



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0051180
(43) 공개일자 2014년04월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/36 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7034154

(22) 출원일자(국제) 2012년06월01일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2013년12월23일

(86) 국제출원번호 PCT/US2012/040429

(87) 국제공개번호 WO 2012/167057

국제공개일자 2012년12월06일

(30) 우선권주장

61/491,973 2011년06월01일 미국(US)

(71) 출원인

케이스 웨스턴 리저브 유니버시티

미국 44106 오하이오주 클리블랜드 유클리드 애비뉴 10900

(72) 발명자

사빈엘, 로버트, 에프.

미국 오하이오 44139 솔론 34504 브램블 레인

웨인라이트, 제시, 에스.

미국 오하이오 윌러비 힐스 30280 에디 로드

(74) 대리인

특허법인 동원

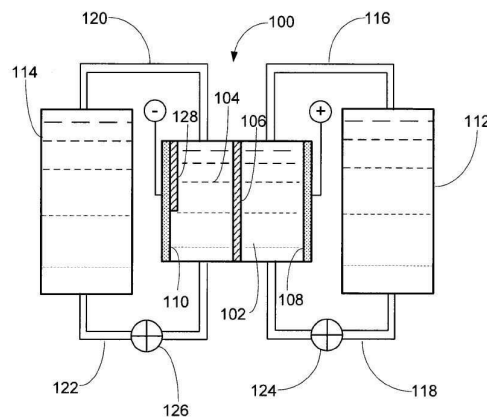
전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 발명의 명칭 철 기반 플로우 배터리

(57) 요약

본 발명은 철 레독스 플로우 셀에 관한 것으로, 본 발명의 레독스 플로우 셀은 Fe^{2+} 이온의 공급원을 구성하는 제1 전해질과 내부 전극을 포함하는 제1 하프-셀; Fe^{2+} 및 Fe^{3+} 이온의 공급원을 구성하는 제2 전해질과 내부 전극을 포함하는 제2 하프-셀; 제1하프-셀과 제2하프-셀 사이의 세파레이터를 포함하여 구성되고, 여기서 (a) 제2 전해질이 Fe^{3+} 안정화제를 함유하거나, (b) 제1 전해질이 수소방출억제제를 함유하거나, 또는 (c) 제1 전해질은 수소방출억제제를 함유하고 제2 전해질은 Fe^{3+} 안정화제를 함유한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

Fe^{2+} 이온의 공급원을 구성하는 제1 전해질과 내부전극을 포함하는 제1 하프-셀; Fe^{2+} 및 Fe^{3+} 이온의 공급원을 구성하는 제2 전해질과 내부전극을 포함하는 제2 하프-셀; 제1 하프-셀과 제2 하프-셀 사이의 세퍼레이터; 제1 하프-셀을 왕복하면서 제1 전해질을 순환시키기 위한 제1 하프-셀 외부의 제1 저장탱크; 및 제2 하프-셀을 왕복하면서 제2 전해질을 순환시키기 위한 제2 하프-셀 외부의 제2 저장탱크;를 포함하여 구성되고,

상기 하프-셀들은 배터리를 충전 및 방전하기 위한 산화환원반응을 수행하고, (a) 제2 전해질이 Fe^{3+} 안정화제를 함유하거나, (b) 제1 전해질이 수소방출억제제를 함유하거나, 또는 (c) 제1 전해질은 수소방출억제제를 함유하고 제2 전해질은 Fe^{3+} 안정화제를 함유하는, 철 플로우 레독스 셀.

청구항 2

제1항에 있어서, 시아나이드, 슈크로즈, 글리세롤, 에틸렌 글리콜, DMSO, 아세테이트, 옥살레이트, 시트레이트, 아세틸 아세토네이트, 플루오라이드, 아미노산, 타르트레이트, 말산, 말론산, 숙신산, 또는 이들 중 둘 이상의 조합으로부터 선택되는 Fe^{3+} 안정화제를 포함하는, 철 플로우 레독스 셀.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 Fe^{3+} 안정화제는 글루타메이트, 글리신, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 아미노산을 포함하는, 철 플로우 레독스 셀.

청구항 4

제1 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, Fe^{3+} 안정화제의 농도가 약 0.01 M 내지 약 10 M인, 철 플로우 레독스 셀.

청구항 5

제1 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, Fe^{3+} 안정화제의 농도가 약 0.1 M 내지 약 5 M인, 철 플로우 레독스 셀.

청구항 6

제1 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, Fe^{3+} 안정화제의 농도가 약 1 M 내지 약 5 M인, 철 플로우 레독스 셀.

청구항 7

제1 내지 6항 중 어느 한 항에 있어서, 붕산, 중금속 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 수소방출억제제를 포함하는, 철 플로우 레독스 셀.

청구항 8

제1 내지 7항 중 어느 한 항에 있어서, 수소방출억제제가 Pb, Bi, Mn, W, Cd, As, Sb, Sn, 또는 이들 중 둘 이상의 조합으로부터 선택되는, 철 플로우 레독스 셀.

청구항 9

제1 내지 8항 중 어느 한 항에 있어서, 약 0.1 M 내지 약 5 M의 농도로 붕산을 함유하는, 철 플로우 레독스 셀.

청구항 10

제1 내지 9항 중 어느 한 항에 있어서, 약 0.0001 M 내지 약 0.1 M의 농도로 중금속을 함유하는, 철 플로우 레독스 셀.

청구항 11

제1 내지 10항 중 어느 한 항에 있어서, 양극액의 pH가 약 1 내지 약 6인, 철 플로우 레독스 셀.

청구항 12

제1 내지 11항 중 어느 한 항에 있어서, 양극액의 pH가 약 1 내지 약 1.8인, 철 플로우 레독스 셀.

청구항 13

제1 내지 12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 음극액이 Fe^{3+} 안정화제를 함유하고, 상기 양극액의 pH가 2 보다 큰, 철 플로우 레독스 셀.

청구항 14

제1 내지 13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 하프-셀 내의 전극이 전기 도전성 입자, 철 입자, 철 코팅 입자 또는 이들의 조합을 포함하는 슬러리를 포함하는, 철 플로우 레독스 셀.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 전기 도전성 입자가 흑연 입자로부터 선택되는, 철 플로우 레독스 셀.

청구항 16

제14항 또는 제15항에 있어서, 상기 제1 하프-셀 내의 전극이 흑연, 구리, 티타늄, 또는 이들 중 둘 이상의 조합으로부터 선택되는 철 코팅 입자를 포함하는, 철 플로우 레독스 셀.

청구항 17

제14 내지 16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전기 도전성 입자가 약 1 미크론 내지 약 1500 미크론의 입자 크기를 갖는, 철 플로우 레독스 셀.

청구항 18

제1 내지 16항 중 어느 한 항에 있어서, 약 1:1 내지 약 10:1의 에너지 대 파워 비를 가지는, 철 플로우 레독스 셀.

청구항 19

제1 내지 16항 중 어느 한 항에 있어서, 약 1:1 내지 약 5:1의 에너지 대 파워 비를 가지는, 철 플로우 레독스 셀.

청구항 20

제1 내지 16항 중 어느 한 항에 있어서, 약 1:1 내지 약 3:1의 에너지 대 파워 비를 가지는, 철 플로우 레독스 셀.

청구항 21

제1 내지 17항 중 어느 한 항에 있어서, 약 150 mAh/cm² 내지 약 400 mAh/cm²의 플레이팅 커패시티를 가지는, 철 플로우 레독스 셀.

청구항 22

제1 내지 17항 중 어느 한 항에 있어서, 약 150 mAh/cm² 내지 약 200 mAh/cm²의 플레이팅 커패시티를 가지는, 철 플로우 레독스 셀.

청구항 23

제1 내지 22항 중 어느 한 항에 있어서, 약 60% 내지 약 99%의 플레이팅 효율을 가지는, 철 플로우 레독스 셀.

청구항 24

제1 내지 23항 중 어느 한 항에 있어서, 약 40% 내지 약 85%의 와트-시 효율을 가지는, 철 플로우 레독스 셀.

청구항 25

제21 내지 24항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전해질의 온도가 셀의 작동중에 약 20℃ 내지 약 80℃인, 철 플로우 레독스 셀.

청구항 26

제1 내지 25항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 하프-셀을 왕복하면서 제1 전해질을 순환하기 위한 제1 하프-셀 외부의 제1 저장 탱크; 및 제2 하프-셀을 왕복하면서 제2 전해질을 순환하기 위한 제2 하프-셀 외부에 있는 제2 저장 탱크를 포함하는, 철 플로우 레독스 셀.

청구항 27

제1 내지 26항 중 어느 한 항 기재의 철 플로우 레독스 셀을 하나 이상 포함하는, 배터리.

명세서

기술분야

[0001] 관련출원의 상호참조

[0002] 본 출원은 2011. 06. 01.자로 출원된 “철-기반 플로우 배터리”라는 제명하의 미국 가특허출원 제61/491,973호를 우선권으로 주장하며, 이는 그 전체내용이 본 출원에 참조문헌으로 통합된다.

배경기술

[0003] 산화-환원(redox: 레독스) 플로우 배터리는 화학 형태(chemical form)로 전기 에너지를 저장한 다음에 저장된 에너지를 자발적인 역 레독스 반응을 통해 전기 형태로 내놓는다. 레독스 플로우 배터리는 하나 또는 그 이상의 용존 전기활성 물질을 함유하는 전해질이 화학 에너지를 전기에너지로 전환하는 리액터 셀(reactor cell)를 통해 흐르는 전기화학 저장 디바이스이다. 방출된 전해질이 리액터 셀을 통해 역방향으로 흐르면, 전기에너지는 화학에너지로 전환된다. 플로우 배터리에 사용된 전해질은 일반적으로 대형 외부 탱크에 저장된 이온화 금속 염으로 구성되어, 인가된 충전/방전 전류에 따라 셀의 각 측을 통해 펌프된다. 외부 저장 전해질은 펌핑, 중력 공급에 의해, 또는 시스템을 통해 유체를 이동시키는 다른 임의의 방법에 의해 배터리 시스템을 통해 유동하게 된다. 플로우 배터리 내의 반응은 가역적이고, 전해질은 전기활성 물질의 대체 없이 충전될 수 있다. 그러므로 레독스 플로우 배터리의 에너지 커패시티(energy capacity)는 전체 전해질 용량, 예를 들어 저장 탱크의 크기와 관계가 있다. 전출력에서 레독스 플로우 배터리의 방전시간은 또한 전해질 용량에 의존하며, 종종 몇일 당 몇분 변화한다.

[0004] 전기화학에너지 전환을 수행하는 최소 단위는 플로우 배터리, 연료 셀, 또는 이차 배터리이든 간에 일반적으로 “셀(cell)”이라 칭해진다. 전류 또는 전압 또는 이들 양자를 높이기 위하여 다수의 셀을 집적하여 직렬 또는 병렬로 연결한 디바이스는 일반적으로 “배터리”라 칭해진다. 본 명세서에 사용된 용어 배터리는 단일 전기화학 셀과, 전기적으로 연결된 복수의 셀을 통칭하는 용어로 사용된다. 전통적인 배터리와 마찬가지로, 소망하는 전력 출력을 얻기 위하여 플로우 배터리 시스템내에 셀들을 함께 “스택(stack)”할 수도 있다. 따라서 본 명세서에서 용어 셀과 배터리는 호환적으로 사용가능하다.

[0005] 전해질이 외부에 저장되므로, 플로우 배터리에 저장될 수 있는 에너지의 양은 화학물질의 용해도와 탱크의 크기에 의해 대부분 결정된다. 탱크의 크기와 저장 커패시티는 용이하게 계산할 수 있다. 순(true) 플로우 배터리는 배터리를 통해 흐르는 화학물질과, 외부탱크에 저장된 화학 물질을 모두 가지는 것이므로, 에너지 및 용량 커패시티는 개별적으로 스케일될 수 있다. 바나듐 레독스 플로우 배터리는 순 플로우 배터리의 일 예이며, 최근 수년 동안 가장 주목을 받아왔다. 하이브리드(hybrid) 플로우 배터리에서, 화학 상태들 중의 적어도 하나의 화학상태가 금속에 의해 표면 피복된 상태로 스택 내에 잔류한다. 하이브리드 플로우 배터리의 일 예는 아연-브롬 배터리이며, 여기서 아연 금속이 표면에 플레이팅된다. 이러한 시스템들에서, 파워 커패시티와 에너지 커패시티가 짝을 이루고, 플레이팅 밀도는 에너지/파워 커패시티 비에 영향을 미친다.

[0006] 레독스 플로우 배터리는 전기 에너지의 저장을 필요로 하는 수많은 기술분야에 이용될 수 있다. 예를 들면, 레독스 플로우 배터리는 경제적으로 생산되는 밤시간 전기를 저장하여 전기 생산이 비경제적이고 수요가 전류생산성을 초과하는 피크 수요 기간 중에 전기를 제공하는데 이용될 수 있다. 또한 이러한 배터리는 그린 에너지의 저장, 즉 풍력, 태양, 조력과 같은 재생가능한 공급원 또는 기타 비통상적인 공급원으로부터 발생된 에너지의 저장에 이용될 수 있다.

[0007] 전기로 작동하는 많은 디바이스들은 전력공급의 갑작스런 중단에 의해 곤란을 겪게 된다. 레독스 플로우 배터리는 비경제적인 백업 제너레이터를 대신하는 무정전 전력공급장치(uninterruptible power supplies)로서 이용될 수 있다. 효율적인 전력 저장방법이 정전 또는 갑작스런 전원 고장의 영향을 완화하는 빌트인 백업(built-in backup)을 가지는 디바이스를 구축하는데 이용될 수 있다. 전력 저장 디바이스는 또한 발전장치 고장의 충격을 감소시킬 수 있다.

[0008] 무정전 전력공급장치가 중요한 것이 될 수 있는 기타 상황들의 비한정적인 예로 무정전 전력이 반드시 필요한

병원 등과 같은 건물들이 있다. 또한 이러한 배터리는 신뢰할만한 전력공급원을 가지지 못하여 전력이용이 간헐적으로 중단되는 개발도상국가들에 무정전 전력공급을 제공하는데 이용될 수 있다. 레독스 플로우 배터리의 가능한 다른 용도들 중의 하나는 전기차량이다. 전기 차량은 전해질을 교체하는 것에 의해 신속하게 충전될 수 있다. 전해질은 차량에서 분리하여 충전한 후 재사용할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 철-기반 플로우 배터리를 제공한다. 본 발명에 따르는 철 플로우 배터리는 충분히 높은 셀 전압 및 우수한 쿨롱 및 볼타 효율을 발휘하는 전력 공급원을 제공할 수 있다. 철 플로우 배터리는 또한 바나듐 기반 레독스 플로우 배터리와 같은 종래의 순 레독스 플로우 배터리 또는 아연 기반 플로우 배터리와 같은 하이브리드 플로우 배터리 보다 상당히 저렴한 배터리 및 시스템을 제공한다.

[0010] 일 측면에서, 본 발명은 철 이외의 반응성 성분들이 실질적으로 없는 철-기반 플로우 배터리를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0011] 일 측면에서, 본 발명은 Fe^{2+} 이온의 공급원을 구성하는 제1 전해질과 내부전극을 포함하는 제1 하프-셀; Fe^{2+} 및 Fe^{3+} 이온의 공급원을 구성하는 제2 전해질과 내부전극을 포함하는 제2 하프-셀; 제1 하프-셀과 제2 하프-셀 사이의 세파레이터; 제1 하프-셀을 왕복하면서 제1 전해질을 순환시키기 위한 제1 하프-셀 외부의 제1 저장탱크; 및 제2 하프-셀을 왕복하면서 제2 전해질을 순환시키기 위한 제2 하프-셀 외부의 제2 저장탱크;를 포함하여 구성되고, 상기 하프-셀들은 배터리를 충전 및 방전하기 위한 산화환원반응을 수행하고, 제1 전해질은 수소방출억제제(hydrogen evolution suppressing agent)를 함유하는, 철-기반 플로우 배터리를 제공한다.

[0012] 또 다른 측면에서, 본 발명은 Fe^{2+} 이온의 공급원을 구성하는 제1 전해질과 내부 전극을 포함하는 제1 하프-셀; Fe^{2+} 및 Fe^{3+} 이온의 공급원을 구성하는 제2 전해질과 내부전극을 포함하는 제2 하프-셀; 제1 하프-셀과 제2 하프-셀 사이의 세파레이터; 제1 하프-셀을 왕복하면서 제1 전해질을 순환시키기 위한 제1 하프-셀 외부의 제1 저장탱크; 및 제2 하프-셀을 왕복하면서 제2 전해질을 순환시키기 위한 제2 하프-셀 외부의 제2 저장탱크;를 포함하여 구성되고, 상기 하프-셀들은 배터리를 충전 및 방전하기 위한 산화환원반응을 수행하고, 제1 전해질은 Fe^{3+} 안정화제(stabilizing agent)를 함유하는, 철-기반 플로우 배터리를 제공한다.

[0013] 다른 또 하나의 측면에서, 본 발명은 Fe^{2+} 이온의 공급원을 구성하는 제1 전해질과 내부 전극을 포함하는 제1 하프-셀; Fe^{2+} 및 Fe^{3+} 이온의 공급원을 구성하는 제2 전해질과 내부전극을 포함하는 제2 하프-셀; 제1 하프-셀과 제2 하프-셀 사이의 세파레이터; 제1 하프-셀을 왕복하면서 제1 전해질을 순환시키기 위한 제1 하프-셀 외부의 제1 저장탱크; 및 제2 하프-셀을 왕복하면서 제2 전해질을 순환시키기 위한 제2 하프-셀 외부의 제2 저장탱크;를 포함하여 구성되고, 상기 하프-셀들은 배터리를 충전 및 방전하기 위하여 산화환원반응을 수행하고, 제1 전해질은 철이 피복될 수 있는 전도성 입자의 슬러리를 함유하는, 철-기반 플로우 배터리를 제공한다.

[0014] 일 측면에서, 본 발명은 Fe^{2+} 이온의 공급원을 구성하는 제1 전해질과 내부 전극을 포함하는 제1 하프-셀; Fe^{2+} 및 Fe^{3+} 이온의 공급원을 구성하는 제2 전해질과 내부전극을 포함하는 제2 하프-셀; 제1 하프-셀과 제2 하프-셀 사이의 세파레이터; 제1 하프-셀을 왕복하면서 제1 전해질을 순환시키기 위한 제1 하프-셀 외부의 제1 저장탱크; 및 제2 하프-셀을 왕복하면서 제2 전해질을 순환시키기 위한 제2 하프-셀 외부의 제2 저장탱크;를 포함하여 구성되고, 상기 하프-셀들은 배터리를 충전 및 방전하기 위한 산화환원반응을 수행하고, (a) 제2 전해질이 Fe^{3+} 안정화제를 함유하거나, (b) 제1 전해질이 수소방출억제제를 함유하거나, 또는 (c) 제1 전해질은 수소방출억제제를 함유하고 제2 전해질은 Fe^{3+} 안정화제를 함유하는, 철 플로우 레독스 셀을 제공한다.

[0015] 일 측면에서, 상기 철 플로우 레독스 셀은 시아나이드, 슈크로즈, 글리세롤, 에틸렌 글리콜, DMSO, 아세테이트, 옥살레이트, 시트레이트, 아세틸 아세토네이트, 플루오라이드, 아미노산, 타르트레이트, 말산, 말론산, 숙신산, 또는 이들중 둘 이상의 조합으로부터 선택되는 Fe^{3+} 안정화제를 포함한다.

- [0016] 일 구체예에서, Fe^{3+} 안정화제는 글루타메이트, 글리신, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 아미노산을 포함한다.
- [0017] 일 구체예에서, Fe^{3+} 안정화제의 농도는 약 0.01 M 내지 약 10 M; 약 0.1 M 내지 약 5 M; 특히 약 1 M 내지 5 M이다.
- [0018] 일 구체예에서, 본 발명의 레독스 셀은 붕산, 중금속 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 수소방출억제제를 포함한다.
- [0019] 일 구체예에서, 수소방출억제제는 Pb, Bi, Mn, W, Cd, As, Sb, Sn, 또는 이들 중 둘 이상의 조합으로부터 선택된다.
- [0020] 일 구체예에서, 본 발명의 레독스 셀은 붕산을 약 0.1 M 내지 약 5 M의 농도로 함유한다.
- [0021] 일 구체예에서, 본 발명의 레독스 셀은 중금속을 약 0.0001 M 내지 약 0.1 M의 농도로 함유한다.
- [0022] 일 구체예에서, 양극액(anolyte)의 pH는 약 1 내지 6이다. 다른 구체예에서, 양극액의 pH는 약 1 내지 약 1.8이다.
- [0023] 일 구체예에서, 음극액(catholyte)은 Fe^{3+} 안정화제를 포함하고, 양극액의 pH는 2 보다 크다.
- [0024] 일 구체예에서, 제1 하프-셀 내의 전극은 전기전도성 입자, 철 입자, 철코팅 입자, 또는 이들 중 둘 이상의 조합을 포함하는 슬러리를 함유한다.
- [0025] 일 구체예에서, 전기 전도성 입자는 흑연입자들로부터 선택된다.
- [0026] 일 구체예에서, 제1 하프-셀 내의 전극은 흑연, 동, 티타늄, 또는 이들중 둘 이상의 조합으로부터 선택되는 철 코팅 입자를 포함한다. 일 구체예에서, 전기전도성 입자는 약 1 미크론 내지 약 1500 미크론의 입자크기를 갖는다.
- [0027] 일 구체예에서, 본 발명의 레독스 셀은 에너지 대 파워 비가 약 1:1 내지 약 10:1; 약 1:1 내지 약 5:1; 특히 약 1:1 내지 약 3:1이다.
- [0028] 일 구체예에서, 본 발명의 레독스 셀은 플레이팅 용량(plating capacity)이 약 150 mAh/cm² 내지 약 400 mAh/cm²; 특히 약 150 mAh/cm² 내지 약 200 mAh/cm²이다.
- [0029] 일 구체예에서, 본 발명의 레독스 셀은 플레이팅 효율(plating efficiency)이 약 60% 내지 약 99%이다.
- [0030] 일 구체예에서, 본 발명의 레독스 셀은 약 40% 내지 약 85%의 와트-시 효율(watt-hour efficiency)을 갖는다.
- [0031] 일 구체예에서, 전해질의 온도는 셀 작동 중에 약 20℃ 내지 약 80℃ 이다.
- [0032] 일 구체예에서, 본 발명의 레독스 셀은 제1 하프-셀을 왕복하면서 제1 전해질을 순환하기 위한 제1 하프-셀 외부의 제1 저장탱크; 및 제2 하프-셀을 왕복하면서 제2 전해질을 순환하기 위한 제2 하프-셀 외부의 제2 저장탱크를 포함한다.
- [0033] 일 구체예에서, 본 발명은 상기한 단락들에서 제시된 하나 또는 그 이상의 특징을 가지는 하나 또는 그 이상의 레독스 플로우 셀을 포함하는 배터리를 제공한다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명에 따르는 철 플로우 배터리는 일반적으로 바나듐 기반 플로우 배터리와 대등한 약 1.2 V의 셀 전위를 가지며, 일반적으로 다른 플로우 배터리에 비해 비-독성이다. 그러나, 본 발명의 철 플로우 배터리는 바나듐 플로우 배터리 보다 상당히 저렴하다. 본 발명에 따르는 플로우 배터리의 코스트는 배터리의 경우 약 \$250/kW 이고, 전해질 및 탱크의 경우 약 \$30/kWh이며, 약 75% 이상의 라운드-트립 저장 효율(round-trip storage efficiency)을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 본 발명의 구체예들에 따르는 플로우 배터리의 개략도이다.

도 2는 봉산 함유 염화 제2철 용액 및 봉산 비함유 염화 제2철 용액에서 철의 플레이팅 효율을 나타낸 그래프이다.

도 3은 글리세롤 존재 및 부재하에 백금 전극에서 $\text{Fe}^{+2/+3}$ 산화/환원에 대한 사이클릭볼타모그램(cyclic voltammogram)이다.

도 4는 서로 다른 전해질 온도에서 글리세롤을 갖는 백금 전극에서 $\text{Fe}^{+2/+3}$ 산화/환원에 대한 사이클릭볼타모그램이다.

도 5-15는 다양한 Fe^{3+} 안정화제를 함유하는 전해질들에 대한 백금전극에서 $\text{Fe}^{+2/+3}$ 산화/환원에 대한 사이클릭볼타모그램이다.

도 16은 회전디스크 전극 테스트에서 얻어진 각종 전해질에 대한 분극곡선을 나타낸 것이다.

도 17은 전류밀도 대 흑연입자를 사용하는 슬러리 전극을 사용하는 셀의 셀 전압을 예시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

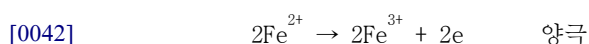
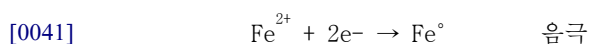
[0036] 도 1은 본 발명의 일 측면에 따라 사용하기에 적합한 철 플로우 셀 시스템(100)의 일 구체예를 예시한 것이다. 플로우 셀(100)은 세파레이터(106)에 의해 분리된 두 개의 하프-셀(102 및 104)을 구비한다. 하프-셀(102 및 104) 각각은 전해질과 접촉상태의 전극(108 및 110)을 구비하여서, 양극반응은 상기 전극들 중 한 전극의 표면에서 발생하고, 음극반응은 다른 전극에서 발생한다. 전해질은 상기 하프-셀(102 및 104) 각각을 통해 흐르면서, 산화 및 환원 반응이 일어난다. 도 1에서, 음극반응은 하프-셀(102) 내의 전극(108)에서 일어나고(이하, 상기 전극을 양극 또는 캐소드라 칭함), 음극반응은 하프-셀(104)내의 전극(110)에서 일어난다(이하, 상기 전극을 음극 또는 애노드라 칭함).

[0037] 하프-셀(102 및 104) 내의 전해질은 시스템을 통해 각각 저장 탱크(112 및 114)로 유동하며, 새로운/재생된 전해질은 탱크로부터 다시 하프-셀로 유동한다. 도 1에서, 하프-셀(102) 내의 전해질은 파이프(116)을 통해 보유 탱크(112)로 유동하고, 탱크(112) 내의 전해질은 파이프(118)을 통해 하프-셀(102)로 유동한다. 이와 유사하게, 하프-셀(104) 내의 전해질은 파이프(120)을 통해 보유탱크(114)로 유동하고, 탱크(114)로부터의 전해질은 파이프(122)를 통해 하프-셀(104)로 유동한다. 본 시스템은 시스템을 통한 전해질의 흐름을 돕거나 조절하기 위해 바람직한 구조로 할 수 있으며, 예를 들어 임의의 적당한 펌프 또는 밸브 시스템을 구비할 수도 있다. 도 1에 도시된 구체예에서, 본 시스템은 탱크(112 및 114)로부터 전해질을 펌프하기 위한 펌프(124 및 126)를 구비한다. 일부 구체예들에서, 보유탱크는 각각의 셀을 통해 들어온 전해질과 그렇지 않은 전해질을 분리할 수 있다. 그러나, 방출된 전해질 또는 부분적으로 방출된 전해질을 혼합하는 것도 행해질 수 있다.

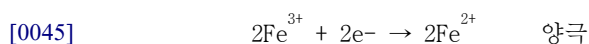
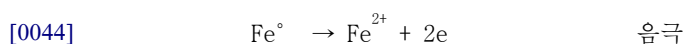
[0038] 전극(108 및 110)은 전기 에너지를 공급하거나 로드 또는 공급원으로부터 전기에너지를 공급받도록 연결될 수 있다. 로드나 구비된 다른 모니터링 및 콘트롤 전자장치로 하프-셀(102 및 106)을 통한 전해질의 흐름을 조절할 수 있다. 복수의 셀(100)을 직렬로 전기적 결합(“스택”)하여 전압을 높일 수 있고 병렬로 결합하여 전류를 많이 할 수 있다.

[0039] 철 플로우 배터리에서, 하프-셀 반응들은 다음과 같다:

[0040] 충전:



[0043] 방전:



[0046] 철은 충전 중에 하프-셀(104) 내의 음극 상에 플레이팅되고(예를 들어, 도 1에서 철 플레이팅 128), Fe^{2+} 가 방

전시 떨어져 나간다.

[0047] 하프-셀(102 및 104)용 전해질들은 하프-셀 내의 반응들을 수행하는데 필요한 철의 적합한 공급원을 구성하도록 선정된다. 양극에서 레독스 반응에 사용되는 전해질은 제1철이온(Fe^{2+}) 및 제2철이온(Fe^{3+})의 공급원을 포함하는 적절한 염 용액이다. 이 전해질을 이하에서 음극액이라 칭한다. 음극에서 반응에 사용되는 전해질은 Fe^{2+} 이온의 공급원을 포함한다. 이 전해질을 이하에서 양극액이라 칭한다. 전해질은 임의의 적절한 염일 수 있으며, 그 비한정적인 예로는 염화물, 황산염, 질산염 또는 이들중 둘 이상의 조합이 있다. 일 구체예에서, 음극액은 다른 철 염과 비교해서 상대적으로 큰 전하운반 커패시티를 제공하는 FeCl_2 및 FeCl_3 의 용액을 포함한다. Fe^{2+} 이온을 제공하는 염(예를 들어 FeCl_2)의 농도는 약 0.01 M 내지 약 5 M, 약 0.05 M 내지 약 2.5 M, 특히 약 M 내지 약 1 M일 수 있고, Fe^{3+} 이온을 제공하는 염(예를 들어 FeCl_3)의 농도는 약 0.01 내지 약 5 M, 약 0.05 M 내지 약 2.5 M, 특히 약 0.1 M 내지 1 M일 수 있다. 일 구체예에서, FeCl_2 의 농도는 약 1.0 M이고, FeCl_3 의 농도는 약 1.0 M이다.

[0048] 일 구체예에서, 양극액은 FeCl_2 용액을 포함한다. FeCl_2 농도는 약 0.01 M 내지 약 5 M일 수 있다.

[0049] 일 구체예에서, 철 플로우 배터리는 음극에서 수소방출을 줄이기 위한 첨가제를 함유하는 양극액을 포함한다. 음극(예를 들어 전극 110)에서 수소방출은 배터리의 쿨롱 효율을 저하시키고, 또한 와트-시 효율을 저하시킨다. 게다가, 수소방출은 또한 전해질의 pH 상승을 유발하여 전해질 내의 제2철 이온이 수산화제2철(ferric hydroxide)로 석출하게 된다. 적절한 수소방출억제제의 비한정적인 예로는 붕산, 중금속 및 계면화성제 및 부식 억제제로 적합하기도 한 유기물질이 있다. 쿨롱 효율은 철은 흑연 기질에 피복한 다음 전류가 10 μA 아래로 떨어질 때 까지 흑연에서 철을 스트리핑하는 것에 의해 평가될 수 있다. 쿨롱 효율은 스트리핑중에 통과된 쿨롱을 피복중에 통과된 쿨롱으로 나눈 것과 같다.

[0050] 일 구체예에서, 음 하프-셀내의 전해질은 붕산을 포함한다. 붕산의 농도는 약 0.1 M 내지 약 5; 약 0.5 M 내지 약 2 M; 약 0.7 M 내지 약 1.5 M일 수 있다. 일 구체예에서, 붕산의 농도는 약 1 M이다. 실온(room temperature)에서, 1 M 붕산은 용해도의 한계에 가깝다. 붕산의 농도가 높을수록 보다 높은 온도가 사용될 수 있다. 이해하여야 할 것은 양극액은 수시로 붕산을 다시 채워 농도를 적절한 또는 유용한 수준으로 유지시킬 수도 있다.

[0051] 일 구체예에서, 음전해질은 음극에서 수소형성을 억제하는데 적합한 금속 첨가제를 포함한다. 음극에서 수소방출을 억제할 수도 있는 적합한 중금속의 비한정적인 예로는 Pb, Bi, Mn, W, Cd, As, Sb, Sn, 이들 중 둘 이상의 조합 및 그 유사물이 있다. 특별한 이론에 구속되는 것은 아니지만, 금속첨가제는 수지상결정없는 디포짓(dendrite-free deposits)의 형성을 용이하게 할 수 있고, 철과 함께 애노드 상에 디포짓될 수 있다. 방전시, 상기 금속은 철과 함께 스트리핑되어 전해질 용액으로 되돌아간다. 중금속 첨가제는 약 0.0001 내지 약 0.1 M의 양으로 존재할 수 있다. 다른 구체예에서, 중금속 첨가제는 약 0.001 내지 약 0.05 M의 양으로 존재할 수 있다. 또 다른 구체예에서, 중금속 첨가제는 약 0.01 내지 약 0.025 M의 양으로 존재할 수 있다.

[0052] 수소방출억제제를 갖는 양극액의 pH는 약 1 내지 약 6일 수 있다. 이 용액의 작동 pH는 특수한 목적 또는 의도된 용도에 바람직한 것으로 선정될 수 있다. 일 구체예에서, 양극액의 pH는 약 2 내지 약 4이다. 다른 구체예에서, 양극액의 pH는 약 1 내지 약 1.8이다.

[0053] 도 2에 도시된 바와 같이, FeCl_2 용액으로부터 철의 플레이팅 효율은 pH 레벨이 높을수록 증가한다. 그러나 2를 넘는 pH 레벨에서, Fe^{3+} 는 불용성이고 수산화제2철($\text{Fe}(\text{OH})_3$)로 용액에서 석출되기 시작한다. 특수한 용도에 2보다 큰 pH를 가지는 양극액을 사용하면, 이 시스템은 Fe^{3+} 의 석출을 피하는 구조로 하는 것이 바람직하다. 이는 셀 내의 선폰레이터(106)로서 이온 선택성 선폰레이터(ion selective separator)를 사용하는 것에 달성될 수 있으며, 그 예로는 음이온 멤브레인이 있다. 또한 본 시스템은 양극액이 2를 넘는 pH를 가지고 음극액이 2를 밑도는 pH를 가지는 pH 구배를 유지하기 위한 선폰레이터를 사용하는 구조로 할 수 있다. 그 대신에, 본 발명의 또 다른 측면에서 후술하는 바와 같이, 전해질이 용액 내 Fe^{3+} 이온을 결합하여 유지하기 위한 리간드를 포함할 수도 있다. 음전해질의 pH가 2를 넘는 경우에 철 플로우 배터리의 작동은 이온선택성 멤브레인의 사용을 요하지 않는다. 이온선택성 멤브레인은 철 디포짓을 부착하여 쿨롱 효율을 낮추는 제2철 이온의 크로스오버를 방지하

는데 사용될 수 있다.

- [0054] 다른 구체예에서, 철 플로우 배터리 및 시스템은 제1철/제2철 커플을 조절하기 위한 첨가제를 함유하는 음극액을 포함한다. 위에서 설명한 바와 같이, 전해질의 pH가 2를 넘는 경우에, 전해질내의 제2철 이온이 석출하기 시작할 것이다. Fe^{3+} 안정화 리간드는 특수한 목적 또는 의도된 용도에 바람직한 것으로 선정될 수 있다. 일 구체예에서, 음극액은 상대적으로 높은 개로전위 (open circuit potential: E°)을 유지하면서 제2철 이온이 석출 (수산화제2철로 석출)하는 것을 회피 또는 방지하기 위하여 제2철 이온을 안정화하는데 적합한 리간드를 포함한다. 이 첨가제를 이후로는 Fe^{3+} 안정화 리간드라 칭하기도 한다. 게다가, $\text{Fe}^{2+/3+}$ 반응의 전기화학 동적특성을 크게 악화시키지 않는 리간드를 사용하는 것이 바람직하다. 철 플로우 배터리는 본 명세서에서 설명된 개질된 양극액 또는 음극액을 단독으로 사용할 수도 있고, 서로 조합하여 사용할 수도 있다. 일 구체예에서, 철 플로우 배터리는 수소방출억제제를 함유하는 개질된 양극액을 포함한다. 다른 구체예에서, 철 플로우 배터리는 Fe^{3+} 결합 리간드를 함유하는 개질된 음극액을 포함한다. 다른 또 하나의 구체예에서, 철 플로우 배터리는 수소방출억제제를 함유하는 양극액과 Fe^{3+} 결합 리간드를 함유하는 음극액을 사용한다.
- [0055] 일 구체예에서 Fe^{3+} 안정화 리간드는 평형상수가 OH^- 의 것보다 크고 Fe^{2+} 및 Fe^{3+} 의 것과 유사하며, 충분히 높은 전위와 교환전류밀도(exchange current density: i_0)를 제공하는 물질로부터 선정된다. 일 구체예에서, Fe^{3+} 안정화 리간드는 시아나이드, 슈크로즈, 글리세롤, 에틸렌 글리콜, DMSO, 아세테이트, 옥살레이트, 시트레이트, 아세틸 아세토네이트, 플루오라이드, 타르트레이트, 말산, 숙신산, 아미노산 (비한정적인 예로 글루타메이트, 글리신 등이 있음), 이들 중 둘 이상의 조합 등으로부터 선택될 수도 있다. 일 구체예에서, 글리세롤이 Fe^{3+} 안정화 리간드로 사용된다.
- [0056] Fe^{3+} 안정화 리간드의 전해질 내 농도는 Fe^{3+} 이온의 석출을 방지하기에 충분한 농도일 수 있다. 일 구체예에서, Fe^{3+} 안정화 리간드의 농도는 약 0.01 M 내지 약 10 M이다. 다른 구체예에서, Fe^{3+} 안정화 리간드의 농도는 약 0.1 M 내지 약 5 M이다. 또 다른 구체예에서, Fe^{3+} 안정화 리간드의 농도는 약 1 M 내지 약 5 M이다. 이해하여야 할 것은 Fe^{3+} 안정화 리간드는 음극액내에 공용매(co-solvent)로 간주될 수도 있다는 것이다.
- [0057] 본 발명의 구체예들에서, Fe^{3+} 안정화 리간드는 음극액의 도전율을 감소시키는 효과를 가질 수도 있다. Fe^{3+} 안정화 리간드의 도전율이 낮은 경우, 필요하다면 전해질 용액의 전기 도전율을 향상시키기 위하여 적절한 염을 첨가하는 것이 바람직할 수도 있다. 적절한 염의 비한정적인 예로는 NaCl, KCl, NH_4Cl , LiCl 등이 있다.
- [0058] 위에서 설명한 바와 같이 철 플로우 배터리는 수소방출억제제를 함유하는 양극액과 함께 Fe^{3+} 안정화 리간드를 갖는 음극액을 사용할 수 있다. 그러나 이해하여야 할 것은 이러한 양극액 첨가제의 사용은 음극액이 Fe^{3+} 안정화 리간드를 함유할 때 반드시 필요한 것은 아니라는 것이다. 그 이유는 캐소드에서 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 반응과 애노드에서 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 반응 모두에 대한 전기화학 동적특성은 특별한 목적을 위하여 첨가되는 첨가제 없이도 애노드에서 수소방출을 효과적으로 억제하기에 충분할 정도로 신속할 수 있기 때문이다.
- [0059] 본 발명의 철 플로우 배터리에 사용되는 전극들(예를 들어 전극 108 및 110)은 임의의 적절한 전극재료로부터 선정될 수 있다. 일 구체예에서, 전극은 흑연 전극이다. 전극은 특별한 목적 또는 의도된 용도에 바람직한 특별한 형상으로 구성할 수 있다. 일 구체예에서, 전극은 실질적으로 평면형 표면을 갖게 할 수 있다. 일 구체예에서, 음극은 보다 큰 표면적을 제공하는 윤곽 또는 형상의 표면을 갖게 할 수 있다. 게다가, 전극은 다공성 포유일 수 있다.
- [0060] 세파레이터 (예를 들어 세파레이터 106)는 특별한 목적 또는 의도된 용도에 바람직한 것으로 선정될 수 있다. 일 구체예에서, 멤브레인은 임의의 활성 이온교환 물질이 없는 다공성 멤브레인이다. 다른 구체예에서, 멤브레인은 이온선택성 다공성 멤브레인이다. 또 다른 구체예에서, 멤브레인은 음이온성 멤브레인일 수 있다. 전술한 바와 같이, 음이온성 멤브레인은 상이한 pH 레벨을 가지는 양극액 및 음극액을 사용하는 경우 적합할 수 있으며, 전해질들의 크로스 혼합(cross mixing)을 방지하는데 필수적이다.
- [0061] 일 구체예에서, 철 플로우 배터리 및 시스템은 음극에서 파워 및 에너지를 분리(decoupling)하도록 제공된다.

도 1에 도시된 시스템에서, 저장된 에너지 및 전달된 파워는 도달한 철 피복의 두께에 의해 제한될 수 있다. 파워를 분리하기 위한 구체예에서, 철 피복은 셀을 통해 순환될 수 있는 기질 상에서 수행된다.

[0062] 일 구체예에서, 애노드에서 파워/에너지를 분리하기 위한 시스템은 음극으로서 슬러리 전극 또는 유동상 전극을 사용하는 것을 포함한다. 상기 슬러리는 전해질에 전극도전율을 부여하기에 충분한 입자들을 포함한다. 적절한 입자의 예로는 흑연과 같은 탄소계 입자, 철 입자, 철 코팅 입자, 이들 중 둘 이상의 조합 등이 있다. 철 코팅 입자는 코어로서 전기 도전성 입자를 포함할 수 있다. 일 구체예에서, 철 코팅 입자는 철로 코팅된 탄소계 입자, 구리입자, 또는 티타늄 입자를 포함한다. 철 코팅 입자는 철 플레이팅을 포함하는 입자일 수 있다. 시간이 흐르면서, 철 입자 및 철 코팅은 열화될 수 있으며, 철 코팅 입자의 사용은 전기 도전성 입자를 통해 전기 도전성을 계속 발휘하는 슬러리를 제공한다. 일 구체예에서, 슬러리 전극은 전기 도전율을 위한 입자 대 입자 접촉을 계속 유지하면서 슬러리가 배터리를 통해 펌프될 수 있기에 충분한 용량의 전해질에 현탁된 철 입자들을 포함한다. 입자 크기는 바람직한 것으로 선정될 수 있다. 일 구체예에서, 입자는 입자크기가 약 1 미크론 내지 약 1500 미크론; 약 5 미크론 내지 약 1000 미크론; 약 10 미크론 내지 약 500 미크론; 약 20 미크론 내지 약 250 미크론; 특히 약 50 미크론 내지 약 100 미크론일 수 있다. 일 구체예에서, 입자는 약 100 미크론의 평균 입자크기를 갖는다. 본 명세서의 상세한 설명 및 특허청구범위 전반에서 수치는 새로운 또는 제시되지 않은 범위를 형성하도록 조합될 수 있다. 임의의 특정 이론에 따른 것은 아니지만, 큰 입자를 사용하면 입자 대 입자 접촉을 감소시킬 수도 있고, 슬러리의 도전율을 증가시킬 수도 있다. 슬러리 전극을 사용하는 것은 철 플레이팅/용해를 위한 오버 전위를 최소화하는 높은 표면적을 제공하고, (평판 전극에 플레이팅하는 것에 비해) 높은 사이클 수명을 제공한다.

[0063] 저장 목적을 위하여, 전기화학 셀의 외부에서 슬러리를 탈수하는 것이 바람직할 수도 있다. 이와 같이 하면 저장될 물질의 총 용량과 필요로 하는 전해질의 총 용량을 최소화하고, 저장 중에 철의 부식을 낮출 수 있다. 탈수중에 제거된 전해질은 배터리에 들어오는 도전성 입자를 재슬러리화하는데 사용될 수 있다.

[0064] 다른 구체예에서, 음극은 철이 피복된 강재 코일로 제공될 수 있다. 10 μm 두께로 피복된 강재 코일(여기서 강은 폭이 약 1.2 m이고 길이가 1,000m 까지임)은 90,000 Ahr 이상의 저장을 제공할 수도 있다. 상기 코일 방식과 다른 형태가 사용될 수 있다. 예를 들면, 강재 코일 대신에 플레이팅이 금속증착 폴리머 필름(metalized polymer film) 상에서 행해질 수도 있다. 이러한 폴리머 필름은 구리 또는 금과 같은 기타 불활성 금속의 박층과 같은 적절한 금속으로 코팅될 수 있다. 이와 같이 하면 대형 시스템의 중량, 복잡성 및 코스트를 줄일 수 있다.

[0065] 분리된 파워/에너지 시스템이 대형 철 플로우 배터리 시스템에 특히 적합할 수도 있다. 소형 시스템 또는 특정 용도에는 분리된 파워/에너지 시스템이 필요치 않을 수도 있다. 이러한 경우에, 멤브레인 쪽으로 감소하는 집전기로부터 전류 분배 또는 반응 분배를 균일화하는데 적합하도록 설계된다면 흑연 펠트(graphite felt)와 같은 음극 기질이 타당할 수도 있다.

[0066] 철 플로우 배터리는 약 75 내지 약 400 mA/cm^2 의 전류밀도에서 작동될 수 있다. 일 구체예에 있어서, 본 배터리는 약 80 내지 약 mA/cm^2 의 전류밀도에서 작동된다. 다른 구체예에서, 본 배터리는 약 100 mA/cm^2 의 전류밀도에서 작동된다. 전해질의 온도는 약 25 $^{\circ}\text{C}$ 내지 약 80 $^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다. 일 구체예에서, 베스(bath)의 온도는 약 70 $^{\circ}\text{C}$ 이다. 이해하여야 할 것은 실온(예를 들어 약 25 $^{\circ}\text{C}$)에서 작동하는 경우에도, 베스의 온도는 작동 중에 증가할 수도 있다는 것이다.

[0067] 본 발명의 일 측면에 따르는 철 플로우 배터리는 분리된 시스템으로 에너지 대 파워 비가 약 1:1 내지 10:1 이상일 수 있다. 일 구체예에서, 에너지 대 파워 비는 약 1:1 내지 약 5:1이다. 다른 구체예에서, 에너지 대 파워 비는 약 1:1 내지 약 3:1이다. 평면형 기판을 갖는 본 시스템의 플레이팅 커패시티는 약 150 mAh/cm^2 내지 약 400 mAh/cm^2 일 수 있다. 일 구체예에서, 본 시스템의 플레이팅 커패시티는 약 150 mAh/cm^2 내지 약 200 mAh/cm^2 일 수 있다. 플레이팅 커패시티가 크면 방전시간을 증가시키고, 그 결과로 에너지 대 파워 비를 증가시킨다.

[0068] 베스의 와트-시 효율은 약 40 내지 약 85%일 수 있다. 일 구체예에서, 와트-시 효율은 약 45 내지 약 55%이다. 본 명세서에서 사용된 와트-시 효율은 방전시의 전압을 셀의 충방전 중에 동일한 전류에서 충전시의 전압으로 나눈 것을 가리킨다. 충전시의 전압은 셀의 충전시의 동적, 오옴 및 매스 트랜스퍼 과전위(kinetic, ohmic, and mass transfer overpotentials)의 합을 뺀 개로전위(open circuit potential)를 가리킨다. 방전시의 전압은 셀의 방전시의 동적, 오옴 및 매스 트랜스퍼 과전위의 합을 뺀 개로전위를 가리킨다.

[0069] 본 발명의 일 측면에 따르는 철 플로우 배터리는 반복적으로 충방전될 수 있고, 다양한 용도의 전기 파워의 잠

정적 저장을 위해 배터리로 적합하다. 철 플로우 배터리는 다양한 용도로 사용될 수 있으며, 그 비한정적인 예로는 에너지 전달 그리드(energy transmission grid), 발전장치 등으로 이용하는 것이다.

본 명세서에 사용된 개별 수치들은 조합되어 추가적인 및/또는 제시되지 않은 범위를 형성할 수도 있다.

본 발명의 양태들은 후술하는 실시예로부터 보다 잘 이해될 것이다. 하기 실시예들은 본 발명의 가능한 구체예들을 예시한 것이며, 본 발명 또는 첨부하는 청구항들의 범위를 제한하도록 의도된 것은 아니다.

실시예

실시예 1-2

플레이팅이 Ag/AgCl 기준전극에 대해 -1.2V (약 90 mA/cm²)에서 1 M FeCl₂ 배스 내에서 수행된다. 실시예 1 및 2는 붕산을 1M의 농도로 함유한다. 실시예 1은 실온에서 수행되고, 실시예 2는 70℃에서 수행된다. 도 2는 첨가제가 없는 FeCl₂ 용액 및 1 M 붕산을 갖는 용액들의 pH의 함수로서 플레이팅 효율을 예시한 것이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 플레이팅 효율은 pH와 함께 증가하고, 붕산을 함유하는 용액은 붕산을 함유하지 않는 용액보다 큰 효율을 갖는다. 게다가, 플레이팅 효율은 붕산 함유 전해질의 경우 승온된 온도에서 향상된다.

실시예 3-6

플레이팅이 글리세롤을 10M의 농도로 함유하는 1 M FeCl₂ 배스에서 수행된다. 표 1은 다양한 전해질 pH 레벨에서 글리세롤의 플레이팅 효율을 나타낸 것이다.

표 1

실시예	액 조성		플레이팅 효율	pH
	FeCl ₂	글리세롤		
3	1 M	10 M	87.5%	2.25
4	1 M	10 M	97.9%	3.9
5	1 M	10 M	94.5%	3.9
6	1 M(2 M NH ₄ Cl)	10 M	81.6%	2.34

표 1에 나타낸 바와 같이, 글리세롤은 감소된 pH 레벨에서조차도 높은 철 플레이팅 효율을 제공한다.

도 3은 글리세롤을 함유한 용액과 함유하지 용액에서 실온에서 백금전극에서의 Fe^{2+/3+} 레독스 전위를 보여주는 사이클릭볼타모그램이다. 도 3에 도시된 바와 같이, 글리세롤을 함유하는 용액의 레독스 동적특성은 상당히 변화하지 않으며, E° 전위는 비-글리세롤 시스템에 비해 시프트되지 않는다. 게다가, 음극액에 글리세롤의 사용은 플레이팅이 90% 이상의 쿨롱 효율을 갖게 한다.

실시예 7-9

사이클릭볼타메트리(Cyclic voltammetry)가 글라스상 탄소 작용 전극(glassy carbon working electrode), 백금 메시 상대 전극(platinum mesh counter electrode) 및 Ag/AgCl 기준전극을 사용하는 0.1 M FeCl₂, 0.1 M FeCl₃, 1 M NaCl, 및 0.8 M 글리세롤의 조성을 갖는 전해질 내에 10 mV/s의 소인속도(sweep rate)에서 수행된다. 전해질 pH는 2이고, 전해질의 온도는 60℃ (실시예 7), 40℃ (실시예 8), 또는 20℃ (실시예 9)이다. 도 4는 상이한 시도들에 대한 사이클릭볼타모그램들을 나타낸 것으로, 레독스 반응속도(reaction kinetics) 및 매스 트랜스포트(mass transport)가 고온에서 향상될 수 있다는 것을 보여준다.

실시예 10-25

사이클릭볼타메트리가 글라스상 탄소 작용 전극, 백금 메시 상대 전극 및 Ag/AgCl 기준전극을 사용하는 0.1 M

FeCl_2 , 0.1 M FeCl_3 , 1 M NaCl, 및 0.3 M Fe^{3+} 안정화제의 조성을 갖는 전해질내에서 10 mV/s의 소인속도로 수행된다. Fe^{3+} 안정화제는 글리신 (실시예 10); 글리세롤 (실시예 11); 자일리톨 (실시예 12); 슈크로즈 (실시예 13); 글루타르산 (실시예 14); 아세테이트 (실시예 15); 아스파르트 산 (실시예 16); 시트레이트 (실시예 17); 디메틸 설펝사이드 (실시예 18); 글루타르산 (실시예 19); 락테이트 (실시예 20); 말산 (실시예 21); 말론산 (실시예 22); 옥살레이트 (실시예 23); 숙신산 (실시예 24); 및 슈크로즈 (실시예 25)이다. 도 5-15는 Fe^{3+} 안정화 리간드를 함유하지 않는 전해질 (비교예 2)과 대비한 실시예 10-14의 전해질들에 대한 사이클릭볼타모그램들을 나타낸 것이다.

[0084] **실시예 26-29**

[0085] 회전 디스크 전극 실험이 0.01 M FeCl_2 , 0.01 M FeCl_3 , 0.03 M of a Fe^{3+} 안정화제, 및 1 M NaCl의 조성을 갖는 전해질 내에 글래스상 탄소 회전 디스크 전극을 사용하여 수행된다. 도 16은 다양한 전해질들에 대한 분극곡선을 나타낸 것으로, 글리세롤, 자일리톨, 및 슈크로즈는 반응속도 및 한계전류(limiting current)에 대해 매우 유사한 효과를 보여주며, 글리신은 다른 리간드 보다 훨씬 더 한계전류를 감소시키는 반응을 보여준다. Fe-리간드 착체들은 모두 Fe^{3+} 안정화제 없는 전해질(비교예 3) 보다 작은 확산 계수를 갖는데, 이는 착체의 크기와 과잉 리간드가 존재하는 전해질의 증가된 점도의 조합 때문일 수 있다.

[0086] **실시예 30**

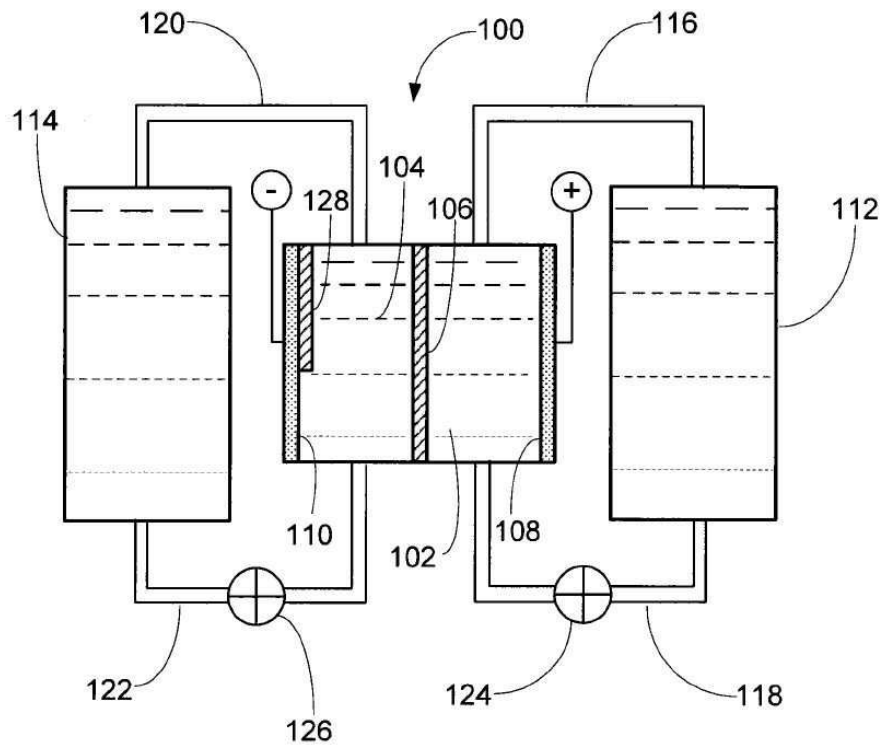
[0087] 두개의 하프-셀을 갖는 대칭 셀이 제공된다. 이 셀은 나프란 117 (Nafran 117) 멤브레인으로 분리되고, 양 측에서 발생하는 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 반응은 양 측의 전해질에 제공되고, 전해질은 0.5 M FeCl_2 , 0.5 M FeCl_3 , 및 1.0 M NaCl의 조성이며, pH는 약 1이다. 이 전해질은 셀의 양 측을 공급하는 하나의 리저버에 저장되고, 재순환된다. 이 전지는 슬러리 전극 시스템을 사용하며, 이 전해질은 약 7 - 11 마이크로미터의 직경을 가지는 흑연입자를 함유한다. 이 대칭 셀 성능은 -0.5 V와 0.5V 사이의 사이클릭 볼타메트리를 사용하여 3 mV/sec 및 30 mV/sec의 주사속도(scan rate)에서 AC 임피던스로 평가된 것으로, 슬러리 전극의 효율성을 보여주기 위한 것이다. 상기 평가는 또한 20, 30, 40, 및 50 mL/min의 전해질 유속에서 수행된 것이다. 전해질의 상이한 투입량으로 평가하여 어느 정도의 전해질 투입량이 전기적으로 도전성이 되는지, 셀 거동의 어떤 점에서 평판 집전기와 다른지, 높은 표면적 분포 전극을 갖는 시스템은 어떤지를 알기 위한 것이다. 상이한 탄소 투입량에 따른 변화의 전형적인 결과는 도 17에 제시되며, 0 내지 10 vol%의 투입량과 40 mL/min의 전해질 유속에서 평가된 것이다. 이 도면에서 전류밀도는 집전기의 기하학적 면적에 기초한 것이다.

[0088] 평판 전극의 경우, 이론적인 한계 전류는 층류(laminar flow)에 전형적인 상관관계를 사용하여 각각 20 mL/min 및 50 mL/min의 유속에서 41 mA/cm² 및 56 mA/cm² 인 것으로 평가되었다. 도 17에서, 0 및 2.5% 탄소 투입량에 대한 사이클릭볼타모그램은 이러한 투입량에서 평판 거동과 일치하는 한계전류에 도달할 때 곡률 약 +/- 0.3V를 보이며, 이러한 투입량에서 평판 거동과 일치한다.

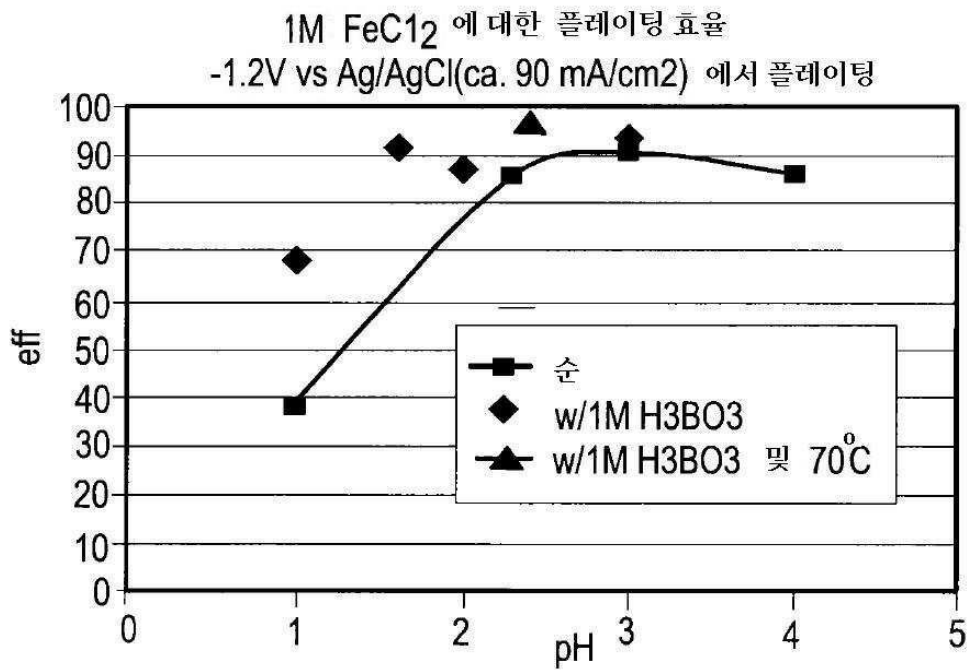
[0089] 철 플로우 배터리의 양태들이 특정한 구체예들에 대하여 제시되고 설명되고 있지만, 본 명세서를 읽고 이해한 당 분야의 기술자라면 다양한 수정 및 변경이 가능함을 알 수 있으며, 이러한 수정 및 변경은 모두 본 발명에 포함되는 것임을 이해하여야 한다.

도면

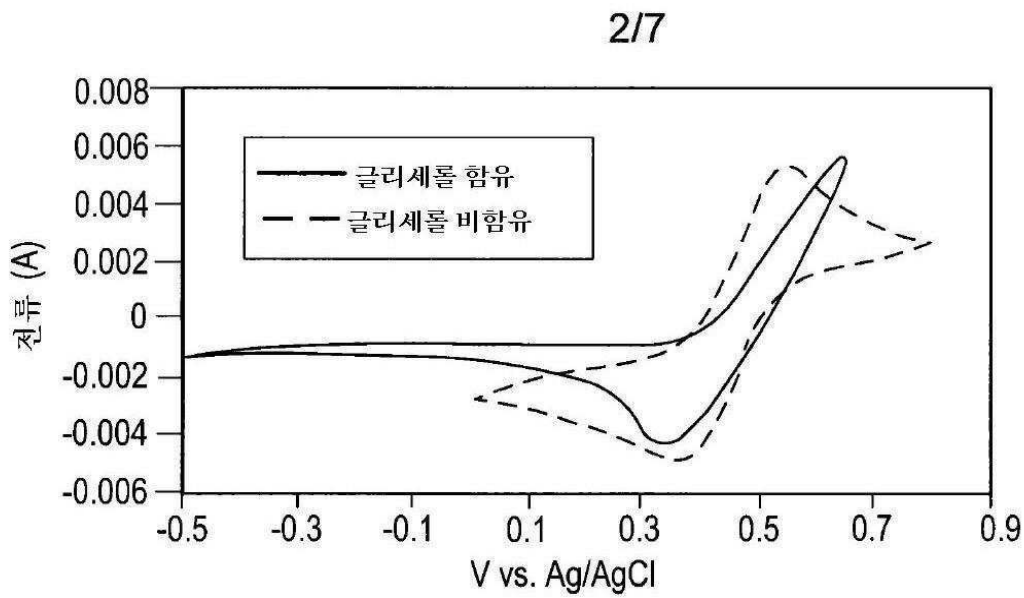
도면1



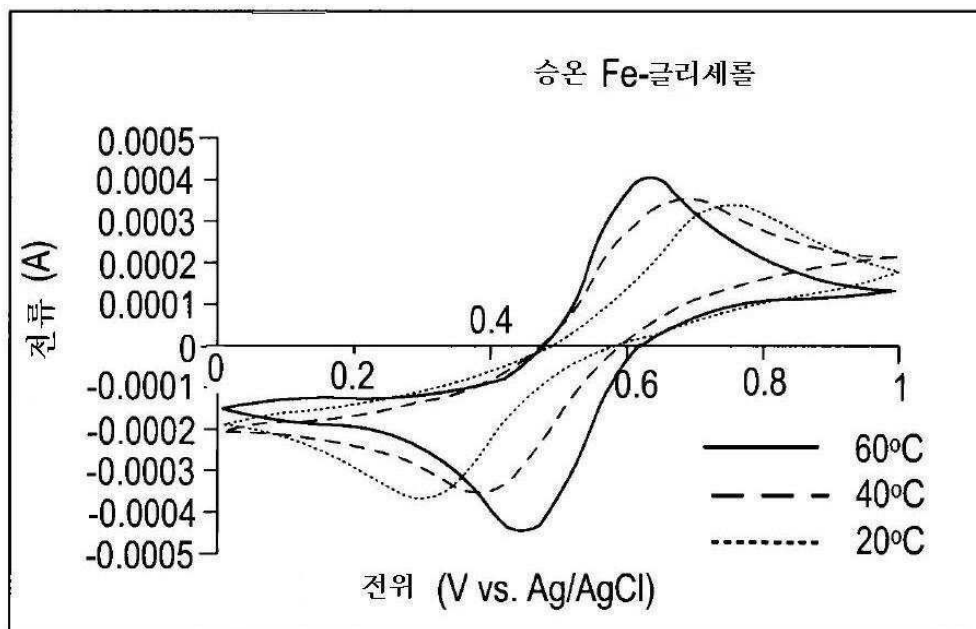
도면2



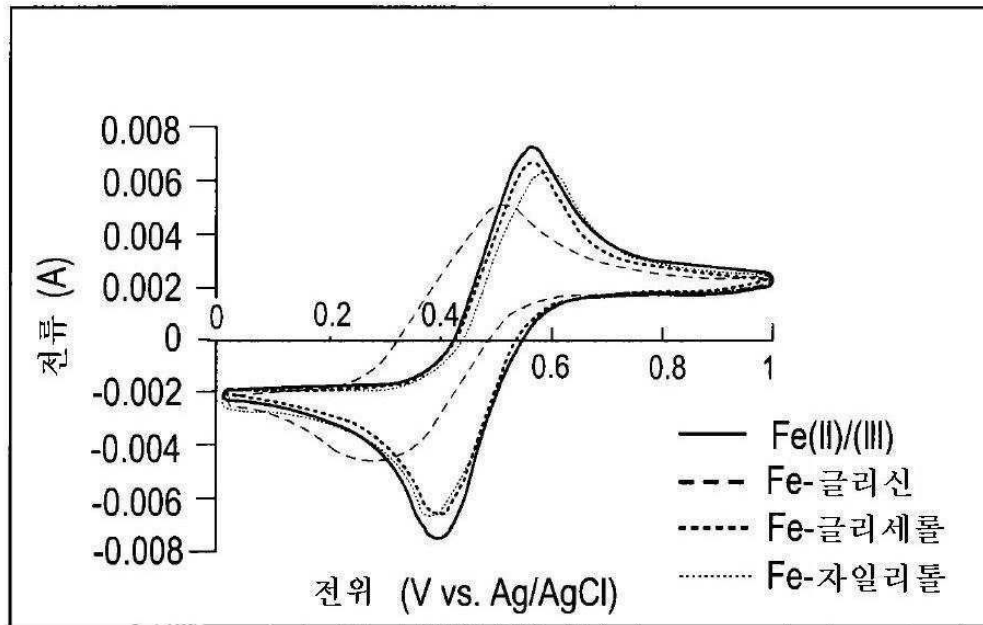
도면3



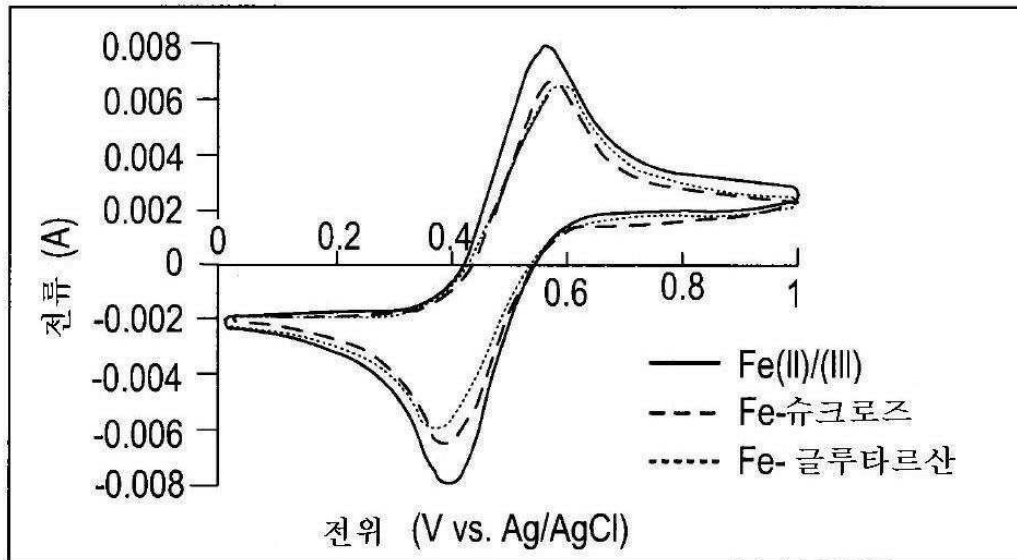
도면4



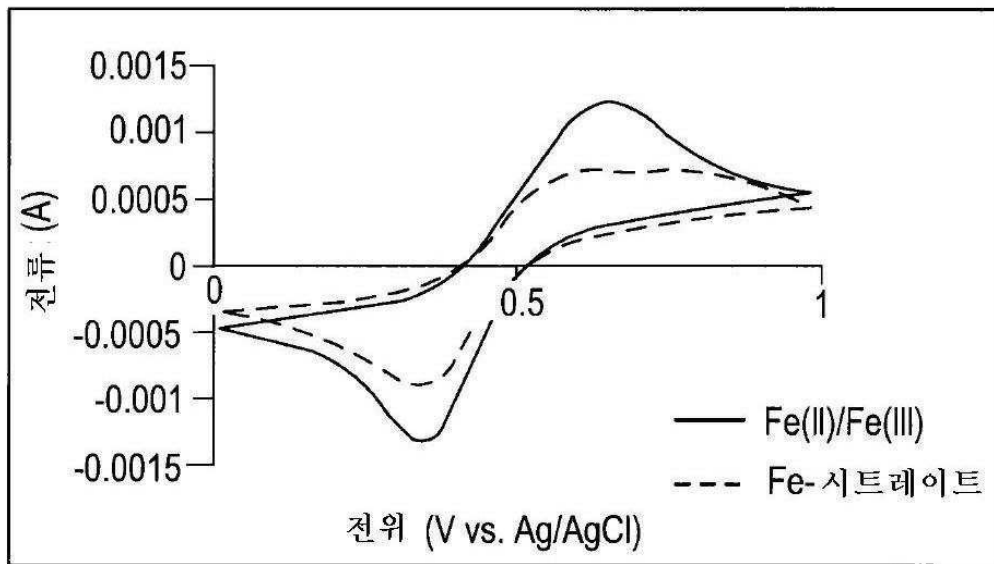
도면5



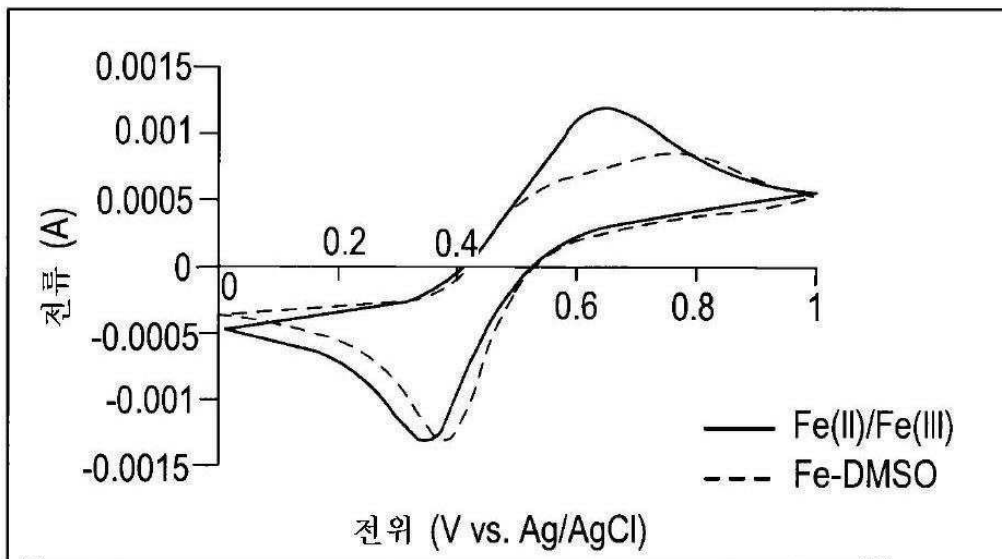
도면6



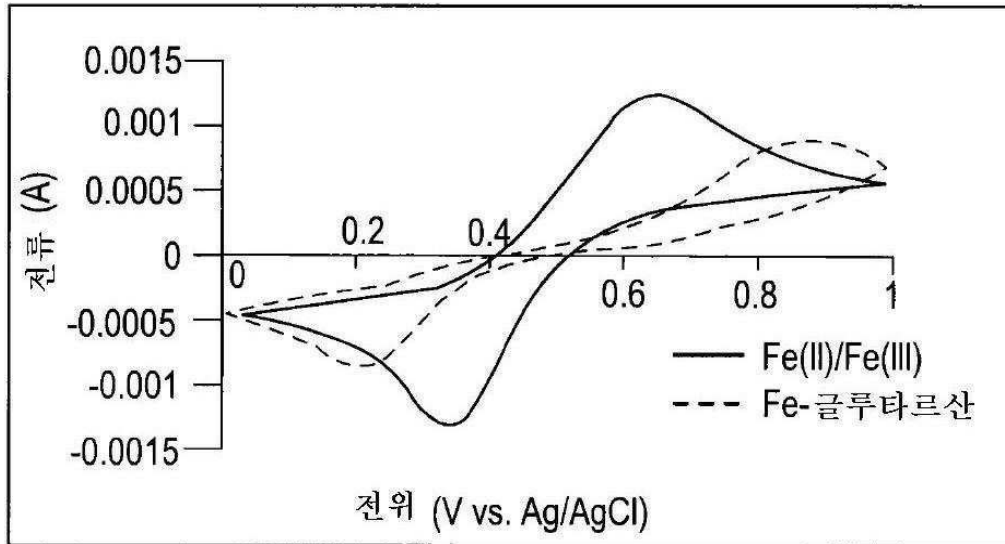
도면7



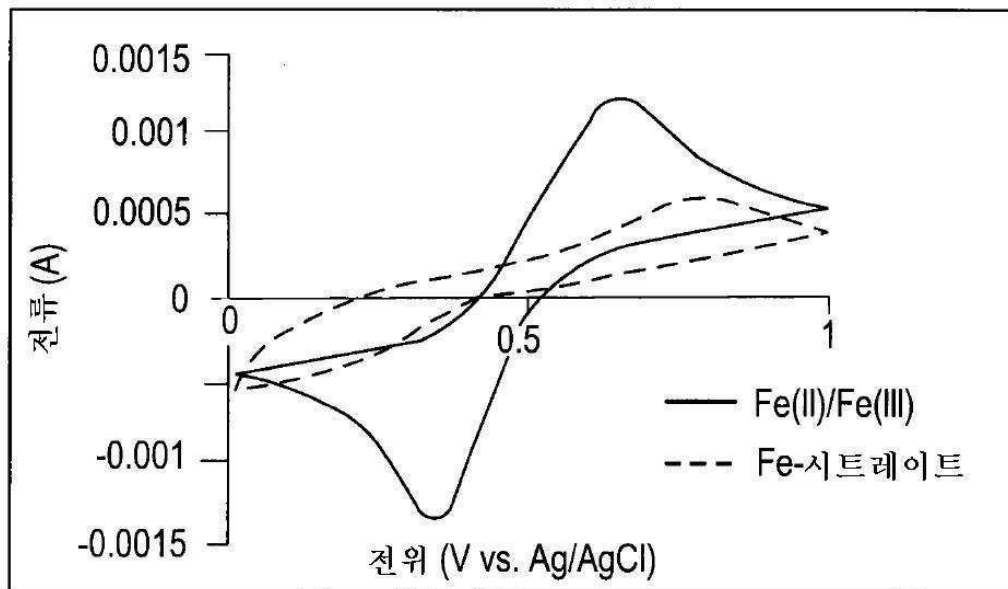
도면8



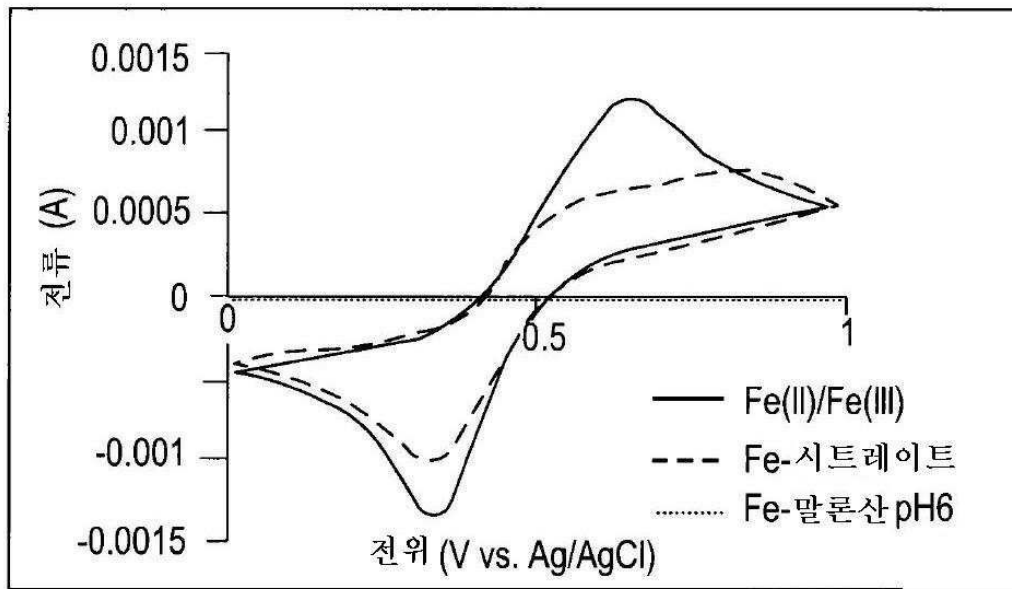
도면9



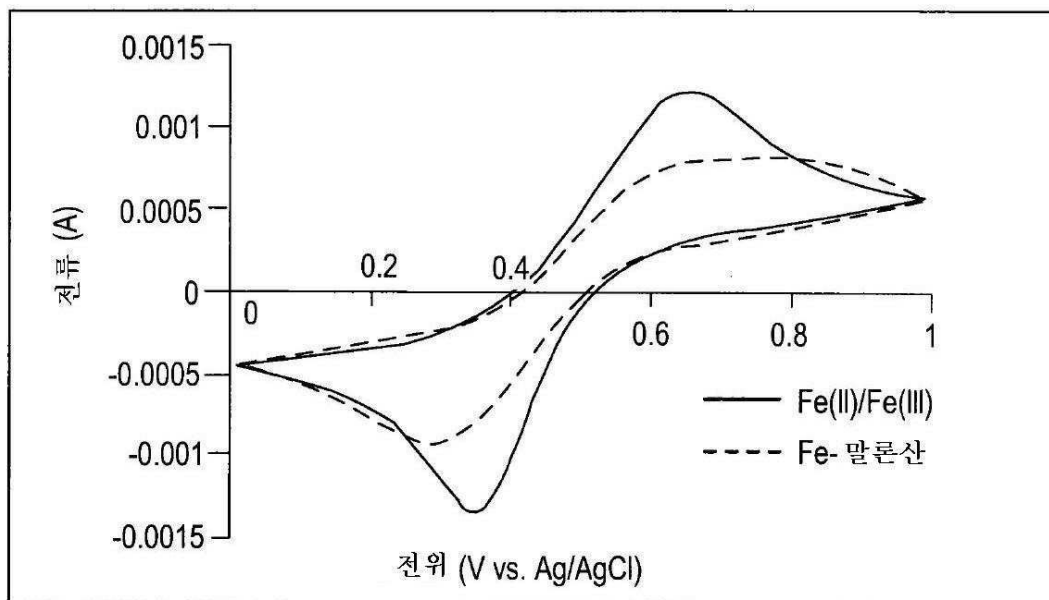
도면10



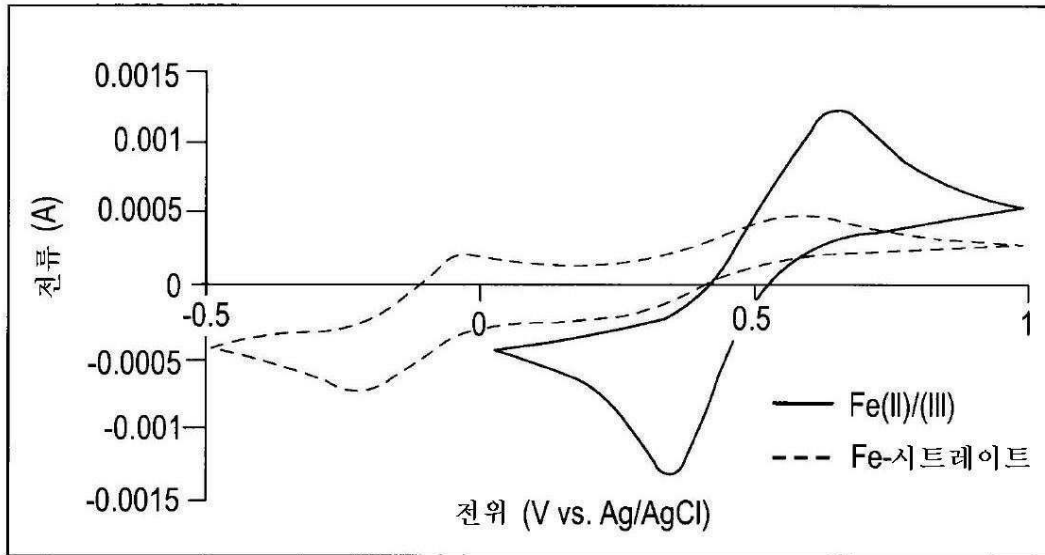
도면11



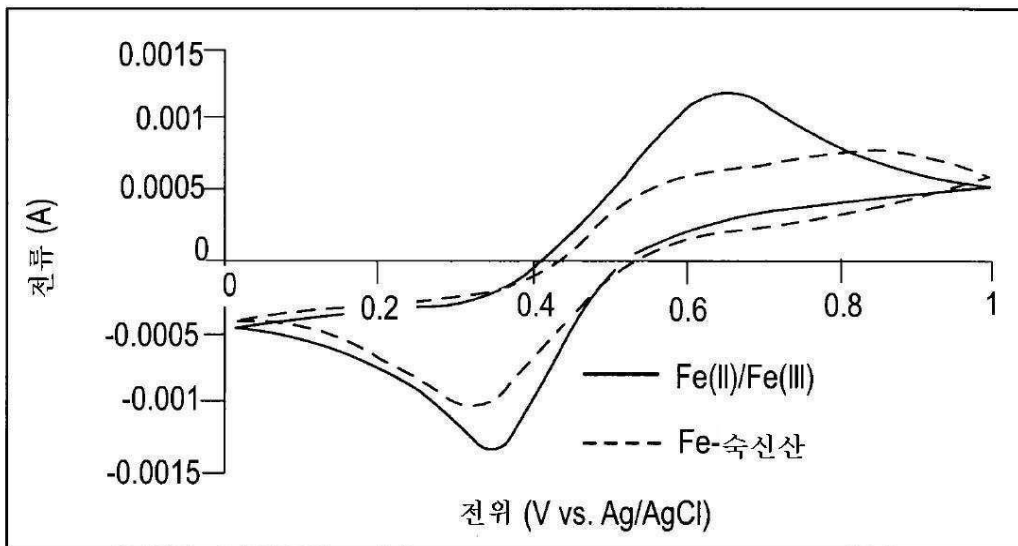
도면12



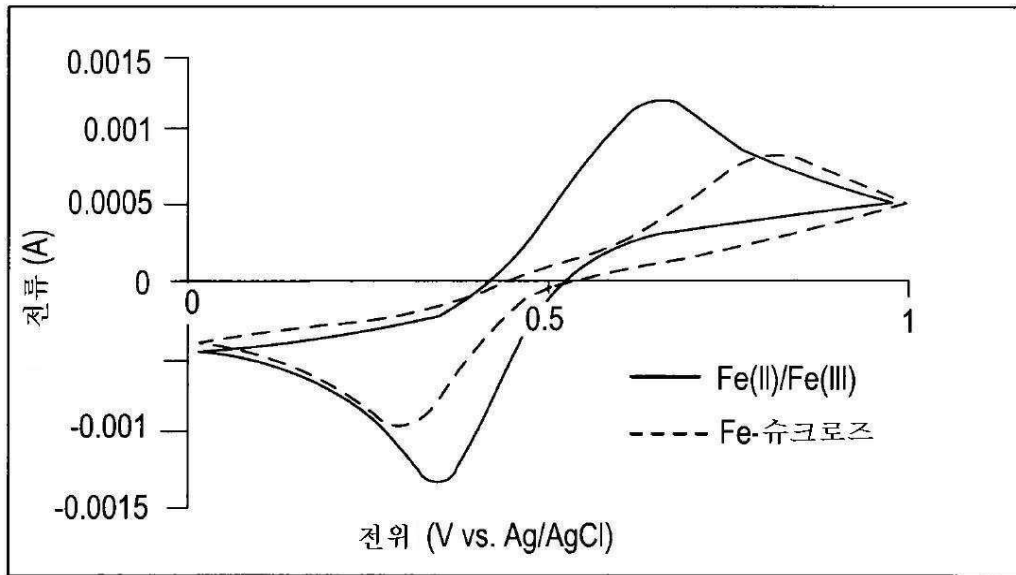
도면13



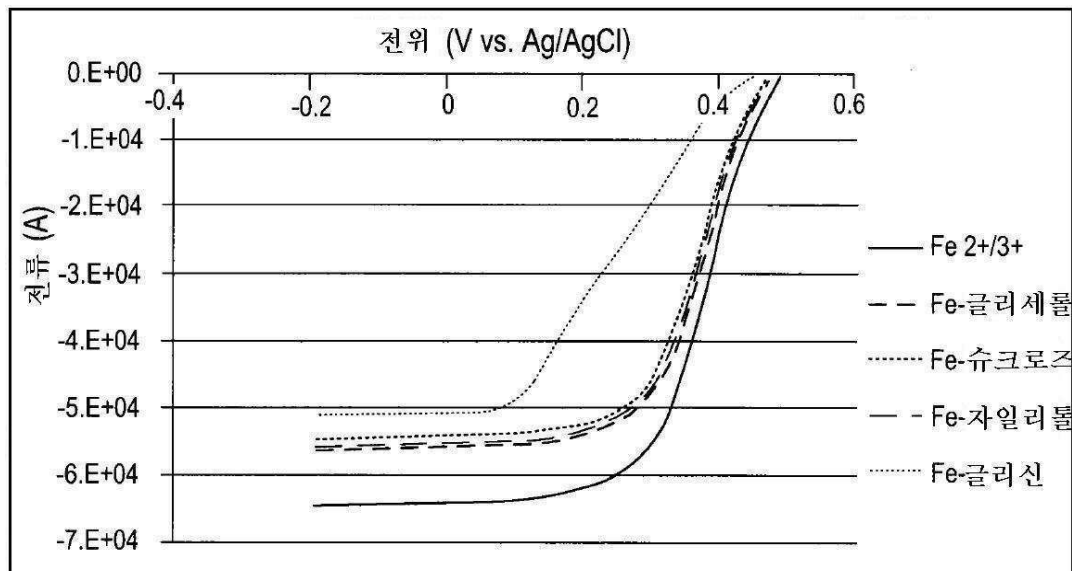
도면14



도면15



도면16



도면17

