물을 전류 컬렉터상에 코팅함으로써 만들어졌는데, 여기서 산화아연 및/또는 아연말은 혼합물의 80 내지 90 wt%를 구성하고 및 수은 또는 산화수은은 5 내지 20 wt%를 구성한다. 그러나, 이 전극을 갖는 배터리의 방전 용량은 배터리가 심지어 2 내지 3 mA/cm²의 낮은 전류밀도 하에서도 반복적 충방전 동작을 겪게 되면 점차적으로 감소한다. 그러한 동작에서 50 주기를 넘어서게 하는 것도 용량이 초기 용량의 절반으로 감소하기 때문에 어려웠다. 상업적 용도의 재충전 가능 배터리들은 심지어 200번째 충전 처리 후에라도 초기 용량의 절반보다 큰 용량을 유지해야만 한다. 그와 같은 배터리들을 생산하기 위해서는, 아연 전극, 양 전극, 분리기 및 전해질에서의 새로운 개선들이 필요하다.

[0003] 배터리의 아연 전극의 방전된 산물이 방전 동안 전해질 내로 용해되지 않으면, 배터리에 대한 양호한 재충전성이 예상될 수 있다. 용해를 방지하는 지에 대해 테스트된 한 전극으로는 1958년 3월 7일에 제출되고 소비에트 연방 저작자 인증 번호 제 116812호에서 엔. 에이, 줄리도프(N.A.Zhulidov)에 의해 보고된 대로 CaZn(OH)₄와 같은 방전 산물들을 전극상에 고착하기 위한 수산화칼슘을 포함하는 시트형 아연 전극이 있었다. 그러나, 이 전극은 패시베이션 현상으로 불리는 아연말상에서의 부동태 피막(passive film)의 형성으로 인해 큰 드레인 방전 서비스를 견뎌낼 수 없다. 또한, 반응 산물들의 전해질 내로의 용해를 방지하기 위해 전해질의 양이 제한되는 반건조 유형의 음 전극이 테스트되었지만, 이것도 역시 만족스럽지 않은 것으로 판명되었다.

[0004] 미국 특허 번호 제684,204호는 재충전 가능 구리/아연 배터리를 개시한다. 그러나, 이 배터리는 막을 포함하지 않기 때문에 적절히 기능하지 않는다.

[0005] 미국 특허 번호 제4,037,033호는 많은 충방전 주기들을 겪을 수 있는 재충전 가능 니켈 아연 배터리를 개시한다.

[0006] 그에 따라, 큰 드레인 방전율(drain rate of discharge)로 많은 충방전 주기들이 가능한 구리 아연 재충전 가능 전지에 대한 필요가 있다.

[0007] 중래의 양이온(cation) 및 양성자 도전성 막들은 전형적으로 균질 중합체 시트, 유사한 중합체들의 박판 적층된 시트, 또는 중합체들의 혼합물을 포함한다.

[0008] 다양한 중합체들이 양이온 도전체들이므로 입증되었다.

[0009] 그러한 중합체의 예는 고체 유기 초산들(solid organic super-acids)인 PFSA들(perfluorosulfonic acids) 부류이고, 막들은 균질 시트들로서 산출된다.

[0010] 모든 이들 중합체 물질들은, 일반적으로 1가인 이동 양이온들(H⁺, Li⁺, Na⁺, 기타 등등)에 대한 정적 카운터 전하(stationary counter charge)로서 술포산염 관능기들(sulfonate functionalities)(R-SO₃⁻)에 의존한다.

[0011] 중합체 양성자 도전체들에 대한 대안들은 산화물 양성자 도전체들을 포함한다. 광범위한 범위의 금속 산화물들이 일반적으로 자신들의 수화된 또는 가수된 상태들에 있는 양성자 도전체들이다. 이들 산화물들은 RuO_x(H₂O)_n 및 (Ru--Ti) O_x(H₂O)와 같은 산화물들, 산성 안티몬 산화물들과 주석 산화물들과 같은 무거운 후기 전이 원소들(heavy post transition elements)의 산성 산화물들, 및 Mo, W과 Zr과 같은 더 무거운 초기 전이 금속들의 산화물들을 포함하는 수화된 귀금속을 포함한다. 대다수의 이들 물질들은 혼합된 산화물들로서 또한 유용하

다. 실리카(SiO₂) 및 알루미나(Al₂O₃)와 같은, 이 설명에 들어맞지 않는 몇몇 산화물들도 이들이, 일반적으로 개질재(modifier)로서 또는 이것과 함께 사용되기는 하지만, 마찬가지로 유용할 수 있다.

- [0012] 양성자 도전체들의 역할을 할 잠재력을 가진 금속 산화물들의 수는 너무 커서 여기서 상세하게 충분히 논의할 수 없다. 염기성이 아닌 불용성 수화된 산화물들을 형성하는 그런 원소들로서 요약될 수 있는 이 기(group)는 알려진 양성자 도전체들뿐만 아니라 수성 매질의 존재 하에서 수많은 자유 양성자들을 공급할 산화물 초산들을 포함할 수 있다.
- [0013] 지르코늄 인산염, 특히, 알파-지르코늄 인산염은 주위 온도에서 분말로서 테스트될 때 우수한 양성자 도전체인 것으로 알려져 있다. 이들 조건들 하에서, 화합물은 수화된 (Zr(HPO₄)₂·(H₂O))이고, 대부분의 도전율은 개별 결정자(crystallite)들의 표면에 걸쳐서 이주하는 양성자들에 의한 결과이다. 120℃를 넘으면, 수화의 물은 손실되고, 도전율은 실질적으로 고체의 체적 도전율을 나타내는 값으로 되는데, 이것은 200℃에서의 1.42 μS 로부터 300℃에서의 2.85 μS까지 증가한다. 이런 특성들의 조합으로, 알파-지르코늄 인산염은 낮은 온도(<100℃) 연료 전지들에, 또는 더 높은 온도(>150℃) 연료 전지들에 사용하기에 적절할 수 있다.
- [0014] 이 구조는 알파-지르코늄 인산염에 고유하지 않다. 하프늄, 티타늄, 납 및 주석 모두는 이 구조로 결정화되는 인산염들을 갖는다. 이들 화합물들은 지르코늄 화합물보다 자신들의 구조들에서 실질적으로 적은 자유 체적을 가지며, 더 낮은 양성자 이동도들을 보여줄 것으로 예상된다.
- [0015] 텅스텐과 몰리브덴은 양성자 도전체들의 2개의 기를 제공한다. 이들 기들 중 첫 번째 것은 삼산화 텅스텐(tungsten trioxide: WO₃)에 의해 예증된 것과 같은 단순 완전 산화된 금속들이다. 이 화합물은 이것의 전기 변색 특성들 때문에 많은 관심의 대상이 되었다. 이 산화물은 색이 천황색으로부터 청색으로 시프트되면서 고체 상태에서 반복적으로 전기화학적으로 환원될 수 있고, 재산화되어 천황색 폼으로 되돌아간다. 이 특성은 소망하는 대로 밝아지고 어두워질 수 있는 전기변색 윈도우들을 산출하는데 사용되었다. 이 반응은 결정 격자의 어떠한 상당한 재배열 없이 일어난다. 그 결과, 전하 중성을 유지하는 것은 양이온(양성자)이 구조 내로 확산하고 또한 격자간 공극(interstitial site)에 상주하도록 요구한다. 산화물 막의 양단에 걸쳐서 적절한 바이어스를 유지함으로써, 양성자 플럭스가 유지될 수 있다.
- [0016] 높은 양성자성 도전율을 갖는 것으로 입증된 텅스텐과 몰리브덴 화합물들의 제2 부류는 헤테로⁻ 및 호모⁻ 폴리몰리브데이트들(polymolybdates) 및 폴리텅스테이트들(polytungstates)이다. 이 설명은 그 모두가 에지 또는 코너 공유에 의한 MO₆(M=Mo, W) 8면체(octahedra)의 기들의 융합에 기초한 넓게 변화하는 조성들을 가진 광범위한 범위의 화합물들을 포괄한다. 이들 이온들(및 이들은 모든 음이온(anion)들임)은 (X^{k+}M_nO_(3n+m))^{(2m-k)-}인 화학식을 갖는데, 여기서 k는 만약 있다면 헤테로 원자들의 양의 전하이고, m은 구조에서 공유되지 않은 8면체 코너들의 수이다.
- [0017] 이 범주에서의 다양한 화합물들은, 새로운 화합물들이 규칙적으로 합성되고 특징지어짐에 따라 계속 확대되고 있다. (Mo₁₆V₁₄O₈₄)¹⁴⁻ 이온과 같은 이들 중 몇몇은 매우 복잡한 구조들을 갖는다.
- [0018] 이 부류에서의 화합물들은 H₃W₁₂P₄₀*29 H₂O에 대해 0.17 S.cm⁻¹ 만큼 및 H₃Mo₁₂P₄₀*29 H₂O에 대해 0.18 S cm⁻¹ 만큼의 실내 온도 양성자 도전율들을 갖는 것이 입증되었다(이것은 동일 조건들 하에서 측정된 Nafion.RTM.의 도전율보다 한 차수의 크기를 넘어 더 크다). 이들 화합물들은 감소된 도전율을 갖기는 하지만, 200℃를 넘어서 양성자 도전성을 가지도록 남아 있기 위한 열 안정성을 갖는다. 이들 화합물들은 그 자체로 양성자 도전체들일 뿐만 아니라, 실리카 겔이 졸-겔 반응에 의해 테트라에톡시실란(TEOS)으로부터 형성되는 한편 H₃W₁₂P₄₀*29H₂O로 도핑될 때, 이후 그 산물은 중량비로 약 50%까지 존재할 수 있는 텅스텐산염의 농도에 따라 변하는 도전율을 가진 비정질 양성자 도전체가 된다.
- [0019] 높은 양성자 도전율을 갖는 것으로 입증된 화합물들의 또 다른 부류는 안티몬의 옥소산들이다. 이들 화합물들은 에지 또는 코너 공유된 SbO₆ 8면체로 구성되는 구조를 갖는다. 공유되지 않은 산소들은 양성자를 얻고(즉, 히드록실들(hydroxyls)) 전하 중성은 교환 가능 외부 양이온들에 의해 유지된다. 이들 산들에서, 안티몬은 합성 조건들 및 후속 처리에 좌우되어, +3 또는 +5 산화 상태들, 또는 이 둘의 혼합 상태에 있을 수 있다. 합성에서의 핵심 단계는 일반적으로 0℃에서 수행되는, 과산화수소를 가진 또는 이것이 없는 SbCl₅의 가수 분해이다.

가수 분해 조건들이 더 산화시키는 것일수록 최종 산물에서 +5 산화 상태에 있는 안티몬 비율은 더 커질 것이고, 완전히 산화시키는 가수 분해 용액에 의해 모든 안티몬이 +5 상태에 있는 산들을 획득하는 것이 가능하다. 산은 (입방 대칭에 기초한) 피로클로르 타입 골격 구조(pyrochlore-type framework)를 갖는 불용성 백색 분말로서 침전된다. 분말은 추가 사용 전에 실내 온도에서 철저히 세정 처리되고 건조된다.

[0020] 안티몬 산들은 건조 공기에서의 가열 시에 대부분의 물이 140°C 근방에서 상실되면서 탈수된다. 물질이 200°C를 넘어서 가열되지 않는 한, 이것은 심지어 보통 실내 조건들 하에서도 공기로부터 물을 재흡수할 것이고, 자신의 최초 중량으로 돌아갈 것이다. 300°C를 넘는 온도들로의 가열은 탈산소화로 이끌어, 존재하는 Sb^{+5} 가 Sb^{+3} 으로 되돌아간다.

[0021] 안티몬 산의 박막(thin film)들이 아세톤 내의 수산화 암모늄의 용액에 떠 있는 미세 입자들을 전기 영동법으로 피착함으로써 도전성 표면들상에 생성되었다. 결과적 층들이 SEM에 의해 매끄러운 것으로 보여졌다 하더라도, 세공이 없는지에 대한 어떤 정보도 주어지지 않았는데, 이는 이 응용의 요구 사항이다.

[0022] 텅스텐과 몰리브덴과 같이, 탄탈과 니오븀은 크게 하전된 복잡한 다가음이온(polyanion)을 형성한다. 이들 물질들은 또한, 양성자 도전할 수 있고 및 100°C를 넘어서 가열되면 비가역성 탈수를 겪는 손쉬운 양이온 교환기들이다.

[0023] 무기 이온 교환기들의 이들 부류들은 상당한 차이들을 갖지만, 이들은 또한 연료 전지들에서의 양성자 도전성 전해질들로서의 용도를 위한 후보들로 만드는 세 가지 공통적 특징을 갖는다. 첫째로, 이들 모두는 쉽게 교환 가능한 양성자들을 갖는다. 둘째로, 이들 모두는 이동 양성자들이 그를 따라 움직이기 위한 낮은 저항 경로들을 제공하는 채널들을 가진 개방적 골격 구조들을 갖는다. 셋째로, 이들 모두는 200°C를 넘는 온도에서, 및 대부분의 경우에 300°C를 넘는 온도에서 자신들의 양성자 도전율을 유지한다. 이 마지막 특성은, 종래의 PEM(proton exchange membrane) 연료 전지들이 이용되는 온도와 동일한 낮은 온도(<100°C)에서뿐만 아니라, 다소 상승된 온도들에서 동작하는 연료 전지들에서 이들 화합물들을 이용하는 것을 가능하게 하는 것으로 보인다. 유감스럽게도, 모든 이들 산화물 양성자 도전체들은 얇고 핀 홀(pin hole)이 없는 막들이 되도록 제조하기에 어려운 세라믹 물질들이다.

[0024] 상당히 상이한 구조들을 가지며 또한 고도의 양성자 이동도를 제공하는 다른 무기 화합물들이 있다. 이들 무기 화합물들은 크게 수화된 표면들을 가진 고체 초산들 및 산화물들을 포함한다. 양성자 도전율은 개별 결정자들, 또는 비정질 재료들의 경우에서의 입자들의 표면에 걸쳐서 확산되는 양성자들로부터 유래한다. 이 효과는 완전히 수화된 .알파.-지르코늄 인산염에 대해 이미 설명되었다.

[0025] 수화된 루테튬 산화물들은 앞서 기술된 표면 양성자 도약 메커니즘을 통하여 상당한 정도의 이온 전류를 지원할 수 있다고 알려져 있는 물질들 중 하나이다. 그러나, 순수 $RuO_x(H_2O)_n$ 은 이 화합물이 금속성 도전체이기 때문에 전해질 막들에 사용하는 것은 허용 가능하지 않을 것이다. 이에 따라, 이것은 자신이 사용되는 임의의 전지를 전기적으로 단락시킬 것이다.

[0026] 루테튬 산화물이 "채워진(stuffed)" Nafion.RTM. 막들이 직접 메탄올 연료 전지들에서 전해질 막들로서 테스트되었고, 메탄올 크로스오버를 감소시키는 것으로 입증되었다. 유감스럽게도, 이 실현 예에서 이들은 또한 상당한 정도로 양성자 도전율을 감소시키는 것으로 발견되었다.

[0027] 최근에 보고된 에어로겔 합성은, 주로 이 반응의 산물들이 고도의 히드록실 종결들과 로컬 RuO_x 도메인들의 양호한 전기적 분리를 가진 매우 큰 표면적들을 갖기 때문에, 양성자 도전 물질들을 생성하는데 있어서 특히 효과적인 것으로 입증되었다. $(Ru_{0.32}Ti_{0.68})O_2$ 는 전자들과 양성자들 모두가 전하 운반체들의 역할을 하고, 정반대 방향으로 흐르는 혼합형 도전체이다. 정상적으로 벌크 물질로서 합성될 때, 대부분의 전류는 전자들에 의해 운반된다. 물질이, 크게 증가된 표면적을 가지며, 에어로겔로서 합성될 때, 대부분의 전하는 양성자들에 의해 운반된다. 이는 RuO 의 표면 양성자성 도전율의 명백한 입증이고 이것을 활용하는 방식에의 명백한 루트이다. 에어로겔 공정에 대한 핵심 사항은 넓게 분산된 졸-겔 네트워크를 유지하는 것인데, 이것은 금속 알콕사이드(metal alkoxide)들의 상대적으로 묽은 용액의 가수 분해에 의해 산출되고, 용매가 제거됨에 따라 분리된다. 비슷한 효과가, 본 개시의 이후 부분에서 기술된 바와 같이, 막들의 산출에서 이용될 수 있다.

[0028] 황산염화된 지르코니아(sulfated zirconia)는 주로 탄화수소 전환(hydrocarbon conversion)들에 사용하기 위한 산성 촉매로서 및 다른 촉매들을 위한 산성 지지로서 최근에 상당한 주의를 끄는 비정질 고체 초산이다. 티타늄 산화물들, 및 티타늄-알루미늄 산화물들이 비슷한 성질들을 갖는 것으로 알려져 있지만, 본 논의는 더 잘 알

려진 지르코니아 화합물들에 중점을 둘 것이다.

- [0029] 이들 물질들은 일반적으로 자신들의 표면에 부착된 황산염 기(sulfate group)들을 가진 비정질 금속 산화물들로서 볼 수 있다. 이들은 다양한 루트에 의해 산출된다. 고전적 방법은 염기로 지르코늄 염의 수용액을 처리하고 이어서 겔을 황산 또는 황산 암모늄으로 술폰화(sulfonation)함으로써 비정질 $Zr(OH)_4$ 를 침전하는 것이다. 비정질 $Zr(OH)_4$ 는 또한 졸-겔 법에 의해 산출될 수 있고, 동일한 방식으로 황산염화될 수 있다. 이들 방법들 양쪽은 실질적으로 2단 합성이다. 더 큰 표면적의 물질들이 알콕시드 전구체와의 황산의 직접 반응에 의해 산출될 수 있다. 촉매는 400°C와 650°C 간의 온도에서 하소(calcination)에 의해 사용 전에 활성화된다. 이들 물질들이 PFSA 물질들과 같이 강 브뢴스테드 산(strong Bronsted acid)들이기는 하지만, 이들은 자유 양성자들의 형성을 위한 물을 요구한다.
- [0030] 비슷한 성질들을 가진 고체들이 지르코니아를 대신하는 역할을 하는 알루미늄(Al_2O_3)에 의해 또한 산출될 수 있다. 이들 물질들은, Li_2SO_4 또는 $RbNO_3$ 과 같은 염을 대응하는 알루미늄 염과 조합하고 및 혼합물을 소결하여 알루미늄 염을 알루미늄 매트릭스로 전환함으로써 산출된다. 게스트 염(guest salt)은 상대적으로 변하지 않은 채로 남아 있다. 이들 물질들은 압착되어 약 1-2 mm 두께의 태블릿들을 형성할 수 있는데, 이것은 연료 전지 전해질들로서 테스트되었다. 400°C에 작동될 때 이들은 0.75V나 되는 높은 단일 전지 전위들이 200 mA/cm^2 의 전류 밀도에서 관찰됨에 따라 전도유망한 결과들을 낳는다는 것이 발견되었다. 도전율은, 리튬 함유 전해질에서의 $H-SO_4$ 배위(coordination)의 IR 증거에 기초하여 알루미늄 매트릭스에서의 염에 의해 형성되는 부위들을 따라 이동하는 양성자들에 기인한 것으로 생각되었다. 그러나, 도전율에 요구되는 고온 때문에, 이들 물질들은 중합체 본딩된 시스템에 사용하는 것에는 전도유망한 것으로 간주되지 않는다.
- [0031] 앞서 기술된 모든 산화물들이 충분히 얇은 시트들이 되도록 제조될 수 있어서 그 도전율이 종래의 중합체 막들과 유사할 수 있다면, 이들은 양성자 도전체들로서 잠재적 유용성을 갖는다. 얇은 시트들을 산출하지 못하는 무능력은 나카모라 등(미국 특허 번호 제4,024,036호)에 의해 이용된 접근법 또는 방법에 의해 산출되는 물질들의 주요 약점이다.
- [0032] 무기 양이온 도전체들에 더하여, 무기-유기 복합 막들이 전기화학적 응용들에 대해 잠재적으로 유용하다. Nafion.RTM.과 같은 PFSA 막들이 무기 양성자 도전체인 12-포스포텅스텐 산($H_3W_{12}PO_{40}$)으로 채워졌다. 이들 막들은 이들의 채워지지 않은 형태의 동일 막들보다 더 나은 수분 저류(water retention) 및 결과적으로 100°C를 넘는 온도에서의 더 나은 도전율을 갖는 것으로 입증되었다. 목표는 애노드(anode) 전기 촉매들에 대한 CO 중독(CO poisoning) 문제를 호전시키기 위해 상승된 온도들에 작동될 수 있는 PEM 연료 전지들을 위한 막들을 개발하는 것이었다. 중합체 전해질에의 12-포스포텅스텐 산의 첨가는 120°C까지 이르는 온도에서의 동작을 허용하였지만, 개선된 CO 내성(tolerance)에 대한 증거는 어디에도 나타나지 않았다.
- [0033] 미국 특허 번호 제5,523,181호에서, 스톤하트 등은, 양이온들을 매트릭스로서의 용액들과 교환할 수 있는 다양한 중합체들을 가진 충전제(filler)로서, 바람직하게는 파이버들의 형태로 된 큰 표면적 실리카로 구성되는 PEM 연료 전지들에 대해 유용한 복합 막을 기술한다. 이들 막들은 중합체의 용해에 적합한 용매 내에 무기상(inorganic phase)을 부유시키고 또한 이 부유물을 동일 용매 내에서 중합체의 용액과 혼합함으로써 산출된다. 막들은 복합물의 박막을 산출하기 위해 제어된 방식으로 용매를 증발시킴으로써 형성된다. 실리카는 물에 대한 친화도와 물을 저류(retain)하기 위한 능력을 최대화하도록 선택된다. 이들은 낮은 가습 조건들 하에서 동작하는 연료 전지들에서 감소된 전기 저항을 드러낸다. 향상된 성능은 실리카에 의한 향상된 수분 저류와, 후방 확산 물이 전기삼투 전송(electroosmotic transport)에 의해 제거되는 물을 대체하게 되는 실리카 파이버들을 따른 캐소드로부터 애노드로의 향상된 물의 후방 확산에 기인한다. 이들은 실리카에 대한 전체적 양성자 도전율에 어떤 기여도 하지 않았다.
- [0034] 미국 특허 번호 제5,512,263호에서, 매킨타이어는 전기적 도전성 충전제상과 함께 이온적 도전성 중합체를 이용하여 산출되는 복합 막을 기술한다. 이 막은 내부적으로 단락된 연료 전지의 구축을 허용하는데, 이것은 과산화수소의 합성에 대해 유용한 것으로 기술된다. 모든 전류가 막 내에서 내부적으로 흐르므로, 반응에 대한 어떠한 외부적 전기적 제어 또는 모니터링도 없다. 이 제어의 결여는 이들 처리의 상대적으로 낮은 효율성에 기여할 수 있다.
- [0035] 미국 특허 번호 제5,682,261호에서, 타카다 등은 복합 막을 산출하기 위한 3상 시스템을 기술한다. 전형적으로 강한 광산(mineral acid)인 브뢴스테드 산은 세밀하게 분할된 실리카의 표면상으로 흡수되고, 이 혼합물은 양성

자 도전성 막을 산출하기 위해 열가소성 결합제와 조합된다. 이 막에서 주 도전율은 산에서의 자유 양성자들 덕분이다. 이 막은 전기변색 윈도우들을 위한 및 연료 전지들을 위한 이온 도전체로서 유용한 것이 발견되었다.

[0036] 미국 특허 번호 제5,334,292호에서, 라제슈와르 등은 (이온 도전성 전해질과 대립되는 것으로서의) 전자 도전성 중합체 및 촉매 활성 금속 입자들로 구성되는 복합물을 기술한다. 이들이 이용하는 중합체들은 도전성 표면상에 전기화학적으로 중합되는 폴리피롤(polypyrrole) 및 폴리아닐린(polyaniline)이다. 이 복합물은 사용되는 귀금속의 양을 최소화하기 위해 저렴한 도전성 매트릭스에서 귀금속(예를 들어, Pt, Pd, Ag, Ru, 기타 등등) 전기적 촉매 활성 입자들을 부유시키는 것이 바람직한 경우에 지지된 전기적 촉매로서 유용한 것으로 기술된다.

[0037] 무기-유기 복합 막들은 또한 다양한 다른 응용들에 대해 유용할 수 있다. 이들 복합물들은 Nafion.RTM. 매트릭스 및 반도체 충전제를 포함할 수 있으며, 여기서 일반적으로 선택되는 반도체들은 CdS, CdSe, FeS₂, ZnS, TiO₂ 및 Fe₂O₃ 과 같이, 광 촉매 반응들을 수행하기 위한 활성을 보여주는 것으로 알려져 있는 것들이다. 산출된 복합물들은 유기 화합물들의 광 촉매 분해와 산화 및 심지어 질소 고정과 같은 반응들을 수행하기에 유용하다.

[0038] 제목이 "Nafion/ORMOSIL Hybrids via in Situ Sol-Gel Reactions. 3. Pyrene Fluorescence Probe Investigations of Nanoscale Environment" (Chemistry of Materials, 9, 36-44, 1997)인 자신들의 논문에서, 모리츠 등은 중합체 매트릭스 내부의 테트라에톡시실란(TEOS)의 가수 분해에 의한 PFSA-실리카 복합물들을 기술한다. 무기-유기 비는 무기상의 성질들이 그럴 수 있는 것처럼 넓은 범위에 걸쳐서 변하여, 최종 복합물의 성질들이 특정 응용들에 대해 맞춤화되는 것을 허용할 수 있다. 이들 복합 물질들은 채워지지 않은 중합체와 비교할 때 가스 분리를 위한 향상된 선택도를 갖는 것으로 입증되었다. 모리츠 등은 또한 TiO₂, 티타니아실리케이트(titaniasilicate), 및 알루미늄실리케이트(aluminasilicate) 무기상들을 가진 나노 위상 복합물들을 산출할 수 있는 능력을 입증했다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0039] 그에 따라, 물, 전자 및 양성자의 큰 도전율을 나타내고 동시에 금속 이온들에 대해 도전성을 갖지 않는 막 분리 물질에 대한 필요가 있다.

과제의 해결 수단

[0040] 그러므로, 본 발명의 목적은 긴 수명을 갖는 재충전 가능 구리 아연 양극성 전지(bipolar cell)를 제공하는 것이다.

[0041] 본 발명의 추가 목적은 전자 및 양성자 도전성 막으로서 유용한 전기화학적 중합체 막 분리를 포함하는 재충전 가능 구리 아연 양극성 전지를 제공하는 것이다. 중합체 전기화학적 막 분리는 금속 이온 도전성을 갖지 않는다.

[0042] 이들 목적들은 양극성 전극, 아연 전해질, 구리 전해질 및 금속 이온 불침투성인 중합체 전기화학적 막 분리기의 조합에 의해 성취된다. 아연 전해질과 구리 전해질은 어느 한 측상에서 양극성 전극에 의해 및 다른 측상에서 막 분리기에 의해 서로 분리된다. 방전은 양극성 전극의 네거티브 측상에서 구리 전해질로부터 구리를 전착(electro-deposit)하는 한편, 양극성 전극의 포지티브 측으로부터 아연 전해질 내로 아연을 부식(corrode)시키는 것을 수반한다. 시스템의 충전은 이 처리의 역을 수반하는데, 양극성 전극의 포지티브 측상에서 아연 전해질로부터 아연을 전착하는 한편, 양극성 전극의 네거티브 측으로부터 구리 전해질 내로 구리를 부식시키는 것을 수반한다.

[0043] 금속 이온 불침투성인 중합체 전기화학적 막 분리기의 주 기능은, 구리 반 전지(copper half-cell)와 아연 반 전지(zinc half-cell)를 분리시켜서 구리 이온들과 아연 이온들이 자신들의 제각기 반 전지들에 남아 있도록 하면서도 여전히 양성자들과 전자들이 그를 통과해 나아가도록 허용하는 것이다.

[0044] 양극성 전극은 적절한 도전율, 부식 내성, 기계적 강도 및 전기 도금된 물질 접촉을 부여하기 위해 단일 도전성 물질로, 또는 2개 이상의 도전성 물질들의 조합으로, 또는 물질 층들로 만들어질 수 있다.

[0045] 본 발명의 제1 양태에 따라, 제1 중합체, 제2 중합체 및 관능기(functionalizing group)들을 포함하는 금속 이온 불침투성인 중합체 전기화학적 막 분리기가 제공된다.

- [0046] 양호하게는, 금속 이온 불침투성인 중합체 전기화학적 막 분리기는 폴리스티렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 관능기들을 포함한다. 막 분리기는 1 μmol/day 보다 작은 침입률로 막 분리기의 어느 측상에서든 구리 및 아연을 격리시킨다. 관능기들은 화학적으로 폴리스티렌과 폴리에틸렌 테레프탈레이트에 본딩되고, MePO₃ 및 EtCO(OH)를 포함할 수 있는 화합물들의 혼합물을 포함한다.
- [0047] 본 발명의 또 다른 양태에 따라, 재충전 가능 구리 아연 양극성 전지들은 조합되어, HVDC 그리드에 대응하는 1000V, 320 KV, 500 KV, 800 KV의 전압을 가진 전해 채취 시스템들(electrowinning system), 배터리들이 된다. 1000V의 전압은 에너지 스토리지 장치가 전기 네트워크의 저 전압 부분에 접속될 수 있게 할 것이다. 배터리는 적어도 하나의 전지를 포함한다.
- [0048] 본 명세서에서 기술되는 실시예들은 변압기와 AC/DC의 변환이 제거되는 장점을 가질 수 있다.
- [0049] 본 명세서에서 기술되는 실시예들은 전지의 유지 관리가 폐 전지 전해조 구성(closed cell electrolyzer configuration)과 비교할 때 "탱크(tank)" 구성 덕분에 상대적으로 쉬운 또 다른 장점을 가질 수 있다.
- [0050] 본 명세서에서 기술되는 실시예들은 전지 구성이 펌핑을 제거하고, 그것의 결과로서 기생 펌핑 손실들을 제거하는 또 다른 장점을 가질 수 있다.
- [0051] 본 명세서에서 기술되는 실시예들은 바이패스 전류들과 매니폴드(manifold)들이 제거되는 또 다른 장점을 가질 수 있다.
- [0052] 본 명세서에서 기술되는 실시예들은 전지가 긴 수명의 전지인 또 다른 장점을 가질 수 있다.
- [0053] 본 명세서에서 기술되는 실시예들은 개별 전지들이 전체적 배터리 동작에 영향을 미치지 않고서 필요할 경우에 제거되고, 유지되고 및 대체될 수 있는 또 다른 장점을 가질 수 있다. 배터리의 수명은 20-30년 범위에 있다.
- [0054] 본 명세서에서 기술되는 실시예들은 막 분리기가 선택적 침투성을 갖고(이것이 금속 이온들에 대해 침투성이 없음), 도전성이 크다는 또 다른 장점을 가질 수 있다.
- [0055] 다른 양태들은 본 명세서의 청구항들에서 제시된 바와 같다.

도면의 간단한 설명

- [0056] 본 발명의 더 나은 이해를 위해 또한 본 발명이 어떻게 실시되는지를 보여주기 위해, 이제 하기 첨부 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 특정 실시예, 방법 및 처리를 단지 예로서 기술하고자 한다.
 도 1은 재충전 가능 구리 아연 전지의 단면도를 도해한다.
 도 2는 재충전 가능 구리 아연 전지의 외형도를 도해한다.
 도 3은 금속 이온 불침투성인 중합체 전기화학적 막 분리기를 가진 재충전 가능 구리 아연 전지의 상세도를 도해한다.
 도 4는 재충전 가능 구리 아연 전지에 대한 제거 장치를 도해한다

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

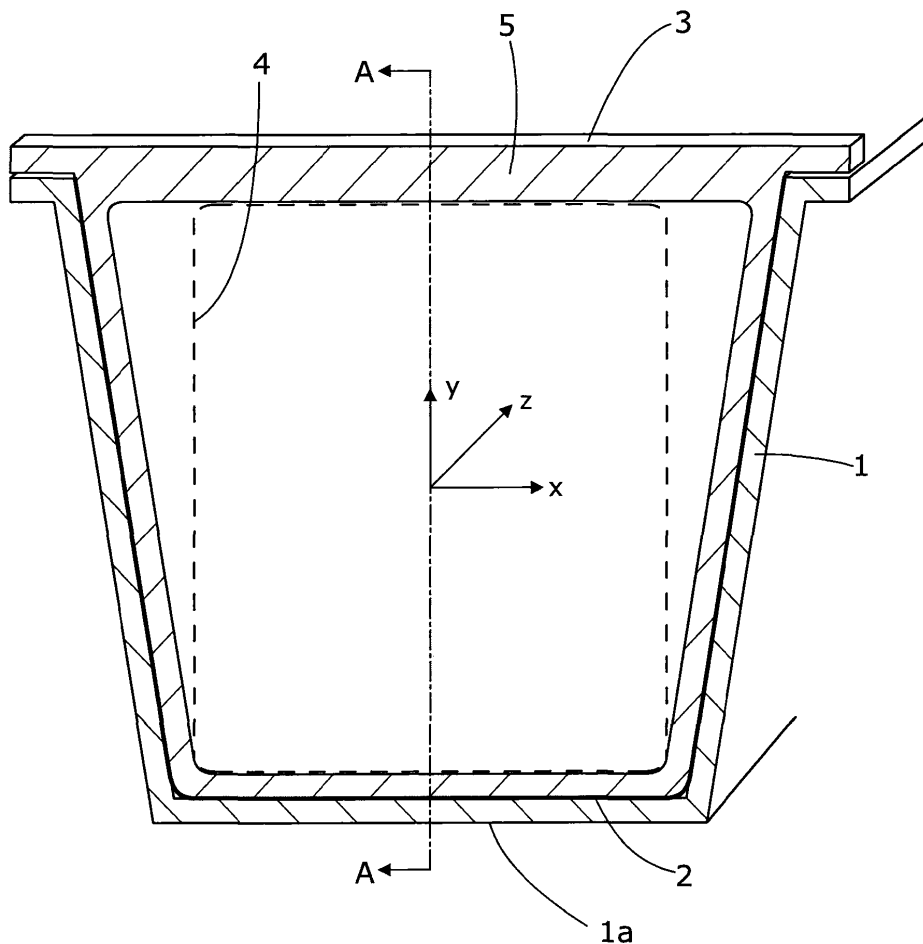
- [0057] 이제, 본 발명자들에 의해 상정된 구체적인 모드를 예로서 기술하고자 한다. 하기 기재에서, 철저한 이해를 제공하기 위해 다수의 구체적인 상세 사항들이 제시된다. 그러나, 본 발명은 이들 구체적 상세 사항들에만 제한되지 않고 실시될 수 있다는 것이 통상의 기술자에게 명백할 것이다. 다른 경우들에서, 본 설명을 불필요하게 모호하게 하지 않도록 하기 위해 공지된 방법 및 구조는 상세히 설명되지 않았다.
- [0058] 재충전 가능 구리 아연 전지의 여러 상이한 실시예들 및 변형들이 설명될 것이다.
- [0059] 도 1은 본 발명의 특정 실시예에 따른 재충전 가능 구리 아연 전지의 도식적 단면도이다. 전지는 밀봉면(2)과 탱크 바닥부(1a)를 가진 탱크(1), 카세트(3), 금속 이온 불침투성인 중합체 전기화학적 막 분리기(4) 및 카세트(3)의 중합체 프레임(5)을 포함한다.
- [0060] 도 2는 본 발명의 특정 실시예에 따른 재충전 가능 구리 아연 전지의 도식적 부분도이다. 전지는 탱크 바닥부(1a), 카세트(3)의 중합체 프레임(5), 금속 이온 불침투성인 중합체 전기화학적 막 분리기(4), 양극성 전극(6), 아연 전해질 공간(7) 및 구리 전해질 공간(8)을 포함한다.

[0061] 도 3은 본 발명의 특정 실시예에 따른 재충전 가능 구리 아연 전지의 상세도이다. 전지는 양극성 전극(6), 금속 이온 불침투성인 중합체 전기화학적 막 분리기(4), 탱크 바닥부(1a), 양극성 전극(6)의 중합체 웰드(weld) 또는 다른 파스닝(fastening)(9), 금속 이온 불침투성인 중합체 전기화학적 막 분리기(4)의 파스닝(10) 및 아연 전해질 공간(7)을 포함한다.

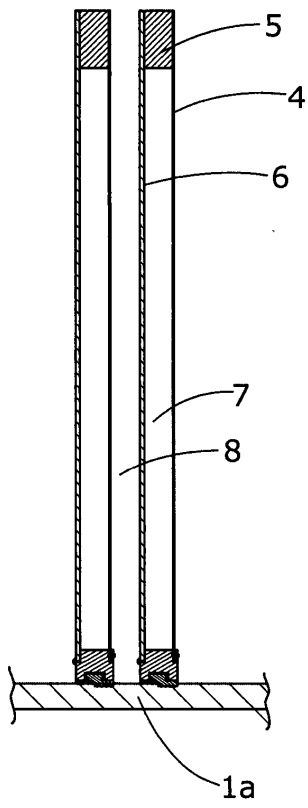
[0062] 도 4는 탱크(1)에 또는 이것으로부터 하나 이상의 카세트들(3)을 삽입하고 빼내기 위한 제거 장치의 특정 실시예의 묘사이다. 배터리는 탱크(1)에 탑재된 하나 이상의 카세트들(3)을 포함한다. 각각의 카세트(3)는 양극성 전극(6), 아연 전해질 공간(7), 금속 이온 불침투성인 중합체 전기화학적 막 분리기(4) 및 중합체 프레임(5)을 포함한다. 재충전 가능 전지는 양극성 전극(6), 아연 전해질, 구리 전해질 및 금속 이온 불침투성인 중합체 전기화학적 막 분리기(4)를 조합하여 포함한다. 배터리는 적어도 하나의 재충전 가능 전지를 포함한다. 제거 장치는 상단으로부터 탱크(1) 내로 삽입되고 이후 카세트(3)의 양측들상으로 클램핑되는 기계적 지지 구조들(11a, 11b)을 포함한다. 기계적 지지 구조들(11a, 11b)은 카세트(3)를 붙잡으며, 탱크(1)에의 또는 그로부터의 카세트(3)의 삽입과 제거 동안 양극성 전극(6)과 금속 이온 불침투성인 중합체 전기화학적 막 분리기(4)의 비틀림을 방지한다.

도면

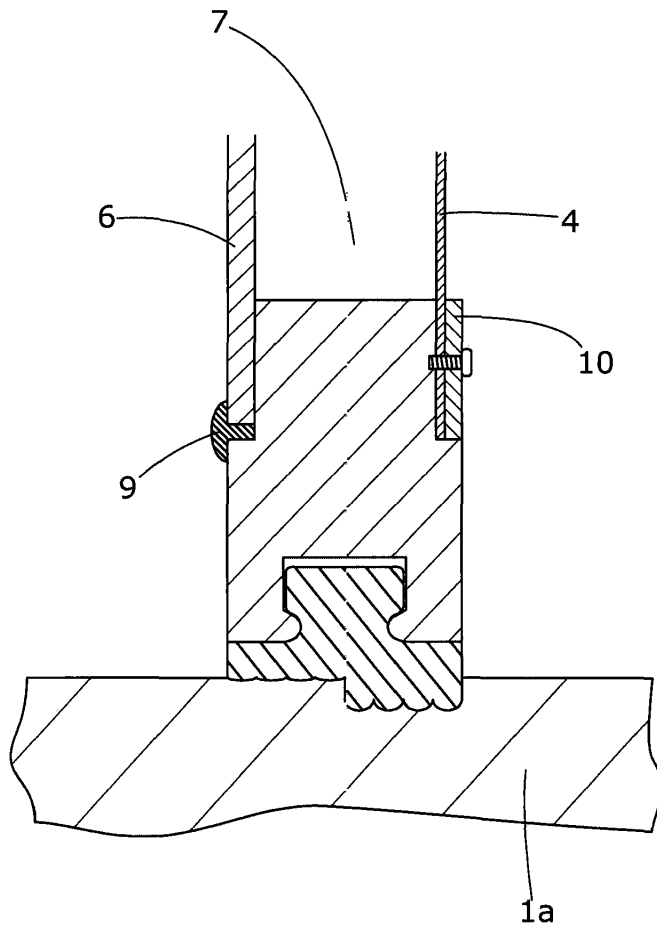
도면1



도면2



도면3



도면4

