



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0126436  
(43) 공개일자 2017년11월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 8/18 (2015.01) H01M 4/86 (2006.01)  
H01M 8/04276 (2016.01)
- (52) CPC특허분류  
H01M 8/188 (2013.01)  
H01M 4/8657 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7010423
- (22) 출원일자(국제) 2015년09월17일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년04월17일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/050676
- (87) 국제공개번호 WO 2016/044586  
국제공개일자 2016년03월24일
- (30) 우선권주장  
62/051,817 2014년09월17일 미국(US)

- (71) 출원인  
케이스 웨스턴 리저브 유니버시티  
미국 44106 오하이오주 클리블랜드 유클리드 애비뉴 10900
- (72) 발명자  
웨인라이트, 제시.  
미국 44094 오하이오 윌러비 힐스 30280 에디 로드  
사빈엘, 로버트.  
미국 오하이오 44139 솔론 34504 브램블 레인  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인 동원

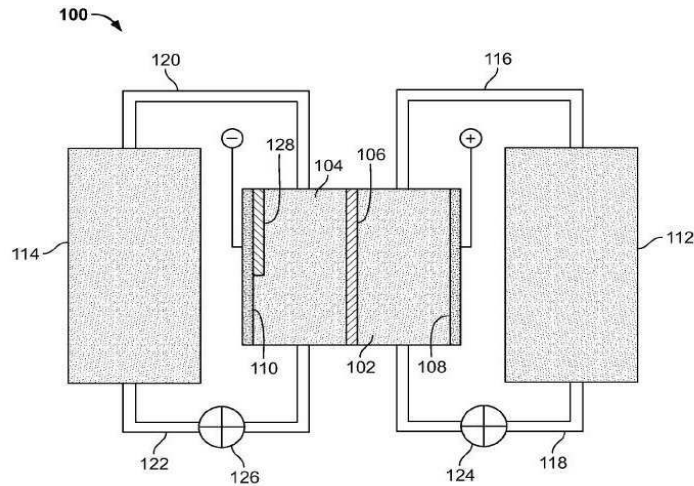
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 구리계 플로우 배터리

(57) 요약

구리계 레독스 플로우 셀. 하나의 측면에서, 본 발명은 이온의 소스를 제공하는 제1 전해액과 내부에 배치되는 전극을 포함하여 구성되는 제1 하프 셀,  $Cu^{2+}$  및  $Cu^+$  이온의 소스를 제공하는 제2 전해액과 내부에 배치되는 전극을 포함하여 구성되는 제2 하프 셀, 제1 하프 셀과 제2 하프 셀 사이의 세퍼레이터를 포함하여 구성되는 구리계 플로우 배터리를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 4/8673* (2013.01)

*H01M 8/04276* (2013.01)

(72) 발명자

**호손, 크리스타**

미국 오하이오 44106 클리블랜드 하이츠 오버룩 로  
드 2331 에스

**싱클레어, 니콜라스**

미국 오하이오 44001 애머스트 리지로드 49366 엔

**피택, 타일러**

미국 오하이오 44106 클리블랜드 하이츠 2585 유클  
리드 하이츠대로 아파트 3

**프룬드, 엘리자베스**

미국 오하이오 44120 셰이커하이츠 12700 페어힐로  
드 아파트 206

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

캐소드 산화환원쌍을 위한 이온의 소스를 제공하는 제1 전해액과, 내부에 배치되는 전극을 포함하여 구성되는 캐소드 하프 셀;  $\text{Cu}^{1+}$  이온의 소스를 제공하는 제2 전해액과, 내부에 배치되는 전극을 포함하여 구성되는 애노드 하프 셀; 및 상기 제1 하프 셀과 상기 제2 하프 셀 사이의 세퍼레이터;를 포함하여 구성되는, 구리 레독스 플로우 셀.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 전해액이,  $\text{Fe}^{2+/3+}$  쌍,  $\text{Br}^-/\text{Br}_2$  쌍,  $\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$  쌍,  $\text{V}^{4+/5+}$  쌍,  $\text{Cu}^{1+/2+}$  쌍, 또는 이들 중 둘 이상의 조합에 적합한 이온 종들을 제공하는 용액을 포함하여 구성되는, 구리 레독스 플로우 셀.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 제1 전해액제(electrolyte agent)의 농도가 약 0.01 M 내지 약 10 M인, 구리 레독스 플로우 셀.

#### 청구항 4

제1 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 전해액의 pH가 약 0 내지 약 2인, 구리 레독스 플로우 셀.

#### 청구항 5

제1 내지 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 애노드 하프 셀 내의 전극이, 전기 전도성 입자, 구리 입자, 구리 코팅 입자, 또는 이들의 조합을 포함하여 구성되는 슬러리를 포함하여 구성되는, 구리 레독스 플로우 셀.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 전기 전도성 입자가 흑연 입자로부터 선택되는, 구리 레독스 플로우 셀.

#### 청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 애노드 하프 셀 내의 전극이 흑연, 구리, 티타늄 또는 이들 중 둘 이상의 조합으로부터 선택된 입자가 구리로 코팅된 입자를 포함하여 구성되는, 구리 레독스 플로우 셀.

#### 청구항 8

제5 내지 7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전기 전도성 입자가 약 1 마이크로미터 내지 약 1500 마이크로미터의 입자크기를 갖는, 구리 레독스 플로우 셀.

#### 청구항 9

제1 내지 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 애노드 하프 셀 내의 전극이 구리, 은, 티타늄, 금, 또는 이들 중 둘 이상의 조합으로부터 선택되는 금속을 포함하여 구성되는, 구리 레독스 플로우 셀.

#### 청구항 10

제1 내지 9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 전해액이  $\text{Fe}^{2+}$  이온 및  $\text{Fe}^{3+}$  이온의 소스를 포함하여 구성되는, 구리 레독스 플로우 셀.

#### 청구항 11

제1 내지 9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 전해액이 할로젠화구리를 포함하여 구성되는, 구리 레독스 플

로우 셀.

**청구항 12**

제1 내지 9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 전해액이 브롬화구리를 포함하여 구성되는, 구리 레독스 플로우 셀.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 브로마이드이온 대 구리이온의 비가 약 5:1 또는 그보다 큰, 구리 레독스 플로우 셀.

**청구항 14**

제12항에 있어서, 브로마이드이온 대 구리이온의 비가 약 3.5:1 내지 약 16:1인, 구리 레독스 플로우 셀.

**청구항 15**

제1 내지 14항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 전해액의 농도가 약 0.01 M 내지 약 10 M인, 구리 레독스 플로우 셀.

**청구항 16**

제1 내지 15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 전해액의 pH가 약 0 내지 약 2인, 구리 레독스 플로우 셀.

**청구항 17**

제1 내지 16항 중 어느 한 항에 있어서, 약 1 내지 약 5의 에너지 대 전력 비(energy to power ratio)를 가지는, 구리 레독스 플로우 셀.

**청구항 18**

제1 내지 17항 중 어느 한 항에 있어서, 약 100 mAh/cm<sup>2</sup> 내지 약 500 mAh/cm<sup>2</sup>의 플레이팅 용량(plating capacity)을 가지는, 구리 레독스 플로우 셀.

**청구항 19**

제1 내지 18항 중 어느 한 항에 있어서, 약 85% 내지 약 100%의 플레이팅 효율(plating efficiency)을 가지는, 구리 레독스 플로우 셀.

**청구항 20**

제1 내지 19항 중 어느 한 항에 있어서, 약 40% 내지 약 85%의 와트-시 효율(watt-hour efficiency)을 가지는 구리 레독스 플로우 셀.

**청구항 21**

제1 내지 20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 셀의 작동 중에 전해액의 온도가 약 0°C 내지 약 60°C인, 구리 레독스 플로우 셀.

**청구항 22**

제1 내지 21항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 전해액을 상기 제1 하프 셀로 왕복 순환시키기 위한 상기 제1 하프 셀 외부의 제1 저장 탱크; 및 상기 제2 전해액을 상기 제2 하프 셀로 왕복 순환시키기 위한 상기 제2 하프 셀 외부의 제2 저장 탱크;를 포함하여 구성되는, 구리 레독스 플로우 셀.

**청구항 23**

제1 내지 22항 중 어느 한 항의 레독스 플로우 셀들을 포함하여 구성되는, 배터리.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 출원은 2014년 9월 17일자로 출원된 "구리계 플로우 배터리"를 발명의 명칭으로 하는 미국 가특허출원 제 62/051,817호의 이익을 주장하며, 그 개시내용 전부는 본 출원에 참조문헌으로 통합된다.

**배경기술**

[0002] 산화-환원(Reduction-oxidation: redox) 플로우 배터리는 전기 에너지를 화학적 형태로 저장하였다가, 저장된 에너지를 자발적인 역 레독스 반응(spontaneous reverse redox reaction)을 통해 전기 형태로 내놓는다. 레독스 플로우 배터리는 전기화학적 저장 장치로서, 하나 이상의 용해된 전기-활성 종들을 함유하는 전해액이 반응기 셀(reactor cell)을 통해 흘러서 화학 에너지가 전기 에너지로 전환된다. 역으로, 방전된 전해액이 반응기 셀을 통해 흘러나와 전기 에너지가 화학 에너지로 전환될 수 있다. 플로우 배터리에 사용되는 전해액은, 일반적으로 대형 외부 탱크에 저장되고, 인가된 충전/방전 전류에 따라 셀의 각 측면을 통해 펌핑되는 이온화된 금속 염들로 구성된다. 외부에 저장된 전해액은 펌핑, 중력 공급방법에 의해 배터리 시스템을 통해 흐르게 될 수도 있고, 또는 임의의 다른 유체 이동방법에 의해 상기 시스템을 통해 흐르게 될 수 있다. 플로우 배터리 내에서 반응은 가역 반응이며, 전해액은 전기활성 물질을 교체함이 없이 재충전될 수 있다. 따라서, 레독스 플로우 배터리의 에너지 용량(energy capacity)은, 총 전해액 부피(예를 들어, 저장탱크의 크기)와 관계가 있다. 전출력(full power)에서 레독스 플로우 배터리의 방전 시간은 또한 전해액 부피에 따라 달라지며, 종종 몇분에서 몇일 까지 다양하다.

[0003] 전기화학적 에너지 전환(electrochemical energy conversion)을 수행하는 최소 단위를, 플로우 배터리의 경우이든, 연료 전지의 경우이든, 또는 이차 배터리의 경우이든, 일반적으로 "셀(cell)"이라 칭한다. 더 높은 전류 또는 전압, 또는 이들 모두를 얻기 위하여 복수의 셀들을 직렬 또는 병렬로 전기적으로 접속하여 집적한 장치를 일반적으로 "배터리(battery)"라고 한다. 본원 명세서에서 사용되는 용어 "배터리"는 단 하나의 전기화학 셀을 지칭할 수도 있고, 전기적으로 접속된 복수의 셀들을 지칭할 수도 있다. 통상적인 배터리와 마찬가지로, 플로우 배터리 시스템에서 셀들은 목표하는 출력을 얻기 위하여 "적층될(stacked)" 수 있다. 따라서 용어 "셀"과 "배터리"는 본 출원에서 호환하여 사용될 수 있다.

[0004] 전해액이 외부에 저장되기 때문에, 플로우 배터리에 의해 저장될 수 있는 에너지의 양은 주로 화학물질(chemicals)의 용해도 및 탱크들의 크기에 의해 결정된다. 탱크들 및 저장 용량(storage capacity)은 용이하게 크기 조절될 수 있다. 순 플로우 배터리(true flow battery)는 배터리를 통해 흐르며 외부 탱크들에 저장되는 모든 화학종들을 가지므로, 에너지 용량 및 용적 용량(energy and volume capacities)은 독립적으로 크기를 바꿀 수 있다. 바나듐 레독스 플로우 배터리는 진성 플로우 배터리의 한 예이며, 최근에 가장 많은 주목을 받고 있다. 하이브리드 플로우 배터리에서, 화학 상태들의 적어도 하나가 스택 내에 존재하며, 그 예를 들면 금속으로 플레이트 아웃(plating out)에 의한 것과 같은 상태가 있다. 하이브리드 플로우 배터리의 한 예는 아연 금속이 플레이트 아웃되는 아연-브롬 배터리이다. 이러한 시스템들에서, 전력 용량 및 에너지 용량이 결합되고, 플레이팅 밀도(plating density)는 에너지/전력 용량 비(energy/power capacity ratio)에 영향을 미친다.

[0005] 레독스 플로우 배터리는 전기 에너지 저장이 필요한 수많은 기술 분야에 이용될 수 있다. 예를 들어, 레독스 플로우 배터리는, 전기를 생산하는데 비용이 많이 드는 또는 수요가 전류 생산 능력을 초과하는 피크 수요(peak demand) 동안에 제공하기 위하여, (생산하는 비용이 저렴한) 야간 전기를 저장하는데 이용될 수 있다. 또한, 이러한 배터리들은 그런 에너지, 예를 들어 풍력, 태양력, 조력과 같은 재생가능 소스로부터 생성된 에너지, 또는 다른 비통상적인 소스로부터 생성된 에너지를 저장하는데 이용될 수 있다.

[0006] 전기로 작동되는 수많은 장치가 불의의 전력 공급 중단에 의해 악영향을 받는다. 플로우 레독스 배터리는 비경제적인 백업 발전기 대신에 무정전 전원공급 장치로 이용될 수 있다. 효율적인 충전 방법들이 정전 또는 불의의 정전 사고의 영향을 완화시키는 내장 백업 장치를 가지는 장치를 구축하는데 이용될 수 있다. 또한, 충전 장치들이 발전소 고장의 충격을 줄일 수 있다.

[0007] 무정전 전원공급장치가 중요할 수 있는 다른 상황들이 있으며, 그 비한정적인 예는, 병원과 같이 전원 공급이 중단되지 않는 것이 반드시 필요한 건물들을 포함한다. 이러한 배터리는 또한 대다수의 국가가 안정적인 전원 공급원을 갖추지 않아 전력 공급이 간헐적으로 중단될 수 있는 개발 도상국에서 무정전 전원 공급 장치를 제공하는 데 활용될 수 있다. 레독스 플로우 배터리의 또 다른 가능한 용도는 전기 차량이다. 전기 차량은 전해액을 교체함으로써 신속하게 "재충전"될 수 있다. 전해액은 차량과 별도로 재충전될 수 있고 재사용될 수 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 본 발명의 기술(technology)은 구리계 플로우 배터리를 제공한다. 본 발명의 측면들에 의한 구리 플로우 배터리는 충분히 높은 셀 전압 및 우수한 쿨롬 효율(coulombic efficiency) 및 볼타 효율(voltaic efficiency)을 나타내는 전원을 제공할 수 있다. 또한, 구리 플로우 배터리는 마나듬계 레독스 플로우 배터리와 같은 기존 계통의 레독스 플로우 배터리 또는 아연계 플로우 배터리와 같은 하이브리드 플로우 배터리보다 훨씬 저렴한 배터리 및 시스템을 제공한다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 하나의 측면에서, 본 발명은 캐소드 산화환원쌍을 위한 이온들의 소스를 제공하는 제1 전해액과, 내부에 배치되는 전극을 포함하여 구성되는 캐소드 하프 셀;  $Cu^{+1}$  이온들의 소스를 제공하는 제2 전해액과, 내부에 배치되는 전극을 포함하여 구성되는 애노드 하프 셀; 및 상기 제1 하프 셀과 상기 제2 하프 셀 사이의 세퍼레이터를 포함하여 구성되는, 구리계 플로우 배터리를 제공한다.

[0010] 하나의 실시예에서, 본 발명의 셀은 제1 전해액을 제1 하프 셀로 왕복 순환시키기 위한 제1 하프 셀 외부의 제1 저장 탱크; 및 제2 전해액을 제2 하프 셀로 왕복 순환시키기 위한 제2 하프 셀 외부의 제2 저장 탱크를 더 포함하여 구성된다.

[0011] 하나의 실시예에서, 본 발명은 위에서 설명한 하나 이상의 레독스 플로우 셀을 포함하여 구성되는 배터리를 제공한다.

**도면의 간단한 설명**

- [0012] 도 1은 본 발명의 실시예들에 의한 플로우 배터리의 개략도이고;
- 도 2는 흑연 전극에서  $Cu^{+2/0}$  및  $Cu^{+2/+1/0}$  산화/환원을 위한 사이클릭 볼타모그램(cyclic voltammogram)이고;
- 도 3은 클로라이드 전해액 및 설페이트 전해액에서, pH 1에서 Cu 상의 수소 발생(hydrogen evolution) 그래프이고;
- 도 4는 Fe-Cu 클로라이드 배터리들에 대한 분극곡선들(polarization curves)의 그래프이고;
- 도 5는 다라믹 세퍼레이터(Daramic separator)와 나피온(Nafion) 117 세퍼레이터를 갖는 Cu-Fe-Cl 배터리들의 볼타 효율 및 쿨롬 효율 그래프이고;
- 도 6은 흑연 전극에서 브롬화구리 전해액의 사이클릭 볼타모그램이고;
- 도 7은 브롬화구리 전해액 시스템의 사이클릭 볼타모그램이고;
- 도 8은  $Br^-$  대  $Cu^{+1}$  비의 함수로서 개로 전압(open circuit voltage)의 그래프이고;
- 도 9는 다른 브로마이드 농도들에서 브롬화구리 시스템에 대한 사이클릭 볼타모그램이며;
- 도 10은 일정 전류 사이클링(constant current cycling)으로 슬러리 전극을 사용하는 순구리 배터리(all cooper battery)의 셀 전위(cell potential)의 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0013] 도 1은 본 발명의 측면들과 관련하여 사용하기에 적합한 구리 플로우 셀 시스템(100)의 하나의 실시예를 도시한 것이다. 플로우 셀(100)은 세퍼레이터(106)에 의해 분리된 2개의 하프 셀(102 및 104)를 포함한다. 하프 셀(102 및 104)은 전극(108 및 110)을 포함하며, 그 각각은 전해액과 접촉하여, 애노드 반응(anodic reaction)이 전극들 중 한 전극의 표면에서 발생하고, 캐소드 반응(cathodic reaction)이 다른 전극에서 발생한다. 전해액이 하프 셀(102 및 104) 각각을 통해 흐르면서 산화반응 및 환원반응이 일어난다. 도 1에서, 캐소드 반응은 하프 셀(102)내의 전극(108) (본 명세서에서 포지티브 전극 또는 캐소드라 칭함)에서 일어나고, 애노드 반응이 하프 셀(104)내의 전극(110) (본 명세서에서 네가티브 전극 또는 애노드라 칭함)에서 일어난다.

- [0014] 하프 셀(102 및 104) 내의 전해액은 시스템을 통해 저장 탱크(112 및 114)로 각각 흐르고, 새로운/재생된 전해액은 상기 저장탱크에서 하프 셀로 흐른다. 도 1에서, 하프 셀(102) 내의 전해액은 파이프(116)를 통해 보유 탱크(112)로 흐르고, 탱크(112) 내의 전해액은 파이프(118)를 통해 하프 셀(102)로 흐른다. 이와 유사하게, 하프 셀(104) 내의 전해액은 파이프(120)를 통해 보유 탱크(114)로 흐르고, 탱크(114)로부터의 전해액은 파이프(122)를 통해 하프 셀(104)로 흐른다. 시스템은 시스템을 통해 전해액의 흐름을 지원 또는 제어하기에 필요한 만큼 구성될 수 있으며, 예를 들어 임의의 적합한 펌프들 또는 밸브 시스템들을 포함할 수도 있다. 도 1에 도시된 실시예의 시스템은 전해액을 탱크(112 및 114)로부터 대응하는 하프 셀로 펌핑하기 위한 펌프(124 및 126)를 포함한다. 일부 실시예들에서, 보유 탱크는 각각의 셀을 통해 유입된 전해액을 유입되지 않은 전해액과 분리할 수 있다. 하지만, 방전된 또는 부분 방전된 전해액을 혼합하는 것도 실행될 수 있다.
- [0015] 전극들(108 및 110)은 전기 에너지를 공급하거나, 부하(load) 또는 공급원으로부터 전기 에너지를 받기 위하여 결합될 수 있다. 부하에 포함되는 다른 모니터링 및 제어 전자장치(electronics)가 하프 셀(102 및 104)을 통한 전해액의 흐름을 제어할 수 있다. 복수의 셀(100)이 더 높은 전압을 얻기 위하여 직렬로, 또는 더 높은 전류를 얻기 위하여 병렬로 전기 결합될("적층될")될 수 있다.
- [0016] 하프 셀(102 및 104)용 전해액들은 각 하프 셀 내의 반응들을 수행하는데 필요한 이온들의 적합한 소스를 제공하도록 선택된다. 본 발명에 의하면, 네가티브 전극은  $Cu^{1+}/Cu^0$  산화환원쌍을 사용한다. 구리는 충전 중에 하프 셀(104) 내의 네가티브 전극(110) 상에서 플레이트 아웃((예를 들어, 도 1의 구리 플레이팅(128))되고, 방전시  $Cu^{1+}$ 가 방출된다. 네가티브 전극 내의 전해액은 본 명세서에서 애노드액(anolyte)이라 칭하기도 한다. 애노드액은 클로라이드 염, 브로마이드 염, 요다이드 염, 셀레이트 염, 나이트레이트 염을 포함하는 임의의 적합한 염일 수 있으며, 그에 한정되지 않는다. 하나의 실시예에서, 염 용액은 할라이드 전해액을 포함하여 구성된다. 할라이드는 클로라이드, 브로마이드 또는 요다이드일 수 있다. 하나의 실시예에서, 할라이드는 브로마이드이다.  $Cu^{1+}$ 는 공기 민감성(air sensitive)이며,  $Cu^{2+}$ 로 용이하게 산화된다. 그러나,  $Cu^{1+}$ 는 과잉 농도의 음이온(an excess concentration of anions)을 갖는 전해액 내에서 안정화되는 것으로 밝혀졌다. 하나의 실시예에서, 할라이드 음이온이 전해액에 사용된다. 하나의 실시예에서, 할라이드이온 대 구리이온 비는 약 5:1 또는 그 이상, 약 6:1 또는 그 이상, 약 7:1 또는 그 이상 등이다. 실시예들에서, 할라이드이온 ( $Br^-$  or  $Cl^-$ ) 대  $Cu^{1+}$  비는 약 3.5:1 내지 16:1; 약 5:1 내지 약 12:1; 심지어 약 7:1 내지 약 10:1이다. 다른 실시예들에서, 할라이드이온 대  $Cu^{1+}$  비는 약 9:1 내지 약 16:1; 약 10:1 내지 약 15:1; 심지어 약 11:1 내지 약 13:1이다. 여기서든, 본원 발명의 상세한 설명 및 특허청구범위의 어디에서든 수치들은 조합되어 새로운 그리고 개시되지 않은 범위들을 형성할 수 있다.
- [0017] 전해액은 본 발명과 관계있는 이온들의 염 용액(예를 들어, 순 염화구리 용액(all cooper chloride solution) 또는 염 용액들의 혼합물로 제공될 수 있다. 예를 들어, 전해액은 할로겐화수소와 같은 산, 할로겐화나트륨, 할로겐화칼륨 등과 할로겐화구리 염의 혼합물일 수 있다. 구리-할라이드 시스템에서, 전해액은 2보다 낮은 pH, 바람직하게 영(0)에 가까운 pH를 갖는 전해액, 즉 산성 전해액이 유리하다. 전해액이 더 높은 산성을 가질수록 전해액의 이온전도도(ionic conductivity)가 높아진다 (프로톤이 수용액 내에서 가장 높은 가동성 이온(the most mobile ion)이다). 또한, 전체 할라이드 농도와 관계없이, 더 높은 산성의 전해액이 할로겐화구리의 용해도를 더 향상시키는 것도 가능하다. 포지티브 전극과 결합될 때, 전해액이 더 높은 산성을 가질수록  $CuCl$ 의 용해도를 더 향상시키는 추가적인 장점이 있다. 일반적으로 구리 시스템에서, 고 산성의 전해액은 셀에 아무런 문제를 일으키지 않는다. 몇몇 수소 발생의 셀들에서는 잠재적인 단점이 있다.
- [0018] 네가티브 전극용 구리 이온들은 초기에  $Cu^{2+}$  이온들을 갖는 용액으로 제공되어, 초기에  $Cu^{1+}$ 로 전환될 수 있다. 이는  $Cu^{2+}$ 를  $Cu^{1+}$ 로 환원시키기 위하여 셀을 가로질러 전위를 인가하여 달성할 수 있다. 또 하나의 실시예에서, 구리 분말이 시스템에 첨가될 수 있으며, 구리 분말은  $Cu^{2+}$  이온과 반응하여, 구리 분말과  $Cu^{2+}$  이온이  $Cu^{1+}$ 로 전환되어서, 순  $Cu^{1+}$ 인 용액을 제공한다.
- [0019]  $Cu^{2+}$  이온을 제공하는 염(예를 들어,  $CuCl_2$ ,  $CuBr_2$ ,  $CuI_2$  등)의 농도는 약 0.01 M 내지 약 10 M, 약 0.05 M 내지 약 5 M, 심지어 약 0.1 M 내지 약 1 M일 수 있고,  $Cu^{+}$  이온을 제공하는 염(예를 들어,  $CuCl$ ,  $CuBr$ ,  $CuI$  등)의

농도는 약 0.01 M 내지 약 10 M, 약 0.05 M 내지 약 5 M, 심지어 약 0.1 M 내지 약 1 M일 수 있다.

[0020] 하나의 실시예에서, 네가티브 하프 셀 내의 전해액은 브롬화구리를 포함하여 구성된다. 브롬화구리의 농도는 약 0.1 M 내지 약 5M; 약 0.5 M 내지 약 2 M; 약 0.7 M 내지 약 1.5 M일 수 있다. 하나의 실시예에서, 브롬화구리의 농도는 약 1 M이다. 실온에서, 1 M 브롬화구리는 용해도 한계(limit of solubility)에 가깝다. 이보다 더 높은 농도의 브롬화구리는 더 높은 온도에서 사용될 수도 있다.

[0021] 포지티브 전극은 특정 목적 또는 의도된 용도에 필요한 임의의 적합한 산화환원쌍을 사용할 수도 있다. 포지티브 전극에 적합한 산화환원쌍의 예는,  $Fe^{2+/3+}$  쌍,  $Cl^-/Cl_2$  쌍,  $Br^-/Br_2$  쌍,  $V^{4+/5+}$  쌍,  $Cu^{1+/2+}$  쌍 등을 포함하나, 그에 한정되지 않는다. 하나의 실시예에서, 셀은 순 구리 시스템을 포함하여 구성되고, 포지티브 전극은  $Cu^{1+/2+}$  쌍을 사용한다. 포지티브 전극에서 레독스 반응에 이용되는 전해액은 원하는 산화환원쌍에 적합한 임의의 염 용액이다. 이 전해액을 본 명세서에서 캐소드액(catholyte)이라 칭하기도 한다. 하나의 실시예에서, 캐소드액은 브롬 및 브로마이드( $Br^-$ ) 이온 (예를 들어 HBr)의 소스를 포함하여 구성된다. 하나의 실시예에서, 캐소드액은 염소 및 클로라이드( $Cl^-$ ) 이온 (예를 들어 HCl)의 소스를 포함하여 구성된다. 하나의 실시예에서, 캐소드액은  $V^{4+}$  및  $V^{5+}$  이온, 예를 들어  $V_2O_5$ 의 소스를 포함하여 구성된다. 하나의 실시예에서, 캐소드액은 제1철 이온( $Fe^{2+}$ ) 및 제2철 이온( $Fe^{3+}$ )의 소스(예를 들어,  $FeCl_3$ )를 포함하여 구성된다. 캐소드액의 이온을 제공하는 염의 농도는 약 0.01 M 내지 약 10 M, 약 0.05 M 내지 약 5 M, 심지어 약 0.1 M 내지 약 1 M일 수 있고,  $Cu^+$  이온을 제공하는 염(예를 들어,  $CuCl$ ,  $CuBr$ ,  $CuI$  등)의 농도는 약 0.01 M 내지 약 10 M, 약 0.05 M 내지 약 5 M, 심지어 약 0.1 M 내지 약 1 M일 수 있다.

[0022] 시스템내의 전해액은  $Br^-$  대  $Cu^{+1}$  비 또는  $Cl^-$  대  $Cu^{+1}$ 비를 조절하기 위하여 제공될 수 있다. 실시예들에서, 할라이드이온( $Br^-$  또는  $Cl^-$ ) 대  $Cu^{+1}$  비는 약 3.5:1 내지 16:1; 약 5:1 내지 약 12:1; 심지어 약 7:1 내지 약 10:1이다. 다른 실시예들에서, 할라이드이온 대  $Cu^{+1}$  비는 약 9:1 내지 약 16:1; 약 10:1 내지 약 15:1; 심지어 약 11:1 내지 약 13:1이다. 여기서든, 본원 상세한 설명 및 특허청구범위의 어디에서든, 수치들은 조합되어 새로운 그리고 개시되지 않은 범위들을 형성할 수 있다.

[0023] 수소 발생(hydrogen evolution)이 브로마이드 전해액에서  $Cu^{+1}$ 의  $Cu^0$ 로의 환원에 대하여 열역학적으로 바람직한 반면, 구리 상의 수소 발생은 동적으로 방해된다(kinetically hindered). 결과적으로, 구리 침착/스트리핑(deposition/stripping)을 위한 쿨롬 효율은  $\approx 100\%$ 이고; 통과된 전류 모두는 구리 반응으로 가며, 본질적으로 수소 발생로 가지 않는다. 그 결과, 순 구리/할라이드 시스템(all copper/halide system)에 있어서, 전해액의 고갈을 초래하는, 전극에서의 수소 발생이 거의 없기 때문에, 전해액을 보충하는 것이 필요하지 않을 수도 있다. 이러한 결과는 전해액내의 할라이드, 예를 들어 브로마이드 이온의 고농도에 기인한다.

[0024] 그러나, 특정 전해액들에서, 고도로 산성인 전해액은 네가티브 전극에서 경쟁반응(competiting reaction)으로서 수소 발생 반응( $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ )의 가능성을 높일 수 있다. 수소 발생이 일어나면, 방출된 수소 기체가 시스템에서 상실되어 수소가 재산화될 수 없기 때문에, 배터리의 쿨롬 효율은 100% 미만일 것이다. 결과적으로, 배터리는 불균형하게 될 것이다. 즉, 배터리의 포지티브쪽과 네가티브쪽이 동일한 충전상태에 있지 않게 될 것이다. 또한, 전해액의 pH는 수소 발생이 발생함에 따라 상승할 것이다. 예를 들어, 포지티브 전극에 대해서,  $Cu^{+2}$ 가 포지티브 전해액에 축적되고, 수소 발생이 네가티브 전극에서 발생하여, 침전이 일어나면, 배터리 고장을 일으킬 수 있어, 전해액 그리고 전극들까지도 교체하여야 한다. 따라서, 수소 발생이 일어나는 하나의 시스템을 사용하게 되면, 애노드액이 적합한 또는 유용한 수준의 농도를 유지하도록 수시로 보충되어야만 할 수도 있다. 이 실시예에서, 분말, 플레이크 등의 형태로 된 고체 구리가 구리 용액에 첨가될 수 있다.

[0025] 하나의 실시예에서, 구리 플로우 배터리는 네가티브 전극에서 수소 발생을 줄이기 위한 첨가물을 포함하여 구성되는 애노드액을 포함한다. 네가티브 전극 ((예를 들어, 전극 (110))에서 수소 발생은 배터리의 쿨롬효율을 떨어뜨리고, 이는 또한 와트-시 효율(watt-hr efficiency)을 떨어뜨린다. 게다가, 수소 발생은 전해액의 pH가 상승되게도 하며, 그 결과 전해액 내의 제2철 이온이 수산화 제2철로 석출된다. 적합한 수소 발생 억제 첨가물은 계면활성물질 및 부식억제제로 적합한 유기물질, 붕산, 중금속(heavy metals)을 포함하며, 그에 한정되지 않는

다. 컬롬 효율은 흑연 표면에 구리를 플레이팅하고 나서, 전류가 10 $\mu$ A 아래로 떨어질 때까지 구리를 흑연으로부터 스트리핑하여 평가할 수 있다. 컬롬 효율은 스트리핑 중에 통과한 컬롬을 플레이팅 중에 통과한 컬롬으로 나누는 값과 같다.

- [0026] 하나의 실시예에서, 네가티브 전해액은 네가티브 전극에서 수소형성을 억제하는데 적합한 금속 첨가물을 포함하여 구성된다. 네가티브 전극에서 수소 발생을 억제할 수 있는 적합한 중금속은, Pb, Bi, Mn, W, Cd, As, Sb, Sn, 이들 중 둘 이상의 조합, 및 그 유사물을 포함하나, 그에 한정되지 않는다. 특정 이론에 구속되지는 않지만, 그 금속 첨가물은 덴드라이트없는 침착물(dendrite-free deposits)의 형성을 용이하게 할 수 있고, 구리와 함께 애노드 상에 공동-침착(co-deposition)될 수 있다. 방전시, 그 금속은 구리와 함께 스트리핑되어, 전해액 용액으로 되돌아간다. 중금속 첨가물은 약 0.0001 내지 약 0.1 M의 양으로 존재할 수 있다. 또 하나의 실시예에서, 중금속 첨가물은 약 0.001 내지 약 0.05 M의 양으로 존재할 수 있다. 다른 또 하나의 실시예에서, 중금속 첨가물은 약 0.01 내지 약 0.025 M의 양으로 존재할 수 있다.
- [0027] 수소 발생 억제제를 갖는 애노드액의 pH는 약 1 내지 약 6일 수 있다. 애노드액의 작동(operating) pH는 특정 목적 또는 의도된 용도에 따라 원하는 대로 선택될 수 있다. 하나의 실시예에서, 애노드액의 pH는 약 2 내지 약 4이다. 또 하나의 실시예에서, 애노드액의 pH는 약 1 내지 약 1.8이다.
- [0028] 구리 플로우 배터리에 사용되는 전극 (예를 들어 전극 (108 및 110))은 적합한 전극물질로부터 선택될 수 있다. 하나의 실시예에서, 전극은 흑연전극이다. 전극은 특정 목적 또는 의도된 용도에 따라 원하는 특정 형상으로 구성될 수 있다. 하나의 실시예에서, 전극은 대체로 평면상인 표면이 제공될 수 있다. 하나의 실시예에서, 네가티브 전극은 더 큰 표면적을 제공하는 형상 또는 윤곽의 표면이 제공될 수 있다. 또한, 전극은 다공성의 포움(porous foam), 그리드(grid), 또는 메쉬(mesh)일 수 있다.
- [0029] 세퍼레이터(예를 들어, 세퍼레이터 (106))는 특정 목적 또는 의도된 용도에 따라 원하는 대로 선택될 수 있다. 하나의 실시예에서, 멤브레인은 활성 이온-교환 물질이 전혀 없는 다공성 멤브레인이다. 또 하나의 실시예에서, 멤브레인은 이온-선택성 다공성 멤브레인이다. 하나의 실시예에서, 멤브레인은 음이온성 멤브레인이다. 위에서 설명한 음이온성 멤브레인은, 시스템이 서로 다른 pH 수준을 가지는 애노드액 및 캐소드액을 사용하고 이 전해액들이 교차혼합(cross mixing)하지 않도록 하는 것이 필요한 경우에 적합할 수 있다.
- [0030] 하나의 실시예에서, 구리 플로우 배터리 및 시스템은 네가티브 전극에서 전력과 에너지를 분리(decoupling)시키는데 제공된다. 도 1에 도시된 시스템에서, 저장되는 에너지와 전송되는 전력은 달성된 구리 플레이팅의 두께에 의해 제한될 수 있다. 전력을 분리하기 위한 하나의 실시예에서, 구리 플레이팅은 셀을 통해 순환될 수 있는 기판상에서 수행된다.
- [0031] 하나의 실시예에서, 애노드에서 전력/에너지를 분리하기 위한 시스템은, 네가티브 전극으로 슬러리 전극 또는 유동상 전극(fluidized bed electrode)을 사용하는 것을 포함하여 구성된다. 상기 슬러리는 전해액에 전극 전도성을 부여하는데 충분한 입자를 포함하여 구성된다. 적합한 입자는, 카본계 입자(예를 들어 흑연 입자), 구리 입자, 구리 코팅된 유리 또는 세라믹 입자, 또는 이들 중 둘 이상의 조합을 포함한다. 또한, 구리 코팅된 입자는 코어로서 전기 전도성 입자를 포함할 수 있다. 하나의 실시예에서, 구리 코팅된 입자는 구리로 코팅된 카본계 입자, 구리 입자, 또는 티타늄 입자를 포함하여 구성된다. 구리 코팅된 입자는 구리 플레이팅을 포함하여 구성된 입자일 수 있다. 구리 코팅된 입자의 사용은 시간이 지남에 따라 구리 입자와 구리 코팅이 줄어들 수 있고, 전기 전도성 입자를 통해 전기 전도성을 나타내는 슬러리를 제공한다. 하나의 실시예에서, 슬러리 전극은 충분한 부피의 전해액에 현탁된 구리입자를 포함하여 구성되어, 슬러리가 배터리를 통해 펌핑될 수 있는 한편, 전기 전도성을 위하여 입자 대 입자의 접촉을 유지하게 된다. 입자크기는 원하는 바에 따라 선택될 수 있다. 하나의 실시예에서, 입자는 약 0.01 마이크로미터 내지 약 1500 마이크로미터; 약 0.1 마이크로미터 내지 1000 마이크로미터; 약 1 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터; 약 5 마이크로미터 내지 약 250 마이크로미터; 약 10 마이크로미터 내지 약 150 마이크로미터; 심지어 약 50 마이크로미터 내지 약 100 마이크로미터의 입자크기를 가질 수 있다. 하나의 실시예에서, 입자는 약 100 마이크로미터의 입자크기를 갖는다. 실시예들에서, 슬러리 전극을 위한 전극으로 사용되는 입자는 약 0.01 마이크로미터 내지 약 2 마이크로미터; 약 0.025 마이크로미터 내지 약 1.5 마이크로미터; 심지어 약 0.05 마이크로미터 내지 약 1 마이크로미터의 일차 입자 크기(primary particle size)를 가질 수도 있다. 여기서든, 본원 상세한 설명 및 청구범위의 어디에서든, 수치들은 조합되어 새로운 또는 개시되지 않은 범위들을 형성할 수 있다. 특정 이론에 구속되지는 않지만, 상대적으로 큰 입자를 사용하는 것이 입자 대 입자의 접촉을 줄일 수 있고, 슬러리의 전도성을 증가시킬 수 있다. 슬러리 전극을 사용하는 것은 높은 표면적을 제공하여, 구리 플레이팅/용출(plating/dissolution)을 위한 과전위(over potentia

1)를 최소화하고, (편평한 전극 위의 플레이팅에 비해) 더 긴 사이클 수명을 제공한다.

- [0032] 저장 목적으로, 전기화학 셀의 외부에서 슬러리를 탈수하는 것이 바람직할 수 있다. 이렇게 하면 저장될 물질의 총 부피 및 필요한 전해액의 총 부피가 최소화되고, 저장 중에 구리의 부식이 낮아진다. 탈수에서 제거되는 전해액은 배터리에 들어가는 전도성 입자를 재-슬러리화하는 데 사용될 수 있다.
- [0033] 또 하나의 실시예에서, 네가티브 전극은 구리가 플레이팅될 물질을 포함하여 구성되거나 또는 그 물질로 형성될 수 있다. 실시예들에 있어서, 네가티브 전극은 구리가 플레이팅될 스틸 코일을 포함하여 구성될 수도 있다. (스틸이 약 1.2m 폭과 1,000 m 이하의 길이를 가지는 경우) 10 $\mu$ m의 두께로 플레이팅된 스틸 코일은, 90,000 Ahr 이상의 저장량(storage)을 제공할 수 있다. 코일 수단의 다른 변형예들이 사용될 수 있다. 예를 들어, 스틸 코일 대신에, 금속화 폴리머 필름(metalized polymer film) 상에서 플레이팅이 행해질 수 있다. 이러한 폴리머 필름은 임의의 적당한 금속으로 코팅될 수 있다. 예를 들어 박층의 구리 또는 다른 불활성 금속(예를 들어, 금)으로 코팅될 수 있다. 이와 같이 하면, 대형 시스템의 중량, 복잡도 및 코스트를 줄일 수 있다. 다른 실시예들에 있어서, 네가티브 전극은 구리, 은, 티타늄, 금 등, 또는 이들 중 둘 이상의 조합으로 이루어진 균에서 선택되는 금속을 포함하여 구성되거나, 상기 금속으로 형성된다. 실시예들에 있어서, 네가티브 전극은 구리, 티타늄 또는 이들의 조합을 포함하여 구성된다. 상기 전극은 원하는 금속으로 형성될 수도 있고, 원하는 금속의 코팅을 포함하는 또 하나의 물질(예를 들어, 금속으로 코팅된 카본-계 또는 흑연 전극, 원하는 금속으로 코팅된 유리 또는 세라믹 등)에 의해 제공될 수도 있다. 구리가 플레이팅될 수 있는 금속을 포함하여 구성되는 네가티브 전극은 그 반응들을 위한 임의의 적합한 형태로 제공될 수 있다. 예를 들어, 시트 또는 평판 구조, 굴곡진 구조, 메쉬 스크린, 코일, 와이어, 또는 이들 중 둘 이상이 조합된 형태가 이용될 수도 있다.
- [0034] 분리형(decoupled) 전력/에너지 시스템은 대형 구리 플로우 배터리 시스템에 특히 적합할 수 있다. 소형 시스템들 또는 특정 응용분야들은 분리형 전력 및 에너지 시스템이 필요하지 않을 수 있다. 이러한 경우에, 흑연 펠트(graphite felt)와 같은 네가티브 전극 기관은, 멤브레인 쪽으로 감소하는 집전기로부터의 균일한 전류 분포 또는 반응 분포를 위해 적절하게 설계된다면 합리적일 수 있다.
- [0035] 구리 플로우 배터리는 약 1 내지 약 1000 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 작동될 수 있다. 하나의 실시예에서, 본 발명의 상기 배터리는 약 50 내지 약 200 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 작동된다. 또 하나의 실시예에서 본 발명의 배터리는 약 100 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 작동된다. 전해액의 온도는 약 0 $^{\circ}$ C 내지 약 60 $^{\circ}$ C 일 수 있다. 하나의 실시예에서, 상기 배스(bath)의 온도는 약 25 $^{\circ}$ C이다. 대체로 실온(예를 들어 약 25  $^{\circ}$ C)에서 작동하더라도, 배스의 온도는 작동 중에 증가할 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0036] 본 발명의 측면들에 의한 구리 플로우 배터리는 분리형 시스템에 대해서 약 0.1 내지 10 이상의 에너지 대 전력 비를 가질 수 있다. 하나의 실시예에서, 상기 에너지 대 전력 비는 약 1 내지 약 4이다. 또 하나의 실시예에서, 상기 에너지 대 전력 비는 약 1 내지 약 2이다. 평면 기관을 갖는 시스템의 플레이팅 용량은 약 50 mAh/cm<sup>2</sup> 내지 약 500 mAh/cm<sup>2</sup> 일 수 있다. 하나의 실시예에서, 상기 시스템의 플레이팅 용량은 약 100 mAh/cm<sup>2</sup> 내지 약 200 mAh/cm<sup>2</sup>일 수 있다. 플레이팅 용량이 클수록 방전 시간이 증가하며, 이에 따라 시스템의 에너지 대 전력 비가 증가한다. 실시예들에서 배터리는 약 85% 내지 약 100%의 플레이팅 효율을 갖는다.
- [0037] 배스의 와트-시 효율은 약 40 내지 약 85%일 수 있다. 하나의 실시예에서, 상기 와트-시 효율은 약 45 내지 약 55%이다. 여기서 사용된 와트-시 효율은 셀의 충전 및 방전 중의 동일한 전류에서 방전시 전압을 충전시 전압으로 나눈 값을 말한다. 충전시 전압은, 셀을 충전할 때 동적 과전위(kinetic overpotential), 옴 과전위(ohmic overpotential) 및 매스트랜스퍼 과전위(mass transfer overpotential)의 합을 개로전위(open circuit potential)에서 뺀 값을 말한다. 방전시 전압은, 셀을 방전할 때 동적 과전위, 옴 과전위 및 매스트랜스퍼 과전위의 합을 개로전위에서 뺀 값을 말한다.
- [0038] 본 발명의 측면들에 의한 구리 플로우 배터리는 반복적으로 충전 및 방전될 수 있어서 다양한 응용분야에서 전력의 잠정적인 저장을 위한 배터리로 적합하다. 구리 플로우 배터리는 에너지 전송망(energy transmission grid), 발전소 등의 구성요소로서의 용도 등을 포함하는 광범위의 다양한 응용분야에서 이용될 수 있다.
- [0039] 본 명세서에서 사용된 개별 수치들은 조합되어 추가의 및/또는 개시되지 않은 범위들을 형성할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 측면들은 다음의 실시예들을 참조하면 더욱 이해될 것이다. 이 실시예들은 본 발명의 가능한 실시예들을 예시한 것이며, 첨부하는 청구항들의 발명 또는 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

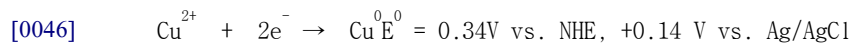
[0041] **실시예**

[0042] **실시예 1: 클로라이드 전해액 및 설페이트 전해액 내의 구리**

[0043] 사용된 Ag/AgCl 기준전극에 대해서 1 M NH<sub>4</sub>Cl 및 5 M NaCl이 첨가된 0.5 M CuCl<sub>2</sub> 내에서 플레이팅이 수행되었고, 모든 전위는 상기 기준전극에 비해하였다. 클로라이드 전해액 및 설페이트 전해액 내에서 구리의 사이클릭 볼타모그램들이 도 2에 도시되어 있다. 대부분의 포지티브 전위들(the most positive potentials)에서, Cu는 CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>를 형성하도록 클로라이드와 착화합된 Cu<sup>+2</sup>로 존재하였다. 약 0.375 V에서, Cu<sup>2+</sup>는 클로라이드 착화합물 형태의 Cu<sup>+</sup>로 환원되었다. 약 -0.25V 전위에서, Cu<sup>+</sup>는 Cu<sup>0</sup>로 환원되었다. 그 역 스캔(reverse scan)에서, Cu<sup>0</sup>는 -0.25V 보다 더 포지티브한 전위에서 Cu<sup>+1</sup>로 산화되었고, Cu<sup>+1</sup>는 약 0.375V 보다 더 포지티브한 전위에서 Cu<sup>+2</sup>로 산화되었다. 과량의 Cl<sup>-</sup> 존재하에 Cu<sup>+1</sup>의 Cu<sup>0</sup>로의 환원은, 다음 식으로 주어지는 '북(book)' 값에 비해 더 네가티브한 약 200 mV 만큼 시프트되었다:



[0045] 설페이트 전해액에서는 다음 식으로 나타낸 바와 같은 Cu<sup>+2</sup> ↔ Cu<sup>0</sup> 반응들만 발생하였다:



[0047] 도 3에, 클로라이드 전해액 및 설페이트 전해액의 pH=1에서 구리 상의 수소 발생이 도시되어 있다. 도 3에 나타낸 데이터는, 수소 발생이 클로라이드 전해액 내에서 Cu<sup>+1</sup>의 Cu<sup>0</sup>로의 환원에 대해 열역학적으로 유리하지만, 구리 상의 수소 발생은 동적으로(kinetically) 방해되는 것을 보여준다. 결과적으로, 구리 침착/스트리핑을 위한 컬럼 효율은 ≃100%이었다. 즉, 통과된 전류 모두는 구리 반응으로 갔으며, 수소 발생로 간 전류는 본질적으로 없었다. 이러한 결과는 전해액 내의 고농도의 클로라이드 이온에 기인하였다. 도 2에 있어서, Cu<sup>+1</sup>의 Cu<sup>0</sup>로의 반응이 Ag/AgCl 기준전극에 대하여 -0.25V 보다 더 네가티브한 전위들에서 관찰되었다. 도 3에 있어서, 클로라이드 전해액 내에서 수소 발생 전류는 이 전위에서 본질적으로 영(0)이었던 반면에, 설페이트 전해액에서는 -0.25V에서 현저한 수소 발생 전류(약 0.5 mA/cm<sup>2</sup>)가 있었다. Ag/AgCl(3M Cl<sup>-</sup>) 기준전극에 대하여 pH 1 전해액 내에서 수소 발생을 위한 열역학적 전위는 ≃ -0.25V이었다.

[0048] **실시예 2: 구리-철 클로라이드 셀**

[0049] 실시예 2의 셀의 양쪽에서의 초기 전해액 농도는 1 M HCl, 2 M KCl에 대해, 0.5 M FeCl<sub>2</sub>, 0.5 M CuCl<sub>2</sub> 이었다. pH를 낮추기 위하여 전해액 내에 구리 이온 보다 클로라이드 이온을 10배 많이 하였다. 이 셀에 2개의 다른 세퍼레이터 (즉, Nafion 117 미세다공성 세퍼레이터, 및 Daramic 175 SLI Flatsheet Membrane)가 사용되었다. 초기에, 이 셀은 Cu<sup>+1</sup>를 Cu<sup>0</sup>로 전환하기 전에 네가티브 쪽에서 Cu<sup>2+</sup> 모두를 Cu<sup>+1</sup>로 환원하기 위하여 0.7V에서 유지되었다. 이 포인트에서 Cu<sup>+1</sup> 농도는 0.5 M이었는데, 과량의 Cl<sup>-</sup> 이온의 존재 및 pH로 인하여, CuCl이 침전하지 않았다.

[0050] 도 4 및 5에서, Cu<sup>1+/0</sup> 네가티브 이온쌍과 Fe<sup>2+/3+</sup> 포지티브 이온쌍을 사용하는 프로토타입(prototype) 배터리들에 대한 결과가 도시되어 있다. 이 셀 면적은 5cm<sup>2</sup>이었고, 전극은 습윤성(wettability)을 향상시키기 위하여 펜톤 시약(Fenton's reagent)으로 전처리된 카본 펠트(두께 1/8")이었다. '관류 구조(flow-through geometry)'가 30ml/분의 유량으로 사용되었다.

[0051] 도 4는 충전상태(state of charge)에 대한 셀 전위의 변화를 보여주며, 0.75 V는 셀이 충전되는 때이고, 0.625 V 셀이 방전되었을 때이다. Daramic 세퍼레이터를 갖는 셀은 전체 저항이 훨씬 낮았다. 임피던스 분석(Impedance analysis)은 낮은 저항이 주로 세퍼레이터의 이온 저항에 기인하였음을 나타내었다 (Daramic의 경우 약 0.1 ohm, Nafion 멤브레인의 경우 약 0.4 ohm). 두 셀에서 전극 분극(electrode polarization)은 유사하였다.

[0052] 도 5에, 100 mA/cm<sup>2</sup>로 1시간 충전/방전 사이클에서 나온 결과들이 도시되어 있다. 1V의 충전 컷오프(charge cut-off)와 0.25V의 방전 컷오프가 사용되었다. 1시간 (100 mAh/cm<sup>2</sup>)의 완전 충전/방전 시간을 위하여, 네가티브 전

해액 내의  $\text{Cu}^{1+}$  이온 농도는 0.5 M과 0.25 M 사이에서 변화하였다. 네가티브 전해액에 대해 2배의 포지티브 전해액이 사용되었다. 그 결과, 초기  $\text{Cu}^{2+}$ 의  $\text{Cu}^{1+}$ 로의 환원을 완료한 후에, 포지티브 전해액은  $\text{Fe}^{2+}$  농도가 0.375 M이었고,  $\text{Fe}^{3+}$  농도가 0.125 M이었다. 충전 후에, 이 농도들은 역전되었다 (0.125 M  $\text{Fe}^{2+}$  및 0.375 M  $\text{Fe}^{3+}$ ). Daramic 세퍼레이터를 갖는 셀의 볼타 효율은 Nafion을 갖는 셀보다 훨씬 높았으며(Daramic의 80% 대 Nafion 117의  $\approx 45\%$ ), 도 3과 일치하였다. 그러나 쿨롬 효율은 Daramic의 경우가 훨씬 낮았다 (Daramic 80% 대 Nafion 100%). 세퍼레이터가 Nafion인 경우에 관찰된 쿨롬 효율은, 수소 발생이 네가티브 전극 전위에서 무시할 수 있음을 확인시켜준다. Daramic인 경우에 얻은 쿨롬 효율은 다공성 Daramic 세퍼레이터가 비-다공성 양이온 전도성 멤브레인인 Nafion 보다 훨씬 순조롭게 이온을 셀의 일측에서 타측으로 확산시키는 것을 허용한다는 사실과 일치한다. 셀의 포지티브쪽에서 네가티브쪽으로의  $\text{Fe}^{3+}$  및  $\text{Cu}^{2+}$ 의 이온 크로스오버(crossover) 및 네가티브쪽에서 포지티브쪽으로의  $\text{Cu}^{1+}$ 의 크로스오버 모두는, 쿨롬 효율을 낮추는데 기여한다. Daramic 세퍼레이터를 갖는 셀은 와트시(Whr) 효율이, Nafion 117을 사용하는 셀의  $\approx 45\%$  보다 높은  $\approx 65\%$ 이었다.

[0053] **실시예 3: 구리-브로마이드 셀**

[0054] 도 6은 도 2의 클로라이드 시스템과 유사한 방식으로 거동하는 브로마이드 시스템을 보여준다. 이 실시예에서, 흑연 작동 전극(working electrode)이 6 M NaBr에 대해 0.5 M  $\text{CuBr}_2$ 를 포함하여 구성되는 전해액과 함께 사용되었다. 이 브로마이드 시스템의 구리 플레이팅 전위는 클로라이드 시스템의 것과 본질적으로 동일하였다. 브로마이드 전해액에서,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$  레독스가 클로라이드 전해액에서 보다 더 포지티브한 전위에서 발생한다 (약 0.55 V 대 약 0.375V). 브로마이드 전해액 내의 보다 더 포지티브한 전위들에서,  $\text{Br}_2$ 가 발생되었다. 브롬/브로마이드 반응이 포지티브 쌍으로 사용되었을 때, 셀 전위는  $\approx 1\text{V}$ 이었다.

[0055] **실시예 4: 구리-브로마이드 셀**

[0056] 배터리의 개로전압(OCV)에 관한 브로마이드이온 대 구리(I) 비율 ( $\text{Br}^-/\text{Cu}^{+1}$ )의 효과를 평가하기 위하여 구리-브로마이드 시스템들이 가동되었다. 도 7은 2M NaBr, 4M HBr, 및 0.5M CuBr을 갖는 Cu/Br 시스템의 사이클릭 볼타 모그램을 도시한 것이다. 사이클들은 5 사이클을 위하여 10 mV/s의 스캔 속도(scan rate)에서 수행되었으며, 최종 사이클 만을 도시하였다. 유사 사이클들이 1M HBr, 2M HBr, 및 3M HBr에 대해 수행되었다. 예를 들어 도 7에 도시된 것과 같은 다양한 시스템들의 사이클릭 볼타모그램들로부터 근사 OCV가 결정되었다.  $\text{Cu}^{1+/2+}$  반응의 2개의 피크 전위의 평균이 이 반응의 근사 표준 전위(approximate standard potential)로 간주되었으며, 포지티브로 가는 스위프(positive going sweep) 상의 제로 교차(zero crossing)를 사용하여  $\text{Cu}^{0/1+}$  반응의 표준 전위를 근사화 하였다.  $\text{Br}^-/\text{Cu}^{+1}$ 의 함수로서의 OCV가 도 8에 도시되어 있다. 여기서  $\text{Br}^-/\text{Cu}^{+1}$  비가 높을수록 근사 OCV가 더 높게 된다는 것을 볼 수 있다. 이 테스트들은 4M NaBr, 1M HBr, 및 2M  $\text{Cu}^{+1}$ 의 전해액 조성을 갖는 배터리의 OCV는 6M NaBr, 1M HBr 및 2M  $\text{Cu}^{+1}$ 를 갖는 전해액 또는 5M NaBr, 1M HBr, 및 2M  $\text{Cu}^{+1}$ 를 갖는 전해액에 의해 달성되는 것보다 높지 않음을 나타낸다. 결국, 전해액 코스트와 셀 OCV 사이에서 고려해야 할 균형(trade-off)이 있을 수 있다.

[0057] 낮은  $\text{Br}^-/\text{Cu}^{+1}$  비에서, 제2의  $\text{Cu}^{1+/2+}$  산화 피크가 나타난다. 이는 다수의 구리(I) 브로마이드 착화합물이 존재함을 가리킨다. 도 9는  $\text{Br}^-$  농도를 변화시키기 위하여 NaBr의 농도들이 증가된, 1M HBr, 0.5M CuBr 용액들에 대한 사이클릭 볼타모그램들을 도시한 것이다. 낮은 브로마이드 함량이 낮은 전위에서 제2의 산화  $\text{Cu}^{1+/2+}$  피크를 형성하는 것을 나타낸다. 따라서, 높은  $\text{Br}^-/\text{Cu}^{+1}$  비를 사용하면 낮은 전압에서 반응하는 착화합물들의 형성을 피할 수도 있다. 그러나 이와 동시에, 높은 구리(I) 농도를 사용하여야만 전해액의 부피와 코스트를 낮출 수 있다. 유사한 결과들이 클로라이드에 대해서도 예상되며, 높은 비들에서는 개로전위를 증가시켜 낮은 전압에서 반응하는 착화합물들의 형성을 방지하여야 한다.

[0058] **실시예 5: 슬러리 전극을 갖는 구리-브로마이드 시스템**

[0059] 순-구리 배터리의 일정 전류 사이클링(constant current cycling)이 카본 슬러리 네가티브 전극을 갖는 구리-브로마이드 전해액에 대해 수행되었다. 전해액 농도는 4M NaBr, 1M HBr 및 1M CuBr이었다. 도 10은 충전 및 방전

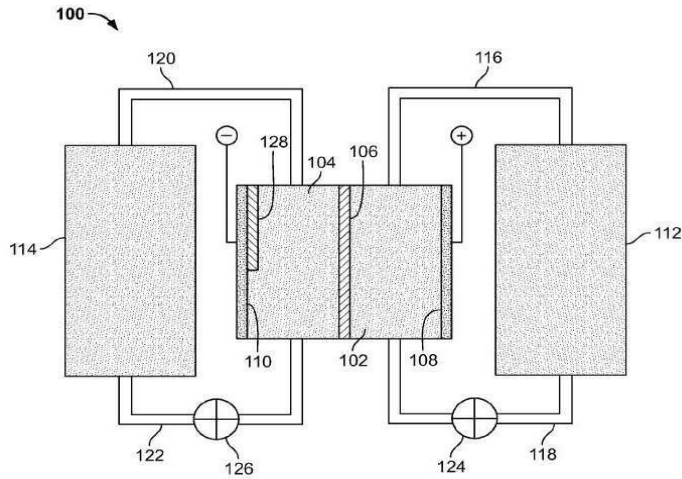
시 150mA/cm<sup>2</sup>에서 수 사이클 동안 일정 전류 사이클링한 결과들을 도시한 것이다. 슬러리 전극이 10 사이클 동안 사이클링된 것을 도시하고 있다.

[0060]

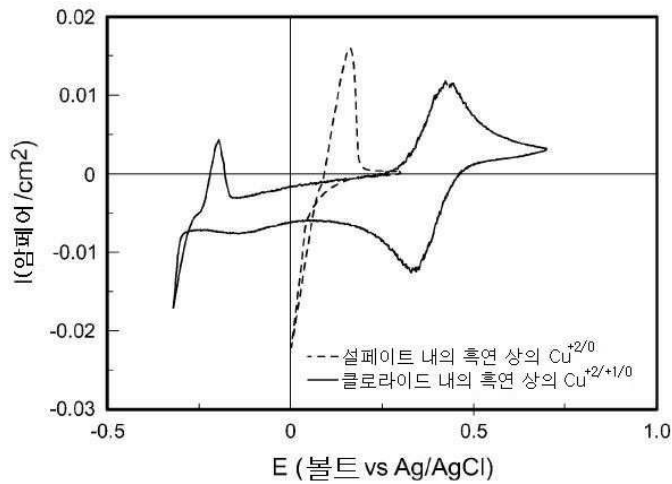
특정 실시예들에 대한 구리 플로우 배터리의 양태들이 제시되고 설명되어 있지만, 당 분야의 다른 기술자들이 본 명세서를 읽고 이해하면 그 등가물 및 변형들을 도출해낼 것으로 이해된다. 본 발명은 이러한 등가물 및 변형들을 모두 포함하는 것이다.

도면

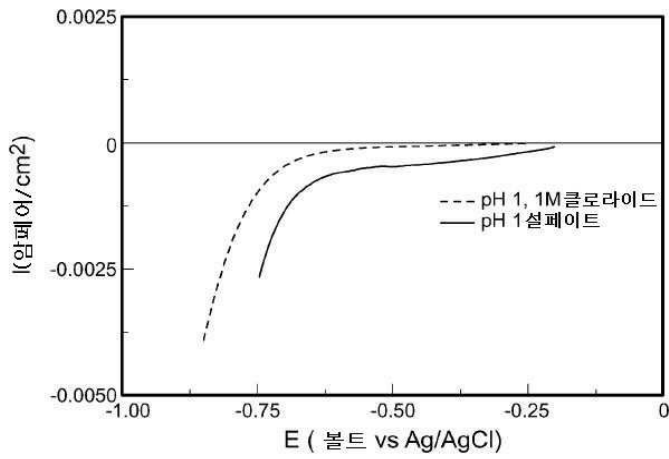
도면1



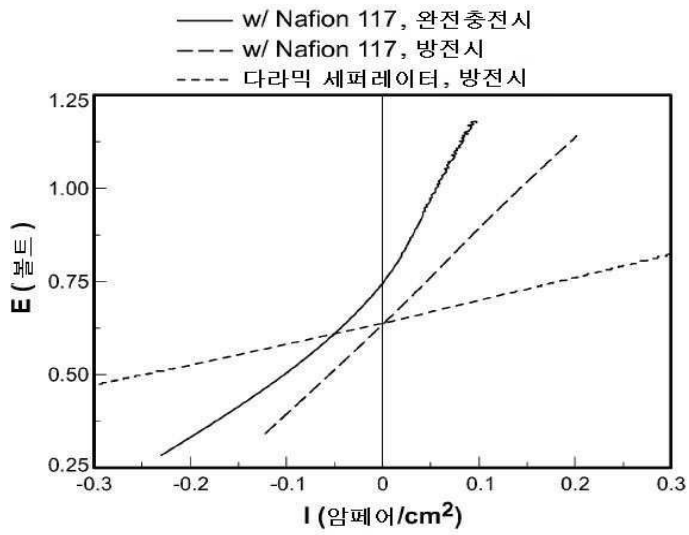
도면2



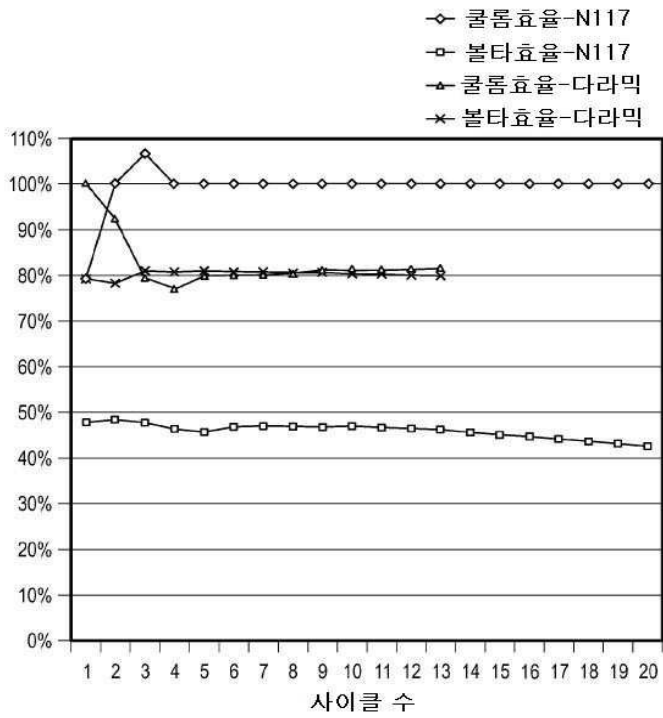
도면3



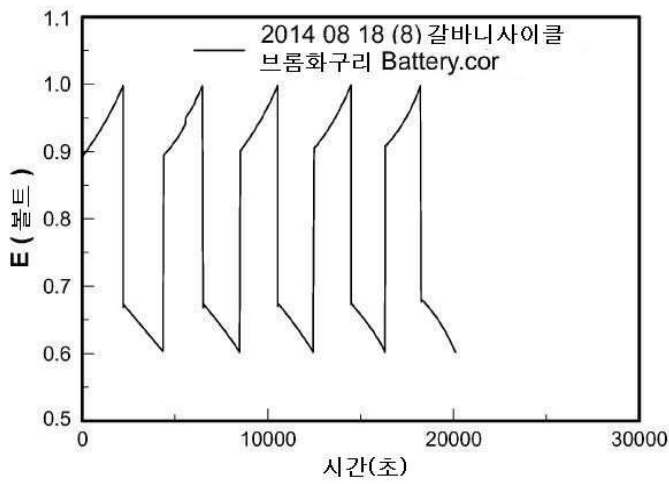
도면4



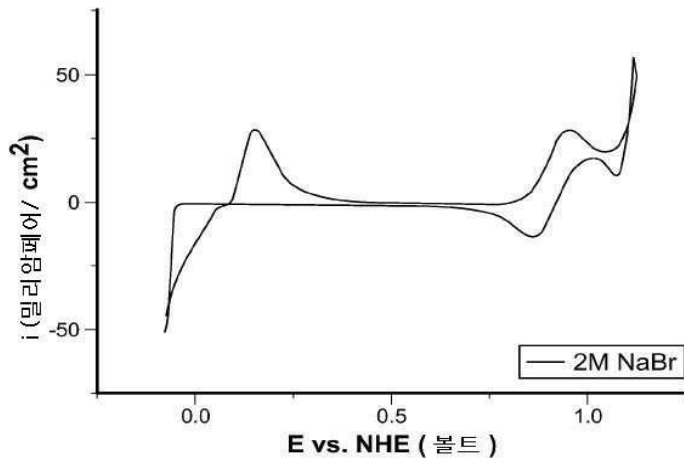
도면5



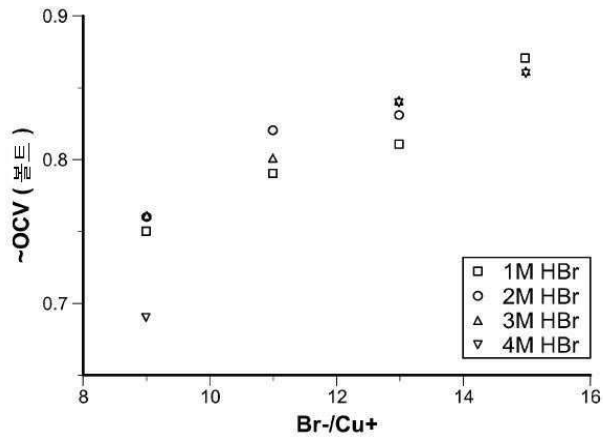
도면6



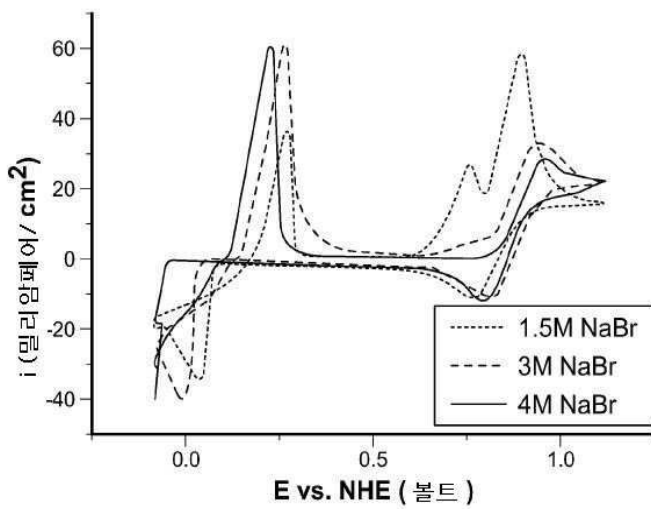
도면7



도면8



도면9



도면10

