



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년12월02일

(11) 등록번호 10-1335586

(24) 등록일자 2013년11월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 12/06 (2006.01) H01M 14/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7006360

(22) 출원일자(국제) 2010년06월25일

심사청구일자 2012년03월09일

(85) 번역문제출일자 2012년03월09일

(65) 공개번호 10-2012-0059548

(43) 공개일자 2012년06월08일

(86) 국제출원번호 PCT/US2010/039919

(87) 국제공개번호 WO 2011/019455

국제공개일자 2011년02월17일

(30) 우선권주장

12/695,386 2010년01월28일 미국(US)

61/232,533 2009년08월10일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US20080268327 A1*

US19763977901 A1

US19774042755 A1

US19774054729 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

지멘스 액티엔게젤샤프트

독일 뮌헨 80333 비렐스파히프라츠 2

(72) 발명자

후안, 케빈

미국 15632 펜실베니아 익스포트 마운트 버넌 애브뉴 2364

보라, 샤일리쉬, 디.

미국 15146 펜실베니아 먼로빌 켈빙턴 드라이브 113

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정현주, 김미희, 이시용

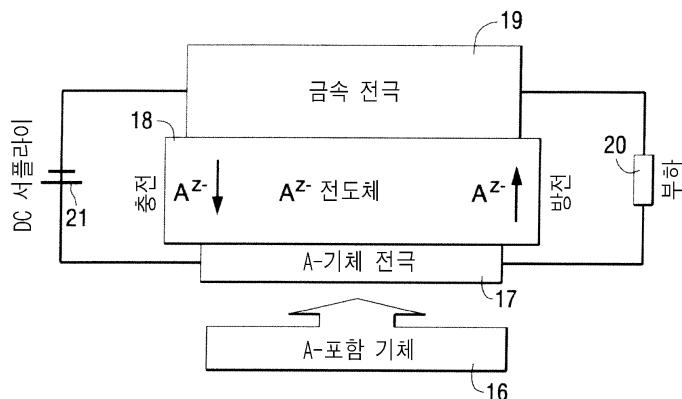
전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 임창연

(54) 발명의 명칭 산화물-이온 배터리 셀 뱅크를 포함하는 전기 저장 디바이스 및 모듈 구성들

(57) 요약

재충전 가능한 전기 저장 디바이스가 개시되고, 일 실시예는 음이온("A") 전도성 전해질(18)과 두 개의 전극들(17, 19) 사이의 이온 이동을 사용하며, 여기서 하나의 전극은 금속 및 금속 산화물의 혼합물을 포함하는 바람직하게 금속 전극(19)이고, 그래서 동작 동안, 충전 및 방전 모드들에서 두 개의 전극들(17, 19) 사이에서 산화물-이온들이 왕복(shuttle)하고, 금속 전극(19)은 음이온 "A"에 관련된 종의 저장소로서의 역할을 한다.

대 표 도 - 도2a

(72) 발명자

탈티비, 메다드

미국 32708 플로리다 원터 스프링스 노던 웨이
1218

보르트마이어, 니콜라스

독일 91054 에를랑겐 비스마르크슈트라쎄 30

리트징거, 케빈, 피.

미국 15085 펜실베니아 레벨 그린 사운더스 스테이
션 로드 130

류, 춘

미국 15143 펜실베니아 세윅클리 흄즈 드라이브
1715

주에스, 미하엘, 요제프

독일 82319 스타른베르크 타질로베크 4번

특허청구의 범위

청구항 1

고체 음이온(anion) 전도성 전해질 및 두 개의 전극들을 포함하는 전기 저장 디바이스로서,

상기 전해질의 양 측면 상의 전극들 사이에 음이온 이동(ion transfer)이 있고, 하나의 전극이 음이온들을 위한 저장소(reservoir)이고, 음이온들은 전극들 사이에서 왕복(back and forth) 이동될 수 있는,

고체 음이온(anion) 전도성 전해질 및 두 개의 전극들을 포함하는 전기 저장 디바이스.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 디바이스가 충전 및 방전 모드에 있을 때, 음이온들은 상기 전극들 사이에서 왕복 이동하고, 상기 음이온들은 O^{2-} , CO_3^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-} , I^- , F^- 및 Cl^- 로 구성된 그룹으로부터 선택된, 음으로 하전된 이온(negatively charged ion)들을 포함하고, 기체 연료들은 사용되지 않는,

고체 음이온(anion) 전도성 전해질 및 두 개의 전극들을 포함하는 전기 저장 디바이스.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

하나의 전극은 금속 전극이고, 제2 전극은 기체 전극이고, 상기 금속 전극은 음이온들을 위한 저장소인,

고체 음이온(anion) 전도성 전해질 및 두 개의 전극들을 포함하는 전기 저장 디바이스.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

하나의 전극은, 두 개 이상의 금속으로 형성된 합금(two, and greater than two, metal formed alloy)의 임의의 조합과 두 개 이상의 산화물로 형성된 고용체(solid solution)의 임의의 조합으로 구성된 금속 전극이고, 상기 금속 전극은 금속 성분(constituent)들을 함유하는 전기 전도성 스켈레톤(skeleton)을 포함하는,

고체 음이온(anion) 전도성 전해질 및 두 개의 전극들을 포함하는 전기 저장 디바이스.

청구항 5

복수의, 전기적으로 연결된 제1항의 전기 저장 디바이스들을 갖는 셀들의 뱅크.

청구항 6

제1항의 전기 저장 디바이스들을 갖는 배터리 셀로서,

상기 전극들 중 하나는 음이온들에 대한 저장소를 형성하는 금속 전극이고, 고체 전해질은 산화물-이온(oxide-ion) 전해질 컨덕터이며, 상기 전극들 중 다른 하나는 공기 전극이고, 상기 셀은 상기 금속 전극 내에 전기 에너지를 저장하기 위해 충전 및 방전 모드에서 동작할 수 있으며,

상기 방전 모드는:

$$yMe + x/2 O_2 = Me_yO_x \text{ 이고},$$

상기 충전 모드는:

$$Me_yO_x = x/2 O_2 + yMe \text{ 이고}, 여기서 } x/y = 0.5 \text{ 내지 } 3.0 \text{ 이고, } Me = \text{금속인},$$

배터리 셀.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 금속 전극은, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Ce, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Ta, V, Mo, Pd 및 W로 구성된 그룹으로부터 선택된 임의의 단상(single-phase) 금속 재료와, Sc-Sc₂O₃, Y-Y₂O₃, La-La₂O₃, Ti-TiO₂, Zr-ZrO₂, Hf-HfO₂, Ce-CeO₂, Cr-Cr₂O₃, Mn-Mn₂O₃, Mn-Mn₃O₄, Mn-MnO, Fe-FeO, Fe-Fe₃O₄, Fe-Fe₂O₃, Co-CoO, Co-Co₃O₄, Co-Co₂O₃, Ni-NiO, Cu-Cu₂O, Cu-CuO, Nb-NbO, Nb-Nb₂O₃, Nb-Nb₂O₅, Ta-Ta₂O₅, V-V₂O₅, V-VO₂, V-V₂O₃, V-VO, Mo-MoO₂, Mo-MoO₃, Pd-PdO 및 W-WO₃로 구성된 그룹으로부터 선택된 임의의 2-상(two-phase) 재료로 구성되는,

배터리 셀.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 2-상 구성(composition)에서, 금속 대 금속 산화물 비율(metal-to-metal oxide ratio)은 0:100 대지 100:0의 범위에 있고, 기체 연료들은 사용되지 않는,

배터리 셀.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 금속 전극은, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo 및 W로 구성된 그룹으로부터 선택된 임의의 단상 금속 재료와, Ti-TiO₂, Cr-Cr₂O₃, Mn-Mn₂O₃, Fe-FeO, Co-CoO, Ni-NiO, Cu-Cu₂O, Mo-MoO₂, 및 W-WO₃로 구성된 그룹으로부터 선택된 2-상 금속 재료 중 임의의 것으로 구성되는,

배터리 셀.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 금속 전극은, Mn, Fe, Mo 및 W로 구성된 그룹으로부터 선택된 임의의 단상 금속 재료와, Mn-Mn₂O₃, Fe-FeO, Mo-MoO₂, 및 W-WO₃로 구성된 그룹으로부터 선택된 바람직한 2-상 금속 재료들 중 임의의 것으로 구성되는,

배터리 셀.

청구항 11

제 6 항에 있어서,

상기 금속 전극은, Fe-FeO, Mn-Mn₂O₃, W-WO₃, 및 Mo-MoO₂로 구성된 그룹으로부터 선택되는,

배터리 셀.

청구항 12

제 6 항에 있어서,

상기 금속 전극은, 두 개의 금속들로 형성된 합금의 임의의 조합과, 두 개의 산화물로 형성된 고용체의 임의의 조합 중 임의의 것으로 구성되는,

배터리 셀.

청구항 13

제 6 항에 있어서,

상기 금속 전극은, 금속 성분들을 함유하는 전기 전도성 스키лет론을 포함하는, 배터리 셀.

청구항 14

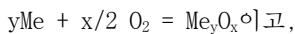
제5항의 셀들의 뱅크로서,

상기 전기 저장 디바이스들은 고체 셀들 또는 텅 빈 가늘고 긴(hollow elongated) 관형 셀들이며,

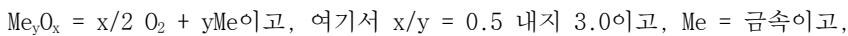
각각의 셀은 충전 및 방전 모드에서 동작할 수 있고, 각각의 셀은 400°C를 초과하는 녹는점을 갖는, 제1 전극으로서 사용을 위해 산화될 수 있는 단상 또는 2-상 금속 재료, 그리고 공기를 전해질로 이동시킬 수 있는 제2 전극 재료, 그리고 산화물 이온들을 이동시킬 수 있는 그 사이의 전해질을 포함하고,

상기 금속성 전극은 산소의 저장소이고,

상기 방전 모드는:



상기 충전 모드는:



상기 셀들의 뱅크는 전기 에너지를 저장하고, 상기 제2 전극 재료와 접촉하기 위해 공기원(source of air)을 갖는,

셀들의 뱅크.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 제1 전극은 500°C를 초과하는 녹는점을 갖고, 기체 연료들은 사용되지 않으며, 상기 고체 셀들은 임의의 기하구조 형상을 가질 수 있는,

셀들의 뱅크.

청구항 16

제 14 항에 있어서,

상기 제2 전극은, 고정된 온도에서 고정된 부분압의 산소를 유지시키는 임의의 고체상(solid phase)일 수 있고, 옥시던트 기체 피드(oxidant gas feed)는 임의의 산소 함유 기체일 수 있는,

셀들의 뱅크.

청구항 17

제 14 항에 있어서,

상기 금속 전극은, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Ce, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Ta, V, Mo, Pd 및 W로 구성된 그룹으로부터 선택된 임의의 단상 금속 재료와, Sc-Sc₂O₃, Y-Y₂O₃, La-La₂O₃, Ti-TiO₂, Zr-ZrO₂, Hf-HfO₂, Ce-CeO₂, Cr-Cr₂O₃, Mn-Mn₂O₃, Mn-Mn₃O₄, Mn-MnO, Fe-FeO, Fe-Fe₃O₄, Fe-Fe₂O₃, Co-CoO, Co-Co₃O₄, Co-Co₂O₃, Ni-NiO, Cu-Cu₂O, Cu-CuO, Nb-NbO, Nb-NbO₂, Nb-Nb₂O₅, Ta-Ta₂O₅, V-V₂O₅, V-V₂O₃, V-VO, Mo-MoO₂, Mo-MoO₃, Pd-PdO 및 W-WO₃로 구성된 그룹으로부터 선택된 임의의 2-상 재료로 구성되고, 상기 2-상 구성에서, 금속 대 금속 산화물 비율은 0:100 내지 100:0의 범위에 있고, 기체 연료들은 사용되지 않는,

셀들의 뱅크.

청구항 18

제 14 항에 있어서,

상기 2-상 구성에서, 금속 대 금속 산화물 비율은 0:100 내지 100:0의 범위에 있고, 기체 연료들은 사용되지 않는,

셀들의 뱅크.

청구항 19

제 14 항에 있어서,

상기 금속 전극은, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo 및 W로 구성된 그룹으로부터 선택된 임의의 단상 금속 재료와, Ti-TiO₂, Cr-Cr₂O₃, Mn-Mn₂O₃, Fe-FeO, Co-CoO, Ni-NiO, Cu-Cu₂O, Mo-MoO₂, 및 W-WO₃로 구성된 그룹으로부터 선택된 2-상 금속 재료 중 임의의 것으로 구성되는,

셀들의 뱅크.

청구항 20

제 14 항에 있어서,

상기 금속 전극은, Mn, Fe, Mo 및 W로 구성된 그룹으로부터 선택된 임의의 단상 금속 재료와, Mn-Mn₂O₃, Fe-FeO, Mo-MoO₂, 및 W-WO₃로 구성된 그룹으로부터 선택된 바람직한 2-상 금속 재료들 중 임의의 것으로 구성되는,

셀들의 뱅크.

명세서

기술 분야

[0001] 관련된 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은, 35 U.S.C. § 119(e) 하에서, 2009년 8월 10일자로 출원되고 ELECTRICAL STORAGE DEVICE INCLUDING OXIDE - ION BATTERY CELL BANK AND MODULE CONFIGURATIONS로 명명된 미국 가 특허 출원 시리얼 번호 61/232,533의 우선권을 주장한다.

[0003] 본 발명은 음이온 전도성 전해질(anion conducting electrolyte)을 포함하는 전기 저장 디바이스에 관한 것으로, 여기서 상기 전해질의 어느 한 측에서 전극들 사이에 이온 이동(ion transfer)이 있다. 이러한 본 발명은 또한, 전해질 산화물-이온 전도체들을 이용하여 전기 에너지를 저장하기 위한 모듈, 셀들의 뱅크, 및 셀 전기화학적 구성에 관한 것으로, 여기서 두 개의 전극들 사이에 산화물-이온 이동이 있다.

배경 기술

[0004] 고온 고체 산화물 전해질 연료 셀들은 기술분야에서 잘 알려져 있고, 통상적으로 약 500°C를 초과하는 온도들에서, 화학 에너지를 직류 전류 전기 에너지로 변환시킨다. 이러한 온도는 고체 전해질이 충분히 전도성을 띠도록 만들기 위해 요구된다. 안정된 지르코니아가 주된 전해질(prime electrolyte)이다. 이러한 연료 셀들은 예컨대 미국 특허 번호 4,395,468(아이젠버그)에 의해 알려진다. 고체 산화물 연료 셀("SOFC:solid oxide fuel cell")의 일반적인 작용(working) 원리를 및 일반적인 반응들은, 따로 설명이 필요 없는 종래 기술의 도 1에 도시된다. 공기와, 천연 기체와 같은, 요구되는 기체 연료는, 오로지, 약 800°C 내지 약 1,000°C에서 전기를 발생시키기 위해 둘 다 사용된다. 이러한 타입의 SOFC는 금속/세라믹 연료 전극들(10), 기체 개질(reformed) 천연 기체 연료 및 세라믹, 고밀도(dense) 고체 전해질(11), 그리고 다공성(porous) 세라믹 공기 전극(12)을 사용한다. 세라믹들 또는 금속 세라믹들만이 이를 고온들을 견딜 수 있으므로, 금속들은 사용되지 않는다. 연료(13)가 F에 의해 도시되고, 옥시던트(oxidant) 또는 공기(A)가 14에 의해 도시된다.

[0005] Ceramic Fuel Cells사의 N.Q.Minh에 의한 일반 간행물 J.Am.Ceramic Soc. 76[3] 563-588(1993년)은, 관형, 삼각형 및 다른 구성을, 그리고 사용된 재료들과 동반된 전기화학적 반응들을 포함하는, 다양한 연료 셀 설계들을 상세하게 설명한다. 예컨대, 상기 논문은 세그먼트화된 직렬형 셀(segmented cell-in-series)(결합된 벨 앤드 스피롯(banded and bell-and-spigot), 모놀리식(코-플로(co-flow) 및 크로스-플로(cross-flow)), 및 평판 설계들을 상당히 상세하게 설명한다. 니켈 또는 코발트/이트리아(yttria) 안정화된 지르코니아와 같은 서멘

(cermet) 연료 전극(애노드) 재료들 그리고 열팽창 문제들의 상기 서멧 연료 전극(애노드) 재료들의 계수 (coefficient)들이 또한 논의된다.

[0006] 에너지를 발생시키는 것에 부가하여, 배터리들이 또한 에너지를 저장한다. 전기 에너지 저장은, 전기 절약 (electrical economy)의 효과적인 확산을 위해 그리고 많은 재생(renewable) 에너지 기술들의 구현을 위해 중요하다. 과거 이십 년 동안, 전기 에너지의 저장에 대한 요구는 휴대성, 수송, 및 부하-평준화 및 중앙 배급 애플리케이션들의 영역들에서 크게 높아져 왔다. 현재의 전기화학적 에너지 저장 시스템들은 단순히 너무 값비싸서 주요한 새로운 시장들을 침투할 수 없고, 여전히 더 높은 성능이 요구되며, 환경적으로 수용될 수 있는 재료들이 선호된다. 주요한 시장 확장을 위해 필요한 더 낮은 비용 및 더 긴 수명으로 더욱 고도의 더 빠른 에너지 저장을 허용하기 위해 전기 에너지 저장 과학 기술의 변형적 변화(transformational change)들이 크게 요구된다. 이들 변화들 중 대부분은, 더욱 신속하고 가역적으로 양이온(cation)들 및/또는 음이온들과 반응하는 더 큰 산화환원 능력(redox capacity)들을 증명하는 새로운 재료들 및/또는 혁신적 개념들을 요구한다.

[0007] 배터리들은 전기 에너지를 저장하는 단연(by far) 가장 평범한 형태로, 표준 일상 납-산 셀(standard every day lead-acid cell)들, 미국 특허 번호 4,078,125를 통해 브라운에 의해 알려진 핵잠수함용 신종(exotic) 철-은 배터리들, 그리고 미국 특허 번호 5,856,047을 통해 벤카테산(Venkatesan) 등에 의해, 미국 특허 번호 6,399,247 B1을 통해 키타야마에 의해, 그리고 미국 특허 번호 7,261,970을 통해 영 등에 의해 알려진 니켈-금 속 하이브리드(NiMH) 배터리들의 범위에 있다. 또한, 미국 특허 번호 3,977,901(부젤리(Buzelli))을 통해, 미국 특허 번호 4,054,729(아이젠버그)를 통해, 미국 특허 공개공보들 2006/0063051; 2007/007491; 2007/0259234를 통해(각각, 장, 부르하르트(Burchardt), 및 추아(chua) 외 저) 알려진 금속-공기 셀들, 그리고 또한 미국 특허 공개공보들 2003/0143457 및 2004/0241537을 통해(각각, 카시노 외 저, 및 오쿠야마 외 저) 알려진 공기 배터리들이 알려져 있다. 리튬-이온 배터리들은 미국 특허 번호 7,396,612 B2를 통해 오하타에 의해 알려진다. 이들 나중의 금속-공기, 니켈-금속 하이브리드 및 리튬-이온 배터리 셀들은 액체 전해질 시스템들을 요구한다.

[0008] 배터리들은, 사이즈에 있어서, 시계들에서 사용되는 버튼 셀들로부터 메가와트 부하 평준화 애플리케이션들까지의 범위에 있다. 배터리들은, 일반적으로, 효율적인 저장 디바이스들이고, 이때 출력 에너지는, 최고 전력 밀도(power density)들에 있는 경우를 제외하고서, 통상적으로 입력 에너지의 90%를 초과한다. 재충전 가능한(rechargeable) 배터리들은 수년간 납-산으로부터 니켈-카드뮴 및 니켈-금속 하이브리드(NiMH)를 통해 리튬-이온으로 발달되었다. NiMH 배터리들은 컴퓨터들 및 휴대폰들과 같은 전자 디바이스들을 위한 초기 워크호스(workhorse)였으나, 상기 NiMH 배터리들은, 리튬-이온 배터리들의 더 높은 에너지 저장 능력 때문에, 리튬-이온 배터리들에 의해 상기 시장으로부터 거의 완전히 쫓겨났다. 오늘날, NiMH 기술은 하이브리드 전기 차량들에서 사용되는 주요한 배터리이나, 리튬 배터리들의 안정성 및 수명이 향상될 수 있다면, 더 높은 전력 에너지 및 이제 더 낮은 비용의 상기 리튬 배터리들에 의해 쫓겨날 가능성성이 있다. 진보된 배터리들 중에서, 리튬-이온은 최고의 재충전 가능한 전자 디바이스들을 위한 지배적인 전원이다.

[0009] 필요한 것은, 높은 용량(capacity)의 에너지를 필요한 대로 신속하게 그리고 가역적으로 쉽게 방전시킬 수 있고 충전시킬 수 있는 극적으로 새로운 전기 에너지 저장 디바이스이다. 또한 필요한 것은, 단순하고, 그리고 주요한 유지보수(maintenance) 없이 수년간 동작할 수 있는 디바이스이다. 또한, 필요한 것은, 천연 기체 연료, 탄화수소 연료 또는 H₂ 연료와 같은 그의 개질 부산물(reformed by-product)들과 같이, 탄소질의 연료 기체들을 통해 동작할 필요가 없는 디바이스이다. 이러한 디바이스는:

[0010] · 단순한 셀 및 모듈 구조;

[0011] · 일 실시예에서, 방전 및 충전 계면 반응(interfacial reaction)들을 위해 손쉬운 운동(facile kinetic)을 달성하기 위한 약 400°C 내지 500°C를 초과하는 동작 온도;

[0012] · 높은 이론적 에너지 밀도;

[0013] · 모든 고체 상태 컴포넌트들;

[0014] · 낮은 시스템 비용; 및

[0015] · 낮은 전력-손실 저집전(low power-loss low current collection)

[0016] 을 가져야 한다.

발명의 내용

- [0017] 본 발명의 주요한 목적은 위의 필요들을 공급하는 배터리 셀들, 셀 뱅크들 및 모듈 구성들을 제공하는 것이다.
- [0018] 고체 음이온 전도성 전해질 및 두 개의 전극들을 포함하는 전기 저장 디바이스를 제공함으로써, 위의 필요들이 공급되고 목적이 달성되며, 여기서 상기 전해질의 어느 한 측에서 전극들 사이에 음이온 이동이 있고, 한 개의 전극은 음이온들을 위한 저장소(reservoir)이고, 음이온들은 전극들 사이에서 왕복(back and forth) 이동할 수 있다. 상기 이온들은, O^{2-} , CO_3^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-} , I^- , F^- 및 Cl^- 및 그들의 혼합물들로 구성된 그룹으로부터 선택된 음이온(negatively charged ion)들을 포함한다. 여기서, 동작을 위해 기체 연료들이 필요하지 않다. 기본 동작은 이후에 논의되는 도 2a 및 도 2b에서 도시된다.
- [0019] 또한, 전기 에너지를 금속성 전극들에 저장하기 위해, 충전 및 방전 모드로 동작할 수 있는, 산화물-이온 전해질 전도체들과 함께 상기 금속성 전극들을 이용하는 셀들의 뱅크를 제공함으로써, 위의 필요들이 공급되고 목적이 달성되며, 여기서, 상기 방전 모드는:
- [0020] $yMe + x/2 O_2 = Me_yO_x$
- [0021]이고, 상기 충전 모드는:
- [0022] $Me_yO_x = x/2 O_2 + yMe$ 이고, 여기서 $x/y = 0.5$ 내지 3.0이고 Me = 금속이다.
- [0023] 또한, 본 발명은, 복수 개의 전기적으로 연결된 고체 또는 텅 빈 가늘고 긴 관형 셀들을 포함하는 셀들의 뱅크에 있으며, 각각의 셀은 충전 및 방전 모드로 동작할 수 있고, 각각의 셀은, $400^\circ C$ 를 초과하는 녹는점을 갖는 제1 전극으로서 사용을 위해 산화될 수 있는 단상 또는 2-상 금속성 재료, 그리고 공기를 전해질로 이동시킬 수 있는 제2 전극 재료, 그리고 산화물 이온들을 이동시킬 수 있는 그 사이의 전해질을 포함하고, 여기서 상기 금속성의 제1 전극은 산소의 저장소이고, 여기서 상기 방전 모드는:
- [0024] $yMe + x/2 O_2 = Me_yO_x$
- [0025]이고, 상기 충전 모드는:
- [0026] $Me_yO_x = x/2 O_2 + yMe$ 이고, 여기서 $x/y = 0.5$ 내지 3.0이고 Me = 금속이며, 여기서 셀들의 뱅크는, 전기 에너지를 저장하고, 제2 전극 재료와 접촉하기 위해 공기원을 갖는다. 바람직하게, 궁극적으로 모듈을 제공하기 위해, 복수 개의 셀들의 뱅크가 연결될 수 있다. 바람직하게, 금속성의 제1 전극은 $500^\circ C$ 를 초과하는 녹는점을 갖는다. 기체 연료들이 사용되지 않는다는 것을 주의하는 것이 중요하다. 부가하여, 도 18a에 도시된 바와 같은 평면형 기하구조가 사용될 수 있다. 이는, 여기에 설명되는 셀들의 뱅크들 전부에 적용될 수 있다.
- [0027] 여기에 사용되는 바와 같은 용어 "저장소"는, 음이온들과 관련된 종(species)이 전극에서 캡쳐(capture)/유지될 수 있고, 헐리스(release)될 수 있다는 것을 의미하도록 정의된다. 용어 "텅 빈 가늘고 긴 관형 셀들"은 설명에서 이후에 정의된다. 산화물 이온들은 O^{2-} 이다. 용어 "고체 셀들"은, 관형, 삼각형, 그리고 정사각형, 삼각형 등인 단면(cross-section)들과 같은 임의의 다른 기하구조 구성을 포함한다.
- [0028] 본 발명은 추가로, 복수 개의 전기적으로 상호연결된 셀들의 뱅크를 포함하는 저장 모듈에 있고, 각각의 셀들의 뱅크는 복수 개의 전기적으로 연결된 텅 빈 가늘고 긴 관형 셀들을 포함하고, 각각의 셀은 충전 및 방전 모드에서 동작할 수 있고, 각각의 셀은, $500^\circ C$ 를 초과하는 녹는점을 갖는 제1 전극으로서 사용을 위해 산화될 수 있는 단상 또는 2-상 금속성 재료, 그리고 공기를 전해질로 이동시킬 수 있는 제2 전극 재료, 그리고 산소 이온들을 이동시킬 수 있는 그 사이의 전해질을 포함하고, 여기서 상기 금속성의 제1 전극은 산소의 저장소이고, 여기서 상기 방전 모드는:
- [0029] $yMe + x/2 O_2 = Me_yO_x$ 이고, 상기 충전 모드는:
- [0030] $Me_yO_x = x/2 O_2 + yMe$ 이고, 여기서 $x/y = 0.5$ 내지 3.0이고 Me = 금속이며, 여기서 셀 뱅크들은, 전기 에너지를 저장하고, 제2 전극 재료와 접촉하기 위해 공기원을 갖는다. 이러한 저장 모듈은 $550^\circ C$ 로부터 $650^\circ C$ 까지의 중간(moderate)/높은 온도들에서 효과적으로 동작할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 더 나은 이해를 위해, 첨부된 도면들에 도시되는, 이러한 본 발명의 바람직한 예시적 실시예들이 참조될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032]

도 1은 종래 기술 SOFC의 작용 원리들을 도시한다.

도 2a는, A-포함 기체를 사용하고 기체 연료에 대한 필요를 제거시키는, 음이온 A 전도체에 기초한, 본 발명의 에너지 저장 디바이스의 최광의의 예를 도시한다.

도 2b는, 공기를 사용하고 기체 연료에 대한 필요를 제거시키는, 본 발명의 전기 에너지 저장 디바이스의 일 실시예의 작용 원리들을 도시한다.

도 3은 본 발명의 전기 에너지 저장 디바이스의 양쪽 전극 반응들 모두의 예를 도시한다.

도 4a-도 4c는, 고체 내부 금속 전극 기판을 포함하는, 본 발명에서 사용될 수 있는 다양한 가능한 관형 셀 구성을 도시한다.

도 5는 다양한 금속 및 산화물 재료들에 대한 EMF(대 공기, 볼트) 대 T(K)의 그래프이다.

도 6은 다양한 금속 및 산화물 재료들에 대한 이론적 에너지 밀도 대 T(K)의 그래프이다.

도 7은 다양한 금속 및 산화물 재료들에 대한 열역학 전기 효율 대 T(K)의 그래프이다.

도 8은 다양한 금속 및 산화물 재료들에 대한 비용(\$/kWeh) 대 T(K)의 그래프이다.

도 9는 다양한 금속성 재료들에 대한 최대 전류 밀도 대 시간의 그래프이다.

도 10a는 최대 전지 용량(ampere hour) 대 850 cm³의 셀 액티브(active) 영역을 갖는 다양한 금속성 재료들의 그래프이다.

도 10b는 cm³당 최대 전지 용량 대 다양한 금속성 재료들의 그래프이다.

도 11은, 방전 프로세스 동안에 금속 전극에서 발생하는 금속 산화의 두 개의 병렬 메커니즘들의 개략적인 도면이고, 여기서 혼합된 전도성 페이즈(mixed conducting phase)는 인터페이스에서만 고려된다.

도 12는 방전 프로세스 동안에 금속 전극에서 발생하는 금속 산화의 두 개의 병렬 메커니즘들의 개략적인 도면이고, 여기서 혼합된 전도성 페이즈는 별크(bulk)에서 고려된다.

도 13은 부피 안정(volume stable) 혼합된 전도성 재료의 전해질 인터페이스 스켈레톤(skeleton)에 포함된 금속 전극 입자들의 개략도이다.

도 14는 분리된 금속 전극 및 집전기의 개략도이고, 이때 금속 스폰지들은 기체상 O₂에 의해 산화된다.

도 15는 전해질을 보호하기 위하여, 금속 산화 동안의 임의의 부피 팽창 문제점을 제어/완화하기 위한 등급화된 금속 전극 구조의 개략도이다.

도 16은 다공성 공기 전극 기판들에 기초한, 관형 모듈 내의 기본적인 반복하는(basic repeating) 산화물-이온 배터리 셀 유닛들의 개략적인 단면도이다.

도 17은 다공성 금속 기판들에 기초한, 관형 모듈 내의 기본적인 반복하는 산화물 배터리 셀 유닛을 나타내는 개략적인 단면도이다.

도 18a는 평면형 모듈 내의 기본적인 반복하는 산화물-이온 배터리 셀 유닛들의 개략적인 단면도이다.

도 18b는 텔타 또는 삼각형 모듈 내의 기본적인 반복하는 산화물-이온 배터리 셀 유닛들의 개략적인 단면도이다.

도 19는 화학적 충전을 이용하는 산화물-이온 배터리 모듈의 기본적인 반복하는 유닛의 개략도이다.

본 발명을 가장 잘 나타내는 도 20은, 각각의 셀이 튜브 시트들로 납땜된 셀들의 뱅크의 개략도이고, 이때 상기 셀들은 병렬이고, 셀들의 뱅크는 직렬이다.

도 21은 일 실시예를 전기 직렬로 연결된 셀들의 뱅크의 3-차원 도면으로 도시한다.

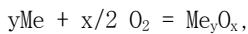
도 22는 셀 모듈의 일 실시예의 3-차원 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033]

본 발명의 전기 저장 디바이스의 최광의의 작용 원리가 도 2a에 도시되고, 여기서 비-연료 포함 기체(16)는 A-기체 전극(17)과 접촉하고, A 전도성 전도체/전해질(18)은 A-기체 전극 및 금속성 전극(19) 바로 옆에 배치되고, 여기에는 전기 회로, 부하(20) 및 DC 서플라이(21)가 있다. 여기서, 음이온 전도성 전해질이 있고, 여기서 전극의 어느 한 측에서 전극들 사이에 이온 이동이 있으며, 이러한 이온들은 O^{2-} , CO_3^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-} , I^- , F^- 및 Cl^- 중 적어도 하나로부터 선택된다. 본 발명의 산화물-이온 배터리 구성의 일 실시예의 작용 원리는 도 2b에 개략적으로 도시된다. 방전 모드에서는, 산소 화학적 전위의 구배(gradient)의 추진력(driving force) 하에서 높은 분압의 산소 측(이 경우, 공기 측)으로부터 낮은 분압의 산소 측(금속 간(metal-metal) 산화물 전극)으로 산화물-이온 음이온들이 이동(migrate)한다. 충전 모드에서는, 전기장의 추진력 하에서 낮은 분압의 산소 측으로부터 높은 분압의 산소 측으로 산화물-이온들이 이동하도록 강제된다. 여기서, 공기(16')는 공기 전극(17')과 접촉한다. 산소 이온 전도체 전해질은 공기 전극 및 금속성(금속 간 산화물) 전극(19') 사이에 있다. 부하는 20'으로 도시되고, D.C. 전원은 21'로 도시된다. 충전 및 방전 동안에 발생하는 대응하는 전극 반응들이 도 3에 도시된다. 방전 모드 하에서, 발열성 열(exothermic heat)과 함께 금속이 금속 산화물로 산화되는 반면에, 충전 모드 하에서는 흡열성 열(endothermic heat)과 함께 금속 산화물이 금속으로 환원한다(reduce). 방전 프로세스는 아래와 같고, 여기서 $Me = \text{금속}$ 이다:

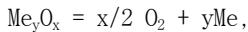
[0034]



[0035]

그리고, 충전 모드 프로세스는 아래와 같고:

[0036]



[0037]

여기서, x/y 는 바람직하게 0.5 내지 3.0이다. 여기서, 공기 전극은 17''로서 도시되고, 전해질은 18''로서 도시되며, 금속 전극은 19''로서 도시된다.

[0038]

관형 셀 구성들이 바람직하고, 간략성을 위해, 전체에 걸쳐서 도시될 것이다. 그러나, 이는, 다른 "텅 빈, 가늘고 긴 관형 셀" 구조들이 여기에 포함되는 바와 같이, 어떠한 방식으로도 제한적인 것으로 해석되어서는 안되는데, 그 이유는 아이젠퍼그에 의해 미국 특허 번호 4,728,584를 통해 설명된 물결모양(corrugated) 설계와, 미국 특허출원 공개공보 번호 U.S. 2008/0003478 A1(그레이너(Greiner) 외)에 의해 설명된 삼각형, 사변형(quadrilateral), 타원형, 계단식 삼각형 및 미엔더(meander)가 전부 여기에서 "텅 빈 가늘고 긴 관형" 셀들로서 정의되기 때문이다. 본 발명에서 사용하기 위한 다양한 텅 빈 가늘고 긴 관형 셀 설계들이 도 4a, 도 4b 및 도 4c에 도시된다. 또한, 삼각형 "엘타 타입 셀들" — 도 18b — 이 유용할 수 있다. 도 4a, 도 4b 및 도 4c에서는, 공기 또는 옥시던트가 24이고, 정제된 비활성(purified inert)(비-연료) 기체가 25이고, 공기 전극이 26이고, 전해질이 27이고, 금속 전극이 28이고, 세라믹 상호연결부가 29이며, 그리고 금속 "기판"이 30이다. 본 발명의 복잡한 특성 때문에, 도면들의 소정의 전후 리뷰가 있을 것이다.

[0039]

관형 방식의 셀 구성이 도 4a에 디스플레이되지만, 연료 기체는 사용되지 않으며, 공기만이 사용된다. 총 네 개의 기능 층들: 내부 다공성 금속 지지 기판(30), 공기 전극(26), 전해질(27) 및 외부 금속 전극(28)이 있다. 다공성 금속 기판 튜브는 "원스 스루(once through)"이다. 옥시던트 공기가 다공성 금속 튜브의 내부 표면에 피드(feed)된다. 외부 금속 또는 금속성 전극은 비활성 기체에 의해 보호되는 밀봉된 환경 내에 머무른다.

[0040]

도 4a의 다공성 금속 기판(30)은, Fe, Cr 및 Mn 금속을 주로 포함하고 Ti, Nb, Zr, Ce, La 및 Y와 같은 부차적 인(minor) 첨가제들을 포함하는 페라이트 스테인리스강(ferritic stainless steel)으로 구성될 수 있다. 공기 전극 층은 전자 전도성 페이즈 $LaMnO_3$ -기반 페로브스카이트(perovskite)들 및 산화물-이온 전도성 페이즈 스칸디아-도핑된 지르코니아(Scandia-doped Zirconia)의 2-상 혼합물을 포함할 수 있다. 전해질 층은 스칸디아-도핑된 지르코니아로 구성된 단상을 포함할 수 있다.

[0041]

다공성 금속 기판은 또한 다공성 공기 전극에 의해 대체될 수 있다. 도 4b의 공기 전극(26)은 Ca-도핑된 $LaMnO_3$ 를 포함할 수 있다. 이 경우, Ca-도핑된 $LaCrO_3$ 등으로 구성된 세라믹 상호연결 스트립이 또한 가늘고 긴 관형 표면 상에 필요하다. 도 4b는 이러한 공기 전극 지지된 산화물-이온 배터리 구성의 단면도를 나타내며, 다시, 연료 기체는 사용되지 않는다.

[0042]

다른 셀 구성이 도 4c에 개략적으로 도시된다. 도 4c에서, 금속 전극 튜브 또는 고체 로드(rod)(28)가 셀 외부

에 공기를 갖는 지지 기판의 예로서 사용되고, 이때 연료 기체는 사용되지 않는다. 고체 중심 금속 전극(28)은 원형, 정사각형, 불규칙적 또는 임의의 기하구조 형상일 수 있고, 따라서 여기서 사용되는 바와 같은 용어 "고체 셀들"은 이들 형상을 중 임의의 것일 수 있다. 금속 전극 로드는 고밀도 또는 다공성 어느 쪽일 수도 있다. 전해질 및 공기 충들은 금속 전극 기판 상에 순차적으로 놓인다(deposit). 이러한 설계에서, 보호성 비활성 기체는 더 이상 필요하지 않다. 본 발명의 셀의 가장 중요한 컴포넌트는 산소의 저장소로서의 역할을 하는 금속성 전극(28)이다. 400°C를 초과하는 녹는점을 갖는다는 요건 이외에, 다른 중요한 기준들은 아래와 같다:

- [0043] · 열역학 EMF(기전력);
 - [0044] · 이론적 에너지 밀도(MJoule/kg 금속);
 - [0045] · 열역학 전기 효율;
 - [0046] · 비용(\$/kWatt 전기 시간들 eh)[e = 전기; h = 시간];
 - [0047] · 최대 전류 밀도(성능을 결정함); 및
 - [0048] · 최대 전하 저장(전지 용량/cm³).
- [0049] 이들 고려사항들에 기초하여, 금속 전극은, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Ce, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Ta, V, Mo, Pd 및 W 중 임의의 단상 금속성 재료와, Sc-Sc₂O₃, Y-Y₂O₃, La-La₂O₃, Ti-TiO₂, Zr-ZrO₂, Hf-HfO₂, Ce-CeO₂, Cr-Cr₂O₃, Mn-Mn₂O₃, Mn-Mn₃O₄, Mn-MnO, Fe-FeO, Fe-Fe₃O₄, Fe-Fe₂O₃, Co-CoO, Co-Co₃O₄, Co-Co₂O₃, Ni-NiO, Cu-Cu₂O, Cu-CuO, Nb-NbO, Nb-Nb₂O₂, Nb-Nb₂O₅, Ta-Ta₂O₅, V-V₂O₅, V-VO₂, V-V₂O₃, V-VO, Mo-MoO₂, Mo-MoO₃, Pd-PdO 및 W-WO₃ 중 임의의 2-상 재료로 구성될 수 있다. 2-상 콤포지션(composition)에서, 금속-대(to)-금속 산화물 비율은 0:100 내지 100:0의 범위에 있고, 더욱 좁게는, 50:50 내지 100:0의 범위에 있다. 그러나, 바람직한 재료들을 결정하기 위하여, 위의 기준들이 추가로 고려되었고, 후보자들은 도 5-도 10a 및 도 10b에 도시되며, 후보자들 전부는 설명이 따로 필요 없다. 도 5는 Ti/TiO₂, Cr/Cr₂O₃, Mn/Mn₂O₃, Mo/MoO₂, Fe/FeO, W/WO₃의 시스템들에서 높은 EMF 값을 나타낸다. 도 6은 추가로, Ti/TiO₂, Cr/Cr₂O₃, Mn/Mn₂O₃, Mo/MoO₂, 및 Fe/FeO의 시스템들에서 높은 특정 에너지 밀도를 나타낸다. 도 7은 추가로, Ti/TiO₂, Cr/Cr₂O₃, Fe/FeO, Mn/Mn₂O₃, 및 Fe/FeO의 시스템들에서 관심 대상이 되는 온도 범위 내에서 높은 열역학 전기 효율을 나타낸다. 도 8은 추가로 비용들을 도시하며, 여기서 더 낮을수록 더 좋다. 훌륭한 비용 후보자들은 W/WO₃, Fe/FeO, Mn/Mn₂O₃, Cu-Cu₂O, Ti/TiO₂, 및 Cr/Cr₂O₃이다. 도 9는 추가로, 높은 최대 전류 밀도가 W/WO₃, Fe/FeO, Mn/Mn₂O₃, 및 Co-CoO의 시스템들에서 달성을 수 있다는 것을 나타낸다. 도 10a 및 도 10b는 추가로, W/WO₃, Fe/FeO, 및 Mn/Mn₂O₃의 시스템들에서 높은 최대 저장 용량을 나타낸다. 이러한 데이터 및 다른 고려사항들에 기초하여, 바람직한 금속성 전극은 바람직하게, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo 및 W 중의 단상 금속성 재료들 중 적어도 하나와, Ti-TiO₂, Cr-Cr₂O₃, Mn-Mn₂O₃, Fe-FeO, Co-CoO, Ni-NiO, Cu-Cu₂O, Mo-MoO₂, 및 W-WO₃ 중 임의의 2-상 재료를 포함할 것이다; 이때, 가장 바람직한 재료들은 Fe/FeO, Mn/Mn₂O₃, W/WO₃, 및 Mo/MoO₂ 중 적어도 하나이다; 이때, W-WO₃가 이 시점에서 주된 후보자이다. 넓은 관점에서 볼 때, 금속성 전극은 두 개 이상의 금속으로 형성된 합금(two-and-greater-than-two metal formed alloy)의 임의의 조합과, 두 개 이상의 산화물로 형성된 고용체(solid solution)의 임의의 조합 중 임의의 것으로 구성된다. 부가하여, 제2 공기 전극은, 고정된 온도에서 고정된 분압의 산소를 유지하는 임의의 고체상(solid phase)일 수 있고, 옥시던트 기체 피드는 임의의 산소 포함 기체(any oxygen containing gas)일 수 있다.

- [0050] 발생하는 금속 산화 - 산화물 스케일 형성(oxide scale formation)을 수반함 - 과, 잘 알려져 있는 바와 같이 방전 프로세스 동안의 금속 부피의 팽창은 도 11에 도시된 바와 같이 두 개의 병렬적인 화학적 메커니즘들로 이해될 수 있다. 메커니즘-1은 금속 산화물 스케일(33)을 형성하기 위해, 금속 전극(32)의 고체-상태 전기화학적 산화이다. 바람직하게, 전해질(O²⁻)(34) 및 금속/전자 전도성 산화물 스케일(e') 사이의 인터페이스(35)에 있는 트리플 페이즈 경계에서 발생하는 반응은, yMe + xO²⁻ = Me_yO_x + 2xe'로서 기록될 수 있다. 메커니즘-2는 금속의 기체상 산화를 수반하고, 여기서 전자들을 금속 산화물 스케일 및 벌크 금속에 내어주면서, 트리플 페이즈 경계

들에 있는 구멍(pore)들에서 분자 O_2 가 가장 먼저 생성된다. 전기화학적 반응은 $O^{2-} = 1/2O_2 + 2e'$ 로서 표현될 수 있고, 기체상 반응 $yMe + x/2O_2 = Me_yO_x$ 가 뒤이어진다. 이러한 산화 프로세스의 지속은 형성된 산화물 스케일의 전기적 특성들 및 마이크로구조 둘 다에 의존한다. 혼합된 O^{2-} 및 e' 전도체와 다공성 구조는 더 빠른 기체상 산화를 위한 두 개의 우호적인 요인들이다. 두 개의 동시적인 메커니즘들은 궁극적으로, 전극 상에서 금속 입자들의 표면 상에 산화물 스케일들(33)의 완전한 커버리지를 생성한다. 양쪽 경우를 모두에 대하여, 전기 전류는 산화물 스케일들 및 금속 입자들을 통과해 집전(collect)되어야 한다. 그러므로, 잘 기능하기 위해, 형성된 산화물 스케일의 전기적 특성들이 금속 전극에 극도로(vitally) 중요하다. 형성된 산화물이 불량스런 전기 전도체라면, 산소 풀러스(oxygen flux) 또는 전류는 급격하게 멈출 것이다.

[0051] 도 11의 전해질 인터페이스에 도시된 혼합된 전도성 페이즈는 또한 금속 전극의 벌크로 연장될 수 있다. 도 12는 이러한 어레인지먼트의 개략도를 나타낸다. 더 빠른 산화 운동(kinetics)을 산출하기 위해, 반응 표면 영역들은 상당히 들어올려진다(elevate). 부가하여, 도 12의 혼합된 전도체 페이즈(38)는 또한 집전을 위해 부가적인 전자들 경로를 제공할 수 있다. 혼합된 전도성 액티베이션 층의 부재시, 메커니즘-1만이 우세하다. 이러한 상황 하에서, 산화 운동은 형성된 산화물 스케일의 전기적 특성들에 의해 완전히 지배되고, 전체적인 산화 운동은 일반적으로 더 느린다. 그러므로, 적절하게 기능하는 산화물-이온 배터리 셀을 위해 금속 전극 및 전해질(39)의 인터페이스에 위치된 액티베이션 층이 필요하다. 금속 전극은 40으로서 도시되고, 스케일은 41로서 도시된다. 그러나, 방전 금속 전극과 연관된 주요한 이슈들 중 하나는 금속이 산화될 때 부피 팽창이다. 일반적으로, 부피 팽창은 산화물 내 산소 분자들의 개수에 따라 두 세배이다(two-to-three fold). 이러한 부피 변화는 기저 층(underlying layer)과 떨어져 있는(off) 금속 전극의 잠재적 파쇄(potential spallation)를 일으킬 것이고, 궁극적으로 금속 전극의 가능한 박리(delamination)가 유도된다. 파쇄 문제점을 제거시키거나 적어도 완화시키는 방법은 중요한 공학적 과업이 된다.

[0052] 파쇄 문제점을 해결하기 위한 효과적인 기술적 접근법들 중 하나는, 전해질의 연장부로서 "스켈레톤(skeletton)"을 설정하는 것이다. 여기서 스켈레톤은, O^{2-} 및 e' 둘 다를 전도시키고 충전 및 방전 프로세스들 양쪽 모두 하에서 안정적인 재료를 갖는다. 후보자 재료들 중 하나는, 낮은 분압의 산소에서 혼합된 전도체로서 알려져 있는 CeO_2 -기반 산화물-이온 전도체이다. 다른 우수한 후보자는 전해질 재료 및 주목할만한(notable) 금속들의 혼합물이며, 양쪽 페이즈들 모두는 산화환원 주기들에서 정말로 용적 측정적으로(volumetrically) 안정적이다. 도 13은 금속 전극(43)이 어떻게 혼합된 전도성 재료의 스켈레톤(44) 내에 부분적으로 포함되는지를 입증한다. 금속 산화물 스케일은 45로서 도시된다. 스켈레탈(skeletal)-구조화된 혼합된 전도체의 기능은 두 부분이다(two-fold). 첫째로, 상기 구조는 금속 간 산화물 입자들의 부피 팽창을 제어하는데 그리고 전도성 경로를 인터럽트 되지 않게 유지하는데 매우 효과적이다. 둘째로, 발생할 메커니즘-1 및 메커니즘-2 산화 프로세스들에 대한 반응적 위치들(영역들)이 상당히 증가되어, 훨씬 더 빠른 산화 운동 및 그에 따른 더 높은 저장 용량이 주어진다. 전기 전류(46)는 혼합된 전도성 스켈레탈 구조 및 금속/금속 산화물 페이즈 둘 다를 통해 집전되어, 더 낮아진 옴 저항이 유도된다.

[0053] 산화-관련 파쇄를 해결하는 다른 방식은 금속 전극으로부터 떨어져 있는 집전기의 별개의 세트를 사용하는 것이다. 도 14는 이러한 개념의 어레인지먼트를 나타낸다. 고체 상태 전기화학적 루트가 아니라, 기체상만을 통해 금속 산화가 발생한다. 전해질 및 계면(interfacial) 혼합된 전도체의 인터페이스로부터 발생된 기체 O_2 분자들은 방전 프로세스 동안에 금속 스폰지들을 산화시키고, 충전 프로세스 동안에는 그 반대이다. 여기서, 스켈레톤 재료는 48로서 도시되고, 금속 전극은 49로서 도시되고, 스케일은 50으로서 도시되고, 전류 경로는 51로서 도시된다. 전기 전류는 스켈레톤 재료(48)를 통해서만 집전된다. 충전/방전 주기 동안의 금속 및 금속 산화물들의 부피 변화들은 스켈레탈 구조의 구멍들을 통해 이루어진다.

[0054] 산화-관련 파쇄를 해결하는 다른 방식은 금속 전극에서 마이크로구조의 농도(concentration)의 등급화를 이용하는 것이다. 도 15는 상기 개념의 어레인지먼트를 개략적으로 나타낸다. 전해질(54)과 근접한 계면(53)에서, 산화물 전해질 페이즈의 농도는 70 부피%(vol.%) 내지 95 부피% 더 높고, 이를 초과하여, 산화물 페이즈는 금속 페이즈에 의해, 위치(55)에서와 같이, 점진적으로 묽어지며, 여기서 전해질은 25 부피% 내지 70 부피%가 된다. 전체 구조는 금속 전극의 외부 표면에서 모든 금속 페이즈로 끝난다. 이러한 구조를 이용하여, 산화로부터의 스트레스들은 기능 층을 통틀어 경감될 것이다.

[0055] 미세한 스켈레톤을 형성하기 위해 그리고 금속 전극 입자들을 배치하기 위해 이용 가능한 기술들은 위의 개념을 구현하는데 중대하다. 상기 기술들 중 하나는, 예컨대, 금속 전극 입자들과 같은 미세 금속 성분(constituent

t)들의 매트릭스가 습식 화학적 방법(wet chemical method)에 의해 스며들(infiltrate) 수 있는, 잘-부착된 미세 구조화된 혼합된 전기 전도성 스켈레톤(well-adhered fine structured mixed electrical conducting skeleton)을 형성하기 위해 플라즈마 스프레이 방법을 사용하는 것이다. 매트릭스에서 0.01 내지 1 마이크로미터의 높은 표면 영역 나노-사이즈 금속 입자들은 금속 전극의 반응성을 상당히 증가시킬 것이다. 따라서, 스켈레톤은 미세 금속 성분들/입자들을 포함한다.

[0056] 도 2를 다시 참조하면, 본 발명의 셀들의 다른 컴포넌트들은 공기 전극 및 O^{2-} (산소 이온) 전도체/전해질을 포함한다. 공기 전극(17)은, 약 10 마이크로미터 내지 1000 마이크로미터 두께의 복합 산화물(composite oxide)이고, 희토류의 전도성 혼합된 산화물들 및/또는 Co, Ni, Cu, Fe, Cr, Mn의 산화물들 및 그들의 조합들로 도핑된 LaMnO₃, CaMnO₃, LaNiO₃, LaCoO₃, LaCrO₃와 같은 페로브스카이트 패밀리의 산화물들의 혼합물들 또는 도핑된 및 도핑되지 않은 산화물들을 포함할 수 있다.

[0057] 전해질(18)은 산소 이온들을 이동시키고, 일반적으로 약 20 마이크로미터 내지 100 마이크로미터 두께의 고체 이트리아 안정된 지르코니아의 고밀도의 기밀 층이다.

[0058] 이제 도 16 및 도 17을 참조하면, 통합된(consolidated) 산화물-이온 배터리를 제공하기 위하여 셀들의 뱅크에 의해 제시되는 많은 장점들이 있다:

[0059] 1) 셀 뱅크 및 모듈 시스템은 훨씬 단순화될 수 있다. 기체 연료들이 사용되지 않으므로, 개질기(reformer), 탈황기(desulfurizer) 및 소모된 연료 재순환 루프(depleted fuel recirculation loop)와 같은, SOFC들의 관련 서브시스템들이 제거될 수 있고, 상당한 비용 감소가 야기된다. 부가하여, SOFC에서 맞닥뜨린 소모된 연료 및 오염 공기의 공동 연소(common combustion)가 더 이상 존재하지 않는다. 그러므로, 시스템 신뢰성이 또한 크게 향상된다.

[0060] 2) 2가 산화물 이온(doubly charged oxide-ion)은 기존 전기 저장 디바이스들 중 최고 이론적 에너지 밀도를 가능케 한다.

[0061] 3) 산화물-이온 배터리 내의 대부분의 금속 간 산화물 시스템들은 성능에 있어서, 리튬-이온 배터리에서 사용된 재료들보다 더 우수하다.

[0062] 4) 셀 및 모듈 컴포넌트들 전부는 고체 상태에 있고, 이로부터, 배터리 시스템은 최소 유지보수(maintenance)를 요구한다.

[0063] 5) 상승된(elevated) 온도 동작에 의해 열적으로 액티베이팅되는 더 빠른 충전 및 방전 속도들.

[0064] 6) 상승된 온도들에서의 가역적인 산화환원 반응은, 연장된 수명과 각각의 저장 주기 동안의 최소 에너지 손실을 보장한다.

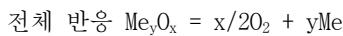
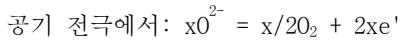
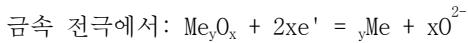
[0065] 셀 뱅크 및 모듈 레벨에서, 도 16은, 세라믹 상호연결부(62)를 통해 직렬로 연결된, 다공성 공기 전극(61) – 바람직하게, 관형임 –에 의해 지지되는 기본적인 반복하는 두 개의 산화물-이온 배터리 셀 유닛(basic repeating two oxide-ion battery cell unit)(60)을 개략적으로 도시한다. 공기 전극 튜브들은 원스 스루이다, 즉 단부 캡을 갖지 않는다. 전극은 63으로서 도시되고, 박막 전해질은 64로서 도시되고, 비활성 기체 입력부 및 출력부는 65 및 66으로서 각각 도시된다. 이러한 설계는, 공기 전극 튜브가 하나의 단부가 폐쇄된 방식이라면 사용되는 바와 같은 값비싼 공기 피드 튜브들의 사용을 제거시킨다. 게다가, 도 17은, 다공성 금속 기판들, 바람직하게 튜브들(71)에 기초한 기본적인 반복하는 두 개의 산화물-이온 배터리 셀 유닛(70)을 개략적으로 도시한다. 두 개의 셀들 사이의 전기 연결은, 주위 온도에서, 하나의 셀의 금속 전극을 다른 셀의 금속 기판과 연결시킴으로써 달성된다. 금속 기판들의 사용은 금속 전극 구획부(compartment)의 쉬운 밀봉(enclosure)을 허용한다. 배터리 셀들 외부 챔버(battery cells outer chamber)를 밀봉(seal)시키기 위해 종래의 용접 및 납땜 기술들이 용이하게 적용될 수 있다.

[0066] 본 발명의 산화물-이온 배터리는 또한 평면형 기하구조 모듈(80) 상에 만들어질 수 있고, 여기서 도 18a는 이러한 설계의 단면도를 나타낸다. 관형 기하구조와 동일하게, 연료가 요구되지 않거나 또는 연료 시스템이 요구되지 않는다. 배터리 셀의 기판은, 공기 전극 캐소드(81), 금속 전극(82), 전해질(83), 및 중앙 옥시던트/공기 채널들(85)을 갖는 페라이트 스테인리스강 기반 금속성 상호연결부(84)일 수 있다. 도 17에서, 공기 전극은 72로서 도시되고, 금속성 전극은 73으로서 도시되고, 전해질은 75 및 76으로서 각각 도시되는 비활성 기체 입력부 및 비활성 기체 출력부를 갖는 필름(74)으로서 도시되며, 고밀도 금속 세그먼트들은 78로서 도시된다. 도 16

및 도 17 둘 다에서, 비활성 기체를 위한 밀봉된 챔버가 77 및 77'로서 도시된다.

[0067] 도 18b에서, 델타 타입, DELTA/삼각형 초고밀도 셀(90)이 도시된다. 상기 "삼각형 구성"은 셀로서 정의되고, 상기 셀은, Δ 델타 지그재그(delta zigzag) 또는 델타파들 기하구조와, 평편한 베이스(92), 중앙 공기 스루 웨이(through way)(91), 선택적 세라믹 공기 전극 지지부(93), 고체 전해질(94), 상호연결기(95), 선택적 니켈 또는 다른 플레이팅(96) 및 전극(97)을 갖는, 도 18b에서 전개되는 바와 같이 옥시던트를 위한 텅 빈 내부(91)를 갖는다.

[0068] 다시 도 2 및 도 3을 참조하면, 그리고 반복하면; 충전 프로세스는 방전 프로세스의 반전(reversal)이다, 즉 전해질 내의 산화물-이온들은 전기장 하에서 금속 전극으로부터 공기 전극으로 몰아내 진다(drive). 겪어지는 전기화학적 반응들은 아래에 의해 표현된다:



[0072] 열역학적으로 말하면, 충전 및 방전 프로세스들은 가역적이어야 한다. 그러나, 실제 운동(real kinetics)은 산화물-이온 배터리의 저장 용량 및 순환 속도를 결정적으로(critically) 결정한다. 충전 프로세스에 대하여, 특히 전기장 하에서, 금속 산화물을 분해(decomposition)의 운동이 결여된다. 충전 및 방전 프로세스들은 적절하게(well) 비가역적일 수 있으며, 더 느린 충전 속도, 각각의 저장 주기에서의 더 높은 에너지 손실 및 그에 따른 낮은 전기 효율이 유도된다. 도 19는 화학적 충전 개념을 이용한 산화물-이온 배터리 모듈(110)의 개략도를 나타낸다. 이러한 구성에서, 산화물-이온 배터리는 먼저, 금속성의 제1 전극(111)에서의 금속의 산화를 허용하기 위해 방전된다. 산화물-이온 배터리가 완전히 방전된 이후, 5% H_2N_2 혼합물과 같은 기체(115)가 그 다음에 모듈 챔버 안으로 흐르게(flush) 된다. 금속 산화물을 전부가 금속으로 전환된 이후, 배터리는 다음 차례의 방전을 위해 다시 준비된다. 화학적 충전 속도가 종래의 전기적 충전보다 훨씬 더 빠른 것으로 예상된다. 여기서, 공기 내부 전극은 112로서 도시되고, 박막 전해질은 113으로서 도시된다. 전극들 및 전해질을 지지하는 다공성 금속 튜브들(114)이 도시된다. 고밀도 튜브 세그먼트는 116으로서 도시된다.

[0073] 이제 도 20을 참조하면, 적어도 두 개의 셀들을 갖는 셀들의 뱅크를 형성하는 셀 그룹들의 전체적인 개략도가 상세하게 도시된다.

[0074] 이러한 시스템에서, 복수 개의 산화물-이온 셀들이 유용한 전력 뱅크 안에 통합된다. 도 20은 산화물 이온 셀들을 유용한 전력 뱅크 안으로 통합시키는 기계적 개념을 나타낸다. 셀들(180)은 기계적으로 그리고 전기적으로 튜브 시트들(182)에 연결될 것이다. 이러한 연결은 셀들을 시트들에 납땜함으로써 만들어질 수 있다.

[0075] 금속 지지된 셀들(180)은 셀의 한 측 상에서 이용 가능한 공기 전극 부착점 및 셀의 반대 단부 상에서 이용 가능한 금속성 전극 부착점을 갖도록 제조될 것이다. 셀의 양쪽 측면들 모두에 전극들을 갖는 것은 셀들 사이의 전기적 연결을 단순화시킨다. 하나의 튜브 시트가 셀의 공기 전극들 전부를 서로 연결시킬 것인 반면에, 반대 튜브 시트는 금속성 전극들 전부를 서로 연결시킨다. 이들 튜브 시트들은 상기 튜브 시트들 사이에 격리 존(zone)을 생성한다. 이는, 배터리 셀들 전부를 전기적 병렬로 둔다. 튜브 시트들은 개스킷팅(gasketing)을 통해 서로 전기적으로 격리되어야 한다. 각각의 튜브 시트는 배터리 전류를 위한 전기 전도체가 된다.

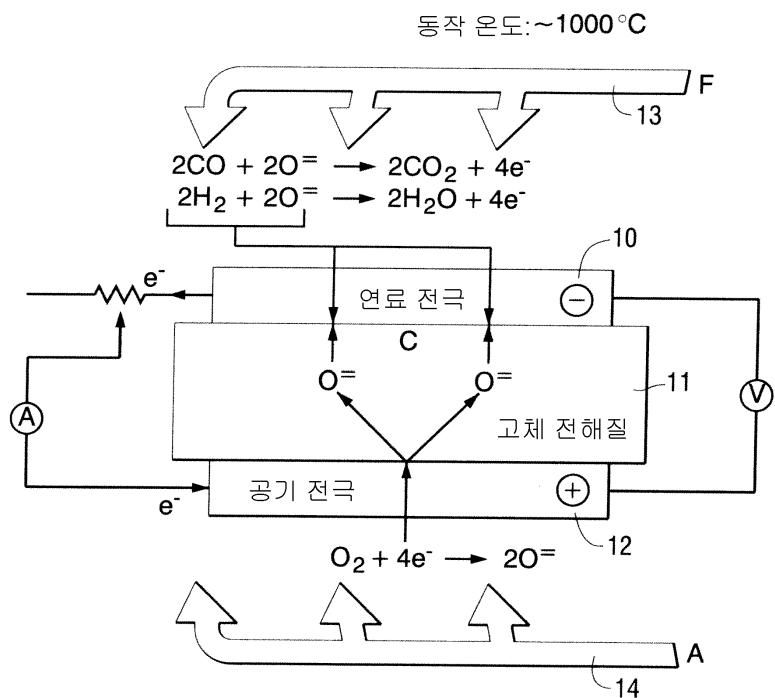
[0076] 공기는, 방전 모드에서 산소가 이온화되도록 하는 산화물 이온 셀의 중앙을 통과해 흐른다. 공기는, 공기 플레넘(plenum)(184)을 통과해 셀로 들어가고, 상기 공기 플레넘(184)은 동등한 공기 흐름을 셀들 각각에 제공한다. 공기는 전기화학적 반응을 위해 산소를 제공할 뿐만 아니라, 셀들에 냉각도 제공하는데, 그 이유는 방전 화학적 반응이 셀들로부터 제거되어야 하는 열을 해방시키기 때문이다. 오염 공기가 셀들을 떠난 이후, 상기 오염 공기는 배기기체 플레넘(186)에 수집된다. 배기기체 플레넘은 또한 각각의 셀이 동등한 양의 배기기체 흐름을 산출하는 것을 보장한다. 뜨거운 배기기체는 상기 플레넘에서 수집되고 그리고 그 다음에 혼합 밸브들로 파이프로 수송(pipe)된다. 오염된 뜨거운 배기기체 공기는, 혼합되는 기체가 공기 인입 플레넘(184)으로 들어가기 이전에, 상기 혼합되는 기체를 예열시키기 위해, 인입되는 신선한 공기와 혼합된다. 상기 공기는, 셀들에 걸친 축방향 온도 구배를 최소화하기 위해 예열될 필요가 있다. 예열 온도는, 두 개의 밸브들(188) 및 재순환 블로어(blower)(190)에 의해 제어되는, 인입되는 공기와 혼합된 배기기체 흐름의 양에 의해 제어된다. 이러한 공기 전극 배기기체 재순환은 외부 공기/배기기체 레큐퍼레이터(recuperator)에 대한 필요를 방지한다.

- [0077] 무산소 기체(oxygen free gas)는 격리 부피/존 그리고 그에 따라 산화물 이온 셀의 금속성 전극에, 이러한 전극의 비-전기화학적 산화를 방지하기 위해 제공될 필요가 있다. 무산소 환경을 제공하기 위해 산소 게터(getter)와 함께 질소 기체가 사용될 수 있다. 질소(N_2) 플레넘(192)은 이러한 환경을 제공한다. 상기 플레넘은 질소로 초기에 충전될 것이다. 이러한 플레넘은 누출 방지(leak tight)되어야 하지만, 작은 누출들이 존재한다면 메이크 업(make up) 질소가 요구될 수 있다. 현재 배터리 뱅크 개념은, 금속성 전극의 비 전기화학적 산화를 방지하기 위해, 금속성 전극이 무산소 환경 내에서 유지되어야 한다는 것을 요구한다. 이러한 무산소 환경은, 별개의 플레넴이 배터리 뱅크 안에 만들어질 것과, 이러한 플레넴이 가능한 한 누출 방지될 것을 요구한다. 부가하여, 이러한 플레넴은, 배터리 셀 금속성 전극을 보호하기 위해, 무산소 기체로 충전될 필요가 있을 수 있다. 이러한 플레넴 및 기체는 배터리 시스템의 설계를 복잡하게 하고, 비용을 부가시킨다. 플레넴 및 무산소 기체에 대한 필요를 제거시키는 하나의 방식은, 금속성 전극을 기밀 층으로 코팅하는 것이며, 상기 기밀 층은 배터리 뱅크 내부의 공기가 금속성 전극을 산화시키는 것을 방지할 것이다. 그러므로, 전해질 층을 통과해 이동하는 산화물만이 금속성 전극의 산화에 연관될 것이다. 금속성 전극에 적용될 수 있는 기밀의 얇은 층의 하나의 이러한 예는 스칸디아-도핑된 지르코니아일 것이다. 이는, 배터리 셀 전해질에서 사용될 수 있는 것과 동일한 재료이다. 이러한 층은 플라즈마 스프레이 프로세스(plasma spray process)를 이용하여 적용될 수 있다. 전기적으로 병렬인 산화물 이온 셀들의 세트가 뱅크로 그룹화될 것이다. 각각의 뱅크 내의 셀들의 개수는, 배터리 시스템에 의해 요구되는 전기 전류에 의해 결정될 것이다. 그 다음에, 셀들의 뱅크들은 더 높은 배터리 전압들을 발전시키기 위해 전기 직렬로 연결될 것이다. 그 다음에, 셀들의 각각의 뱅크는 선행하는 뱅크의 일 측에만 전기적으로 연결될 것이다. 다른 단부는, 직렬 전기 어레인지먼트를 보장하기 위해, 선행하는 뱅크와 전기적으로 격리될 것이다.
- [0078] 도 21은 셀들의 뱅크에 대한 개념을 나타내고, 각각의 뱅크들은 배터리 동작 전압을 더 높이기 위해(build up) 전기 직렬로 연결된다. 뱅크의 각각의 단부는 일 측에서 다음 차례의 뱅크에 전기적으로 연결된다. 튜브 시트들은, 뱅크들 사이에 전기 전류를 이동시키는 전기 전도체들로서 동작한다. 뱅크의 반대 단부는 선행하는 뱅크와 전기적으로 격리된다. 세 개의 뱅크들(210)이 예로서 도시되고, 여기서 전자 흐름(e')이 경로들에 의해 도시된다.
- [0079] 다른 신규한 개념은 통합된 축열(thermal storage)의 사용일 것이다. 방전 모드에서, 산화물 이온 셀 반응은 발열성이고 열을 해방시킨다. 충전 모드에서, 셀 반응은 흡열성이고 열을 요구한다. N_2 플레넴(192)이 축열 미디어로 채워진다면, 이 미디어는, 셀들이 방전중인 동안에 열을 흡수할 수 있고, 충전 모드 동안에 이러한 열을 다시 셀들에 제공할 수 있다. 이러한 열 저장 개념은 배터리 시스템의 전체적인 효율을 크게 향상시킬 것이다.
- [0080] 본 발명의 셀들의 뱅크의 부가적인 장점들은 아래를 포함한다:
- [0081] 1) 중요하게, 기체 연료들은 사용되지 않는다.
- [0082] 2) 대량 생산된 셀 및 튜브 열 교환기(shell and tube heat exchanger)들과 유사한 고밀도, 저비용 산화물 이온 배터리 모듈 구성 건설 기술.
- [0083] 3) 배터리 모듈은, 더 높은 전압을 발전시키기 위해 전기 직렬로 연결되는 병렬 전류 경로 배터리 뱅크들로 구성될 것이다.
- [0084] 4) 배터리 셀 및 튜브 시트 사이의 저비용의 납땜된 밀봉부; 이러한 밀봉부는 공기 환경 및 무산소 환경 사이에 기계적 연결, 전기적 연결 및 밀봉부를 제공한다.
- [0085] 5) 튜브 시트는 집전하고, 셀의 무게를 지지하고, 셀을 납땜하는 것을 용이하게 한다.
- [0086] 6) 비전기화학적 산화를 방지하기 위해 요구된다면, 배터리 셀의 금속성 전극 측 상에 비활성 환경을 허용한다.
- [0087] 7) 신선한 인입되는 공기를 예열하기 위한 배기기체 공기 재순환.
- [0088] 8) 충전 및 방전 주기 사이의 축열.
- [0089] 9) 케이스(case) 재료가 열팽창을 수용하기 위한 배터리 튜브 기판과 동일하다.
- [0090] 10) 튜브 기판을 통과하는 전류 경로; 배터리 셀들의 번들링을 제거시키고, 이는, 수율(yield)을 증가시키고, 값비싼 프로세스 단계를 제거시키고, 그리고 그에 따라 비용을 감소시킨다.

- [0091] 11) 배터리 셀 상에 놓인 상호연결 층에 대한 필요를 제거시키고, 이는, 값비싼 프로세스 단계를 제거시키고, 수율을 향상시키고, 그리고 그에 따라 비용을 감소시킨다.
- [0092] 12) 튜브 시트 전극들 사이의 저비용 격리 재료.
- [0093] 13) 550°C 내지 650°C의 동작 온도는 모듈 건설을 위해 저비용 스테인리스강 재료들의 사용을 허용한다.
- [0094] 14) 원스 스루 공기 설계; 공기 피드 튜브들을 제거시키고, 모듈 설계를 단순화시키고, 모듈 부품들의 개수를 감소시킨다.
- [0095] 15) 요구된다면, 기계적 열 교환 프로세스를 통해 인입되는 공기를 직접적으로 가열하기 위한 구성을 사용하는 것이 가능.
- [0096] 도 22는, 약 500개의 셀들의 뱅크들까지 하우징하기 위해 사용될 수 있는 모듈(220)을 나타낸다. 일 실시예에서, 모듈 크기(dimension)들은 3.4 m 높이 × 3.7 m 폭 × 1.9 m 깊이일 것이다.
- [0097] 전기 에너지 저장에 대한 큰 필요가 있다. 필요한 저장 사이즈들은, 스마트-카드 디바이스들을 위한 밀리와트로부터 대형 부하-평준화 서브-스테이션들을 위한 멀티플-메가와트까지의 범위에 있다. 여기에 설명된 재충전 가능한 산화물 이온 배터리는 다양한 전자 컴포넌트들, 수송, 부하 평준화, 전력 품질, 그리고 태양광 및 풍력 전력(solar and wind power)과 같은 재생 차원들의 상업화를 위해 전력 저장 필요들에 공급할 수 있다. 이들 재생 에너지원들은 지속적으로 변동하는 경향이 있지만, 사회는 전기 에너지의 안정적이고 믿을 수 있는 공급을 요구한다. 해결책은, 그리드-스케일의 효율적이면서 입수 가능한(affordable) 산화물 이온 배터리 전기 에너지 저장 네트워크의 개발이며, 여기서 에너지는 국부적으로 저장될 수 있고 공급 및 수요의 예상시 배포될 수 있다. 이러한 시스템은 전기 유틸리티 비지니스에 완전히 혁명을 일으킬 것이다.
- [0098] 본 발명의 특정 실시예들이 상세하게 설명된 반면에, 이들 세부사항들에 대한 다양한 수정들 및 대안들이 본 기재의 전체적인 지침들의 관점에서 개발될 수 있다는 것이 당업자에 의해 인식될 것이다. 따라서, 개시된 특정한 실시예들은 실례적인 것으로만 의미되며, 첨부된 청구항들 및 그의 대등물들 전부의 전체 범위로 주어진 본 발명의 범위에 관하여 제한적인 것으로 의미되지 않는다.

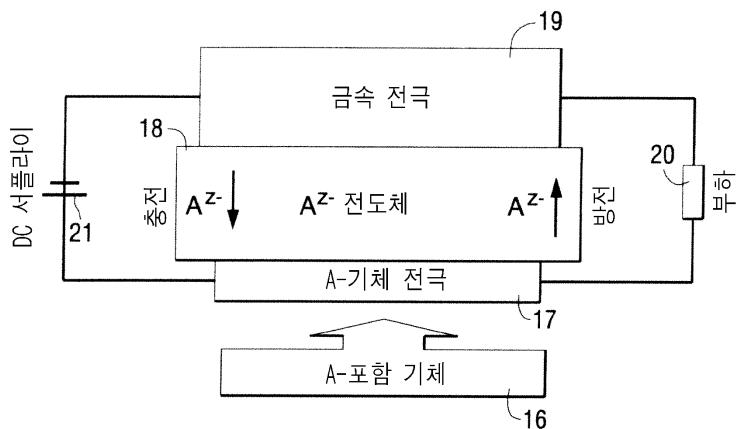
도면

도면1

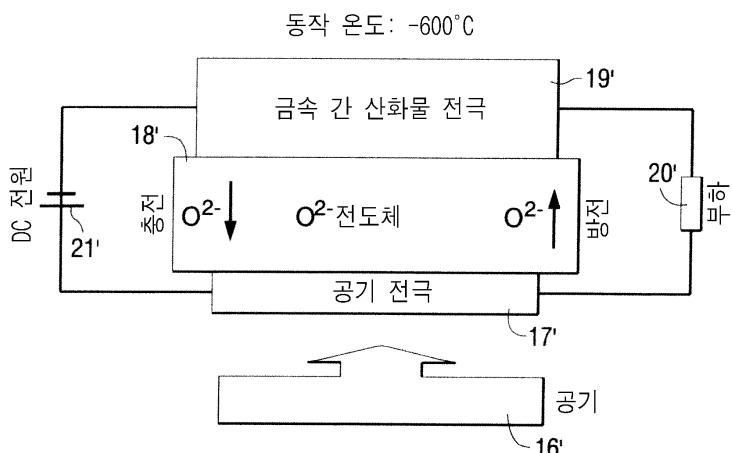


증래 기술

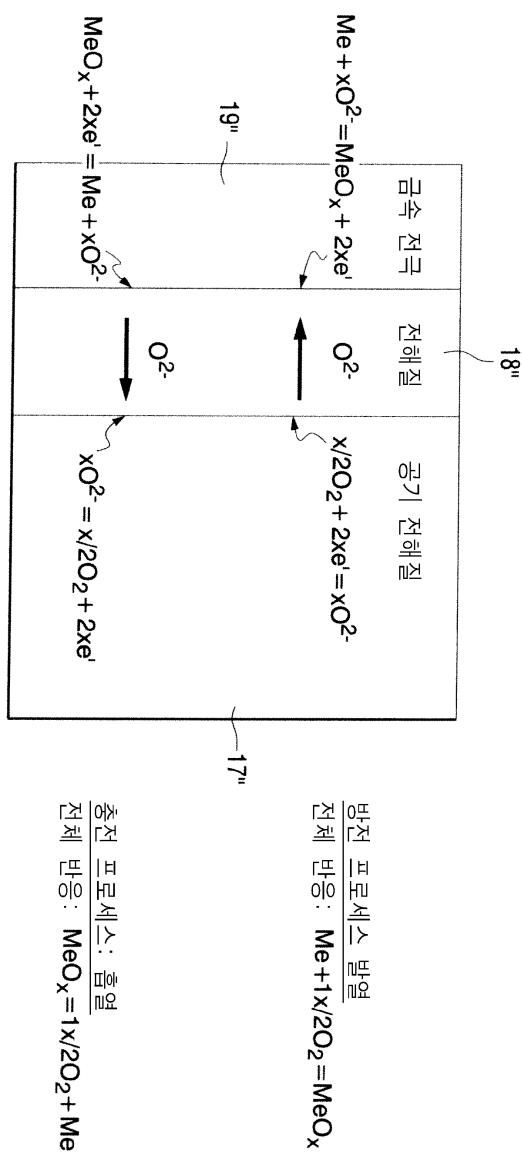
도면2a



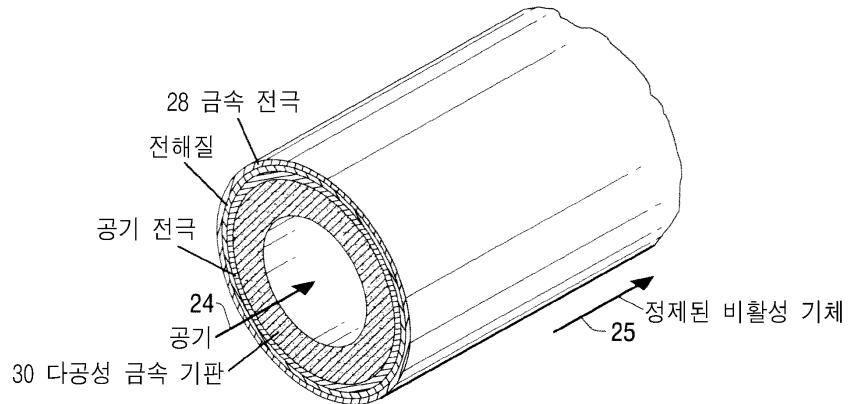
도면2b



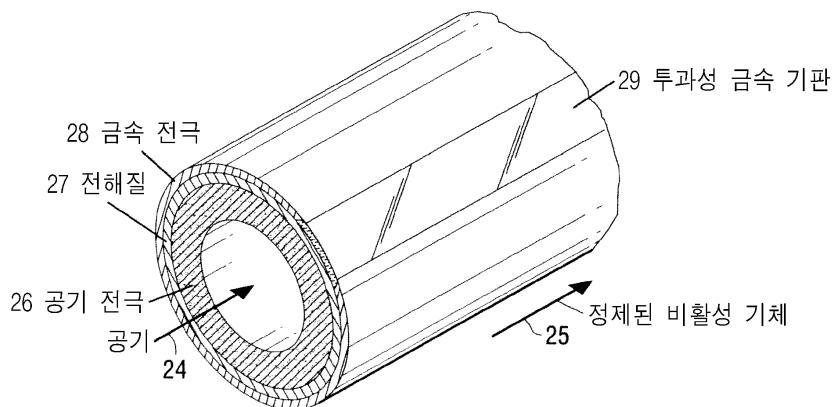
도면3



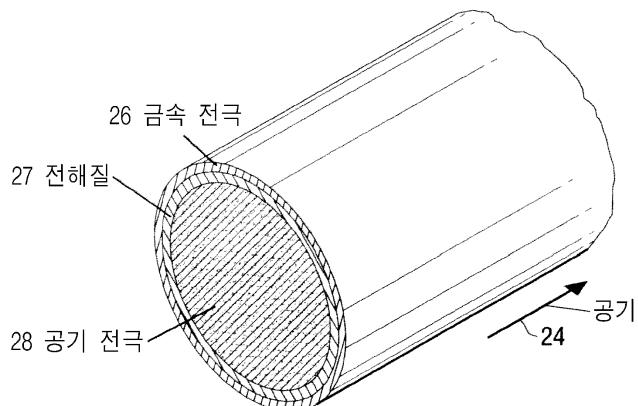
도면4a



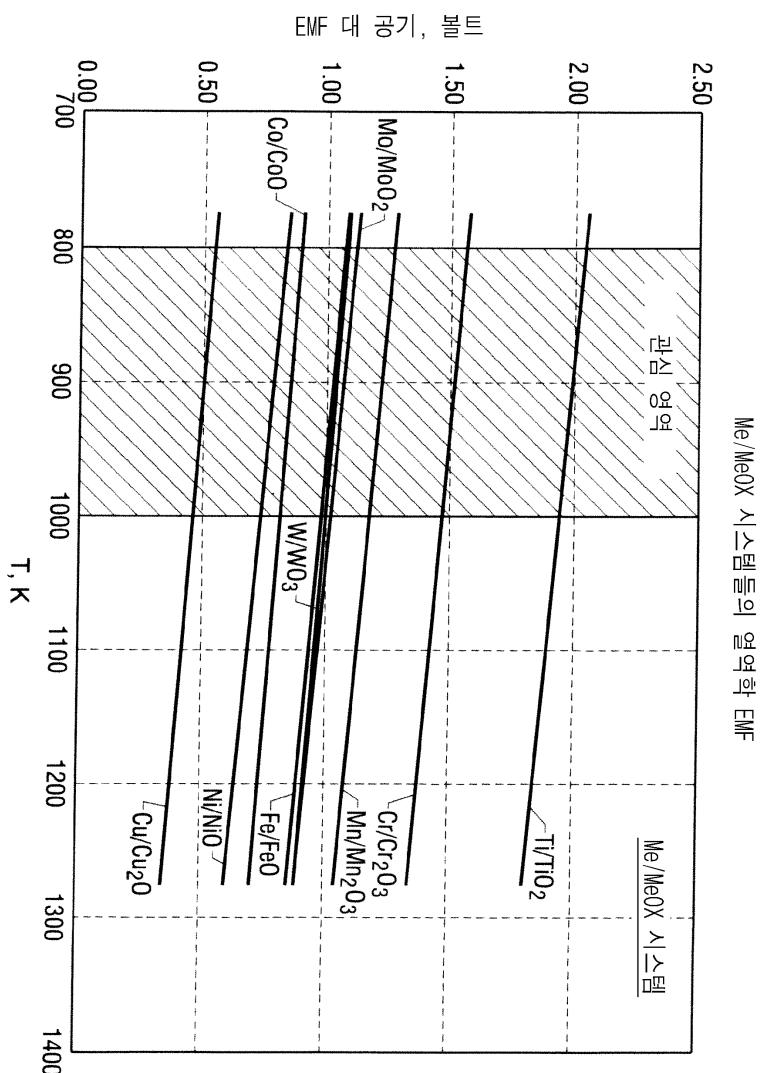
도면4b



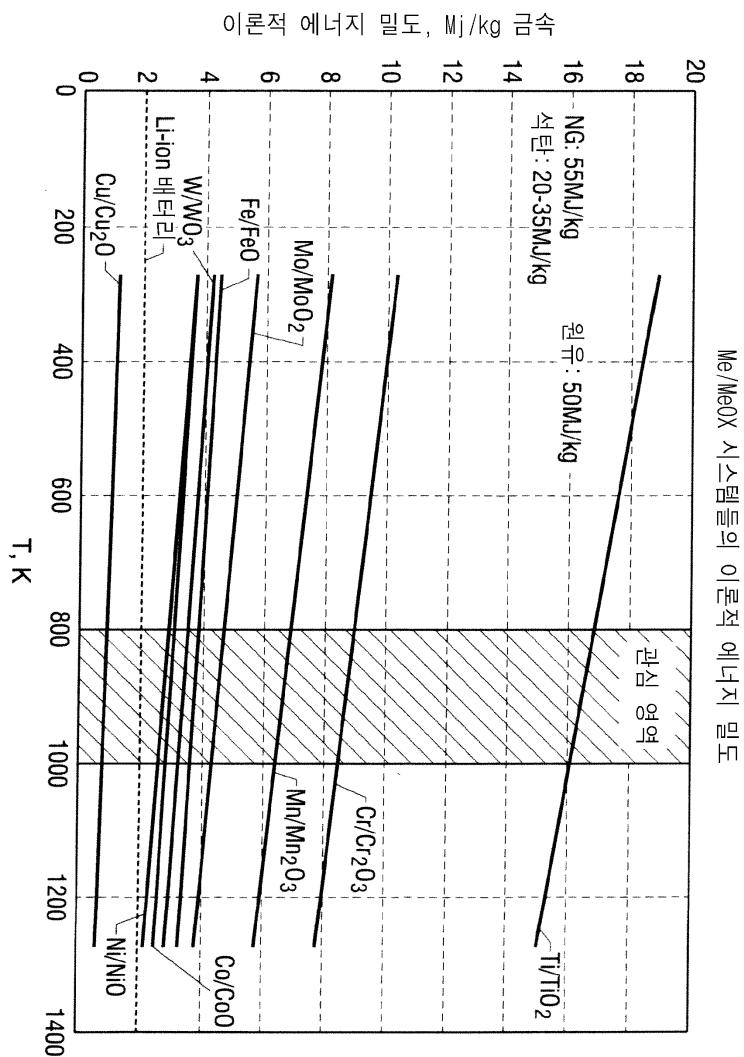
도면4c



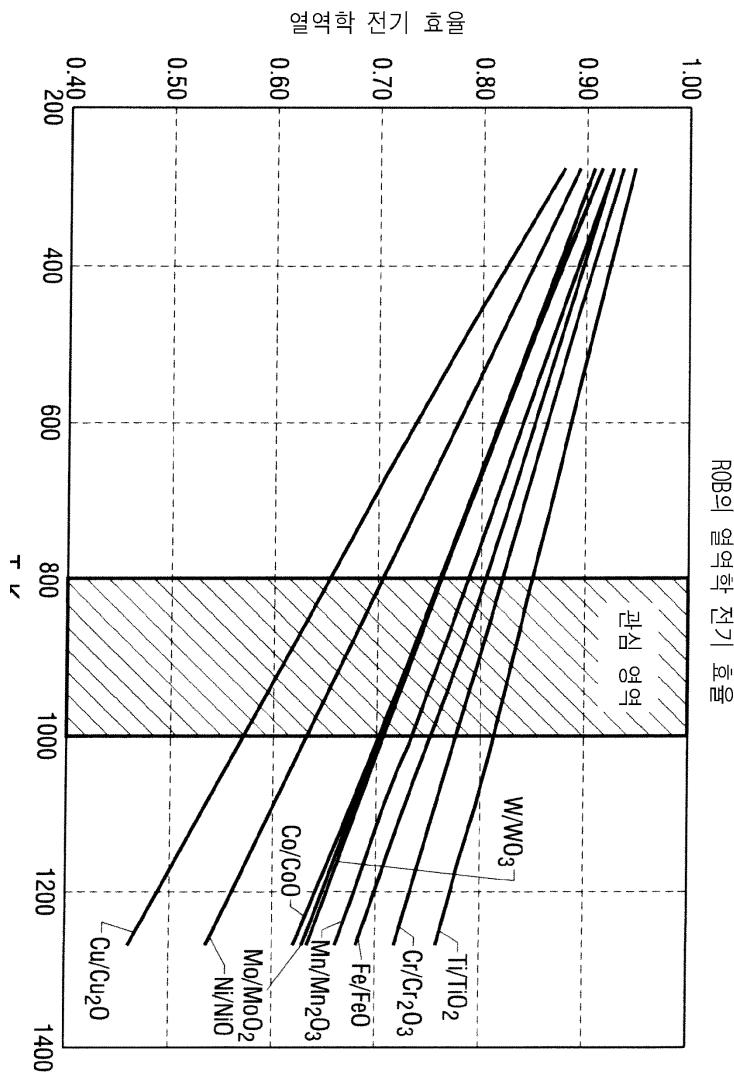
도면5



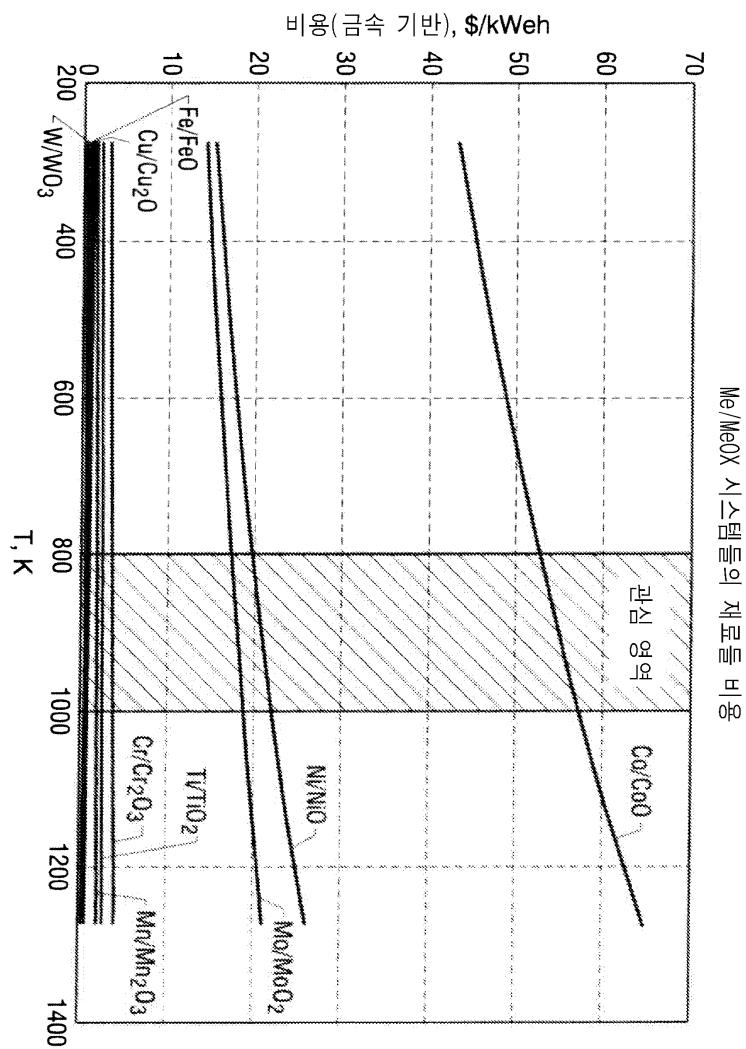
도면6



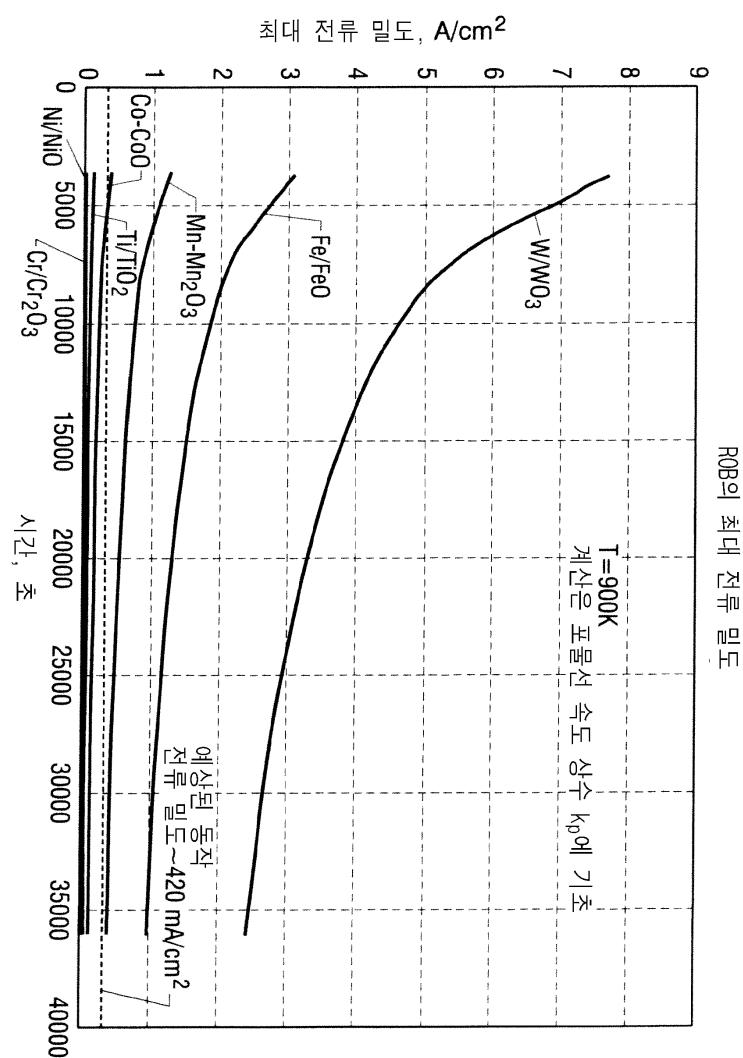
도면7



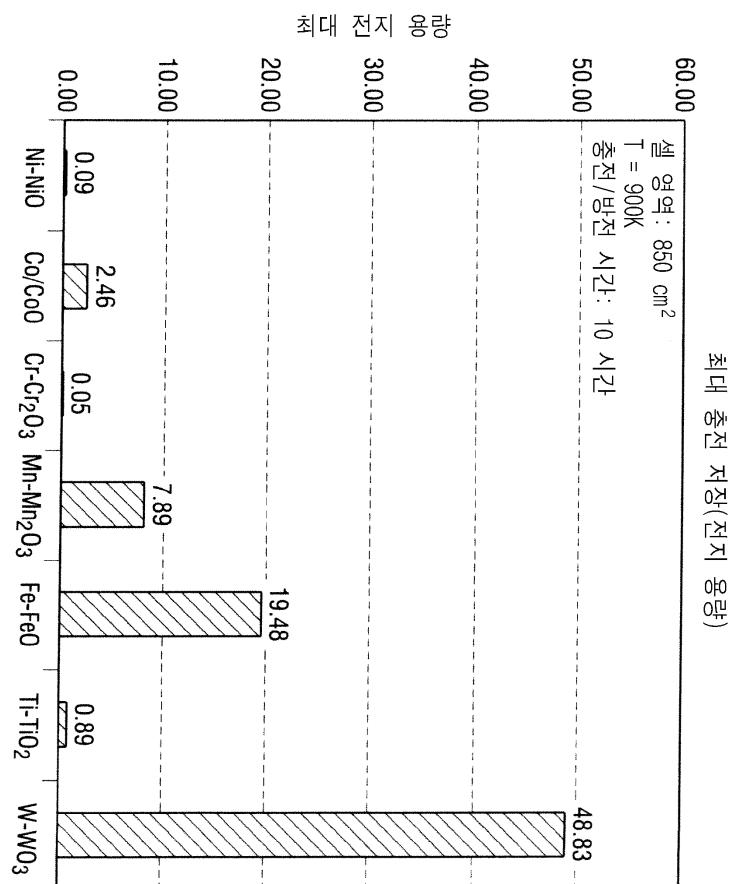
도면8



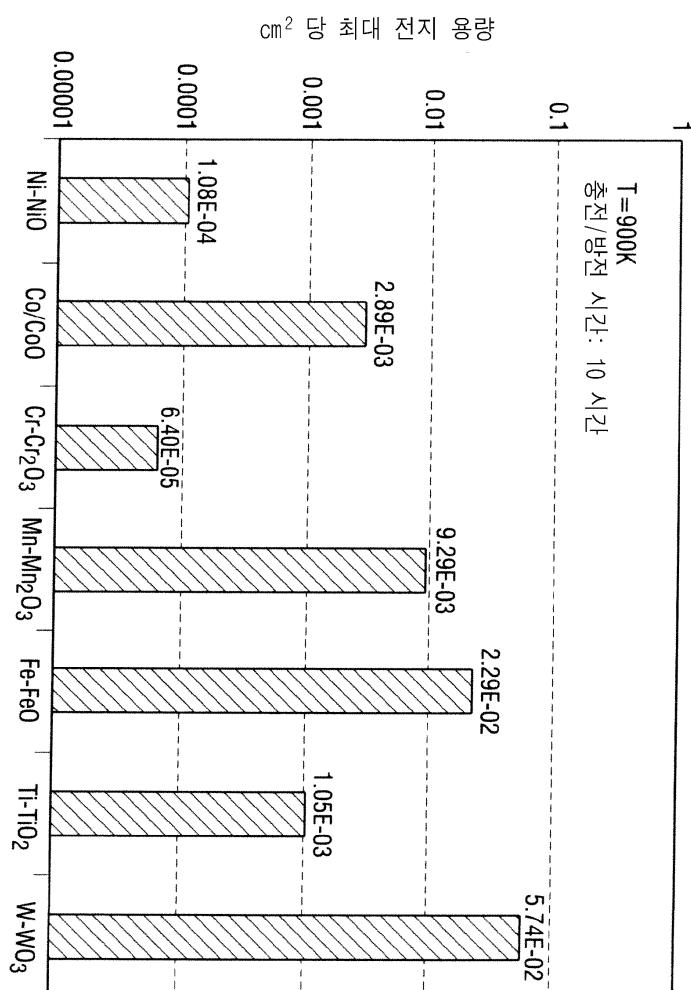
도면9



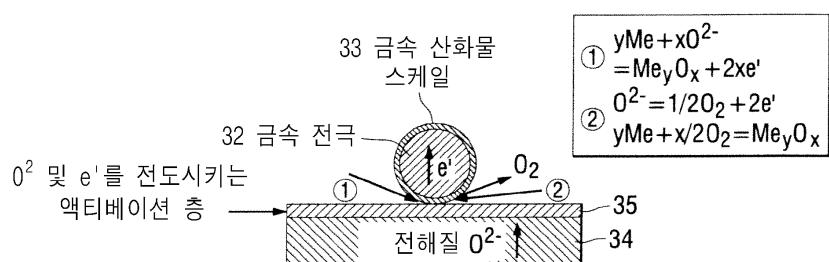
도면 10a



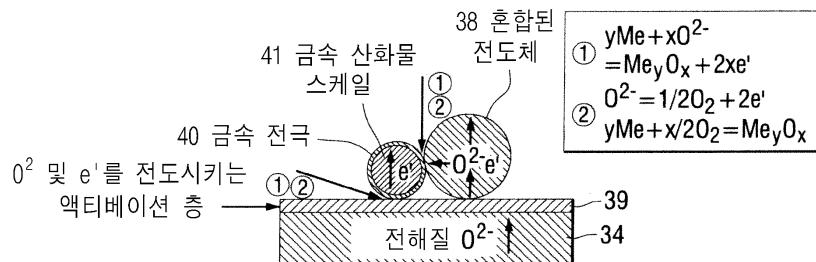
도면10b



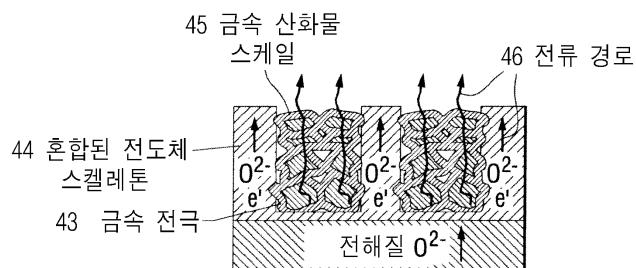
도면11



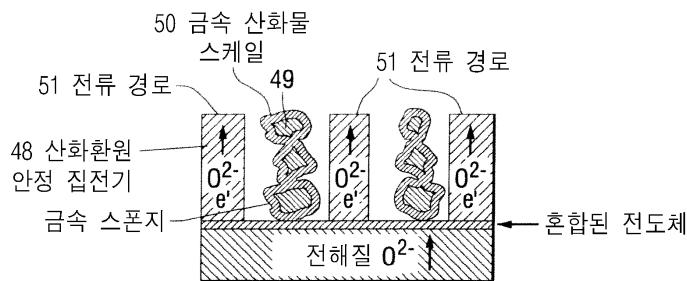
도면12



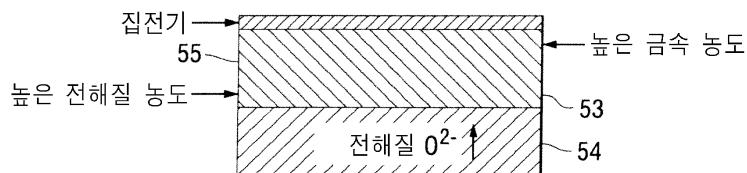
도면13



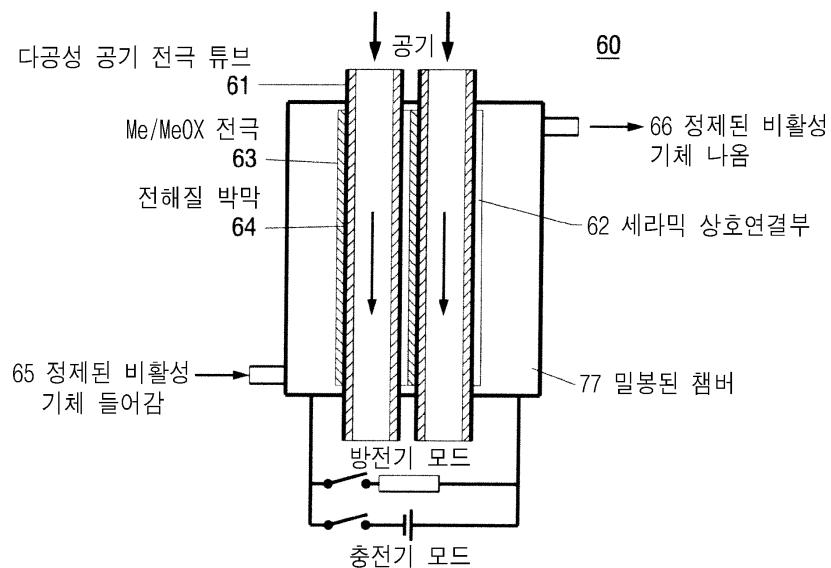
도면14



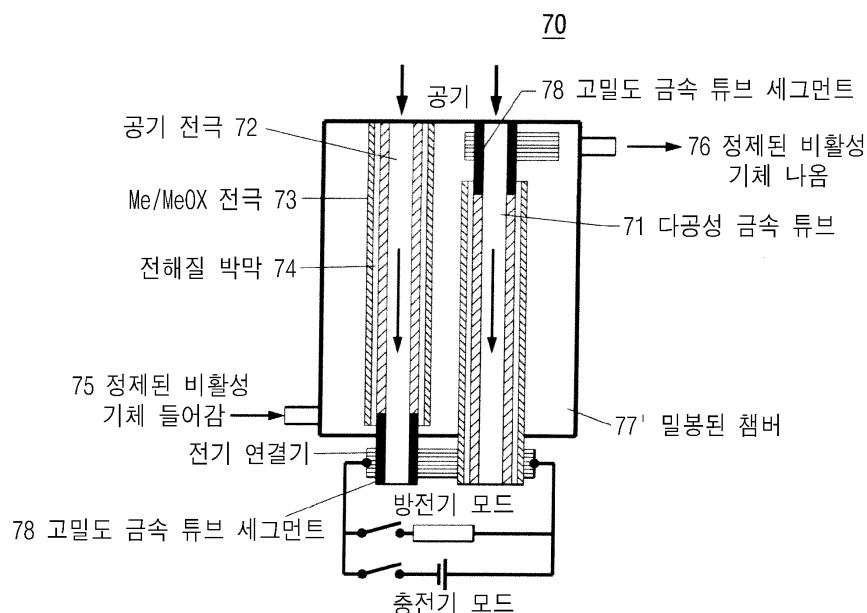
도면15



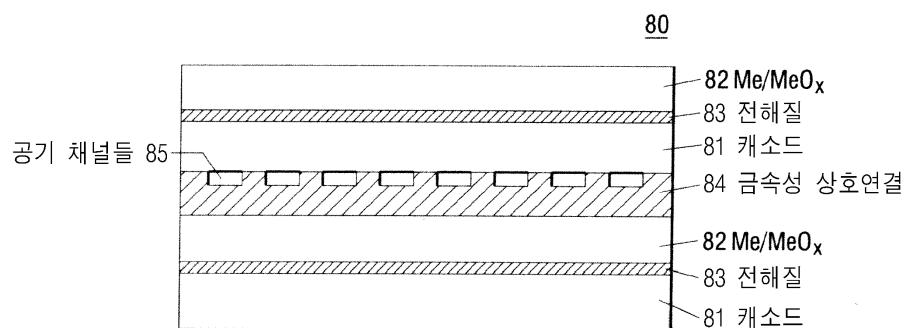
도면16



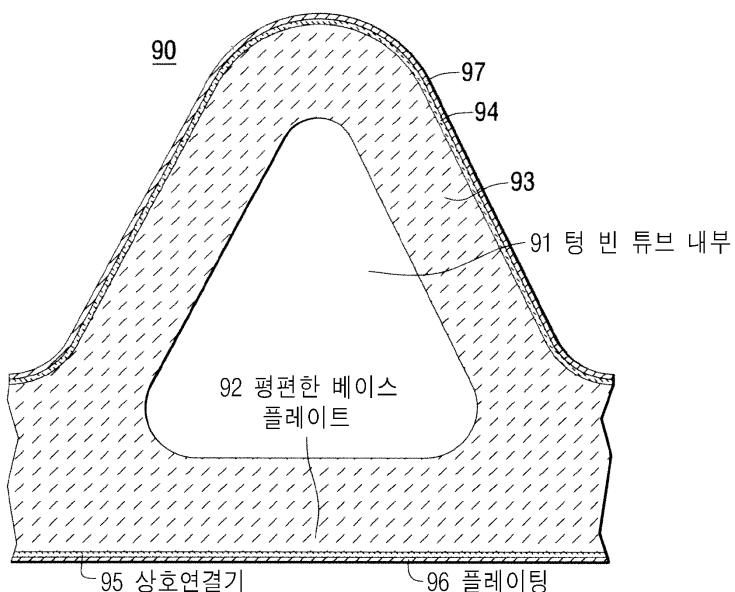
도면17



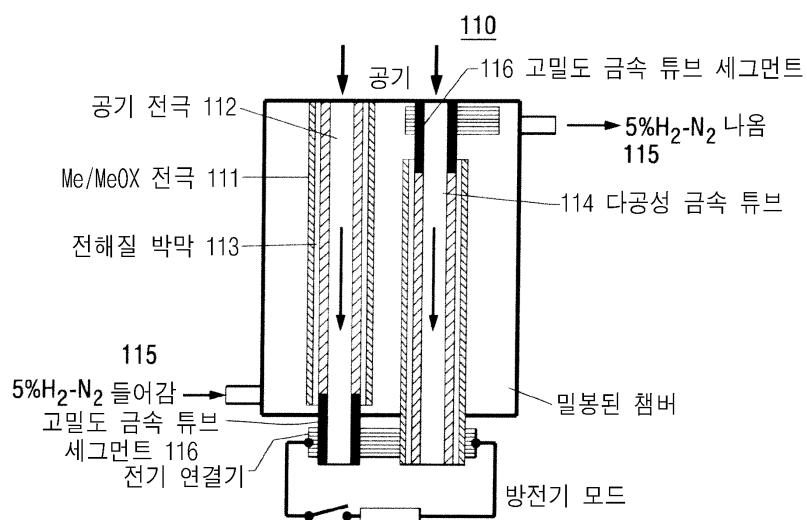
도면18a



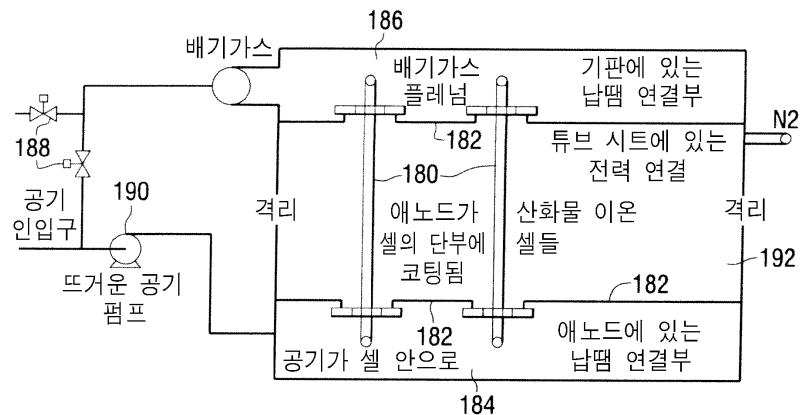
도면18b



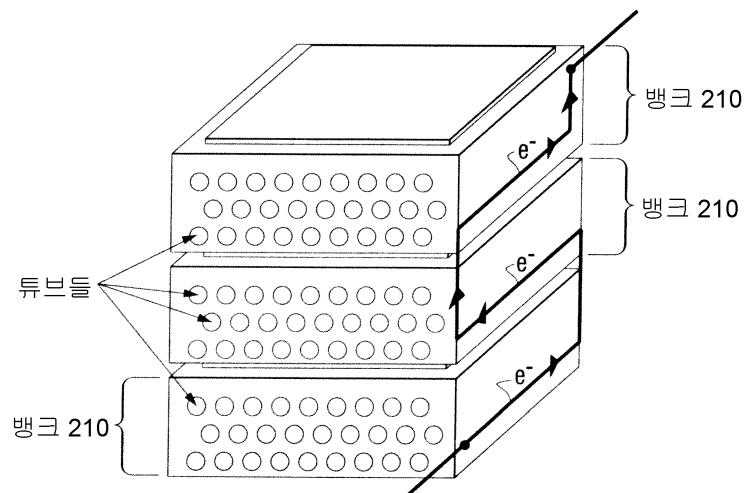
도면19



도면20



도면21



도면22

