(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년04월30일
(11) 등록번호 10-2662503
(24) 등록일자 2024년04월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/18 (2015.01) *H01M 8/0206* (2016.01)
H01M 8/0215 (2016.01) *H01M 8/0221* (2016.01)
H01M 8/0228 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/188 (2013.01)
H01M 8/0206 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7033797(분할)
(22) 출원일자(국제) 2011년12월16일
심사청구일자 2022년10월28일
(85) 번역문제출일자 2022년09월28일
(65) 공개번호 10-2022-0137172
(43) 공개일자 2022년10월11일
(62) 원출원 특허 10-2021-7022667
원출원일자(국제) 2011년12월16일
심사청구일자 2021년08월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/065615
(87) 국제공개번호 WO 2012/083233
국제공개일자 2012년06월21일
(30) 우선권주장
12/970,773 2010년12월16일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20100047671 A1*
JP2002216833 A
JP2009290116 A
JP2010244972 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
24엠 테크놀러지스 인코퍼레이티드
미국 02139 매사추세츠주 캠브리지 브루클린 스트리트 130
(72) 발명자
카터 윌리암 크레이그
미국 02130 매사추세츠주 자마이카 플레인 바로우스 스트리트 43
치앙 예트-밍
미국 01701 매사추세츠주 프레이밍햄 레이크 로드 52
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 29 항 심사관 : 지병갑

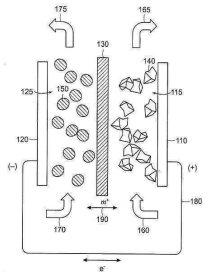
(54) 발명의 명칭 **높은 에너지 밀도 산화환원 유동 장치**

(57) 요 약

양극 전류 집전체, 음극 전류 집전체, 및 양전기활성 구역과 음전기활성 구역을 마련하기 위해 자리잡고 배열된 상기 양극 및 음극 전류 집전체를 분리하는 이온 투과막을 포함하는 산화환원 유동 장치가 기재되어 있고; 여기서 상기 양전기활성 및 음전기활성 구역 중 적어도 하나는 전지의 작동 동안에 상기 이온을 취하거나 방출할 수

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



있는 이온 저장 화합물 입자를 포함하는 유동성 반고형 조성물을 포함하고, 여기서 상기 이온 저장 화합물 입자는 다분산 크기 분포를 가지며 여기서 총 용적의 적어도 5 vol%로 존재하는 최소 입자는 총 용적의 적어도 5 vol%로 존재하는 최대 입자보다 5배 더 작다.

(52) CPC특허분류
H01M 8/0215 (2013.01)
H01M 8/0221 (2013.01)
H01M 8/0228 (2013.01)

(72) 발명자
두두타 미하이
미국 02138 매사추세츠주 캠브리지 아파트먼트 34 크레이지 서클 6
림통쿨 핌파
미국 02142 매사추세츠주 캠브리지 아파트먼트 8-8씨 메모리얼 드라이브 100

명 세 서

청구범위

청구항 1

전기화학 전지로서,

애노드;

캐소드; 및

상기 애노드와 캐소드 사이에 배치된 이온 투과막을 포함하며,

상기 애노드와 캐소드 중 하나 이상이, 전자 전도성 입자의 퍼콜레이팅 네트워크에 분산된 산화환원 활성 조성물을 포함하고, 산화환원 활성 조성물은 액체 전해질 중의 고형 이온 저장 화합물 입자를 포함하고,

상기 고형 이온 저장 화합물 입자는 이온을 취하거나 방출할 수 있고, 상기 고형 이온 저장 화합물 입자는 2분산 크기 분포를 가지는 것인, 전기화학 전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 고형 이온 저장 화합물 입자는 입자 수 대 입자 크기의 분포에서 2개의 최대를 가지는 2분산 크기 분포를 가지며, 상기 2개의 최대 중 더 큰 최대가 적어도 10 ㎛인, 전기화학 전지.

청구항 3

제1항에 있어서, 고형 이온 저장 화합물 입자는 입자 수 대 입자 크기의 분포에서 2개의 최대를 가지는 2분산 크기 분포를 가지며, 상기 2개의 최대의 크기가 적어도 5배 차이가 나는 것인, 전기화학 전지.

청구항 4

제1항에 있어서, 산화환원 활성 조성물은 적어도 50%의 입자 충전 분율을 가지는 것인 전기화학 전지.

청구항 5

제1항에 있어서, 고형 이온 저장 화합물 입자의 용적 백분율이 5% 내지 70%인 전기화학 전지.

청구항 6

제1항에 있어서, 이온 저장 화합물 입자는 적어도 등방성인(equiaxed) 형태를 가지는 것인 전기화학 전지.

청구항 7

제1항에 있어서, 애노드 또는 캐소드 중 하나 이상은 전자 전도성 입자를 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 8

제1항에 있어서, 전자 전도성 입자는 전자 전도성 폴리머를 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 9

제1항에 있어서, 전자 전도성 입자는 금속, 금속 카바이드, 금속 니트라이드, 산화금속, 및 카본블랙, 흑연질 탄소, 탄소 섬유, 탄소 마이크로섬유, 기상 성장 탄소 섬유 (VGCF), "버키볼"을 포함하는 풀러렌 탄소, 탄소 나노튜브 (CNTs), 다중벽 탄소 나노튜브 (MWNTs), 단일 벽 탄소 나노튜브 (SWNTs), 그래핀 시트 또는 그래핀 시트의 응집물, 및 풀러렌 단편을 포함하는 재료 및 그의 혼합물을 포함하는 탄소의 동소체로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 전도성 무기 화합물을 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 10

제1항에 있어서, 산화환원 매개체를 더 포함하고, 상기 산화환원 매개체는 산화환원 활성 조성물에서 가용성이

고, 다중 산화 상태를 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 11

전기화학 전지로서,

애노드;

캐소드; 및

상기 애노드와 캐소드 사이에 배치된 이온 투과막을 포함하며,

상기 애노드와 캐소드 중 하나 이상이, 전자 전도성 입자의 퍼콜레이팅 네트워크 중의 산화환원 활성 조성물을 포함하고, 산화환원 활성 조성물은 액체 전해질 중의 고형 이온 저장 화합물 입자를 포함하고,

상기 고형 이온 저장 화합물 입자는 이온을 취하거나 방출할 수 있고, 상기 고형 이온 저장 화합물 입자는 다분산 크기 분포를 가지며, 총 용적의 적어도 5 vol%로 존재하는 최소 입자가 총 용적의 적어도 5 vol%로 존재하는 최대 입자보다 적어도 5배 더 작은 다분산 크기 분포를 가지는 전기화학 전지.

청구항 12

삭제

청구항 13

제11항에 있어서, 고형 이온 저장 화합물 입자는 입자 수 대 입자 크기의 분포에서 2개의 최대를 가지는 2분산 크기 분포를 가지며, 상기 2개의 최대 중 더 큰 최대가 적어도 10 ㎛인, 전기화학 전지.

청구항 14

제11항에 있어서, 고형 이온 저장 화합물 입자는 입자 수 대 입자 크기의 분포에서 2개의 최대를 가지는 2분산 크기 분포를 가지며, 상기 2개의 최대의 크기가 적어도 5배 차이가 나는 것인, 전기화학 전지.

청구항 15

제11항에 있어서, 산화환원 활성 조성물은 적어도 50%의 입자 충전 분율을 가지는 것인 전기화학 전지.

청구항 16

제11항에 있어서, 이온 저장 화합물 입자는 적어도 등방성인 형태를 가지는 것인 전기화학 전지.

청구항 17

제11항에 있어서, 적어도 애노드 또는 캐소드에서 이온 저장 화합물 입자는 적어도 25 질량%인 전기화학 전지.

청구항 18

제11항에 있어서, 고형 이온 저장 화합물 입자의 용적 백분율이 5% 내지 70%인 전기화학 전지.

청구항 19

제11항에 있어서, 애노드 또는 캐소드 중 하나 이상은 0.5 vol% 내지 10 vol%의 전자 전도성 입자를 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 20

제11항에 있어서, 전자 전도성 입자는 금속, 금속 카바이드, 금속 니트라이드, 산화금속, 및 카본블랙, 흑연질 탄소, 탄소 섬유, 탄소 마이크로섬유, 기상 성장 탄소 섬유 (VGCF), "버키볼"을 포함하는 풀러렌 탄소, 탄소 나노튜브 (CNTs), 다중벽 탄소 나노튜브 (MWNTs), 단일 벽 탄소 나노튜브 (SWNTs), 그래핀 시트 또는 그래핀 시트의 응집물, 및 풀러렌 단편을 포함하는 재료 및 그의 혼합물을 포함하는 탄소의 동소체로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 전도성 무기 화합물을 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 21

제11항에 있어서, 산화환원 매개체를 더 포함하고, 상기 산화환원 매개체는 산화환원 활성 조성물에서 가용성이고, 다중 산화 상태를 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 22

전기화학 전지로서,

액체 전해질에 분산된 고형 이온 저장 화합물 입자의 퍼콜레이팅 네트워크를 포함하는 반고형 전극을 포함하고, 상기 고형 이온 저장 화합물 입자는 전지의 작동 과정에서 이온을 취하거나 방출할 수 있고,

상기 반고형 전극은 적어도 50 vol%의 입자 충전 분율을 가지고, 상기 고형 이온 저장 화합물 입자는 2분산 크기 분포를 가지는 것인 전기화학 전지.

청구항 23

제22항에 있어서, 고형 이온 저장 화합물 입자는 입자 수 대 입자 크기의 분포에서 2개의 최대를 가지는 2분산 크기 분포를 가지며, 상기 2개의 최대 중 더 큰 최대가 적어도 10 ㎛인, 전기화학 전지.

청구항 24

제22항에 있어서, 고형 이온 저장 화합물 입자는 입자 수 대 입자 크기의 분포에서 2개의 최대를 가지는 2분산 크기 분포를 가지며, 상기 2개의 최대의 크기가 적어도 5배 차이가 나는 것인, 전기화학 전지.

청구항 25

제22항에 있어서, 고형 이온 저장 화합물 입자의 용적 백분율이 5% 내지 70%인 전기화학 전지.

청구항 26

제22항에 있어서, 반고형 전극은 0.5 vol% 내지 10 vol%의 고형 이온 저장 화합물 입자를 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 27

제26항에 있어서, 고형 이온 저장 화합물 입자는 퍼콜레이팅 전도성 경로를 형성하는 것인 전기화학 전지.

청구항 28

제26항에 있어서, 고형 이온 저장 화합물 입자는 금속, 금속 카바이드, 금속 니트라이드, 산화금속, 및 카본블랙, 흑연질 탄소, 탄소 섬유, 탄소 마이크로섬유, 기상 성장 탄소 섬유 (VGCF), "버키볼"을 포함하는 풀러렌 탄소, 탄소 나노튜브 (CNTs), 다중벽 탄소 나노튜브 (MWNTs), 단일 벽 탄소 나노튜브 (SWNTs), 그래핀 시트 또는 그래핀 시트의 응집물, 및 풀러렌 단편을 포함하는 재료 및 그의 혼합물을 포함하는 탄소의 동소체로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 전도성 무기 화합물을 포함하는 것인 전기화학 전지.

청구항 29

제22항에 있어서, 액체 전해질은 비수성 액체 전해질인 전기화학 전지.

청구항 30

제22항에 있어서, 산화환원 매개체를 더 포함하고, 상기 산화환원 매개체는 반고형 전극에서 가용성이고, 다중 산화 상태를 포함하는 것인 전기화학 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련 출원

[0002] 본원은 공동계류중 미국 특허 출원 번호 12/970,773 (2010년 12월 16일 출원, 명칭 "높은 에너지 밀도 산화환원 유동 장치")에 대해 35 U.S.C. §20 하에서 우선권의 이점을 주장한다,

[0003] 본원은 미국 가특허 출원 시리즈 번호 61/060,972 (명칭 "높은 에너지 밀도 산화환원 유동 배터리", 2008년 6월 12일 출원) 및 미국 가특허 출원 시리즈 번호 61/175,741 (2009년 5월 5일 출원, 명칭 "높은 에너지 밀도 산화환원 유동 배터리")에 대해 35 U.S.C. §19 하에서 우선권을 주장한 미국 특허 출원 시리즈 번호 12/484,113 (명칭 "높은 에너지 밀도 산화환원 유동 장치", 2009년 6월 12일 출원)에 관한 것이다.

[0004] 각각의 이들 출원은 모든 목적을 위해 그 전체가 참고로 본원에 포함되어 있다.

[0005] 참조에 의한 포함

[0006] 본원에 인용된 모든 특허, 특허 출원 및 문서는 실제로 그 전체가 참고로 본원에 포함되어 있다.

[0007] 연방 지원 연구 또는 개발에 관한 성명

[0008] 본 발명은 에너지미국 에너지부에 의해 수여된 과제 번호 DE-FC26-05NT42403 하에서 정부 지원으로 만들어졌다. 정부는 본 발명에서 특정 권리를 갖는다.

배 경 기 술

[0009] 배터리는 상이한 이온 전기화학 전위에서 이온 공급원 및 이온 싱크(sink)를 분리하여 전기화학 에너지를 저장한다. 전기화학 전위차는 양극 및 음극간 전압차를 발생시키고, 이 전압차는 상기 전극들이 전도성 요소에 의해 연결되면 전류를 생성한다. 배터리에서, 음극 및 양극은 병렬인 2개의 전도성 요소에 의해 연결된다. 외부 요소는 전자만을 전도하고, 내부 요소(전해질)는 이온만을 전도한다. 음극과 양극 사이에는 전하 불균형이 유지될 수 없기 때문에, 이러한 2개의 흐름은 이온 및 전자를 동일한 속도로 공급한다. 작동 중, 전류가 외부 장치를 구동하는데 사용될 수 있다. 재충전가능 배터리는 사용 중인 방전 배터리의 방향과 반대 방향으로 전자 전류 및 이온 전류를 구동하는 대향 전압차를 적용함으로써 재충전될 수 있다. 따라서, 재충전가능 배터리의 활성 물질은 이온을 수용 및 공급할 수 있어야 한다. 증가된 전기화학 전위는 캐소드 및 애노드간 더 큰 전압차를 생산하고, 증가된 전압차는 장치의 단위 질량 당 전기화학적으로 저장된 에너지를 증가시킨다. 고출력 장치의 경우, 이온 공급원 및 싱크가 이온 전도성이 큰 요소에 의해 분리막(separator)에 연결되고, 높은 전자 전도성 성분을 갖는 전류 집전체에 연결된다.

[0010] 재충전가능 배터리는 정적(static) 음극/전해질 및 양극/전해질 매질을 사용하여 구성될 수 있다. 이 경우, 상기 장치의 비-에너지 저장 요소들은 장치의 고정된 부피 또는 질량 분율을 포함하며, 이로써 장치의 에너지 및 출력 밀도를 감소시킨다. 또한, 전류가 추출될 수 있는 속도는 양이온이 전도될 수 있는 거리에 의해 제한된다. 따라서, 정적 전지의 출력 요건은 장치 길이 규모를 제한함으로써 총 용량을 제약한다.

[0011] 유동 전지(flow cell) 또는 산화환원 배터리 또는 가역 연료 전지)로도 알려진 산화환원 유동 배터리는 양극 및 음극 반응물이 액체 용액에서 가용성인 금속 이온이어서 전지의 작동 중 산화 또는 환원되는, 에너지 저장 장치이다. 2개의 가역적 산화환원 쌍을 사용하여, 액체 상태 산화환원 반응이 양극 및 음극에서 수행된다. 산화환원 유동 전지는 전형적으로 양극 및 음극 반응물(각각 캐소드액 및 애노드액으로도 불림)을 분리하는 적어도 하나의 이온 수송막, 및 외부 회로로의 전자의 이동을 가능하게 하나 산화환원반응에는 참여하지 않는(즉, 집전 물질 자체가 패러데이 활성도를 겪지 않음) 양전류 및 음전류 집전체를 포함하는, 전력-생산 어셈블리를 갖는다. 산화환원 유동 배터리는 문헌[C. Ponce de Leon, A. Frias-Ferrer, J. Gonzalez-Garcia, D.A. Szantos and F.C. Walsh, "Redox Flow Batteries for Energy Conversion," J. Power Sources, 160, 716 (2006), M. Bartolozzi, "Development of Redox Flow Batteries: A Historical Bibliography," J. Power Sources, 27, 219 (1989), and by M. Skyllas-Kazacos and F. Grossmith, "Efficient Vanadium Redox Flow Cell," Journal of the Electrochemical Society, 134, 2950 (1987)]에서 논의되었다.

[0012] 유동 배터리의 구성성분에 대한 용어와 통상의 1차 또는 2차 배터리의 구성성분에 대한 용어의 차이를 본원에 언급한다. 전해질이 단지 이온 수송 매질이고 패러데이 활성도를 겪지 않는 통상의 리튬 이온 배터리에서의 관례와는 달리, 유동 배터리 내의 전극-활성 용액은 전형적으로 전해질, 구체적으로 캐소드액 및 애노드액으로 지칭된다. 유동 배터리에서, 산화환원 반응이 일어나고 전자가 외부 회로로 수송되거나 또는 외부 회로로부터 수송되는 비-전기화학적 활성 구성성분들은 전극으로서 알려져 있는 반면, 통상의 1차 또는 2차 배터리에서는 이

들은 전류 집전체로서 알려져 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 산화환원 유동 배터리는 캐소드액 및 애노드액 저장고의 크기를 증가시켜 거의 모든 값의 총 전하 용량으로 설계될 수 있다는 사실을 비롯하여 많은 매력적인 특징들을 갖고 있기는 하지만, 한가지 제약은 액체 용매 중 금속 이온 산화환원 쌍의 용해도에 의해 상당부분 결정되는 이들의 에너지 밀도가 상대적으로 낮다는 것이다. 이온의 용해도를 증가시켜 에너지 밀도를 증가시키는 방법들이 공지되어 있으며, 이들은 전형적으로 전극 용액의 산성도를 증가시키는 것을 포함한다. 그러나, 그러한 조치는, 예를 들어 전지 구성성분, 저장 용기 및 관련 배관(plumbing)의 부식을 증가시켜 전지 작동의 다른 측면에 해로울 수 있다. 또한, 금속 이온 용해도가 증가될 수 있는 크기가 제한된다.

[0014] 수성 전해질 배터리, 및 구체적으로 전기적 활성 물질로서 아연을 이용하는 배터리 분야에서, 금속 입자의 현탁액을 포함하고 상기 현탁액이 막과 전류 집전체를 지나서 유동되는 전해질이 기술되어 왔다. 예를 들어, 미국 특허 제4,126,733호 및 제5,368,952호 및 유럽 특허 EP 제0330290B1호를 참조한다. 이러한 전극의 언급된 목적은 해로운 Zn 금속 수지상조직 형성을 막거나, 전극의 해로운 부동화(passivation)를 막거나, 또는 전지가 방전될 때 양극에서 용해될 수 있는 아연산염의 양을 증가시키는 것이다. 그러나, 입자의 현탁액을 갖는 전해질이 사용되는 경우에도, 이러한 수성 배터리의 에너지 밀도는 상대적으로 낮게 유지된다.

[0015] 따라서, 높은 에너지-밀도 및 고전력-밀도 에너지 저장 장치에 필요성이 남아 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 하기인 산화환원 유동 에너지 저장 장치가 하기에 기재되어 있다: 양극 또는 음극-활성 재료 중 적어도 하나는 반고형 또는 응축된 이온 저장 액체 반응물을 포함할 수 있고, 전극-활성 재료 중 적어도 하나는 전기화학 반응이 일어나는 어셀블로에 그리고 그것으로부터 수송될 수 있고, 이는 전기 에너지를 생산한다. "반고형"란, 재료가 액체 및 고체상의 혼합물, 예를 들면, 예컨대 슬러리, 입자 서스펜션, 콜로이드 서스펜션, 에멀젼, 겔, 또는 교질입자라는 것을 의미한다. "응축된 이온 저장 액체" 또는 "응축된 액체"는, 액체가 수성 유동 전지 캐소드액 또는 애노드액의 경우에서와 같이 단지 용매가 아니라, 액체가 자체 산화환원 활성이라는 것을 의미한다. 물론, 그와 같은 액체 형태는 또한 희석제 또는 용매인 또 하나의, 비-산화환원 활성 액체에 의해 희석되거나 그 액체와 혼합될 수 있고, 그와 같은 희석제와 혼합되어 이온 저장 액체를 포함하는 저-용융 액상, 에멀젼 또는 교질입자를 형성하는 것을 포함한다.

[0017] 일 측면에서, 산화환원 유동 에너지 저장 장치가 기재되어 있다. 산화환원 유동 에너지 저장 장치는 하기를 포함한다:

[0018] 양극 전류 집전체, 음극 전류 집전체, 및 상기 양극 및 음극 전류 집전체를 분리하는 이온 투과막;

[0019] 상기 양극 전류 집전체와 이온 투과막 사이에 배치된 양극; 상기 양극 전류 집전체 및 이온 투과막은 상기 양극을 수용하는 양전기활성 구역을 마련함;

[0020] 음극 전류 집전체와 이온 투과막 사이에 배치된 음극; 상기 음극 전류 집전체 및 이온 투과막은 상기 음극을 수용하는 음전기활성 구역을 마련함;

[0021] 여기서 상기 양극 및 음극의 적어도 하나는 전지의 작동 동안에 이온을 취하거나 방출할 수 있는 유동성 반고형 또는 응축된 액체 이온 저장 산화환원 조성물을 포함한다.

[0022] 일부 구현예에서, 산화환원 유동 에너지 저장 장치의 양극 및 음극 모두 유동성 반고형 또는 응축된 액체 이온 저장 산화환원 조성물을 포함한다.

[0023] 일부 구현예에서, 산화환원 유동 에너지 저장 장치의 양극 및 음극 중 하나 유동성 반고형 또는 응축된 액체 이온 저장 산화환원 조성물을 포함하고, 잔여 전극은 종래의 정지된 전극이다.

[0024] 일부 구현예에서, 유동성 반고형 또는 응축된 액체 이온 저장 산화환원 조성물은 겔을 포함한다.

[0025] 일부 구현예에서, 산화환원 유동 에너지 저장 장치의 유동성 반고형 또는 응축된 액체 이온 저장 산화환원 조성물의 정상 상태 전단 점도는 산화환원 유동 에너지 저장 장치의 작동 온도에서 약 1 cP 내지 약 1,500,000 cP

또는 약 1 cP 내지 1,000,000 cP이다.

[0026] 일부 구현예에서, 이온은 Li^+, Na^+, H^+로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0027] 일부 구현예에서, 이온은 Li^+ 및 Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, 및 Ca^{2+}로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0028] 일부 구현예에서, 유동성 반고형 이온 저장 산화환원 조성물은 이온 저장 화합물을 포함하는 고형물을 포함한다.

[0029] 일부 구현예에서, 이온은 양성자 또는 하이드록실 이온이고 이온 저장 화합물은 니켈-카드뮴 또는 니켈 금속 하이드라이드 배터리에서 사용된 것을 포함한다.

[0030] 일부 구현예에서, 이온은 리튬 및 이온 저장 화합물은 금속 플루오라이드 예컨대 CuF_2, FeF_2, FeF_3, BiF_3, CoF_2, 및 NiF_2로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0031] 일부 구현예에서, 이온은 리튬 및 이온 저장 화합물은 산화금속 예컨대 CoO, Co_3O_4, NiO, CuO, 및 MnO로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0032] 일부 구현예에서, 이온은 리튬 및 이온 저장 화합물은 식 $Li_{1-x-z}M_{1-z}PO_4$로 표시되는 화합물로부터 선택된 층간 화합물을 포함하고 여기서 M은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 1의 첫 번째 열 전이금속을 포함하고, 여기서 x는 0 내지 1이고 z는 양 또는 음일 수 있다.

[0033] 일부 구현예에서, 이온은 리튬 및 이온 저장 화합물은 식 $(Li_{1-x}Z_x)MPO_4$로 표시되는 화합물로부터 선택된 층간 화합물을 포함하고, 여기서 M은 V, Cr, Mn, Fe, Co, 및 Ni 중 1 이상이고, Z는 비-알칼리 금속 도펀트 예컨대 Ti, Zr, Nb, Al, 또는 Mg 중 1 이상이고, x는 0.005 내지 0.05의 범위이다.

[0034] 일부 구현예에서, 이온은 리튬 및 이온 저장 화합물은 식 $LiMPO_4$로 표시되는 화합물로부터 선택된 층간 화합물을 포함하고, 여기서 M은 V, Cr, Mn, Fe, Co, 및 Ni 중 1 이상이고, 여기서 화합물은 Li, M 또는 O-부위에서 임의로 도핑된다.

[0035] 일부 구현예에서, 이온은 리튬 및 이온 저장 화합물은 $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(XD_4)_z$, $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(DXD_4)_z$, 및 $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(X_2D_7)_z$로 이루어진 그룹으로부터 선택된 층간 화합물을 포함하고, 여기서 x, 플러스 y(1-a) 곱하기 M'의 형식 원자가 또는 원자가, 플러스 ya 곱하기 M"의 형식 원자가 또는 원자가는 XD_4, X_2D_7, 또는 DXD_4 그룹의 z 곱하기 형식 원자가이고; 알칼리 금속 및 수소 중 적어도 1이고, M'는 첫 번째 열 전이금속이고, X는 인, 황, 비소, 몰리브데늄, 및 텅스텐 중 적어도 1이고, M"는 그룹 IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, 및 VIB 금속 중 임의의 것이고, D는 산소, 질소, 탄소, 또는 할로겐 중 적어도 1이다.

[0036] 일부 구현예에서, 이온은 리튬 및 이온 저장 화합물은 $(A_{1-a}M''_a)_xM'_y(XD_4)_z$, $(A_{1-a}M''_a)_xM'_y(DXD_4)z$ 및 $(A_{1-a}M''_a)_xM'_y(X_2D_7)_z$로 이루어진 그룹으로부터 선택된 층간 화합물을 포함하고, 여기서 (1-a)x 플러스 양 ax 곱하기 M"의 형식 원자가 또는 원자가 플러스 y 곱하기 M'의 형식 원자가 또는 원자가는 z 곱하기 XD_4, X_2D_7 또는 DXD_4 그룹의 형식 원자가이고, 알칼리 금속 및 수소의 적어도 1이고, M'는 첫 번째 열 전이금속이고, x는 인, 황, 비소, 몰리브데늄, 및 텅스텐 중 적어도 1이고, M"는 그룹 IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, 및 VIB 금속 중 어떤 것이고, D는 산소, 질소, 탄소, 또는 할로겐 중 적어도 1이다.

[0037] 일부 구현예에서, 이온은 리튬 및 이온 저장 화합물은 금속 또는 산소에 대한 상이한 결정 대칭, 원자 배치, 또는 부분 치환의 α-$NaFeO_2$ 및 사방정계-$LiMnO_2$ 구조 유형 또는 그의 유도체를 갖는 것을 포함하는 질서있는 암염 화합물 $LiMO_2$로 이루어진 그룹으로부터 선택된 층간 화합물을 포함하고, 여기서 *M*은 적어도 1의 첫 번째 열 전이금속을 포함하지만 Al, Ca, Mg, 또는 Zr를 비제한적으로 포함하는 비-전이금속을 포함할 수 있다.

[0038] 일부 구현예에서, 유동성 반고형 이온 저장 산화환원 조성물은 비결정성 탄소, 무질서한 탄소, 흑연질 탄소, 또는 금속-코팅된 또는 금속-장식된 탄소를 포함하는 고형물을 포함한다.

[0039] 일부 구현예에서, 유동성 반고형 이온 저장 산화환원 조성물은 금속 또는 금속 합금 또는 준금속 또는 준금속 합금 또는 규소를 포함하는 고형물을 포함한다.

[0040] 일부 구현예에서, 유동성 반고형 이온 저장 산화환원 조성물은 나노와이어, 나노로드, 나노트리포드, 및 나노테트라포드를 나노구조를 포함하는 고형물을 포함한다.

[0041] 일부 구현예에서, 유동성 반고형 이온 저장 산화환원 조성물은 유기 산화환원 화합물을 포함하는 고형물을 포함한다.

[0042] 일부 구현예에서, 양극은 금속 또는 산소에 대한 상이한 결정 대칭, 원자 배치, 또는 부분 치환의 α-$NaFeO_2$ 및 사방정계-$LiMnO_2$ 구조 유형 또는 그의 유도체를 갖는 것을 포함하는 질서있는 암염 화합물 $LiMO_2$로 이루어진 그룹으로부터 선택된 고형물을 포함하는 유동성 반고형 이온 저장 산화환원 조성물을 포함하고, 여기서 *M*은 적어도 1의 첫 번째 열 전이금속을 포함하지만 Al, Ca, Mg, 또는 Zr을 비제한적으로 포함하는 비-전이금속을 포함할 수 있고 음극은 비결정성 탄소, 무질서한 탄소, 흑연질 탄소, 또는 금속-코팅된 또는 금속-장식된 탄소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 고형물을 포함하는 유동성 반고형 이온 저장 산화환원 조성물을 포함한다.

[0043] 일부 구현예에서, 양극은 $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(XD_4)_z$, $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(DXD_4)_z$, 및 $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(X_2D_7)_z$로 이루어진 그룹으로부터 선택된 고형물을 포함하는 유동성 반고형 이온 저장 산화환원 조성물을 포함하고, 여기서 x, 플러스 y(1-a) 곱하기 M'의 형식 원자가 또는 원자가, 플러스 ya 곱하기 M"의 형식 원자가 또는 원자가는, z 곱하기 XD_4, X_2D_7, 또는 DXD_4 그룹의 형식 원자가이고, 알칼리 금속 및 수소 중 적어도 1이고, M'는 첫 번째 열 전이금속이고, X는 인, 황, 비소, 몰리브데늄, 및 텅스텐 중 적어도 1이고, M"는 그룹 IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, 및 VIB 금속 중 어떤 것이고, D는 산소, 질소, 탄소, 또는 할로겐 중 적어도 1이고 음극은 비결정성 탄소, 무질서한 탄소, 흑연질 탄소, 또는 금속-코팅된 또는 금속-장식된 탄소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 고형물을 포함하는 유동성 반고형 이온 저장 산화환원 조성물을 포함한다.

[0044] 일부 구현예에서, 양극은 스피넬 구조를 갖는 화합물을 포함하는 유동성 반고형 이온 저장 산화환원 조성물을 포함한다.

[0045] 일부 구현예에서, 양극은 $LiMn_2O_4$ 및 그의 유도체; 그 구조가 질서있는 암염 및 스피넬 배치를 갖는 나노범위 영역을 포함하는 층-스피넬 나노복합물; $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$을 비제한적으로 포함하는 4.3V 초과의 포텐셜 대 Li/Li^+를 갖는 소위 "높은 전압 스피넬"; 감람석 $LiMPO_4$ 및 그의 유도체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 화합물을 포함하는 유동성 반고형 이온 저장 산화환원 조성물을 포함하고, 여기서 M는 Mn, Fe, Co, 또는 Ni 중 1 이상, 부분적으로 플루오르화 화합물 예컨대 $LiVPO_4F$, 본원에 기재된 다른 "다중음이온" 화합물, 및 V_2O_5 및 V_6O_{11}을 포함하는 바나듐 옥사이드 V_xO_y이다.

[0046] 일부 구현예에서, 음극은 그래파이트, 흑연질 붕소-탄소 합금, 경질 또는 무질서한 탄소, 리튬 티타네이트 스피넬, 또는 금속 Sn, Bi, Zn, Ag, 및 Al, 및 준금속 Si 및 Ge를 포함하는 금속간 화합물을 형성하기 위해 리튬과 반응하는 고체 금속 또는 금속 합금 또는 준금속 또는 준금속 합금을 포함하는 유동성 반고형 이온 저장 산화환원 조성물을 포함한다.

[0047] 일부 구현예에서, 유동성 반고형을 유지하면서도 반고형 서스펜션의 입자 팩킹 밀도 및 따라서 에너지 밀도를 증가시키기 위해, 이온 저장 화합물 입자는 다분산 크기 분포를 가지며 여기서 총 용적의 적어도 5 vol%로 존재하는 최소 입자는 총 용적의 적어도 5 vol%로 존재하는 최대 입자보다 적어도 5배 더 작다.

[0048] 일부 구현예에서, 유동성 반고형을 유지하면서도 반고형 서스펜션의 입자 팩킹 밀도 및 따라서 에너지 밀도를 증가시키기 위해, 이온 저장 화합물 입자는 2분산 크기 분포 (즉, 입자 수 대 입자 크기의 분포에서 2개의 최대)를 가지며 여기서 2개의 최대 크기는 적어도 5배 차이가 난다.

[0049] 일부 구현예에서, 반고형물 중 이온 저장 화합물 입자의 크기 분포는 다분산이고, 입자 충전 분율은 적어도 50 vol%, 바람직하게는 적어도 55 vol%, 더 바람직하게는 적어도 60 vol%, 더욱 더 바람직하게는 적어도 65 vol%, 및 더욱 더 바람직하게는 적어도 70 vol%이다.

[0050] 일부 구현예에서, 입자는, 높은 입자 팩킹 밀도를 동시에 달성하면서 유동능을 증가시키고 반고형 서스펜션의 점도를 감소시키기 위해 적어도 등방성인 형태, 바람직하게는 구형을 갖는다. 일부 구현예에서 구형 입자는 조밀하고, 다른 구현예에서 구형 입자는 기공성이다. 일부 구현예에서, 구형 입자는 더 작은 입자의 구형 응집물을 얻기 위해 입자 서스펜션을 분무 건조시켜서 만든다.

[0051] 일부 구현예에서, 반고형 서스펜션에서 사용된 이온 저장 재료의 입자는, 표면력이 반고형 서스펜션으로 제형될 때 건조, 및 높은 팩킹 밀도와 함께 높은 탭 밀도를 달성하지 못하도록 충분히 크다. 일부 구현예에서, 입자 크기는 적어도 1 마이크로미터 및 바람직하게는 적어도 10 마이크로미터이다.

[0052] 일부 구현예에서, 높은 입자 팩킹 밀도는 세라믹 가공 및 콜로이드 화학의 당해분야의 숙련가에게 공지된 분산제 및 표면활성제를 사용하여 유동능 및 저점도로 동시에 달성된다. 이들 첨가물은, 예를 들면, 입자 상에 흡착될 때 입체적인 힘을 제공하기 위해 사용된 C_6 내지 C_{12} 뼈대를 갖는 유기 분자일 수 있다. 그와 같은 첨가물의 예는 스테아르산, 및 상업적으로 이용가능한 표면활성제 Triton-X-100을 포함한다.

[0053] 일부 구현예에서, 산화환원 매개체는 반고형 서스펜션 내의 전하 이동을 개선하기 위해 사용된다. 일부 구현예에서 산화환원 매개체는 Fe^{2+} 또는 V^{2+}, V^{3+}, 또는 V^{4+}를 기반으로 한다. 일 구현예에서 산화환원 매개체는 페로센이다.

[0054] 일 구현예에서, 유동 배터리는 종래의 수성 또는 비수성 유동 배터리에서와 같이 용해된 산화환원 이온을 사용하지만, 애노드액 및/또는 캐소드액은 이온성 액체를 용매로서 사용하여 그와 같은 이온에 대한 증가된 용해도를 갖는다. 일부 구현예에서, 산화환원 화학은 Fe-Cr, 바나듐 산화환원, 또는 아연-할로겐 화학이다.

[0055] 일부 구현예에서, 산화환원 유동 에너지 저장 장치는 유동성 반고형 또는 응축된 액체 이온 저장 산화환원 조성물을 저정하기 위한 저장 탱크를 추가로 포함하고, 저장 탱크는 산화환원 유동 에너지 저장 장치와 유동 전달된다.

[0056] 일부 구현예에서, 산화환원 유동 에너지 저장 장치는 유동성 반고형 또는 응축된 액체 이온 저장 산화환원 조성물의 양극/음전기활성 구역으로의 도입을 위한 유입구 및 유동성 반고형 또는 응축된 액체 이온 저장 산화환원 조성물의 양극/음전기활성 구역 밖으로의 유출을 위한 유출구를 포함한다. 일부 특이한 구현예에서, 산화환원 유동 에너지 저장 장치가 유체 수송 장치가 유동 전달을 가능하게 하는 것을 추가로 포함한다. 어떤 특이한 구현예에서, 유체 수송 장치는 펌프이다. 어떤 특이한 구현예에서, 펌프는 연동 펌프이다.

[0057] 일부 구현예에서, 유동성 반고형 또는 응축된 액체 이온 저장 산화환원 조성물은 1 이상의 첨가물을 추가로 포함한다. 어떤 특이한 구현예에서, 첨가물은 전도성 첨가물을 포함한다. 어떤 다른 구현예에서, 첨가물은 증점제를 포함한다. 또 다른 명확한 구현예에서, 첨가물은 물을 게터(getter)하는 화합물을 포함한다.

[0058] 일부 구현예에서, 유동성 반고형 이온 저장 산화환원 조성물은 전도성 코팅 재료로 코팅된 이온 저장 고형물을 포함한다. 어떤 특이한 구현예에서, 전도성 코팅 재료는 고형물보다 더 높은 전자 전도도를 갖는다. 어떤 특이한 구현예에서, 고형물은 그래파이트이고 전도성 코팅 재료는 금속, 금속 카바이드, 금속 니트라이드, 또는 탄소이다. 어떤 특이한 구현예에서, 금속은 구리이다.

[0059] 일부 구현예에서, 산화환원 유동 에너지 저장 장치는 1 이상의 참조 전극을 추가로 포함한다.

[0060] 일부 구현예에서, 산화환원 유동 에너지 저장 장치의 유동성 반고형 또는 응축된 액체 이온 저장 산화환원 조성물은 약 50 kWh 미만의 총 에너지에서 약 150 Wh/kg 초과의 비에너지를 제공한다.

[0061] 일부 구현예에서, 산화환원 유동 에너지 저장 장치의 반고형 또는 응축-액체 이온 저장 재료는 총 에너지 약 100 kWh 미만에서 약 200 Wh/kg 초과의 비에너지, 또는 총 에너지 약 300 kWh 미만에서 약 250 Wh/kg 초과를 제공한다.

[0062] 일부 구현예에서, 응축-액체 이온 저장 재료는 액체 금속 합금을 포함한다.

[0063] 일부 구현예에서, 이온 투과막은 폴리에틸렌옥사이드 (PEO) 폴리머 시트 또는 Nafion™ 막을 포함한다.

[0064] 일부 구현예에서, 산화환원 유동 에너지 저장 장치를 작동하는 방법이 기재되어 있다. 본 방법은 하기를 포함한다:

[0065] 하기를 포함하는 산화환원 유동 에너지 저장 장치를 제공하는 단계:

[0066] 양극 전류 집전체, 음극 전류 집전체, 및 상기 양극 및 음극 전류 집전체를 분리하는 이온 투과막;

[0067] 상기 양극 전류 집전체와 이온 투과막 사이에 배치된 양극; 상기 양극 전류 집전체 및 이온 투과막은 상기 양극을 수용하는 양전기활성 구역을 마련함;

[0068] 음극 전류 집전체와 이온 투과막 사이에 배치된 음극; 상기 음극 전류 집전체 및 이온 투과막은 상기 음극을 수용하는 음전기활성 구역을 마련함;

[0069] 여기서 상기 양극 및 음극의 적어도 하나는 전지의 작동 동안에 이온을 취하거나 방출할 수 있는 유동성 반고형 또는 응축된 액체 이온 저장 산화환원 조성물을 포함함;

[0070] 장치의 작동 동안에 유동성 반고형 또는 응축된 액체 이온 저장 산화환원 조성물을 전기활성 구역으로 수송하는 단계.

[0071] 일부 구현예에서, 산화환원 유동 에너지 저장 장치를 작동하는 방법에서, 전기활성 구역 중 유동성 반고형 또는 응축된 액체 이온 저장 산화환원 조성물의 적어도 부분은 작동 동안에 신규 반고형 또는 응축된 액체 이온 저장 산화환원 조성물을 전기활성 구역에 도입하여 보충된다.

[0072] 일부 구현예에서, 산화환원 유동 에너지 저장 장치를 작동하는 방법은 하기를 추가로 포함한다:

[0073] 재사이클링 또는 재충전 동안에 감손된 반고형 또는 응축된 액체 이온 저장 재료를 방전된 조성물 저장 소켓으로 수송하는 단계.

[0074] 일부 구현예에서, 산화환원 유동 에너지 저장 장치를 작동하는 방법은 하기를 추가로 포함한다:

[0075] 역 전압 차이를 유동성 산화환원 에너지 저장 장치에 인가하는 단계; 및

[0076] 충전 동안에 전기활성 구역 밖의 충전된 반고형 또는 응축된 액체 이온 저장 산화환원 조성물을 충전된 조성물 저장 소켓으로 수송하는 단계.

[0077] 일부 구현예에서, 산화환원 유동 에너지 저장 장치를 작동하는 방법은 하기를 추가로 포함한다:

[0078] 역 전압 차이를 유동성 산화환원 에너지 저장 장치에 인가하는 단계; 및

[0079] 방전된 반고형 또는 응축된 액체 이온 저장 산화환원 조성물을 충전될 전기활성 구역으로 수송하는 단계.

[0080] 일부 구현예에서, 재충전가능 배터리에 제로 자가방전율이 제공되는 사용 방법이 제공된다. 본 발명의 반고형 유동 배터리는 "대기중", 및 그 다음 활성화 유동에 의한 "재시동"를 허용하는 캐소드 및 애노드 슬러리의 밸브 오프를 허용하도록 구성된다. 예를 들면, 이러한 작동 방식은 제1 재충전가능 니켈 금속 하이드라이드 또는 리튬 이온 배터리에 일차 열 배터리와 유사한 제로 자가방전을 제공한다. 자가방전 없는 장기 대기중은 보조 계통 연계된 또는 자율 전원, 또는 장기간 동안 미사용일 채로 있을 때의 하이브리드 및 모든 전기자동차 배터리를 포함하는 많은 적용에 대해 바람직하다. 임의로, 사용 방법은 교반, 혼합, 교반, 초음파처리, 또는 가열에 의해 배터를 재시동하기 전에 반고형 캐소드액 또는 애노드액을 활성화하는 것을 포함할 수 있다.

[0081] 본원에서 사용된 바와 같이, 양극 및 캐소드는 상호교환적으로 사용된다. 본원에서 사용된 바와 같이, 캐소드 및 애노드는 상호교환적으로 사용된다.

[0082] 본원에 기재된 에너지 저장 시스템은, 예를 들면, 전기자동차의 확대된 운전 범위를 허용하도록 충분히 높은 비에너지를 제공할 수 있거나, 예를 들면 간헐적 재생가능 에너지 공급원 예컨대 바람 및 태양 발전의 그리드 서비스 또는 저장에서의 적용을 포함하는 비유동 에너지 저장에 대한 종래의 산화환원 배터리에 대해 비에너지 또는 에너지 밀도에서 실질적 개선을 제공한다.

[0083] 또 하나의 측면에서, 유동 전지 에너지 저장 시스템은 양극 전류 집전체, 음극 전류 집전체, 및 양전기활성 구역과 음전기활성 구역을 마련하기 위해 자리잡고 배열된 상기 양극 및 음극 전류 집전체를 분리하는 이온 투과막를 포함하고; 여기서 상기 양전기활성 및 음전기활성 구역 중 적어도 하나는 전지의 작동 동안에 상기 이온을 취하거나 방출할 수 있는 이온 저장 화합물 입자를 포함하는 유동성 반고형 조성물을 포함하고, 여기서 상기 이온 저장 화합물 입자는 다분산 크기 분포를 가지며 여기서 총 용적의 적어도 5 vol%로 존재하는 최소 입자는 총 용적의 적어도 5 vol%로 존재하는 최대 입자보다 5배 더 작다.

[0084] 하나 이상의 구현예에서, 총 용적의 적어도 5 vol%로 존재하는 최소 입자는 총 용적의 적어도 5 vol%로 존재하는 최대 입자보다 적어도 7배 더 작거나, 총 용적의 적어도 5 vol%로 존재하는 최소 입자는 총 용적의 적어도 5 vol%로 존재하는 최대 입자보다 적어도 10배 더 작다.

[0085] 하나 이상의 구현예에서, 이온 저장 화합물 입자는 2분산 크기 분포를 가지며 여기서 2개의 최대 크기는 적어도 5배 차이가 난다.

[0086] 하나 이상의 구현예에서, 입자 충전 분율은 적어도 50 vol%, 바람직하게는 적어도 55 vol%, 더 바람직하게는 적어도 60 vol%, 더욱 더 바람직하게는 적어도 65 vol%, 및 더욱 더 바람직하게는 적어도 70 vol%이다.

[0087] 하나 이상의 구현예에서, 입자는 적어도 등방성인 형태를 갖는다.

[0088] 하나 이상의 구현예에서, 더 큰 입자에 대한 최대의 입자 크기는 적어도 1 마이크로미터 및 바람직하게는 적어도 10 마이크로미터이다.

[0089] 하나 이상의 구현예에서, 시스템은 산화환원 매개체를 추가로 포함한다.

[0090] 하나 이상의 구현예에서, 상기 산화환원 매개체는 반고형 조성물에서 가용성이고 다중 산화 상태를 포함한다.

[0091] 하나 이상의 구현예에서, 산화환원 매개체는 철, 바나듐, 크로뮴 및 아연 및 그의 혼합물로부터 선택된 산화환원 금속 이온을 포함한다.

[0092] 하나 이상의 구현예에서, 상기 산화환원 매개체는 페로센을 포함한다.

[0093] 하나 이상의 구현예에서, 반고형 이온 저장 산화환원 조성물은 전기 전도성 첨가물을 추가로 포함한다.

[0094] 하나 이상의 구현예에서, 전자 전도성 재료는 전도성 무기 화합물을 포함한다.

[0095] 하나 이상의 구현예에서, 상기 전자 전도성 재료는 하기로로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: 금속, 금속 카바이드, 금속 니트라이드, 산화금속, 및 카본블랙, 흑연질 탄소, 탄소 섬유, 탄소 마이크로섬유, 기상 성장 탄소 섬유 (VGCF), "버키볼"을 포함하는 플레렌 탄소, 탄소 나노튜브 (CNTs), 다중벽 탄소 나노튜브 (MWNTs), 단일벽 탄소 나노튜브 (SWNTs), 그래핀 시트 또는 그래핀 시트의 응집물, 및 풀러렌 단편을 포함하는 재료 및 그의 혼합물을 포함하는 탄소의 동소체.

[0096] 하나 이상의 구현예에서, 전자 전도성 재료는 전자 전도성 폴리머를 포함한다.

[0097] 하나 이상의 구현예에서, 상기 전자 전도성 재료는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: 폴리아닐린 또는 폴리아세틸렌 기반 전도성 폴리머 또는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT), 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 폴리(트리페닐렌), 폴리아줄렌, 폴리플루오렌, 폴리나프탈렌, 폴리안트라센, 폴리푸란, 폴리카바졸, 테트라티아풀발렌-치환된 폴리스티렌, 페로센-치환된 폴리에틸렌, 카바졸-치환된 폴리에틸렌, 폴리옥시펜아진, 폴리아센, 또는 폴리(헤테로아센) 및 그의 혼합물.

[0098] 하나 이상의 구현예에서, 첨가물은 이온 저장 화합물 입자를 코팅한다.

[0099] 하나 이상의 구현예에서, 양극 및 음극 전류 집전체 중 하나 또는 둘 모두는 전자 전도성 재료로 코팅된다.

[0100] 하나 이상의 구현예에서, 전도성-코팅 재료는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: 탄소, 금속, 금속 카바이드, 금속 니트라이드, 산화금속, 또는 전도성 폴리머, 전도성 폴리머, 폴리아닐린 또는 폴리아세틸렌 기반 전도성 폴리머 또는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT), 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 폴리(트리페닐렌), 폴리아줄렌, 폴리플루오렌, 폴리나프탈렌, 폴리안트라센, 폴리푸란, 폴리카바졸, 테트라티아풀발렌-치환된 폴리스티렌, 페로센-치환된 폴리에틸렌, 카바졸-치환된 폴리에틸렌, 폴리옥시펜아진, 폴리아센, 또는 폴리(헤테로아센) 및 그의 혼합물.

[0101] 하나 이상의 구현예에서, 전도성 폴리머는 원위치에서 반응하여 전류 집전체의 표면 상에 전도성 폴리머를 형성하는 화합물이다.

[0102] 하나 이상의 구현예에서, 화합물은 2-헥실티오펜을 포함하고 높은 포텐셜로 산화하여 전류 집전체 상에 전도성 폴리머 코팅물을 형성한다.

[0103] 또 하나의 측면에서, 유동 전지 에너지 저장 시스템은 양극 전류 집전체, 음극 전류 집전체, 및 양전기활성 구역과 음전기활성 구역을 마련하기 위해 자리잡고 배열된 상기 양극 및 음극 전류 집전체를 분리하는 이온 투과막을 포함하고; 여기서 상기 양전기활성 및 음전기활성 구역 중 적어도 하나는 전지의 작동 동안에 상기 이온을 취하거나 방출할 수 있는 이온 저장 화합물 및 전자 전도성 폴리머을 포함하는 유동성 응축된 액체 조성물을 포함한다.

[0104] 하나 이상의 구현예에서, 상기 전자 전도성 재료는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: 폴리아닐린 또는 폴리아세틸렌 기반 전도성 폴리머 또는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT), 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 폴리(트리페닐렌), 폴리아줄렌, 폴리플루오렌, 폴리나프탈렌, 폴리안트라센, 폴리푸란, 폴리카바졸,

테트라티아풀발렌-치환된 폴리스티렌, 페로센-치환된 폴리에틸렌, 카바졸-치환된 폴리에틸렌, 폴리옥시펜아진, 폴리아센, 또는 폴리(헤테로아센) 및 그의 혼합물.

[0105] 또 하나의 측면에서, 유동 전지 에너지 저장 시스템은 양극 전류 집전체, 음극 전류 집전체, 및 양전기활성 구역과 음전기활성 구역을 마련하기 위해 자리잡고 배열된 상기 양극 및 음극 전류 집전체를 분리하는 이온 투과막을 포함하고; 여기서 상기 양전기활성 및 음전기활성 구역 중 적어도 하나는 전지의 작동 동안에 상기 이온을 취하거나 방출할 수 있는 이온 저장 화합물을 포함하고 실질적으로 전자 절연성인 유동성 응축된 액체 조성물, 및 무기 전자 전도성 미립자의 퍼콜레이팅 네트워크를 포함한다.

[0106] 하나 이상의 구현예에서, 유동성 응축된 액체 조성물은 폴리니트록사이드 또는 유기 라디칼 전극 (예컨대 하기에 기재된 것: H. Nishide 등, Electrochim. *Acta*, **50**, 827-831, (2004), 및 K. Nakahara, 등, *Chem. Phys. Lett.*, **359**, 351-354 (2002)), 화합물 예컨대 $Li_2C_6O_6$, $Li_2C_8H_4O_4$, 및 $Li_2C_6H_4O_4$ (참고 예를 들면 M. Armand 등, *Nature Materials*, DOI: 10.1038/nmat2372)를 포함하는 카보닐 기반 유기, 및 옥소탄소 및 카복실레이트, 유기 황 화합물, 산화환원 활성 전이금속으로 관능화된 이온성 액체 분자 (예컨대 하기에 기재된 것: Anderson, Ingersoll, Rose, Staiger 및 Leonard, *Dalton Transactions*, 2010, 페이지 8609-8612), 전이금속 아세틸아세토네이트 복합체 (예를 들면, 루테늄, 바나듐, 크로뮴 또는 망간 아세틸아세토네이트), 금속 바이피리딘 복합체 (예를 들면, $Fe(bipy)_3$, $Ru(bipy)_3$, $VO(bipy)_3$, $Ni(bipy)_3$, 및 유사한 화합물 예컨대 $Ni(phen)_3$ 및 $Fe(phen)_3$, 각 예에서 전이금속은 전기화학적 쌍에서 양극 또는 음극으로서 산화환원 활성을 허용하는 원자가를 갖는다)를 포함하고, 무기 전자 전도성 미립자의 퍼콜레이팅 네트워크는 금속, 금속 카바이드, 금속 니트라이드, 산화금속, 및 카본블랙, 흑연질 탄소, 탄소 섬유, 탄소 마이크로섬유, 기상 성장 탄소 섬유 (VGCF), "버키볼"을 포함하는 플레렌 탄소, 탄소 나노튜브 (CNTs), 다중벽 탄소 나노튜브 (MWNTs), 단일 벽 탄소 나노튜브 (SWNTs), 그래핀 시트 또는 그래핀 시트의 응집물, 및 플레렌 단편을 포함하는 재료, 및 이들의 혼합물을 포함하는 탄소의 동소체를 포함한다.

[0107] 또 하나의 측면에서, 사용 온도에서 고형인 조성물, 및 상기 무기 전자 전도성 미립자의 퍼콜레이팅 네트워크를 포함하는 상기 응축된 액체 조성물은 축전지에서 정지된 (비유동성) 전극을 포함한다.

[0108] 일 측면에서, 유동 전지 에너지 저장 시스템은 하기를 포함한다: 양극 전류 집전체, 음극 전류 집전체, 및 양전기활성 구역과 음전기활성 구역을 마련하기 위해 자리잡고 배열된 상기 양극 및 음극 전류 집전체를 분리하는 이온 투과막; 여기서 상기 양전기활성 및 음전기활성 구역 중 적어도 하나는 전지의 작동 동안에 상기 이온을 취하거나 방출할 수 있는 이온 저장 화합물을 포함하는 유동성 반고형 또는 응축된 액체 조성물을 포함함, 상기 유동성 반고형 또는 응축된 액체 조성물을 보유, 전달 및/또는 회수하기 위해 유동 전지 외부에 있는 적어도 1개의 저장 탱크; 및 저장 탱크를 유동 전지로부터 가역적으로 분리하기 위한 컷-오프 밸브.

[0109] 일 측면에서, 유동 전지 에너지 저장 시스템은 양극 전류 집전체, 음극 전류 집전체, 및 양전기활성 구역과 음전기활성 구역을 마련하기 위해 자리잡고 배열된 상기 양극 및 음극 전류 집전체를 분리하는 이온 투과막을 포함하고; 여기서 상기 양전기활성 및 음전기활성 구역 중 적어도 하나는 전지의 작동 동안에 상기 이온을 취하거나 방출할 수 있는 수성 산화환원 용액 및 전자 전도성 첨가물을 포함한다.

[0110] 하나 이상의 구현예에서, 상기 전자 전도성 재료는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: 폴리아닐린 또는 폴리아세틸렌 기반 전도성 폴리머 또는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT), 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 폴리(트리페닐렌), 폴리아줄렌, 폴리플루오렌, 폴리나프탈렌, 폴리안트라센, 폴리푸란, 폴리카바졸, 테트라티아풀발렌-치환된 폴리스티렌, 페로센-치환된 폴리에틸렌, 카바졸-치환된 폴리에틸렌, 폴리옥시펜아진, 폴리아센, 또는 폴리(헤테로아센) 및 그의 혼합물.

[0111] 하나 이상의 구현예에서, 상기 전자 전도성 재료는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: 고형 무기 전도성 재료, 금속, 금속 카바이드, 금속 니트라이드, 산화금속, 및 카본블랙, 흑연질 탄소, 탄소 섬유, 탄소 마이크로섬유, 기상 성장 탄소 섬유 (VGCF), "버키볼"을 포함하는 플레렌 탄소, 탄소 나노튜브 (CNTs), 다중벽 탄소 나노튜브 (MWNTs), 단일 벽 탄소 나노튜브 (SWNTs), 그래핀 시트 또는 그래핀 시트의 응집물, 및 폴러렌 단편을 포함하는 재료 및 그의 혼합물을 포함하는 탄소의 동소체.

[0112] 또 하나의 측면에서, 유동 전지 에너지 저장 시스템은 양극 전류 집전체, 음극 전류 집전체, 및 양전기활성 구역과 음전기활성 구역을 마련하기 위해 자리잡고 배열된 상기 양극 및 음극 전류 집전체를 분리하는 이온 투과막을 포함하고; 여기서 상기 양전기활성 및 음전기활성 구역 중 적어도 하나는 전지의 작동 동안에 상기 이온을 취하거나 방출할 수 있는 이온 저장 화합물 및 전자 전도성 입자의 전도성 네트워크를 포함하는 유동성 전극 조

성물을 포함한다.

[0113] 이전 구현예 중 어느 하나에서, 전자 전도성 입자는 전기활성 구역의 전체를 통하여 퍼콜레이팅 네트워크를 형성한다, 또는 전자 전도성 입자는 전기활성 구역의 부분에 대해 퍼콜레이팅 네트워크를 형성한다.

[0114] 이전 구현예 중 어느 하나에서, 전자 전도성 입자는 유동성 전극 조성물에서 응집물을 형성하지 않는다.

[0115] 이전 구현예 중 어느 하나에서, 전자 전도성 입자는 유동성 전극 조성물의 0.5 내지 10 vol%를 포함하고, 바람직하게는, 상기 전자 전도성 입자는 유동성 전극 조성물의 0.5 내지 5 vol%를 포함한다.

[0116] 이전 구현예 중 어느 하나에서, 유동성 전극 조성물은 응축 액체 조성물을 포함한다, 또는 유동성 전극 조성물은 반고형 조성물을 포함한다.

[0117] 이전 구현예 중 어느 하나에서, 이온 저장 화합물은 전자 절연성 유기 또는 유기금속 산화환원 화합물을 포함하거나, 이온 저장 화합물은 수성 산화환원 시약을 포함한다.

[0118] 이전 구현예 중 어느 하나에서, 전자 전도성 입자는 전도성 무기 화합물을 포함하고, 임의로, 상기 전자 전도성 재료는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: 금속, 금속 카바이드, 금속 니트라이드, 산화금속, 및 카본블랙, 흑연질 탄소, 탄소 섬유, 탄소 마이크로섬유, 기상 성장 탄소 섬유 (VGCF), "버키볼"을 포함하는 플레렌 탄소, 탄소 나노튜브 (CNTs), 다중벽 탄소 나노튜브 (MWNTs), 단일 벽 탄소 나노튜브 (SWNTs), 그래핀 시트 또는 그래핀 시트의 응집물, 및 풀러렌 단편을 포함하는 재료 및 그의 혼합물을 포함하는 탄소의 동소체.

[0119] 이전 구현예 중 어느 하나에서, 전자 전도성 입자는 전자 전도성 폴리머를 포함하고, 임의로, 상기 전자 전도성 재료는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: 폴리아닐린 또는 폴리아세틸렌 기반 전도성 폴리머 또는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT), 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 폴리(트리페닐렌), 폴리아줄렌, 폴리플루오렌, 폴리나프탈렌, 폴리안트라센, 폴리푸란, 폴리카바졸, 테트라티아풀발렌-치환된 폴리스티렌, 페로센-치환된 폴리에틸렌, 카바졸-치환된 폴리에틸렌, 폴리옥시펜아진, 폴리아센, 또는 폴리(헤테로아센) 및 그의 혼합물.

[0120] 이전 구현예 중 어느 하나에서, 유기 산화환원 활성 저장 재료는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: 전자 절연성 화합물 예컨대 폴리니트록사이드 또는 유기 라디칼 전극, 화합물 예컨대 $Li_2C_6O_6$, $Li_2C_8H_4O_4$, 및 $Li_2C_6H_4O_4$를 포함하는 카보닐 기반 유기, 및 옥소탄소 및 카복실레이트, 유기황 화합물, 산화환원 활성 전이금속으로 관능화된 이온성 액체 분자, 전이금속 아세틸아세토네이트 복합체 (예를 들면, 루테늄, 바나듐, 크로뮴 또는 망간 아세틸아세토네이트), 금속 바이피리딘 복합체 (예를 들면, $Fe(bipy)_3$, $Ru(bipy)_3$, $VO(bipy)_3$, $Ni(bipy)_3$, 및 유사한 화합물 예컨대 $Ni(phen)_3$ 및 $Fe(phen)_3$.

[0121] 이전 구현예 중 어느 하나에서, 유동성 전극 조성물은 자동 동안에 유동하지 않는다, 및 임의로, 유동성 전극 조성물은 조립 동안에 유동한다.

[0122] 이전 구현예 중 어느 하나에서, 응축된 액체 조성물은 작동 온도 동안에 고형이고 상기 시스템은 정지된 비유동성 전극을 제공한다.

[0123] 또 하나의 측면에서 유동 전지 에너지 저장 시스템은 양극 전류 집전체, 음극 전류 집전체, 및 양전기활성 구역과 음전기활성 구역을 마련하기 위해 자리잡고 배열된 상기 양극 및 음극 전류 집전체를 분리하는 이온 투과막을 포함하고; 여기서 상기 양전기활성 및 음전기활성 구역 중 적어도 하나는 전지의 작동 동안에 상기 이온을 취하거나 방출할 수 있는 이온 저장 화합물 입자를 포함하는 유동성 반고형 조성물을 포함하고, 여기서 상기 이온 저장 화합물 입자는 다분산 크기 분포를 가지며 여기서 총 용적의 적어도 5 vol%로 존재하는 최소 입자는 총 용적의 적어도 5 vol%로 존재하는 최대 입자보다 5배 더 작다.

[0124] 이전 구현예 중 어느 하나에서, 총 용적의 적어도 5 vol%로 존재하는 최소 입자는 총 용적의 적어도 5 vol%로 존재하는 최대 입자보다 적어도 7배 더 작거나, 여기서 총 용적의 적어도 5 vol%로 존재하는 최소 입자는 총 용적의 적어도 5 vol%로 존재하는 최대 입자보다 10배 더 작다.

[0125] 이전 구현예 중 어느 하나에서, 이온 저장 화합물 입자는 2분산 크기 분포를 가지며 여기서 2개의 최대 크기는 적어도 5배 차이가 난다.

[0126] 청구항 16에 있어서, 상기 입자 충전 분율은 적어도 50 vol%, 바람직하게는 적어도 55 vol%, 더 바람직하게는 적어도 60 vol%, 더욱 더 바람직하게는 적어도 65 vol%, 및 더욱 더 바람직하게는 적어도 70 vol%인 에너지 저

장 시스템.

[0127] 이전 구현예 중 어느 하나에서, 입자는 적어도 등방성인 형태를 가지며, 임의로, 더 큰 입자에 대한 최대의 입자 크기는 적어도 1 마이크로미터 및 바람직하게는 적어도 10 마이크로미터이다.

[0128] 이전 구현예 중 어느 하나에서, 산화환원 매개체, 및 예를 들면, 상기 산화환원 매개체는 반고형 조성물에서 가용성이고 다중 산화 상태를 포함한다.

[0129] 이전 구현예 중 어느 하나에서, 산화환원 매개체는 철, 바나듐, 크로뮴 및 아연 및 그의 혼합물로부터 선택된 산화환원 금속 이온을 포함하고, 임의로, 상기 산화환원 매개체는 페로센을 포함한다.

[0130] 이전 구현예 중 어느 하나에서, 이온 저장 화합물은 입자 형태이고 전도성 재료는 이온 저장 화합물 입자를 코팅한다.

[0131] 이전 구현예 중 어느 하나에서, 양극 및 음극 전류 집전체 중 하나 또는 둘 모두는 전자 전도성 재료로 코팅된다.

[0132] 이전 구현예 중 어느 하나에서, 전도성 재료는 전류 집전체의 표면 상에 전도성 폴리머를 형성하기 위해 원위치에서 반응하는 화합물이고, 예를 들면, 상기 화합물은 2-헥실티오펜을 포함하고 높은 포텐셜로 산화하여 전류 집전체 상에 전도성 폴리머 코팅물을 형성한다.

[0133] 이전 구현예 중 어느 하나에서, 전도성 재료는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다: 탄소, 금속, 금속 카바이드, 금속 니트라이드, 산화금속, 또는 전도성 폴리머, 전도성 폴리머, 폴리아닐린 또는 폴리아세틸렌 기반 전도성 폴리머 또는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT), 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 폴리(트리페닐렌), 폴리아줄렌, 폴리플루오렌, 폴리나프탈렌, 폴리안트라센, 폴리푸란, 폴리카바졸, 테트라티아풀발렌-치환된 폴리스티렌, 페로센-치환된 폴리에틸렌, 카바졸-치환된 폴리에틸렌, 폴리옥시펜아진, 폴리아센, 또는 폴리(헤테로아센) 및 그의 혼합물.

[0134] 이전 구현예 중 어느 하나에서, 전도성 폴리머는 전류 집전체의 표면 상에 전도성 폴리머를 형성하기 위해 원위치에서 반응하는 화합물이고, 예를 들면, 상기 화합물은 2-헥실티오펜을 포함하고 높은 포텐셜로 산화하여 전류 집전체 상에 전도성 폴리머 코팅물을 형성한다.

[0135] 또 하나의 측면에서, 유동 전지 에너지 저장 시스템은 하기를 포함한다: 양극 전류 집전체, 음극 전류 집전체, 및 양전기활성 구역과 음전기활성 구역을 마련하기 위해 자리잡고 배열된 상기 양극 및 음극 전류 집전체를 분리하는 이온 투과막; 여기서 상기 양전기활성 및 음전기활성 구역 중 적어도 하나는 전지의 작동 동안에 상기 이온을 취하거나 방출할 수 있는 이온 저장 화합물을 포함하는 유동성 반고형 또는 응축된 액체 조성물을 포함함, 상기 유동성 반고형 또는 응축된 액체 조성물을 보유, 전달 및/또는 회수하기 위해 유동 전지 외부에 있는 적어도 1개의 저장 탱크; 및 저장 탱크를 유동 전지로부터 가역적으로 분리하기 위한 컷-오프 밸브.

도면의 간단한 설명

[0136] 도면을 참조하여 본 발명의 요지를 기술하며, 이는 사실상 예시적인 것이지 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니며, 본 발명의 전체 범위는 후술되는 청구범위에 제시되어 있다.

도 1은 하나 이상의 구현예에 따른 산화환원 유동 배터리의 단면도이다.

도 2는 리튬 배터리 시스템을 위한 예시적인 산화환원 유동 전지의 개요도이다.

도 3은 니켈 배터리 시스템을 위한 예시적인 산화환원 유동 전지의 개요도이다.

도 4는 전지 성능을 관찰하고 최적화하기 위해 기준 전극을 사용한 예시적인 산화환원 유동 배터리의 개요도이다.

도 5는 다양한 구리 도금 부가에 따른 애노드 슬러리의 순환 성능을 나타낸다.

도 6은 캐소드 슬러리 반쪽-전지에 대한 충전 용량의 함수로서의 전압의 대표도를 나타낸다.

도 7은 애노드 슬러리 반쪽-전지에 대한 충전 용량의 함수로서의 전압의 대표도를 나타낸다.

도 8은 캐소드 및 애노드 슬러리를 갖는 전기화학 전지에 대한 시간(하부 패널) 및 상응하는 충전 또는 방전 용량(상부 패널)의 함수로서의 전압의 대표도를 나타낸다.

도 9는 캐소드 방전 용량 대 순환수의 대표도를 나타낸다.

도 10은 상대적으로 높은 C/1.4율(rate)에서 현탁액에 대한 정전류식 리튬 삽입 및 추출 곡선을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0137] 예시적인 산화환원 유동 에너지 저장 장치(100)가 도 1A에 나타나 있다. 산화환원 유동 에너지 저장 장치(100)는 이온 투과성 분리막(130)에 의해 분리된, 양극 전류 집전체(110) 및 음극 전류 집전체(120)를 포함할 수 있다. 전류 집전체(110, 120)는 얇은 시트의 형태일 수 있고, 분리막(130)으로부터 이격되어 있다. 양극 전류 집전체(110) 및 이온 투과성 분리막(130)은 이하에서 유동성 양극 활성 물질(140)을 수용하는 "양 전기활성 영역"으로 지칭되는 영역(115)을 한정한다. 음극 전류 집전체(120) 및 이온 투과성 분리막(130)은 이하에서 유동성 음극 활성 물질(150)을 수용하는 "음 전기활성 영역"으로 지칭되는 영역(125)을 한정한다. 전극-활성 물질은 유동성 산화환원 조성물일 수 있고 전기화학 반응이 발생하는 전기활성 영역으로 수송되고 이로부터 수송될 수 있다. 유동성 산화환원 조성물은 반고체 또는 응축된 액체 이온-저장 전기활성 물질, 및 임의로 고체 또는 응축된 이온-저장 액체 전해질을 지지하거나 또는 현탁시키기 위한 유체를 포함할 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같이, 반고체는, 예를 들어 슬러리, 입자 현탁액, 콜로이드 현탁액, 유화액 또는 마이셀(micelle)과 같은, 액체 상 및 고체 상의 혼합물을 지칭한다. 본원에서 사용된 바와 같이, 응축된 액체 또는 응축된 이온-저장 액체는 수성 유동 전지 캐소드액 또는 애노드액의 경우에서와 같이 단지 용매인 액체뿐만 아니라, 액체가 그 자체로 산화환원-활성인 액체를 지칭한다. 또한, 액체 형태는 희석제이거나 용매인 또 다른 비-산화환원-활성 액체에 의해 희석되거나 이것과 혼합될 수 있으며, 이는 그러한 희석제와 혼합하여 이온-저장 액체를 비롯한 용융점이 더 낮은 액체 상, 유화액 또는 마이셀을 형성하는 것을 포함한다.

[0138] 양극 유동성 물질(140)은 화살표(160)가 가리키는 방향으로 양 전기활성 영역(115)으로 들어갈 수 있다. 양극 물질(140)은 전기활성 영역을 통과하여 화살표(165)가 가리키는 방향으로 전기활성 영역의 상부 위치에서 나온다. 유사하게, 음극 유동성 물질(150)은 화살표(170)가 가리키는 방향으로 음 전기활성 영역(125)으로 들어갈 수 있다. 음극 물질(150)은 전기활성 영역을 통과하여 화살표(175)가 가리키는 방향으로 전기활성 영역의 상부 위치에서 나온다. 유동 방향은, 예를 들어 충전 및 방전 작동을 번갈아 할 때 뒤바뀔 수 있다. 도면에서 유동 방향이 임의로 나타나 있음에 유의한다. 유동은 연속적 또는 간헐적일 수 있다. 일부 구현예에서, 양 및 음 산화환원 유동 물질은 사용 전에 저장 영역 또는 탱크(표시되지 않음)에 저장된다. 일부 구현예에서, 유동성 산화환원 전극 물질은 저장 영역으로부터 계속적으로 재생 및 대체되어, 매우 높은 에너지 용량을 갖는 에너지 저장 시스템을 생성한다. 일부 구현예에서, 수송 장치는 양이온 및 음이온-저장 전기활성 물질을 각각 양 및 음 전기활성 영역으로 도입하기 위해 사용된다. 일부 구현예에서, 수송 장치는 고갈된 양이온 및 음이온-저장 전기활성 물질을 각각 양 및 음 전기적 활성 영역으로부터 재충전을 위한 고갈된 전기활성 물질용 저장 탱크 내로 수송하기 위해 사용된다. 일부 구현예에서, 수송 장치는 펌프이거나 또는 유체 수송을 위한 임의의 다른 통상적인 장치일 수 있다. 일부 특정 구현예에서, 수송 장치는 연동 펌프이다.

[0139] 작동 중, 양 및 음 전기활성 물질들은 환원 및 산화를 겪을 수 있다. 이온(190)은 이온 투과성 막(130)을 통과해 이동할 수 있고, 전자는 외부 회로(180)를 통과하여 전류를 발생시킬 수 있다. 전형적인 유동 배터리에서, 산화환원-활성 이온 또는 이온 복합체는 전형적으로 그 자체로는 산화환원 활성화를 겪지 않는 전류 집전체와 근접해 있거나 이와 접촉하는 경우 산화 또는 환원을 겪는다. 이러한 전류 집전체는, 예를 들어 탄소 또는 비반응성 금속으로 구성될 수 있다. 따라서, 산화환원 활성 종의 반응 속도는 일단 상기 종이 전류 집전체와 전기적으로 소통하는 경우 산화환원 반응의 속도뿐만 아니라 상기 종이 전류 집전체와 전기적으로 소통하기에 충분할 정도로 가까워지는 속도에 의해 결정될 수 있다. 일부 경우, 이온 전도성 막을 통한 이온의 수송은 전지 반응의 속도를 제한할 수 있다. 따라서, 유동 배터리의 충전 또는 방전 속도, 또는 전력 대 에너지 비율은 상대적으로 낮을 수 있다. 배터리 전지의 수, 또는 분리막 또는 전기활성 영역의 총 면적 및 유동성 산화환원 조성물의 조성 및 유속은 임의의 주어진 응용분야에 충분한 전력을 공급하도록 달라질 수 있다.

[0140] 일부 구현예에서, 양 또는 음 유동성 산화환원 조성물 중 적어도 하나는 반고체 또는 응축된 이온-저장 액체 전기활성 물질을 포함한다.

[0141] 방전 작동 중, 산화환원 유동 장치의 양극 및 음극의 전기화학 전위차는 양극 및 음극간 전압차를 발생시킬 수 있고, 이러한 전압차는 상기 전극들이 전도성 회로 내에서 연결되면 전류를 발생시킨다. 일부 구현예에서, 방전 중, 새로운 부피의 충전된 유동성 반고체 또는 응축된 액체 이온-저장 조성물이 충전된 조성물 저장 탱크로부터 전기활성 영역으로 수송된다. 일부 구현예에서, 방전 중, 방전된 또는 고갈된 유동성 반고체 또는 응축된 액체

이온-저장 조성물은 전기활성 영역 밖으로 수송되어, 방전이 끝날 때까지 방전된 조성물 저장 소켓에 저장될 수 있다.

[0142] 충전 작동 중, 유동성 산화환원 조성물을 함유하는 전극은 전기화학적으로 또는 기계적으로 반대로 구동될 수 있다. 일부 구현예에서, 고갈된 유동성 반고체 또는 응축된 액체 이온-저장 조성물은 전기적 활성 영역 밖으로 고갈된 산화환원 조성물을 수송하고 완전히 충전된 유동성 반고체 또는 응축된 액체 이온-저장 조성물을 전기활성 영역으로 도입하여 보충될 수 있다. 이것은 유체 수송 장치, 예를 들어 펌프를 사용하여 달성될 수 있다. 일부 다른 구현예에서, 대향 전압차를 유동성 산화환원 에너지 저장 장치에 적용하여 전자 전류 및 이온 전류를 방전 방향과 반대 방향으로 구동하고, 방전의 전기화학 반응을 역전시켜, 양극 및 음극의 유동성 산화환원 조성물을 충전할 수 있다. 일부 특정 구현예에서, 충전 중, 방전된 또는 고갈된 유동성 반고체 또는 응축된 액체 이온-저장 조성물은 전기활성 영역으로 기계적으로 수송되어 전극에 적용되는 대향 전압차 하에서 충전된다. 일부 특정 구현예에서, 충전된 유동성 반고체 또는 응축된 액체 이온-저장 조성물은 전기활성 영역 밖으로 수송되어 충전이 끝날 때까지 충전된 조성물 저장 소켓에 저장된다. 수송은 유체 수송 장치, 예를 들어 펌프를 사용하여 달성될 수 있다.

[0143] 본원에 예시된 통상의 유동 배터리 애노드액 및 캐소드액과 이온-저장 고체 또는 액체 상 사이의 한 가지 차이점은 저장 화합물 중 산화환원 종의 몰 농도(molar concentration) 또는 몰농도(molarity)이다. 예를 들어, 수용액에 용해된 산화환원 종을 갖는 통상의 애노드액 또는 캐소드액은 전형적으로 2 M 내지 8 M 농도로 몰농도가 제한될 수 있다. 산성이 높은 용액은 상기 농도 범위의 상한에 도달할 필요가 있을 수 있다. 대조적으로, 본원에 기술된 임의의 유동성 반고체 또는 응축된 액체 이온-저장 산화환원 조성물은, 몰/L 또는 몰농도로 측정될 때, 적어도 10 M 농도의 산화환원 종, 바람직하게는 적어도 12 M, 더욱 바람직하게는 적어도 15 M, 더욱 바람직하게는 적어도 20 M 농도의 산화환원 종을 가질 수 있다. 전기화학적 활성 물질은 이온 저장 물질, 또는 에너지를 저장하기 위해서 패러데이 반응을 겪을 수 있는 임의의 다른 화합물 또는 이온 착체일 수 있다. 또한, 전기활성 물질은 지지 액체 상과 단단히 혼합된 액체 이온-저장 물질을 갖는 마이셀 또는 유화액을 비롯한 고체-액체 현탁액 또는 액체-액체 다중 상 혼합물을 포함하는 비-산화환원-활성 상과 혼합된 상기 기술된 산화환원-활성 고체 또는 액체 상을 포함하는 다중 상 물질일 수 있다. 유동성 이온-저장 산화환원 조성물을 위한 반고체 및 응축된 액체 저장 화합물 모두의 경우, H^+ 또는 OH^-가 작동 이온인 수성 시스템, Li^+, Na^+ 또는 다른 알칼리 이온, 알칼리 토류 작동 이온, 예를 들어 Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 또는 Al^{3+}이 작동 이온인 비수성 시스템을 포함하여 다양한 작동 이온을 이용하는 시스템이 고려된다. 각각의 경우, 음극 저장 물질 및 양극 저장 물질이 필요할 수 있고, 여기서 음극은 양극보다 낮은 전기적 절대 전위에서 목적하는 작동 이온을 저장한다. 전지 전압은 2개의 이온-저장 전극 물질의 이온-저장 전위차에 의해 대략 결정될 수 있다.

[0144] 음이온 및 양이온-저장 물질을 모두 사용하는 시스템이 특히 유리한데, 전지에 부가적인 전기화학 부산물이 존재하지 않기 때문이다. 양극 및 음극 물질은 모두 유동 전해질에 불용성이고, 전해질은 제거되고 재생되어야 하는 전기화학 조성 생성물로 오염되지 않는다. 또한, 비-수성 전기화학 조성물을 사용할 때, 리튬 음이온 및 양이온-저장 물질을 모두 사용하는 시스템이 특히 유리하다.

[0145] 일부 구현예에서, 유동성 반고체 또는 응축된 액체 이온-저장 산화환원 조성물은 통상의 고체 리튬-이온 배터리에서 작동하는 것으로 입증된 물질을 포함한다. 일부 구현예에서, 양 유동성 전기적 활성 물질은 리튬 양 전기활성 물질을 함유하고, 상기 리튬 양이온은 음극 및 양극 사이를 왕복하여, 액체 전해질 중에 현탁된 고체 호스트 입자 내에 층간삽입된다.

[0146] 일부 구현예에서, 에너지 저장 전극 중 적어도 하나는 유기 또는 무기일 수 있는 산화환원-활성 화합물의 응축된 이온-저장 액체를 포함하고, 리튬 금속, 나트륨 금속, 리튬-금속 합금, 용해된 리튬이 있거나 또는 없는 갈륨 및 인듐 합금, 용융된 전이금속 클로라이드, 티오닐 클로라이드 등, 또는 배터리의 작동 조건 하에서 액체인 산화환원 중합체 및 유기물을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 또한, 이러한 액체 형태는 희석제 또는 용매인 또 다른 비-산화환원-활성 액체에 의해 희석되거나 또는 그와 혼합될 수 있고, 이는 이러한 희석제와 혼합하여 용융점이 낮은 액체 상을 형성하는 것을 포함한다. 그러나, 통상의 유동 전지 캐소드액 또는 애노드액과는 달리, 산화환원 활성 성분은 유동성 전해질의 총 질량의 적어도 10 질량%, 및 바람직하게는 적어도 25 질량%를 구성할 것이다.

[0147] 일부 구현예에서, 산화환원-활성 전극 물질은, 상기 정의된 반고체 또는 응축된 액체 형태로 사용되든지 간에, 배터리의 양극 또는 음극에 유용한 전위에서 목적하는 작동 이온을 저장하는 유기 산화환원 화합물을 포함한다. 이러한 유기 산화환원-활성 저장 물질은 폴리아닐린 또는 폴리아세틸렌 기반 물질과 같은 "p"-도핑된 전도성 중

합체 뿐만 아니라, 폴리니트록시드 또는 유기 라디칼 전극과 같은 실질적으로 전기화학적 절연 물질(예를 들어, 문헌[H. Nishide 등, Electrochim. *Acta*, **50**, 827-831, (2004)] 및 [K. Nakahara, 등, *Chem. Phys. Lett.*, **359**, 351-354 (2002)]에 기술된 것들), $Li_2C_6O_6$, $Li_2C_8H_4O_4$ 및 $Li_2C_6H_4O_4$,와 같은 화합물을 포함하는 옥소카본 및 카복실레이트(예를 들어, M. Armand 등, *Nature Materials*, DOI: 10.1038/nmat2372 참조), 유기황 화합물, 산화환원 활성 전이금속으로 관능화된 이온성 액체 분자(예컨대, Anderson, Ingersoll, Rose, Staiger and Leonard, *Dalton Transactions*, 2010, pp. 8609-8612에 기재된 것), 전이금속 아세틸아세토네이트 복합체(예를 들면, 루테늄, 바나듐, 크로뮴 또는 망간 아세틸아세토네이트), 금속 바이피리딘 복합체(예를 들면, $Fe(bipy)_3$, $Ru(bipy)_3$, $VO(bipy)_3$, $Ni(bipy)_3$, 및 유사한 화합물, 예컨대 $Ni(phen)_3$ 및 $Fe(phen)_3$, 각각의 경우 상기 전이금속은 전기화학적 쌍에서 양극 또는 음극으로서 산화환원 활성을 가능하게 하는 원자가를 가짐)를 포함한다.

[0148] 또 하나의 측면에서, 유동 전지 에너지 저장 시스템은 양극 전류 집전체, 음극 전류 집전체, 및 양전기활성 구역과 음전기활성 구역을 마련하기 위해 자리잡고 배열된 상기 양극 및 음극 전류 집전체를 분리하는 이온 투과막을 포함하고; 여기서 상기 양전기활성 및 음전기활성 구역 중 적어도 하나는 전지의 작동 동안에 상기 이온을 취하거나 방출할 수 있는 이온 저장 화합물을 포함하고실질적으로 전자 절연성인 유동성 응축된 액체 조성물, 및 무기 전자 전도성 미립자의 퍼콜레이팅 네트워크를 포함한다.

[0149] 하나 이상의 구현예에서, 유동성 응축된 액체 조성물은 폴리니트록사이드 또는 유기 라디칼 전극 (예컨대 하기에 기재된 것: H. Nishide 등, Electrochim. *Acta*, **50**, 827-831, (2004), 및 K. Nakahara, 등, *Chem. Phys. Lett.*, **359**, 351-354 (2002)), 화합물 예컨대 $Li_2C_6O_6$, $Li_2C_8H_4O_4$, 및 $Li_2C_6H_4O_4$를 포함하는 카보닐 기반 유기, 및 옥소탄소 및 카복실레이트 (참고 예를 들면 M. Armand 등, *Nature Materials*, DOI: 10.1038/nmat2372), 유기황 화합물, 산화환원 활성 전이금속으로 관능화된 이온성 액체 분자 (예컨대 하기에 기재된 것: Anderson, Ingersoll, Rose, Staiger 및 Leonard, *Dalton Transactions*, 2010, 페이지 8609-8612), 전이금속 아세틸아세토네이트 복합체 (예를 들면, 루테늄, 바나듐, 크로뮴 또는 망간 아세틸아세토네이트), 금속 바이피리딘 복합체 (예를 들면, $Fe(bipy)_3$, $Ru(bipy)_3$, $VO(bipy)_3$, $Ni(bipy)_3$, 및 유사한 화합물 예컨대 $Ni(phen)_3$ 및 $Fe(phen)_3$, 각 예에서 전이금속은 전기화학적 쌍에서 양극 또는 음극으로서 산화환원 활성을 허용하는 원자가를 갖는다)을 포함하고, 무기 전자 전도성 미립자의 퍼콜레이팅 네트워크는 금속, 금속 카바이드, 금속 니트라이드, 산화금속, 및 카본블랙, 흑연질 탄소, 탄소 섬유, 탄소 마이크로섬유, 기상 성장 탄소 섬유 (VGCF), "버키볼"을 포함하는 플레렌 탄소, 탄소 나노튜브 (CNTs), 다중벽 탄소 나노튜브 (MWNTs), 단일 벽 탄소 나노튜브 (SWNTs), 그래핀 시트 또는 그래핀 시트의 응집물, 및 풀러렌 단편을 포함하는 재료 및 그의 혼합물을 포함하는 탄소의 동소체 포함한다.

[0150] 또 하나의 측면에서, 사용 온도에서 고형인 조성물, 및 상기 무기 전자 전도성 미립자의 퍼콜레이팅 네트워크를 포함하는 상기 응축된 액체 조성물은 축전지에서 정지된 (비유동성) 전극을 포함한다.

[0151] 일부 구현예에서, 산화환원 유동 조성물에서 사용되는 산화환원-활성 전극 재료는 전자적으로 절연일 수 있다. 예를 들면, 많은 유기 또는 유기금속 산화환원 화합물, 수성 산화환원 화합물, 또는 비-수성 산화환원 화합물은 리튬 이온 삽입 화합물로서 적당할 수 있지만 전자적으로 절연성이다. 일부 예에서, 산화환원 화합물은 전자적으로 절연성인 응축된 액상 예컨대 액체 또는 유동성 폴리머에 있다. 그와 같은 경우에, 산화환원 활성 슬러리는 부가적 담체 액체 또는 용매를 함유하거나 그렇지 않을 수 있다. 무기 산화금속 및 금속 포스페이트는 또한 절연성일 수 있거나 저조하게 전자적으로 절연성일 수 있다.

[0152] 첨가물은 전자 전도도를 증가시키기 위해 산화환원 유동 조성물과 조합될 수 있다. 일부 구현예에서, 그와 같은 전자 절연성 유기 산화환원 화합물은 하기와 같은 전자 전도성 재료의 미립자와 혼합 또는 블렌딩하여 전기화학적 활성이 부여된다: 금속, 금속 카바이드, 금속 니트라이드, 산화금속, 및 카본블랙, 흑연질 탄소, 탄소 섬유, 탄소 마이크로섬유, 기상 성장 탄소 섬유 (VGCF), "버키볼"을 포함하는 플레렌 탄소, 탄소 나노튜브 (CNTs), 다중벽 탄소 나노튜브 (MWNTs), 단일 벽 탄소 나노튜브 (SWNTs), 그래핀 시트 또는 그래핀 시트의 응집물, 및 풀러렌 단편을 포함하는 재료를 포함하는 탄소의 동소체를 비제한적으로 포함하는 고형 무기 전도성 재료. 일부 구현예에서 금속 카바이드는 티타늄 카바이드 또는 바나듐 카바이드를 포함한다. 다른 구현예에서 금속 니트라이드는 티타늄 니트라이드 또는 바나듐 니트라이드를 포함한다.

[0153] 일부 구현예에서, 그와 같은 전자 절연성 유기 산화환원 화합물은 하기를 비제한적으로 포함하는 전자 전도성 폴리머를 혼합 또는 블렌딩하여 전자적 활성이 부여된다: 폴리아닐린 또는 폴리아세틸렌 기반 전도성 폴리머 또는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT), 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 폴리(트리페닐렌), 폴리아

줄렌, 폴리플루오렌, 폴리나프탈렌, 폴리안트라센, 폴리푸란, 폴리카바졸, 테트라티아풀발렌-치환된 폴리스티렌, 페로센-치환된 폴리에틸렌, 카바졸-치환된 폴리에틸렌, 폴리옥시펜아진, 폴리아센, 또는 폴리(헤테로아센.

[0154] 상기 구현예 중 어떤 것에서, 전도성 첨가물은 조성물의 전기 전도도를 유의미하게 증가시키는 절연 액체 산화환원 조성물내에 전기 전도성 뼈대를 형성한다. 일부 구현예에서, 전도성 첨가물은 전류 집전체에 대한 퍼콜레이팅 경로를 형성한다. 특별한 구현예에서, 전도성 첨가물은 산화환원 활성 화합물을 접촉시키고 연결하는 전도성 입자의 네트워크를 형성한다. 상기 미립자 전자 전도성 재료는, 축전지의 전류 집전체로의, 및 따라서 외부 회로로의 전하 이동이 일어날 수 있도록 산화환원 화합물에 "전선을 연결"하기 위해 전자 절연성 산화환원 화합물을 통해 퍼콜레이팅 네트워크를 형성하는 것이 특히 유익하다. 본 발명의 일부 구현예에서, 이는 전극을 통해 퍼콜레이팅 또는 "프랙탈" 네트워크를 동시에 형성하는 서브마이크론 또는 나노규모 컨덕터 입자를 사용하여 달성된다. 임의의 특정 과학 해석에 의해 결합되지 않으면서, 그와 같은 입자 네트워크는 확산-제한 클러스터 응집으로 과학 문헌에서 불리는 기전에 의해 동시에 형성된다. 산화환원 화합물 및 이온 전도성 전해질 상은 본질적으로 높은 이온성 강도를 갖기 때문에, 미세 컨덕터 미립자는 정전기적으로 안정된 입자 서스펜션에서와 같이 정전 척력으로 인해 (서로 반발) 분사하지 않는 경향이 있다. 미립자 사이의 아주 반대의, 매력적인 상호작용 예컨대 반데르발스력및 분산력이 주도적이고, 미립자의 중력보다 강하고, 입자가 퍼콜레이팅 네트워크의 유익한 형성으로 되는 "힛앤드런" 거동을 나타내게 한다. 상기 퍼콜레이팅 네트워크는 전극의 이온 저장 밀도를 증가시키고 전극의 점도를 감소시키는데 유익한 미립자의 낮은 용적 분획으로 형성될 수 있다.

[0155] 일부 구현예에서, 전자 전도성 입자는 전기활성 구역의 전체를 통해 네트워킹되고; 그러나, 미립자 조성물에서 연결성의 범위를 전형적으로 나타내고 산화환원 유동 조성물을 통해 적어도 1의 퍼콜레이팅 경로를 제공하기 위해 바람직하게는 적어도 충분한 연결성이 있다. 산화환원 입자와 전류 집전체 사이의 퍼콜레이팅 연결이 바람직하다. 일부 구현예에서, 전자 전도성 입자는 유동성 반고형 조성물에서 응집물을 형성하지 않는다.

[0156] 산화환원 조성물에서 퍼콜레이팅 경로를 달성하는데 필요한 전도성 첨가물의 양은 전자 전도성 첨가물의 입자 크기, 이들 입자 사이의 인력 상호작용의 강도, 및 미립자의 분산에 사용된 방법에 따라 변할 것이다. 퍼콜레이팅 네트워크는 0.5% 만큼 낮은 입자 용적 분율에서 형성될 수 있고, 본 목적을 위한 컨덕터 미립자의 바람직한 용적 백분율은 약 0.5% 내지 약 10%이다.

[0157] 일부 구현예에서 산화환원-활성 전극 재료는 "졸-겔 가공"로서 일반적으로 공지된 다른 방법 중에서, 예를 들면 금속 알콕사이드의 가수분해에 의해 생산된 산화금속 졸 또는 겔을 포함하는 졸 또는 겔을 포함한다. 조성물 VxOy의 바나듐 옥사이드 겔은 그와 같은 산화환원 활성 졸-겔 재료 중에서이다.

[0158] 절연 유기 또는 유기금속 산화환원 화합물이 전자 컨덕터의 퍼콜레이팅 네트워크의 부가에 의해 "배선"되는 본 발명의 전극은 유동 배터리에서보다 더 넓은 용도를 갖는다는 것을 주목한다. 일부 구현예에서, 그와 같은 전극은, 전극이 정지된, 또는 비-유동인 축전지에서 사용된다. 일부 구현예에서, 상기 전극 조성물은 유동성 상태 동안에 전극 형상으로 형성된다. 다른 구현예에서, 상기 전극은 유동성 동안에 형성되고, 배터리의 전기화학적 사이클링에 의해 딱딱하거나 구형이 차후에 부여된다. 일부 구현예에서, 산화환원 화합물의 상대 백분율, 및 미립자 컨덕터 상의 상대 백분율 및 크기는 재료 가공의 당해분야의 숙련가에게 공지된 방법으로 조정되고, 이로써 전극 제형은 전단 박화 거동 및/또는 항복 응력을 나타낸다. 그와 같은 유동학은 축전지에서 전극을 형성화하는데 유익할 수 있다. 일부 구현예에서, 전극은 점도의 실질적 저하를 제공하는 항복 응력 위의 전단 응력, 또는 전단율에서 형성되고, 그 후에 전극은 형성된 형상을 유지할 수 있다.

[0159] 다른 적당한 양극 활성 재료는 NiMH (니켈-금속 하이드라이드) 니켈 카드뮴 (NiCd) 배터리에서 사용된 것과 같인 당해분야의 숙련가에게 공지된 고형 화합물을 포함한다. Li 저장용 또 다른 양극 화합물은 대략의 화학양론 MF_2 또는 MF_3 (여기서 M은 Fe, Bi, Ni, Co, Ti, V를 포함한다)을 갖는 탄소 모노플루오라이드 배터리, 일반적으로 통칭 CFx, 또는 금속 플루오라이드 화합물에서 사용된 것을 포함한다. 그 예는 하기에 기재된 것을 포함한다: H. Li, P. Balaya, and J. Maier, Li-Storage via Heterogeneous Reaction in Selected Binary Metal Fluorides and Oxides, *Journal of The Electrochemical Society*, **151** [11] A1878-A1885 (2004), M. Bervas, A.N. Mansour, W.-S. Woon, J.F. Al-Sharab, F. Badway, F. Cosandey, L.C. Klein, and G.G. Amatucci, "Investigation of the Lithiation and Delithiation Conversion Mechanisms in a Bismuth Fluoride Nanocomposites", J. Electrochem. Soc., **153**, A799 (2006), and I. Plitz, F. Badway, J. Al-Sharab, A. DuPasquier, F. Cosandey and G.G. Amatucci, "Structure and Electrochemistry of Carbon-Metal Fluoride Nanocomposites Fabricated by a Solid State Redox Conversion Reaction", *J. Electrochem. Soc.*,

152, A307 (2005).

[0160] 또 하나의 예로서, 단일 벽 탄소 나노튜브 (SWNTs), 다중벽 탄소 나노튜브 (MWNTs), 또는 금속 또는 준금속 나노와이어를 포함하는 플레렌 탄소는 이온 저장 재료로서 사용될 수 있다. 하나의 예는 하기에 의해 보고에서 높은 에너지 밀도 저장 재료로서 사용되는 규소 나노와이어이다: C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R.A. Huggins, and Y. Cui, High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires, *Nature Nanotechnology*, published online 16 December 2007; doi:10.1038/nnano.2007.411.

[0161] 리튬 시스템에서 양극용 예시적인 전기활성 재료는 금속 또는 산소에 대한 상이한 결정 대칭, 원자 배치, 또는 부분 치환의 α-$NaFeO_2$ (소위 "층상 화합물") 및 사방정계-$LiMnO_2$ 구조 유형 또는 그의 유도체를 갖는 것을 포함하는 질서있는 암염 화합물 Li*M*O_2의 일반적인 패밀리를 포함한다. *M*은 적어도 1의 첫 번째 열 전이금속을 포함하지만 Al, Ca, Mg, 또는 Zr를 비제한적으로 포함하는 비-전이금속을 포함할 수 있다. 그와 같은 화합물의 예는 $LiCoO_2$, Mg로 도핑된 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, Li(Ni, Co, Al)O_2 ("NCA"로 공지됨) 및 Li(Ni, Mn, Co)O_2 ("NMC"로 공지됨)을 포함한다. 예시적인 전기활성 재료의 다른 패밀리는 하기의 패밀리를 포함한다: 스피넬 구조, 예컨대 $LiMn_2O_4$ 및 그의 유도체, 소위 "층-스피넬 나노복합물" (여기서 구조는 질서있는 암염 및 스피넬 배치를 갖는 나노범위 영역을 포함한다), 감람석 Li*M*PO_4 및 그의 유도체 (여기서 M은 1 이상의 Mn, Fe, Co, 또는 Ni 중 1 이상을 포함한다), 부분적으로 플루오르화 화합물 예컨대 $LiVPO_4F$, 상기에 기재된 다른 "다중음이온" 화합물, 및 V_2O_5 및 V_6O_{11}를 포함하는 바나듐 옥사이드 V_xO_y.

[0162] 하나 이상의 구현예에서 활성 재료는 예를 들면 하기에 기재되어 있는 전이금속 다중음이온 화합물을 포함한다: 미국 특허 번호 7,338,734. 하나 이상의 구현예에서 활성 재료는 알칼리 금속 전이 산화금속 또는 포스페이트를 포함하고, 예를 들면, 상기 화합물은 조성물 $A_x(M'_{1-a}M"_a)_y(XD_4)_z$, $A_x(M'_{1-a}M"_a)_y(DXD_4)_z$, 또는 $A_x(M'_{1-a}M"_a)_y(X_2D_7)_z$를 가지며, x, 플러스 y(1-a) 곱하기 M'의 형식 원자가 또는 원자가, 플러스 ya 곱하기 M"의 형식 원자가 또는 원자가, z 곱하기 XD_4, X_2D_7, 또는 DXD_4 그룹의 형식 원자가인 값을 가지며; 또는 화합물은 조성물 $(A_{1-a}M"_a)_xM'_y(XD_4)_z$, $(A_{1-a}M"_a)_xM'_y(DXD_4)z(A_{1-a}M"_a)_xM'_y(X_2D_7)_z$을 포함하고 (1-a)x 플러스 양 ax 곱하기 M"의 형식 원자가 또는 원자가 플러스 y 곱하기 M'의 형식 원자가 또는 원자가는 z 곱하기 XD_4, X_2D_7 또는 DXD_4 그룹의 형식 원자가인 값을 갖는다. 화합물에서, A는 알칼리 금속 및 수소의 적어도 1이고, M'는 첫 번째 열 전이금속이고, X는 인, 황, 비소, 몰리브데늄, 및 텅스텐 중 적어도 1이고, M"는 그룹 IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, 및 VIB 금속 중 어떤 것이고, D는 산소, 질소, 탄소, 또는 할로겐 중 적어도 1이다. 양극 전기활성 재료는 감람석 구조 화합물 $LiMPO_4$일 수 있고, 여기서 M은 V, Cr, Mn, Fe, Co, 및 Ni 중 1 이상이고, 여기서 화합물은 Li, M 또는 O-부위에서 임의로 도핑된다. Li-부위에서의 결핍은 금속 또는 준금속의 부가에 의해 보상되고, O-부위에서의 결핍은 할로겐의 부가에 의해 보상된다. 일부 구현예에서, 양극 활성 재료는 열적으로 안정한, 전이금속-도핑된 리튬 전이금속 포스페이트를 포함하고, 이는 감람석 구조 및 식 $(Li_{1-x}Z_x)MPO_4$를 가지며, 여기서 M은 V, Cr, Mn, Fe, Co, 및 Ni 중 1 이상이고, Z는 비-알칼리 금속 도펀트 예컨대 Ti, Zr, Nb, Al, 또는 Mg 중 1 이상이고, x는 0.005 내지 0.05의 범위이다.

[0163] 다른 구현예에서, 리튬 전이금속 포스페이트 재료는 $Li_{1-x-z}M_{1+z}PO_4$의 전체 조성물을 가지며, 여기서 M은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 1의 첫 번째 열 전이금속을 포함하고, 여기서 x는 0 내지 1이고 z는 양 또는 음일 수 있다. M은 Fe을 포함하고, z는 약 0.15 내지 -0.15이다. 재료는 조성물 범위 0<x<0.15에 걸쳐 고체 용액을 나타낼 수 있고, 또는 재료는 0 내지 적어도 약 0.05의 x의 조성물 범위에 대해 안정한 고체 용액을 나타낼 수 있고, 또는 재료는 실온 (22-25 ℃)에서 0 내지 적어도 약 0.07의 x의 조성물 범위에 대해 안정한 고체 용액을 나타낼 수 있다. 재료는 또한 리튬-부족한 체제에서 고체 용액을 나타낼 수 있고, 예를 들면, 여기서 x = 0.8, 또는 x = 0.9, 또는 x = 0.95.

[0164] 일부 구현예에서 산화환원-활성 전극 재료는 치환 또는 전환 반응을 경험하여 알칼리 이온을 저장하는 금속 염을 포함한다. 그와 같은 화합물의 예는, Li과의 반응시, 더 환원된 옥사이드의 형태 또는 금속 형태로 Li_2O 및 금속 성분의 혼합물을 형성하기 위해 치환 또는 전환 반응을 경험하는 리튬 배터리에서 음극으로서 전형적으로 사용되는 산화금속 예컨대 CoO, Co_3O_4, NiO, CuO, MnO을 포함한다. 다른 예는 금속 플루오라이드 예컨대 CuF_2, FeF_2, FeF_3, BiF_3, CoF_2, 및 NiF_2를 포함하고, 이는 LiF 및 환원된 금속 성분을 형성하기 위해 치환 또는 전환

반응을 경험한다. 그와 같은 플루오라이드는 리튬 배터리에서 양극으로서 사용될 수 있다. 다른 구현예에서 산화환원-활성 전극 재료는 탄소 모노플루오라이드 또는 그의 유도체를 포함한다. 일부 구현예에서 치환 또는 전환 반응을 경험하는 재료는 100 나노미터 또는 그 미만의 평균 치수를 갖는 미립자의 형태이다. 일부 구현예에서 치환 또는 전환 반응을 경험하는 재료는 불활성 호스트와 혼합된 활성 재료의 나노복합물을 포함하고, 상기 호스트는 비제한적으로 전도성 및 상대 전성(ductile) 화합물 예컨대 탄소, 또는 금속, 또는 금속 설파이드를 포함한다. FeS_2 및 FeF_3는 비수성 또는 수성 리튬 시스템에서 저렴한 및 전자 전도성 활성 재료로서 또한 사용될 수 있다.

[0165] 일부 구현예에서 반고형 유동 배터리는 리튬 배터리이고, 음극 활성 화합물은 그래파이트, 흑연질 붕소-탄소 합금, 경질 또는 무질서한 탄소, 리튬 티타네이트 스피넬, 또는 고체 금속 또는 금속 합금 또는 준금속 또는 준금속 합금을 포함하고, 이는 금속 Sn, Bi, Zn, Ag, 및 Al, 및 준금속 Si 및 Ge를 포함하는 금속간 화합물을 형성하기 위해 리튬과 반응한다.

[0166] 리튬 작동 이온의 경우에 음극용 예시적인 전기활성 재료는 하기를 포함한다: 흑연질 또는 비-흑연질 탄소, 비결정성 탄소, 또는 메조카본 마이크로비드; 비리튬산화된 금속 또는 금속 합금, 예컨대 금속 Ag, Al, Au, B, Ga, Ge, In, Sb, Sn, Si, 또는 Zn 중 1 이상을 포함하는 금속, 또는 LiAl, Li_9Al_4, Li_3Al, LiZn, LiAg, $Li_{10}Ag_3$, Li_5B_4, Li_7B_6, $Li_{12}Si_7$, $Li_{21}Si_8$, $Li_{13}Si_4$, $Li_{21}Si_5$, Li_5Sn_2, $Li_{13}Sn_5$, Li_7Sn_2, $Li_{22}Sn_5$, Li_2Sb, Li_3Sb, LiBi, 또는 Li_3Bi와 같은 화합물을 포함하는 리튬산화된 금속 또는 금속 합금, 또는 리튬산화된 또는 비-리튬산화된 조성물의 비결정성 금속 합금.

[0167] 전류 집전체는 전자 전도성일 수 있고 전지의 작동 조건 하에서 전기화학적으로 불활성이어야 한다. 리튬 전지용 전형적인 전류 집전체는, 전류 집전체가 전해질에서 분포될 수 있고 유체 유동을 허용하는 시트 또는 메쉬, 또는 임의의 배치의 형태로 음성 전류 집전체용 구리, 알루미늄, 또는 양극 전류 집전체용 티타늄 및 알루미늄을 포함한다. 전류 집전체 재료의 선택은 당해분야의 숙련가에게 잘 공지되어 있다. 일부 구현예에서, 알루미늄은 양극용 전류 집전체로서 사용된다. 일부 구현예에서, 구리는 음극용 전류 집전체로서 사용된다. 다른 구현예에서, 알루미늄은 음극용 전류 집전체로서 사용된다.

[0168] 일부 구현예에서, 음극은 종래의 정지된 전극일 수 있고, 한편 양극은 유동성 산화환원 조성물을 포함한다. 다른 구현예에서, 양극은 종래의 정지된 전극일 수 있고, 한편 음극은 유동성 산화환원 조성물을 포함한다.

[0169] 전류 집전체 재료는 유동 배터리의 양극 및 음극의 작동 포텐션에서 안정하도록 선택될 수 있다. 비수성 리튬 시스템에서 양극 전류 집전체는 알루미늄, 또는 Li/Li^+에 대해 2.5-5V의 작동 포텐셜에서 전기화학적으로 용해하지 않는 전도성 재료로 코팅된 알루미늄을 포함할 수 있다. 그와 같은 재료는 Pt, Au, Ni, 전도성 산화금속 예컨대 바나듐 옥사이드, 및 탄소를 포함한다. 음성 전류 집전체는 리튬, 탄소, 및 또 하나의 컨덕터 상에서 그와 같은 재료를 포함하는 코팅물로 합금 또는 금속간 화합물을 형성하지 않는 구리 또는 다른 금속을 포함할 수 있다.

[0170] 일부 구현예에서 산화환원-활성 화합물은 나노규모, 나노입자, 또는 나노구조의 형태로서 존재한다. 이것은 저장 화합물의 안정한 액체 서스펜션의 형성을 촉진하고, 그와 같은 입자가 전류 집전체의 부근에 있을 때 반응 속도를 향상시킬 수 있다. 나노미립자는 등방성 형상을 가질 수 있거나 나노튜브, 나노로드, 나노와이어, 및 나노판을 포함하는 약 3 초과의 종횡비를 가질 수 있다. 분지형 나노구조 예컨대 나노트리포드및 나노테트라포드가 또한 고려된다. 나노구조의 이온 저장 화합물은 기계적 연삭, 화학적 침전, 증기상 반응, 레이저 이용 반응, 및 생체조립을 포함하는 다양한 방법으로 제조될 수 있다. 생체조립 방법은, 예를 들면, 하기에 기재된 바와 같이 관심 이온 저장 무기 화합물을 주형으로 만들기 위해 프로그램된 DNA를 갖는 바이러스를 사용하는 것을 포함한다: K. T. Nam, D.W. Kim, P.J. Yoo, C.-Y. Chiang, N. Meethong, P.T. Hammond, Y.-M. Chiang, A.M. Belcher, "Virus enabled synthesis and assembly of nanowires for lithium ion battery electrodes," *Science*, **312**[5], 885 - 888 (2006).

[0171] 반고형 유동성 산화환원 조성물을 갖는 산화환원 전지에서, 너무 미세한 고체상은 전류 집전체를 "방해"하여 시스템의 전력 및 에너지를 억제할 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 반고형 유동성 조성물은 높은 산화환원 속도에 대해 아주 미세한 일차 입자 크기를 함유하지만, 더 큰 응집물로 응집된다. 따라서 일부 구현예에서, 양극 또는 음성 유동성 산화환원 조성물 중 고형 산화환원-활성 화합물의 입자는 1 마이크로미터 내지 500 마이크로미터 평균 직경의 기공성 응집물에서 존재한다.

[0172] 일부 구현예에서, 유동성 반고형을 여전히 유지하면서 반고형 서스펜션의 입자 팩킹 밀도 및 따라서 에너지 밀도를 증가시키기 위해, 이온 저장 화합물 입자는 다분산 크기 분포를 가지며 여기서 총 용적의 적어도 5 vol%로 존재하는 최소 입자는 총 용적의 적어도 5 vol%로 존재하는 최대 입자보다 5배 더 작다.

[0173] 일부 구현예에서, 유동성 반고형을 여전히 유지하면서 반고형 서스펜션의 입자 팩킹 밀도 및 따라서 에너지 밀도를 증가시키기 위해, 이온 저장 화합물 입자는 2분산 크기 분포 (즉, 입자 수 대 입자 크기의 분포에서 2개의 최대를 가짐)를 가지며, 여기서 2개의 최대 크기는 적어도 5배 차이가 난다.

[0174] 일부 구현예에서, 반고형물 중 이온 저장 화합물 입자의 크기 분포는 다분산이고, 입자 충전 분율은 적어도 50 vol%, 바람직하게는 적어도 55 vol%, 더 바람직하게는 적어도 60 vol%, 더욱 더 바람직하게는 적어도 65 vol%, 및 더욱 더 바람직하게는 적어도 70 vol%이다. 하나 이상의 구현예에서, 충전 분율은 50 vol% 내지 95 vol%의 범위이다.

[0175] 일부 구현예에서, 입자는, 높은 입자 팩킹 밀도를 동시에 달성하면서도 유동능을 증가신키고 반고형 서스펜션의 점도를 감소시키기 위해 적어도 등방성인 형태를 가지며, 바람직하게는 구형이다. 일부 구현예에서, 입자는 편구 입자 형상을 갖는다. 일부 구현예에서 구형 입자는 조밀하고, 다른 구현예에서 구형 입자는 기공성. 일부 구현예에서, 구형 입자는 더 작은 입자의 구형 응집물을 얻기 위해 입자 서스펜션을 분무 건조하여 만들어진다.

[0176] 예를 들면, 대략 500 nm 미만의 아주 작은 입자 크기를 갖는 입자는 때때로 저밀도 연속적 네트워크를 형성할 수 있다. 그와 같은 네트워크는 낮은 고형물 함량에서 전단 담화 거동 및 높은 점도을 입증한다. 증가된 점도 유체 유동을 복잡하게 하고 낮은 고형물 함량은 에너지 밀도를 감소시킨다. 일부 구현예에서, 반고형 서스펜션에서 사용된 이온 저장 재료의 입자는, 반고형 서스펜션으로 제형될 때 건조 동안에 높은 탭 밀도, 및 높은 팩킹 밀도를 달성하는 것을 억제하지 않도록 충분히 크다. 일부 구현예에서, 입자 크기는 적어도 1 마이크로미터 및 바람직하게는 적어도 10 마이크로미터이다. 이 크기의 입자는 적절한 유동능을 제공하지만, 표면 에너지가 아니라 중력이 입자 팩킹에서 주도적인 힘일 정도로 충분히 거칠다.

[0177] 실질적으로 등방성 입자의 다분산 크기 분포는 반고형물의 유동능을 유지하면서 높은 팩킹 밀도를 제공할 수 있다. 무작위로 패킹된 단분산 입자는 비교적 낮은 팩킹 밀도에서, 예를 들면 약 58 vol%의 입자 팩킹 분획에서 딱딱해질 수 있다. 더 높은 고형물 함량의 반 고형 조성물을 제공하기 위해, 큰 입자, 예를 들면, 팩킹이 표면 에너지가 아니라 중력에 의해 한정되는 입자의 고형물 함량은, 단분색 입자가 유체 또는 비-경직인 수준이다. 더 작은 입자 크기의 부작 입자가 도입되고; 그와 같은 입자는 더 큰 입자의 팩킹으로부터 생기는 틈새 공간에 고정될 수 있는 크기이고 전형적으로 존재하는 최대 입자보다 5배 더 작다. 더 작은 입자는 틈새 공간을 차지할 수 있고 따라서 저밀도 연속적 네트워크를 형성할 수 없다. 따라서, 반고형 조성물의 높은 고형물 함량은, 바람직하지 못하게 점도를 증가시키고 유동을 손상하지 않으면서 달성된다. 예시적인 입자 팩킹 분획은 약 75-85%일 수 있다.

[0178] 이온이 산화환원 유동 에너지 저장 장치 내로 수송되는 이온 투과성 매질은, 이온이 그것을 통과할 수 있는 임의의 적당한 매질을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 이온 투과성 매질은 막을 포함할 수 있다. 막은 이온 수송을 할 수 있는 임의의 종래의 막일 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 막은, 즉 고체 또는 겔 이온성 컨덕터를 통해 이온 수송을 허용하는 액체-불투과막이다. 다른 구현예에서 막은, 전자의 수송을 방지하면서 애노드 및 캐소드 전기활성 재료 사이에 이온의 왕복을 허용하는 액체 전해질과 융합된 기공성 폴리머 막이다. 일부 구현예에서, 막은, 입자는 양극 및 음극 유동성 조성물을 형성하는 막이 막을 교차하지 않도록 하는 미세다공성 막이다. 예시적인 막 재료는 폴리에틸렌옥사이드 (PEO) 폴리머를 포함하고 여기서 리튬 염은 리튬 전도도, 또는 양성자 컨덕터인 Nafion™ 막을 제공하기 위해 착화된다. 예를 들면, PEO 기반 전해질은, 지지층으로서 다른 막 예컨대 유리 섬유 분리기로 임의의 안정된 핀홀 없는 그리고 고형 이온성 컨덕터인 막으로서 사용될 수 있다. PEO는 양극 또는 음성 유동성 산화환원 조성물에서 슬러리 안정제, 분산제, 등으로서 또한 사용될 수 있다. PEO는 전형적인 알킬 카보네이트-기반 전해질과 접촉시 안정하다. 이것은 Li 금속에 대해 약 3.6 V 미만인 양극에서 전지 포텐셜을 갖는 포스페이트-기반 전지 화학에서 특히 유용할 수 있다. 산화환원 전지의 작동 온도는 막의 이온 전도성을 개선하기 위해 필요에 따라 높을 수 있다.

[0179] 일부 구현예에서, 담체 액체는 유동성 산화환원 조성물의 고체상 또는 응축된 액체을 현탁시키고 수송하기 위해 사용된다. 담체 액체는 유동성 산화환원 조성물의 고체상 또는 응축된 이온 저장 액체을 현탁시키기 수송할 수 있는 임의의 액체일 수 있다. 예로써, 담체 액체는 물, 극성 용매 예컨대 알코올 또는 비양극자성 유기 용매일 수 있다. 수많은 유기 용매는 Li-이온 배터리 전해질의 성분, 현저히 사이클릭 카보네이트 에스테르의 패밀리

예컨대 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 및 그의 염소화 또는 플루오르화 유도체, 및 비환식 디알킬 카보네이트 에스테르의 패밀리, 예컨대 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 메틸 프로필 카보네이트, 에틸 프로필 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 부틸메틸 카보네이트, 부틸에틸 카보네이트 및 부틸프로필 카보네이트로서 제안되었다. Li-이온 배터리 전해질 용액의 성분으로서 제안된 다른 용매는 γ-부티로락톤, 디메톡시에탄, 테트라하이드로푸란, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥솔란, 디에틸 에테르, 설폴란, 메틸설폴란, 아세토니트릴, 프로피오노니트릴, 에틸 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 디메틸 카보네이트, 테트라글라임, 등을 포함한다. 이들 비수성 용매는, 염이 이온 전도성을 제공하기 위해 용해된 다중 성분 혼합물로서 전형적으로 사용된다. 리튬 전도도를 제공하기 위한 예시적인 염은 $LiClO_4$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, LiTFSI, LiBETI, LiBOB, 등을 포함한다.

[0180] 일부 구현예에서, 유동을 경험하는 산화환원 조성물의 점도는 약 -50 ℃ 내지 +500 ℃일 수 있는 배처리의 작동 온도에서 매우 넓은 범위, 약 1 센티푸아즈 (cP) 내지 약 $1.5x10^6$ cP 또는 약 1 센티푸아즈 (cP) 내지 약 10^6 cP 내일 수 있다. 일부 구현예에서, 유동을 경험하는 전극의 점도는 약 10^5 cP 미만이다. 다른 구현예에서, 점도는 약 100 cP 내지 10^5 cP이다. 반고형물이 사용되는 구현예에서, 이온 저장 고체상의 용적 백분율은 5% 내지 70%일 수 있고, 다른 고체상 예컨대 전도성 첨가물을 포함하는 총 고형물 백분율은 10% 내지 75%일 수 있다. 일부 구현예에서, 전기화학 반응이 일어나는 전지 "스택"은 점도를 감소키거나 반응 속도를 증가시키기 위해 더 높은 온도에서 작동하고 반고형용 저장 탱크는 저온에서 일 수 있다.

[0181] 일부 구현예에서, 연동 펌프는 고형물-함유 전기활성 재료를 전기활성 구역, 또는 다중 전기활성 구역에 평행하여 도입하기 위해 사용된다. 슬러리의 (튜우빙, 슬러리 저장기, 및 활성 전지가 차지한) 완전한 용적은 방전될 수 있고 슬러리 사이클링에 의해 재충전될 수 있다. 활성 양극 및 음극 슬러리는 연동 펌프에 의해 전지를 통해 독립적으로 순환될 수 있다. 펌프는 양극 슬러리 및 음극 슬러리의 유속의 독립적 제어를 제공할 수 있다. 독립적 제어는, 전력 밸런스가 슬러리 전도도 및 용량 특성으로 조정되도록 허용한다.

[0182] 일부 구현예에서, 연동 펌프는 신축성 튜우빙의 길이를 따라 롤러를 이동시켜서 작동한다. 튜우빙 내의 이러한 방식 유체는 튜우빙의 외부의 어떤 것과 결코 접촉하지 않는다. 펌프에서, 드라이브는 펌프 헤드와 결합된 샤프트를 돌린다. 펌프 헤드는 제자리에 있는 튜우빙을 확보하고 튜브 내에 유동을 만들기 위해 튜우빙을 가로질러 롤링 헤드를 움직이게 하기 위해 샤프트의 회전을 또한 사용한다. 그와 같은 펌프는 (혈액 투입 및 다른 의료 적용에서와 같이) 격리될 필요가 있는 상황에서 종종 사용된다. 여기서 연동 펌프는 점성 유체 및 입자 서스펜션을 이동시키기 위해 또한 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 튜우빙의 폐쇄 회로는 연동 펌프에 의해 제공된 전력과 함께 사이클에서 슬러리를 움직이게 하기 위해 사용된다. 일부 구현예에서, 폐쇄된 애노드액 및 캐소드액 시스템은 애노드액 및 캐소드액을 수집 또는 공급하기 위해 제거가능 저장기에 연결될 수 있고; 따라서 활성 재료가 외부로 순환될 수 있게 한다. 펌프는 전지로부터 얻은 것을 포함할 수 있는 전원을 필요로 할 것이다. 일부 구현예에서, 튜우빙은 닫힌 사이클이 아닐지도 모르고, 이 경우에 제 충전된 및 방전된 애노드액 및 캐소드액용거가능 저장기는 필요하고; 따라서 활성 재료가 외부로 재순환되도록 할 수 있다. 일부 구현예에서, 1 이상의 슬러리는 전지에서 슬러리의 체류 시간 동안에 완전한 충전 또는 방전을 허용하는 속도로 산화환원 전지을 통해 펌핑되고, 반면에 다른 구현예에서 1 이상의 슬러리는 더 높은 속도로 산화환원 전지을 통해 반복적으로 순환되고, 전지에서 체류 시간 동안에 단지 부분적으로 충전된 또는 방전된다. 일부 구현예에서 1 이상의 슬러리의 펌핑 방향은 슬러리의 혼합을 개선하거나 유동 시스템에서 통로의 막힘을 감소시키기 위해 간헌적으로 반대가 된다.

[0183] 연동 펌프가 상세히 기재되었지만, 다른 유형의 펌프는 본원에 기재된 유동성 산화환원 조성물(들)을 수송하기 위해 또한 사용될 수 있다는 것이 이해되어야 한다. 예를 들면, 일부 구현예에서, 피스톤 펌프는 산화환원 유동 에너지 저장 장치를 통해 1 이상의 유동성 산화환원 조성물을 수송하기 위해 사용된다.

[0184] 유동성 산화환원 조성물은 유동성 산화환원 전지의 성능을 개선하기 위해 다양한 첨가물을 포함할 수 있다. 그와 같은 예에서 반고형 슬러리의 액상은, 안정성을 개선하고, 가스 형성을 감소시키고, 음극 입자 상의 SEI 형성을 개선하는 등을 위해 부가된 전해질 염, 및 바인더, 증점제, 또는 다른 첨가물이 용해된 용매를 포함한다. 그와 같은 첨가물의 예는 하기를 포함한다: 애노드 상에 안정한 부동화 층 또는 옥사이드 캐소드 상에 얇은 부동화 층을 제공하기 위해, 비닐렌 카보네이트 (VC), 비닐에틸렌 카보네이트 (VEC), 플루오로에틸렌 카보네이트 (FEC), 또는 알킬 신나메이트; 가스발생방지제로서 프로판 설톤 (PS), 프로펜 설톤 (PrS), 또는 에틸렌 티오카

보네이트; 가스발생/안전성/캐소드 중합제로서 바이페닐 (BP), 사이클로헥실벤젠, 또는 부분적으로 수소화된 테르페닐; 또는 애노드 부동화제로서 리튬 비스(옥살트레이토)보레이트.

[0185] 일부 구현예에서, 비수성 양극 및 음극 유동성 산화환원 조성물은, 물을 활성 재료 서스펜션 또는 시스템의 저장 탱크 또는 다른 배관에 모이게 하는 화합물을 혼입시켜 불순물 물을 흡수하고 산 (예컨대 $LiPF_6$ 염의 경우에 HF)을 생성하는 것을 방지하고 있다. 임의로, 첨가물은 산을 중화시키는 염기성 산화물이다. 그와 같은 화합물은 비제한적으로 하기를 포함한다: 실리카겔, 칼슘 설페이트 (예를 들면, Drierite로서 공지된 생성물), 산화알루미늄 및 알루미늄 하이드록사이드.

[0186] 일부 구현예에서, 반고형 유동 전극의 콜로이드 화학 및 유동학은, 반고형물의 유동능을 개선하고 활성 재료 입자의 침강을 피하는데 필요한 임의의 교반 또는 진탕을 최소화하기 위해, 고형 입자가 단지 서서히 침강하거나 전혀 침강하지 않는 안정한 서스펜션을 생성하기 위해 조정된다. 전기활성 재료 입자 서스펜션의 안정성은 입자 침강으로 인한 고체-액체 분리의 증거를 위해 정적 슬러리를 모니터링하여 평가될 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같이, 전기활성 재료 입자 서스펜션은 서스펜션에서 관찰가능한 입자 침강이 없을 때 통칭 "안정하다". 일부 구현예에서, 전기활성 재료 입자 서스펜션은 적어도 5 일 동안 안정하다. 통상, 전기활성 재료 입자 서스펜션의 안정성은 감소된 현탁된 입자 크기와 함께 증가한다. 일부 구현예에서, 전기활성 재료 입자 서스펜션의 입자 크기는 약 10 마이크론 미만이다. 일부 구현예에서, 전기활성 재료 입자 서스펜션의 입자 크기는 약 5 마이크론 미만이다. 일부 구현예에서, 전기활성 재료 입자 서스펜션의 입자 크기는 약 2.5 마이크론이다. 일부 구현예에서, 전도성 첨가물은 서스펜션의 전도도를 증가시키기 위해 전기활성 재료 입자 서스펜션에 부가된다. 일반적으로, 전도성 첨가물 예컨대 Ketjen 탄소 입자의 더 높은 용적 분율은 서스펜션 안정성 및 전자 전도도을 증가시키지만, 과도한 양의 전도성 첨가물은 또한 서스펜션의 점도를 증가시킬 수 있다. 일부 구현예에서, 유동성 산화환원 전극 조성물은 침강을 감소시키고 서스펜션 안정성을 개선하기 위해 증점제 또는 바인더를 포함한다. 일부 구현예에서, 펌프에 의해 생성된 전단 유동은 서스펜션의 부가적 안정화를 제공한다. 일부 구현예에서, 유속은 전극에서 수직상조직의 형성을 제거하기 위해 조정된다.

[0187] 일부 구현예에서, 반고형물 중 활성 재료 입자는 정착하는 것이 허용되고, 수집되고 별도로 저장되고, 그 다음 액체화 재혼합되어 필요에 따라 유동 전극을 형성한다.

[0188] 일부 구현예에서, 산화환원 유동 배터리의 충전 또는 방전 속도는 전류 집전체와 교류하는 전자에서 유동 전극의 하나 또는 둘 모두의 즉각적인 양을 증가시켜서 증가된다.

[0189] 일부 구현예에서, 이는 반고형 서스펜션을 더 많은 전자 전도성으로 만들어서 달성되고, 이로써 반응 구역은 증가되고 유동 전극으로 확대된다. 일부 구현예에서, 반고형 서스펜션의 전도도는 하기를 비제한적으로 포함하는 전도성 재료의 부가에 의해 증가된다: 금속, 금속 카바이드, 금속 니트라이드, 및 카본블랙, 흑연질 탄소 분말, 탄소 섬유, 탄소 마이크로섬유, 기상 성장 탄소 섬유 (VGCF), 및 "버키볼"을 포함하는 풀레렌, 탄소 나노튜브 (CNTs), 다중벽 탄소 나노튜브 (MWNTs), 단일 벽 탄소 나노튜브 (SWNTs), 그래핀 시트 또는 그래핀 시트의 응집물을 포함하는 탄소의 형태, 및 그래핀 시트의 닫힌 전지 또는 튜브가 대개 아닌 풀러렌 단편을 포함하는 재료. 일부 구현예에서, 나노로드 또는 나노와이어 또는 활성 재료 또는 전도성 첨가물의 크게 기대된 미립자는 이온 저장 용량 또는 전력 또는 둘 모두를 개선하기 위해 전극 서스펜션 내에 포함될 수 있다. 예로서, 탄소 나노필터 예컨대 VGCF (증기 성장 탄소 섬유), 다중벽 탄소 나노튜브 (MWNTs) 또는 단일 벽 탄소 나노튜브 (SWNTs)는 전자 전도도를 개선하거나, 임의로 작동 이온을 저장하기 위해 서스펜션에 사용될 수 있다.

[0190] 일부 구현예에서, C. Ponce de Leon, A. Frias-Ferrer, J. Gonzalez-Garcia, D.A. Szantos and F.C. Walsh, "Redox Flow Batteries for Energy Conversion," J. Power Sources, 160, 716 (2006), M. Bartolozzi, "Development of Redox Flow Batteries: A Historical Bibliography," J. Power Sources, 27, 219 (1989), or M. Skyllas-Kazacos and F. Grossmith, "Efficient Vanadium Redox Flow Cell," Journal of the Electrochemical Society, 134, 2950 (1987)에서 논의된 것을 포함하는 종래의 수성 또는 비-수성 산화환원 유동 배터리의 전기화학적 기능은 캐소드액 또는 애노드액을, 하기를 비제한적으로 포함하는 고형 무기 전도성 재료와 같은 전자 전도성 재료의 미립자를 혼합 또는 블렌딩하여 개선된다: 금속, 금속 카바이드, 금속 니트라이드, 산화금속, 및 카본블랙, 흑연질 탄소, 탄소 섬유, 탄소 마이크로섬유, 기상 성장 탄소 섬유 (VGCF), "버키볼"을 포함하는 플레렌 탄소, 탄소 나노튜브 (CNTs), 다중벽 탄소 나노튜브 (MWNTs), 단일 벽 탄소 나노튜브 (SWNTs), 그래핀 시트 또는 그래핀 시트의 응집물, 및 풀러렌 단편을 포함하는 재료를 포함하는 탄소의 동소체. 일부 구현예에서, 그와 같은 전자 절연성 유기 산화환원 화합물에 하기를 비제한적으로 포함하는 전자 전도성 폴리머와 혼합 또는 블렌딩하여 전자적 활성을 부여한다: 폴리아닐린 또는 폴리아세틸렌 기반 전도성 폴리머 또

는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT), 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 폴리(트리페닐렌), 폴리아줄렌, 폴리플루오렌, 폴리나프탈렌, 폴리안트라센, 폴리푸란, 폴리카바졸, 테트라티아풀발렌-치환된 폴리스티렌, 페로센-치환된 폴리에틸렌, 카바졸-치환된 폴리에틸렌, 폴리옥시펜아진, 폴리아센, 또는 폴리(헤테로아센).). 일부 구현예에서, 수득한 캐소드액 또는 애노드액 혼합물은 적어도 10^{-6} S/cm, 바람직하게는 적어도 10^{-5} S/cm, 더 바람직하게는 적어도 10-4 S/cm, 및 더욱 더 바람직하게는 적어도 10-3 S/cm의 전자 전도로를 갖는다.

[0191] 일부 구현예에서, 반고형 이온 저장 재료의 전도도는 반고형 이온 저장 재료의 고형물을, 고형물보다 더 높은 전자 전도로를 갖는 전도성 코팅 재료로 코팅하여 증가된다. 전도성-코팅 재료의 비제한 예는 탄소, 금속, 금속 카바이드, 금속 니트라이드, 산화금속, 또는 전도성 폴리머를 포함한다. 일부 구현예에서, 코팅은 금속에 의한 활성 입자의 전기도금에 의해 유동층에서 수행될 수 있고; 다른 기술 예컨대 소결을 통해 Cu (또는 다른 금속)를 갖는 장식 활성 재료가 또한 고려된다.

[0192] 일부 구현예에서, 전도성 폴리머는 비제한적으로 하기를 포함한다: 폴리아닐린 또는 폴리아세틸렌 기반 전도성 폴리머 또는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT), 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 폴리(트리페닐렌), 폴리아줄렌, 폴리플루오렌, 폴리나프탈렌, 폴리안트라센, 폴리푸란, 폴리카바졸, 테트라티아풀발렌-치환된 폴리스티렌, 페로센-치환된 폴리에틸렌, 카바졸-치환된 폴리에틸렌, 폴리옥시펜아진, 폴리아센, 또는 폴리(헤테로아센).). 일부 구현예에서, 전도성 폴리머는 활성 재료 입자의 표면 상에 전도성 폴리머를 형성하기 위해 원위치에서 반응하는 화합물이다. 일 구현예에서, 화합물은 2-헥실티오펜 또는 3-헥실티오펜이고 배터리의 충전 동안에 산화하여 캐소드 반고형 서스펜션에서 고형 입자 상에 코팅하는 전도성 폴리머를 형성한다. 다른 구현예에서, 산화환원 활성 재료는 전도성 매트릭스에 매립될 수 있다. 산화환원 활성 재료는 전도성 재료의 양털뭉치 모양의 또는 덩어리가 된 미립자에서 외부 및 내부 계면을 코팅할 수 있다. 다른 구현예에서, 산화환원-활성 재료 및 전도성 재료는 복합물 미립자의 2개의 성분일 수 있다. 어떤 이론 또는 작동 방식에 구속되지 않으면서, 그와 같은 코팅물은 산화환원 활성 입자를 부동태화할 수 있고 담체 액체 또는 전해질과의 바람직하지 않는 반응을 방지하는데 도움이 될 수 있다. 그것으로서, 합성 고형-전해질 중간상 (SEI) 층으로서 쓰일 수 있다.

[0193] 일부 구현예에서, 반고형 이온 저장 재료의 고형물은 산화환원 에너지 저장 장치의 작동 조건 산화환원 불활성인 금속으로 코팅된다. 일부 구현예에서, 반고형 이온 저장 재료의 고형물은 저장 재료 입자의 전도를 증가시키고, 반고형물의 순 전도도를 증가시키고/거나 에너지 저장 입자와 전도성 첨가물 사이의 전하 이동을 촉진하기 위해 구리로 코팅된다. 일부 구현예에서, 저장 재료 입자는 약 1.5중량 %, 금속 구리로 코팅된다. 일부 구현예에서, 저장 재료 입자는 약 3.0중량 %, 금속 구리로 코팅된다. 일부 구현예에서, 저장 재료 입자는 약 8.5중량 %, 금속 구리로 코팅된다. 일부 구현예에서, 저장 재료 입자는 약 10.0중량 %, 금속 구리로 코팅된다. 일부 구현예에서, 저장 재료 입자는 약 15.0중량 %, 금속 구리로 코팅된다. 일부 구현예에서, 저장 재료 입자는 약 20.0중량 %, 금속 구리로 코팅된다.

[0194] 일반적으로, 유동성 산화환원 전극의 사이클링 성능은 전도성 코팅 재료의 중량 백분율의 증가와 함께 증가한다. 일반적으로, 유동성 산화환원 전극의 용량은 또한 전도성 코팅 재료의 중량 백분율의 증가와 함께 증가한다.

[0195] 일부 구현예에서, 반고형 유동 배터리에 사용된 전류 집전체의 표면 전도도 또는 전하 이동 저항는 전류 집전체 표면을 전도성 재료로 코팅하여 증가된다. 그와 같은 층은 합성 SEI 층으로서 또한 쓰일 수 있다. 전도성-코팅 재료의 비제한 예는 탄소, 금속, 금속 카바이드, 금속 니트라이드, 산화금속, 또는 전도성 폴리머를 포함한다. 일부 구현예에서, 전도성 폴리머는 비제한적으로 하기를 포함한다: 폴리아닐린 또는 폴리아세틸렌 기반 전도성 폴리머 또는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT), 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 폴리(트리페닐렌), 폴리아줄렌, 폴리플루오렌, 폴리나프탈렌, 폴리안트라센, 폴리푸란, 폴리카바졸, 테트라티아풀발렌-치환된 폴리스티렌, 페로센-치환된 폴리에틸렌, 카바졸-치환된 폴리에틸렌, 폴리옥시펜아진, 폴리아센, 또는 폴리(헤테로아센). 일부 구현예에서, 전도성 폴리머는 전류 집전체의 표면 상에 전도성 폴리머를 형성하기 위해 원위치에서 반응하는 화합물이다. 일 구현예에서, 화합물은 2-헥실티오펜이고 높은 포텐셜로 산화하여 전류 집전체 상에 전도성 폴리머 코팅물을 형성한다. 일부 구현예에서, 전류 집전체는 산화환원 에너지 저장 장치의 작동 조건에서 산화환원 불활성인 금속으로 코팅된다.

[0196] 일부 구현예에서, 산화환원 매개체는 반고형 서스펜션 내의 전하 이동을 개선하기 위해 사용된다. 산화환원 매개체는 산화환원 화합물로부터 전류 집전체로의 전류의 이동을 돕는다. 산화환원 매개체는 다중 산화 상태를 갖

는 가용성 종을 포함한다. 일부 구현예에서 산화환원 매개체는 Fe^{2+} 또는 V^{2+}, V^{3+}, 또는 V^{4+}를 기반으로 한다. 일 구현예에서 산화환원 매개체는 페로센이다.

[0197] 일 구현예에서, 유동 배터리는 종래의 수성 또는 비수성 유동 배터리에서와 같이 용해된 산화환원 이온을 사용하지만, 애노드액 및/또는 캐소드액은 이온성 액체을 용매로서 사용하여 그와 같은 이온에 대한 증가된 용해도를 갖는다. 일부 구현예에서, 산화환원 화학은 Fe-Cr, 바나듐 산화환원, 또는 아연-할로겐 화학이다.

[0198] 일부 구현예에서, 산화환원 유동 배터리의 충전 또는 방전의 속도는 이온 저장 재료 입자의 퍼콜레이팅 네트워크의 형성 및 입자 접촉을 증가시키기 위해 반고형물의 입자간 상호작용 또는 콜로이드 화학을 조정하여 증가된다. 일부 구현예에서, 퍼콜레이팅 네트워크는 전류 집전체의 부근에서 형성된다. 일부 구현예에서, 반고형은 전단 박화이고, 이로써 원하는 곳에 더 쉽게 유동한다. 일부 구현예에서, 반고형은 전단 농화이고, 예를 들면 이로써 고전단율 예컨대 전류 집전체의 부근에서 마주치는 것에서 퍼콜레이팅 네트워크를 형성한다.

[0199] 하나 또는 더 많은 구현예에 따른 유동성 전극 활성 재료를 사용하는 비수성 배터리의 에너지 밀도는 유리하게 종래의 산화환원 애노드액 및 캐소드액 배터리와 비교된다. 산화환원 애노드액 및 캐소드액, 예를 들면 용액 중 바나듐 이온을 기반으로 하는 것은, 전형적으로 1 내지 8 몰의 바나듐 이온의 몰농도를 가지며, 더 높은 농도는 높은 산 농도가 사용될 때 생긴다. 공지된 리튬 이온 배터리 양극 및 음극 화합물을 기반으로 하는 반고형 슬러리의 에너지 밀도를 이들 값과 비교할 수 있다. 그와 같은 예에서 반고형 슬러리의 액상은, $LiPF_6$를 비제한적으로 포함하는 리튬 염을 용해시키는 알킬 카보네이트 또는 알킬 카보네이트의 혼합물을 비제한적으로 포함하는 용매, 및 안정성을 개선하고, 가스 형성을 감소시키고, 음극 입자 등에 대한 SEI 형성을 개선하기 위해 부가된 바인더, 증점제, 또는 다른 첨가물을 포함한다.

[0200] 비-수성 반고형 산화환원 유동 전지에서, 하나의 유용한 양극 유동성 산화환원 조성물은 상기 논의된 액체 중 리튬 전이금속 감람석 입자의 서스펜션이다. 그와 같은 감람석은 $LiMPO_4$ (여기서 M은 제1 열 전이 금속을 포함한다), 또는 고체 용액, 도핑된 또는 변형된 조성물, 또는 그와 같은 감람석의 비화학양론 또는 무질서한 형태를 포함한다. 설명적인 예를 위해 화합물 $LiFePO_4$을 취하면, 감람석 $LiFePO_4$의 밀도는 3.6 g/cm^3이고 그의 식량은 157.77 g/mole이다. 따라서 Fe / 리터의 고형 감람석의 농도는 하기이다: (3.6/157.77) x 1000 cm^3/리터 = 22.82 몰. 액체에 의해 실질적으로 희석된 서스펜션에서 존재할지라도, 몰농도는 전형적인 산화환원 전해질의 농도를 훨씬 초과한다. 예를 들면, 50% 고형물 슬러리는 11.41M 농도를 가지는데, 이는 고농축 바나듐 유동 배터리 전해질을 훨씬 초과하고, 이는 임의의 산 부가없이 달성된다.

[0201] 일부 구현예에서, 입자를 형성하는 전기화학적으로 활성 고형 화합물은 $LiCoO_2$이고, 밀도는 5.01 g/cm^3이고 식량은 97.874 g/mole인 양극 유동성 산화환원 조성물. Co / 리터의 농도는 하기이다: (5.01/97.874) x 1000 cm^3/리터 = 51.19 몰. 그와 같은 반고형 슬러리의 에너지 밀도는 분명히 종래의 액체 캐소드액 또는 애노드액 용액으로 가능한 것보다 몇 개의 더 높은 인자이다.

[0202] 일부 구현예에서, 음극 유동성 산화환원 조성물로서 쓰일 수 있는 액체 중 그래파이트의 서스펜션이 사용된다. 작동에서, 그래파이트 (또는 다른 경질 및 연질 탄소)는 리튬을 삽입할 수 있다. 그래파이트에서 최대 농도는 약 LiC_6이다. 그래파이트는 약 2.2 g/cm^3의 밀도를 가지며, LiC_6의 식량은 102.94 g/mole이기 때문에, Li / 리터의 LiC_6의 농도는 하기이다: (2.2/102.94) x 1000 = 21.37 몰. 이는 또 종래의 산화환원 유동 배터리 애노드액보다 훨씬 높다.

[0203] 또한, 비수성 배터리는 일부 수성 배터리의 2배 초과 높은 전지 작동 전압을 가질 수 있고, 여기서 전압은 더 높은 전압에서 물 가수분해의 제한으로 인해1.2-1.5V로 제한될 수 있다. 반대로, 반고형 산화환원 유동 전지 중 그래파이트를 갖는 $LiFePO_4$의 사용은 3.3V 평균 전압을 제공하고, 그래파이트를 갖는 $LiCoO_2$ 는 3.7V 평균 전압을 제공한다. 임의의 배터리의 에너지는 전압에 비례하기 때문에, 고형 서스펜션 또는 응축된 이온 지지 액체 산화환원 유동 조성물을 사용하는 배터리는 종래의 용액-기반 산화환원 유동 전지에 대해 에너지의 추가 개선을 갖는다.

[0204] 따라서 비-수성 반고형 산화환원 유동 전지은 가용성 금속으로 한정되지 않고 오히려 고체 또는 액체 전극-활성 재료의 서스펜션을 포함하여 산화환원 유동 배터리보다 훨씬 더 조밀한 에너지인 더 높은 전지 전압 및 유동 배

터리 전극을 제공하여 산화환원 유동 배터리 및 종래의 리튬 이온 배터리 모두의 이점을 제공할 수 있거나, 조밀한 액체 반응물 예컨대 액체 금속 또는 다른 액체 화합물의 경우에서 유동 배터리 전해질은 유의미한 분획 또는 심지어 대다수의 액체 반응물 자체를 포함할 수 있다. 종래의 일차 또는 2차 배터리와는 달리, 총 용량 또는 저장된 에너지는, 다른 성분 예컨대 분리기, 전류 집전체 포일, 패키징, 등의 양을 증가시키지 않으면서 반응물을 보유하는 저장기의 크기를 간단히 증가시켜서 증가될 수 있다. 연료 전지과는 달리, 그와 같은 반고형 산화환원 유동 배터리는 재충전가능하다.

[0205] 많은 적용 중에서, 반고형 및 응축된 이온 지지 액체 산화환원 유동 배터리는 플러그-인 하이브리드 (PHEV) 또는 모든-전기자동차 (EV)에 전력을 제공하기 위해 사용될 수 있다. 현재, 매일 드라이빙 거리가 긴 시장, 예컨대 중간 매일 드라이빙 거리가 33 마일인 미국에 대해, PHEVs가 매력적인 용액인 것은, 매일 충전과 함께 40 마일의 전기 범위 (PHEV40)를 공급하는 배터리가 실용적이기 때문이다. 자동차 무게달기칭량 약 3000 lb에 대해 이는 감당할 수 있는 크기 중량, 및 비용의 배터리인 대략 15 kWh의 에너지 및 약 100 kW 전력의 배터리를 필요로 한다.

[0206] 그러나, 동일한 드라이빙 패턴에 대한 동일한 크기의 EV는 일반적으로, 적절한 에너지 보유 및 사용자에 대한 안전을 제공하기 위해 더 긴 범위, 예컨대 재충전 사이에 200 마일 드라이빙 거리, 또는 75 kWh를 필요로 한 것이다. 더 높은 비에너지 배터리는 EVs를 광범위하게 사용할 크기 중량 및 비용 계량에 부합하기 위해 필요하다. 반고형 및 응축된 이온 지지 액체 산화환원 유동 배터리는 그와 같은 적용을 위해 실제적인 저비용 배터리 용액을 가능하게 할 수 있다. $LiCoO_2$/탄소 쌍의 이론 에너지 밀도는 380.4 Wh/kg이다. 그러나, 그와 같은 화학을 기반으로 하는 고전력 및 높은 에너지 리튬 이온 배터리는 불활성 재료의 희석 효과로 인해 전지 수준에서 단지 약 100-175 Wh/kg를 제공한다. 75 kWh의 에너지를 제공하는 것과 같은 200 마일 범위의 제공은, 750-430 Kg의 현재 진전된 리튬 이온 전지를 필요로 한다. 부가 질량은 또한 배터리 시스템 예컨대 패키징, 냉각 시스템, 배터리 관리 시스템, 등의 다른 성분에 대해 필요하다.

[0207] EVs에서 종래의 리튬 이온 배터리의 사용을 고려하면, 비에너지가 전력보다 더 제한적이라는 것은 공지되어 있다. 즉, 원하는 구동 범위에 대해 충분한 에너지를 갖는 배터리는 충분한 전력보다 전형적으로 더 많을 것이다. 따라서 배터리 시스템은 불필요한 전력을 제공하는 질량 및 용적을 포함한다. 반고형 또는 응축된 이온 지지 액체 산화환원 유동 배터리는 필요한 전력을 제공하기 위한 크기인 더 작은 전력 생산부 (또는 스택)을 가질 수 있고, 한편 총 질량의 잔여, 더 큰 분획은 높은 에너지 밀도 양극 및 음극 산화환원 유동 조성물 및 그의 저장 시스템에 전념될 수 있다. 전력 생산 스택의 질량은 차를 작동시키는데 필요한 대략 100 kW를 제공하는데 얼마나 많은 스택이 필요한 지를 고려하여 결정된다. 리튬 이온 배터리는 약 1000-4000 W/kg의 비전력을 갖는 것으로 현재 이용가능하다. 그와 같은 배터리 및 유동성 산화환원 전지의 스택에서 생산된 전력 / 분리기의 단위 면적은 유사하다. 따라서, 100 kW의 전력을 제공하기 위해, 약 25-100 Kg의 스택이 필요하다.

[0208] 배터리 질량의 나머지는 양극 및 음극 유동성 산화환원 조성물로부터 주로 나올 수 있다. $LiCoO_2$/탄소 쌍에 대한 이론 에너질 밀도는 380.4 Wh/kg이기 때문에, 75 kWh의 에너지를 제공하는데 필요한 활성 재료의 총량은 단지 197 kg이다. 유동 배터리에서 활성 재료는 양극 및 음극 유동성 산화환원 조성물의 훨씬 가장 큰 질량 분율이고, 나머지는 이온 저장 화합물보다 더 낮은 밀도를 갖는 첨가물 및 액체 전해질 상으로부터 나온다. 75 kWh의 에너지를 공급하는데 필요한 양극 및 음극 유동성 산화환원 조성물의 질량은 단지 약 200 kg이다.

[0209] 따라서, 스택 질량 (25-100 kg) 및 양극 및 음극 유동성 산화환원 조성물 질량 (200 kg) 모드를 포함하여, 200 마일 범위를 공급하기 위한 반고형 산화환원 유동 배터리는 동일한 범위를 제공하는 진전된 리튬 이온 배터리의 질량 (및 용적)보다 훨씬 적은 225 내지 300 kg 질량의 무게에 달할 수 있다. 그와 같은 시스템의 비에너지는 배터리 질량으로 나눈 75 kWh, 또는 현재 리튬 전지의 약 2배인 333 내지 250 Wh/kg이다. 시스템의 총 에너지가 증가함에 따라, 비에너지가 380.4 Wh/kg의 이론 값에 접근하는 것은, 스택 질량이 총의 감소하는 분획이기 때문이다. 이런 점에서 재충전가능 리튬 유동 배터리는 종래의 리튬 이온 전지보다 상이한 스케일링 거동을 갖고, 여기서 에너지 밀도는 기능하는 배터리를 갖기 위해 불활성 재료의 큰 백분율을 위해 필요하기 때문에 시스템 크기에 관계없이 이론 값의 50% 미만이다.

[0210] 따라서 한 세트의 구현예에서, 재충전가능 리튬 이온 유동 배터리가 제공된다. 일부 구현예에서, 그와 같은 배터리는 시스템에 대한 비교적 작은 총 에너지에서 상대적으로 높은 비에너지, 예를 들면 약 50 kWh 미만의 총 에너지에서 약 150 Wh/kg 초과의 비에너지, 또는 총 에너지 약 100 kWh 미만에서 약 200 Wh/kg 초과, 또는 총 에너지 약 300 kWh 미만에서 약 250 Wh/kg 초과를 갖는다.

[0211] 또 한 세트의 구현예에서, 산화환원 유동 장치는 양극 및 음극 전류 집전체에서 절대 포텐셜을 측정하기 위해 작동 동안에 1 이상의 참조 전극을 사용하고, 상기 포텐셜은 양극 및 음극 유동성 산화환원 조성물의 적절한 전달 속도를 측정하기 위해 공급물 백 로프에서 사용된다. 예를 들면, 캐소드 반응이 애도드 반응보다 더 빠르게 완료되면, 전지는 "캐소드-부족"할 것이고 더 큰 분극화는 양극에서 일어날 것이다. 그와 같은 예에서, 캐소드 포텐셜의 검출은 그와 같은 상태 또는 임박한 상태를 나타낼 것이고, 양극 유동성 산화환원 조성물의 전달 속도는 증가될 수 있다. 산화환원 유동 전지이 고전력에서 사용되고 캐소드 및 애노드 반응 둘 모두가 완료되어 본유속에서 완전히 방전 또는 충전된 상태가 되면, 이 모두는 전류 집전체 포텐셜을 사용하여 검출될 수 있고, 양극 및 음극 모두의 유동성 산화환원 조성물 속도는 전지의 원하는 전류율을 "일치시키도록" 증가된다.

[0212] 하나 초과의 참조 전극은 유동 배터리 내의 전기화학 반응의 이용 및 완성도에서 위치 변화를 측정하기 위해 사용될 수 있다. 예를 들면 평판형 스택을 고려하면 여기서 상기 양극 및 음극 유동성 산화환원 조성물은 한 쪽 말단에서 스택에 들어가고 다른 쪽에서 존재하는 분리기 및 전극에 평행하게 흐른다. 캐소드-활성 및 애노드-활성 재료는 전기 통신을 하자마자 충전 또는 방전하기 시작할 수 있기 때문에, 반응의 정도는 스택에 대한 입구 및 출구에서 상이할 수 있다. 전지 스택 내 그리고 전지 내의 하나 초과의 위치에서 참조 전극을 위치시켜서, 충전 또는 방전 및 국소 분극화의 상태에 대한 전지의 즉각에 가까운 상태가 측정될 수 있다. 전지의 작동 효율, 전력 및 이용은 참조 전극으로부터 전압 입력을 고려하고 작동 파라미터 예컨대 캐소드액 및 애노드액의 총 또는 상태 유속을 변경시켜서 최적화될 수 있다.

[0213] 참조 전극은 또한 유동 장치 시스템 내의 다른 곳에 위치할 수 있다. 예를 들면, 양극 및 음극 유동성 산화환원 조성물 저장 탱크에서 참조 전극을 가지거나, 저장 탱크 내에 별도의 전기화학 전지를 갖기 때문에, 탱크 중 양극 및 음극 유동성 산화환원 조성물의 충전 및 방전의 상태가 모니터링될 수 있다. 이것은 또한 필요한 전력 및 에너지를 제공하기 위해 배터리를 작동시킬 때 반고형 서스펜션의 유속을 측정하기 위해 입력으로서 사용될 수 있다. 참조 전극의 위치는 애노드액, 캐소드액, 또는 분리기에서 국소 전압의 측정을 허용한다. 다중 참조 전극은 측정될 전압의 공간 분포를 허용한다. 유속을 포함할 수 있는 전지의 작동 조건은 전압의 분포에서 변화를 통해 전력 밀도를 최적화하도록 조정될 수 있다.

[0214] 일부 구현예에서, 반고형 산화환원 유동 전지은 비수성 리튬 재충전가능 전지가고 리튬 농도의 범위에 걸쳐 일정한 포텐셜 (일정한 리튬 화학 포텐셜)을 생성하도록 리튬산화된 리튬 저장 화합물을 참조 전극으로서 사용한다. 일부 구현예에서 참조 전극 중 리튬-활성 재료는 리튬 티타네이트 스피넬 또는 리튬 바나듐 옥사이드 또는 리튬 전이금속 포스페이트이고, 이는 비제한적으로 일반식 $Li_xM_yPO_4$ (여기서 M 은 제1 열 전이금속을 포함한다)의 리튬 전이금속 감람석을 포함한다. 일부 구현예에서 화합물은 $LiFePO_4$ 감람석 또는 $LiMnPO_4$ 감람석 또는 이 둘의 혼합물 또는 고체 용액이다.

[0215] 실시예 1: 반고형 리튬 산화환원 유동 배터리

[0216] 리튬 시스템에 대한 예시적인 산화환원 유동 전지(200)가 도 2에 나타나 있다. 본 실시예에서, 막(210)은 미세다공성 막, 예를 들어 캐소드 입자(220) 및 애노드 입자(230)가 막을 가로지르는 것을 막는 중합체 분리막 필름(예를 들어, 셀가드(Celgard™ 2400)이거나, 리튬 이온 전도체의 고체 비다공성 필름이다. 음극 및 양극 전류 집전체(240, 250)는 각각 구리 및 알루미늄으로 구성된다. 음극 조성물은 흑연 또는 경질 탄소 현탁액을 포함한다. 양극 조성물은 산화환원 활성 구성성분으로서 $LiCoO_2$ 또는 $LiFePO_4$를 포함한다. 현탁액의 전자 전도성을 개선하기 위해 탄소 미립자를 캐소드 또는 애노드 현탁액에 임의로 첨가한다. 양 및 음 활성 물질 입자가 현탁된 용매는 알킬 카르보네이트 혼합물이며 용해된 리튬 염, 예를 들어 $LiPF_6$를 포함한다. 양극 조성물은 양극 저장 탱크(260)에 저장되고, 펌프(265)를 사용하여 전기활성 영역 내로 펌핑된다. 음극 조성물은 음극 저장 탱크(270)에 저장되고, 펌프(275)를 사용하여 전기활성 영역 내로 펌핑된다. 탄소 및 $LiCoO_2$에 대해, 전지에서 일어나는 전기화학 반응은 하기와 같다.

[0217] 충전: $x\mathrm{Li} + 6x\mathrm{C} \rightarrow x\mathrm{LiC_6}$ $\mathrm{LiCoO_2} \rightarrow x\mathrm{Li^+} + \mathrm{Li_{1-x}CoO_2}$

[0218] 방전: $x\mathrm{LiC_6} \rightarrow x\mathrm{Li} + 6x\mathrm{C}$ $x\mathrm{Li^+} + \mathrm{Li_{1-x}CoO_2} \rightarrow \mathrm{LiCoO_2}$

[0219] 실시예 2: 반고체 니켈 금속 수소화물 산화환원 유동 배터리

[0220] 니켈 시스템에 대한 예시적인 산화환원 유동 전지가 도 3에 나타나 있다. 본 실시예에서, 막(310)은 캐소드 입

자(320) 및 애노드 입자(330)가 막을 가로지르는 것을 막는 미세다공성 전해질-투과막이거나, 양성자 이온 전도체의 고체 비다공성 필름, 예를 들어 나피온(Nafion)이다. 음극 및 양극 전류 집전체(340, 350)는모두 탄소로 구성된다. 음극 조성물은 수소 흡수 금속 M의 현탁액을 포함한다. 양극 조성물은 산화환원 활성 구성성분으로서 NiOOH를 포함한다. 현탁액의 전자 전도성을 개선하기 위해 탄소 미립자를 캐소드 또는 애노드 현탁액에 임의로 첨가한다. 양 및 음 활성 물질 입자가 현탁된 용매는 하이드록실 생성 염, 예를 들어 KOH를 함유하는 수용액이다. 양극 조성물은 양극 저장 탱크(360)에 저장되고, 펌프(365)를 사용하여 전기활성 영역 내로 펌핑된다. 음극 조성물은 음극 저장 탱크(370)에 저장되고, 펌프(375)를 사용하여 전기활성 영역 내로 펌핑된다. 방전시 전지에서 일어나는 전기화학 반응은 하기와 같다(충전시 반응은 이의 역반응임):

[0221] 방전: $xM + yH_2O + ye^- \rightarrow M_xH_y + yOH^-$ $Ni(OH)_2 + OH^- \rightarrow NiOOH + H_2O + e^-$

[0222] 실시예 3: 기준 전극 모니터링 산화환원 유동 배터리

[0223] 전지 성능을 최적화하기 위해 기준 전극을 이용한 예시적인 산화환원 유동 배터리가 도 4에 나타나 있다. 상기 전지는 두 개의 막(410, 415)을 포함한다. 기준 전극(420, 425, 430)은 양극 산화환원 유동 조성물(442) 및 음극 산화환원 유동 조성물(447)이 각각 흐르는 전기활성 영역(440, 445)의 반대 편에 있는 두 개의 막(410, 415) 사이에 위치한다. 상기 전지는 또한 음 및 양 전류 집전체(450, 460)를 각각 포함한다.

[0224] 각각의 기준 전극(420, 425 및 430)에서의 전위가 결정될 수 있으며, 각각 Φ_1, Φ_2 및 Φ_3의 값으로 지정된다. 작동 전극(전류 집전체)(450, 460)에서의 전위 또한 결정될 수 있으며 각각 W_1 및 W_2의 값으로 지정된다. 전지 구성성분의 전위차는 다음과 같이 측정될 수 있다:

[0225] (W_1-W_2) = 전지 전압

[0226] (W_2-Φ_3) = 캐소드에서의 전위

[0227] (W_1-Φ_3) = 애노드에서의 전위

[0228] (Φ_3-Φ_2) 또는 (Φ_2-Φ_1) = 스택을 따라 흐르는 산화환원 조성물로서의 반응 정도.

[0229] 본 실시예에서, 양극 및 음극 산화환원 유동 조성물의 유속이 원하는 전력을 얻기에 적합한 속도인지 결정하기 위해 전력 생성 스택(전기활성 영역) 내에 3개의 기준 전극을 사용한다. 예를 들어, 방전 동안 유속이 너무 느린 경우, 스택으로 들어갈 때 양극 및 음극 산화환원 유동 조성물이 완전히 방전되고 스택에서의 이들 체류 시간의 대부분에 걸쳐서 리튬에 대한 높은 화학 전위차가 존재하지 않는다. 보다 높은 유속은 보다 큰 전력을 수득하는 것을 가능하게 한다. 그러나, 유속이 너무 빠른 경우, 활성 물질이 스택에서의 이들의 체류 시간 동안 완전히 충전되거나 방전되지 않을 수도 있다. 이 경우, 보다 큰 방전 에너지를 얻기 위해 슬러리의 유속을 느리게 하거나, 또는 보다 완전한 방전을 얻기 위해 하나 이상의 슬러리를 재순환시킬 수 있다. 충전의 경우, 너무 높은 유속은 한 번의 통과 동안 물질이 완전히 충전되는 것을 막고, 저장된 에너지가 시스템이 가능한 것보다 더 적게 하며, 이 경우 이용가능한 활성 물질의 보다 완전한 충전을 얻기 위해 슬러리 유속을 감소시키거나 재순환을 사용할 수 있다.

[0230] 실시예 4: 부분적으로 탈리튬화된 제트-밀링된 리튬 코발트 산화물의 제조

[0231] 리튬 코발트 산화물 분말을 15,000 RPM에서 제트-밀링하여 2.5 마이크론의 평균 직경을 갖는 입자를 생산하였다. 20 g의 제트-밀링된 리튬 코발트 산화물 샘플을 아세토니트릴 중의 2.5 g의 니트로늄 테트라플루오로보레이트와 24시간에 걸쳐 반응시켜 화학적으로 탈리튬화시켰다. 또한 부분적으로 탈리튬화되어 더 높은 전자 전도성을 갖는 탈리튬화된 $Li_{1-x}CoO_2$를 캐소드 반고체 현탁액 중에 활성 물질로서 사용한다.

[0232] 실시예 5: 구리 도금된 흑연 분말의 제조

[0233] 상업용 메조카본 마이크로비드(mesocarbon microbead: MCMB 6-28) 흑연질 애노드 분말을 무전해 도금 반응을 통해 3.1 중량%의 금속 구리로 부분적으로 코팅하였다. MCMB(87.5 g)를 표 1에 열거된 4가지 수용액 중에서 연속적으로 교반하였다. 각각의 단계 사이에, 여과하여 분말을 수집하고 시약 등급의 물로 세척하였다. 최종 용액에서, pH를 12로 유지하기 위해 수산화나트륨 농축액을 첨가하였다. 용액 4 중의 종(species)의 농도를 증가시키는 것은 구리가 더 풍부한 분말을 생성할 것이다. 실시예 7에 기술된 것과 같이 슬러리를 제조하고, 실시예 8에 기술된 것과 같이 슬러리를 시험함으로써, 중량 분율 1.6%, 3.1%, 8.6%, 9.7%, 15% 및 21.4% 구리를 갖는 분말

의 특성을 규명하였다. 도 5에 도시된 바와 같이 구리 도금 중량%의 증가와 함께 순환 성능이 증가하였고 용량이 증가하였다.

[0234] 표 1. MCMB를 처리하는데 사용되는 4가지 수용액

용액	화학명	농도 (M)
1 (1hr)	질산	4.0
2 (2hr)	염화제1주석	0.10
	염산	0.10
3 (2hr)	팔라듐 클로라이드	0.0058
	염산	0.10
4 (0.5hr)	구리 설페이트	0.020
	EDTA	0.050
	포름알데하이드	0.10
	나트륨 설페이트	0.075
	나트륨 포르메이트	0.15
	폴리에틸렌 글라이콜	0.03
	나트륨 하이드록사이드	pH 12에서 유지함

[0235]

[0236] 실시예 6: 캐소드 슬러리의 제조

[0237] 25% 부피 분율의 탈리튬화된, 제트-밀링된 리튬 코발트 산화물, 0.8% 부피 분율의 케트젠 블랙(Ketjen Black) 및 74.2% 부피 분율의 표준 리튬 이온 배터리 전해질을 함유하는 현탁액을 합성하였다. 8.9 g의 탈리튬화된, 제트-밀링된 리튬 코발트 산화물 및 0.116 g의 케트젠 블랙 탄소 충전제를 혼합함으로써 안정한 캐소드 현탁액을 제조하였다. 혼합된 분말을 5 mL의 전해질에 현탁하고 현탁액을 20분 동안 초음파처리하였다. 상기 현탁액은 적어도 5일 동안 안정하였다(즉, 식별가능한 입자 침강이 없었음). AC 임피던스 분광법 측정에서 상기 현탁액의 전도성은 0.022 S/cm로 측정되었다. 상기 슬러리를 이후 실시예에 기술된 것과 같은 정적 전지 및 유동 전지에서 시험하였다. 슬러리의 구성요소의 상대적 비율을 이용한 실험은 현탁액의 저장 용량을 증가시키는 리튬 코발트 산화물의 보다 높은 부피 분율이 이뤄질 수 있음을 보여주었다. 현탁액 중 고체의 부피 분율을 증가시키는 것은 또한 반고체 현탁액의 점도를 증가시켰다. 케트젠 탄소 입자의 보다 높은 부피 분율은 현탁액 안정성 및 전자 전도성 뿐만 아니라, 슬러리 점도를 증가시켰다. 간단한 실험을 사용하여 장치 작동을 위한 적합한 점도의 슬러리를 생성하는 리튬 코발트 산화물 및 케트젠 탄소의 부피 분율을 결정하였다.

[0238] 실시예 7: 애노드 슬러리의 제조

[0239] 2.88 g의 구리 도금된 흑연(3.1 중량% 구리)을 2.0 mL의 전해질과 혼합함으로써 60% 부피 분율의 표준 리튬 이온 배터리 전해질 내에 40% 부피 분율의 흑연을 함유하는 현탁액을 합성하였다. 혼합물을 20분 동안 초음파처리하였다. 슬러리의 전도성은 0.025 S/cm이었다. 흑연 상의 보다 높은 구리 적재는 슬러리의 점도를 증가시키는 것으로 관찰되었다.

[0240] 실시예 8: 캐소드 및 애노드슬러리에서의 정적 반쪽 전지 시험

[0241] 실시예 6 및 7에 기술된 것과 같은 반고체 현탁액 샘플을 현탁액이 정지상태인 전기화학 전지에서 리튬 금속 전극에 대해 전기화학적으로 충전하고 방전하였다. 캐소드 또는 애노드 슬러리를 또한 전류 집전체로서 작용하는 금속 웰에 두었다. 상기 웰 및 전류 집전체는 캐소드 및 애노드에 대해 각각 알루미늄 및 구리로부터 기계로 제조되었다. 슬러리를 갖는 웰은 6.3 mm의 직경 및 250 - 800 ㎛ 범위 깊이의 원통 형상을 가지고 있었다. 리튬 금속 상대 전극 및 과량의 전해질로부터 슬러리를 분리하는 셀가드 2500 분리막 필름을 전지 내 간극에 넣어 전기화학적으로 시험된 물질이 전해질로 습윤화되어 있도록 하였다. 아르곤-충전된 글로브박스에서 시험을 수행하였다. 캐소드 슬러리 반쪽-전지에 대한 충전 용량의 함수로서 전압의 대표도가 도 6에 나타나 있다. 캐소드 방전 용량에 대한 순환 수의 대표도가 도 9에 나타나 있다. 애노드 슬러리 반쪽-전지에 대한 충전 용량의 함수로서 전압의 대표도가 도 7에 나타나 있다. 애노드 및 캐소드 모두 이들의 고체(현탁되지 않은) 대응물과 유사한 방식으로 전기화학적으로 거동하였다. 실시예 용량 측정이 표 2에 나타나 있다.

[0242] 표 2. 실시예 용량 측정

슬러리 물질	MCMB 또는 $LiCoO_2$의 비용량 mAh / 그램	슬러리의 비용량 mAh / 그램	슬러리의 용적 용량 mAh / mL
0 wt% 용착된 Cu 를 갖는 MCMB,[1] 전해질 중 40 vol% 애노드 분말	96	51	85
3.1 wt% Cu 를 갖는 MCMB,[2] 전해질 중 40 vol% 애노드 분말	344	179	300
15 wt% Cu 를 갖는 MCMB,[1] 전해질 중 40 vol% 애노드 분말	252	123	219
21.4 wt% Cu 를 갖는 MCMB,[3] 전해질 중 40 vol% 애노드 분말	420	190	354
26 vol% $LiCoO_2$, 전해질 중 0.8 vol% Ketjen 카본블랙[4]	97	56	127

[0243]

[0244] [1]0.01V 및 0.6V 대 Li 금속 사이의 C/20 정전류 순환 실험에서의 2차 순환 방전으로부터 계산된 용량; [2]0.01V 및 1.6V 대 Li 금속 사이의 C/20 CCCV 충전, C/20 정전류 방전 순환 실험에서의 2차 순환 방전으로부터 계산된 용량; [3]0.01V 및 1.6V 대 Li 금속 사이의 C/20 정전류 순환 실험에서의 2차 순환 방전으로부터 계산된 용량; [4]4.4V 및 2V 사이의 C/3 정전류 순환 실험에서의 2차 방전으로부터 계산된 용량.

[0245] 실시예 9: 캐소드 및 애노드 반고체 현탁액을 사용하는 풀(full) 리튬 이온 전지의 정적 전지 시험

[0246] 실시예 6 및 7에 기술된 것과 같은 캐소드 및 애노드 슬러리를 정지상태의 전기화학 전지에서 서로에 대해 전기화학적으로 충전하고 방전하였다. 캐소드 및 애노드 슬러리를 각각 실시예 8에 기술된 치수의 금속 웰/전류 집전체에 두었다. 웰/전류 집전체는 캐소드 및 애노드 각각에 대해 알루미늄 및 구리로 구성되었다. 셀가드 2500 필름은 전지에서 두 슬러리를 분리하였다. 캐소드 및 애노드 현탁액을 정전위 및 정전류 조건 하에 서로에 대해 반복적으로 충전하고 방전하였으며, C율(C-rate)이 C/20 내지 C/10인 범위에서 정전류 시험을 수행하였다. 시간의 함수로서의 전압의 대표도가 도 8의 하부 패널에 나타나 있다. 상응하는 충전 또는 방전 용량이 도 8의 상부 패널에 나타나 있다. 본 시험에서, 전하 용량을 관찰하면서, 4.4V에서 전지 전압을 유지하는 정전위 조건 하에 전지를 충전하였다. 충전 속도는 초기에 높고 이후 감소한다. 그리고 나서, 전지는 C/20율에서 정전류적으로 방전되었다. 1차 방전에서 얻어진 용량은 전지에서의 애노드의 이론적인 용량의 88%인 약 3.4 mAh이다. 따라서 상기 전지에는 완전히 사용되지 않은 과량의 캐소드가 존재한다.

[0247] 실시예 10: 리튬 티탄산염 스피넬 애노드 현탁액

[0248] Li:Ti:O 비율 범위를 가질 수 있고 또한 다양한 금속 또는 비금속으로 도핑될 수 있고, 이의 비제한적 조성이 $Li_4Ti_5O_2$인 리튬 티탄산염 스피넬은 Li/Li^+에 대해 1.5V에 가까운 열역학적 전압에서 쉽게 리튬을 끼워 넣고, Li가 삽입될 때 Ti^{4+}의 Ti^{3+}로의 환원으로 인해 전자 전도성이 증가한다. 5 g의 리튬 티탄산염 스피넬 분말 샘플을 100 mg의 케트젠 블랙과 혼합하고 10 mL의 표준 리튬 이온 배터리 전해질에 현탁하고, 상기 현탁액을 20분 동안 초음파처리한다. 상기 현탁액은 적어도 48시간 동안 구성성분으로 분리되지 않는다. 이 현탁액을 실시예 8에 기술된 바와 같은 리튬 반쪽-전지에서 충전하고 방전하였다. 도 10은 상대적으로 높은 C/1.4율에서 현탁액에 대한 정전류 리튬 삽입 및 추출 곡선을 보여준다. 리튬 삽입 단계 동안, 평균 전압은 1.55V의 열역학적 전압에 매우 가까운 반면, 추출 동안 평균 전압은 다소 더 높다.

[0249] 실시예 11: 캐소드 및 애노드 슬러리에서의 유동 반쪽 전지 시험

[0250] 실시예 6 및 7에 기술된 바와 같은 샘플을 유동 전기화학 전지에서 리튬 금속 전극에 대해 전기화학적으로 충전하고 방전하였다. 캐소드 또는 애노드 슬러리를 전류 집전체로서 작용하는 정해진 형태의 금속 채널 내로 펌핑하였다. 전류 집전체는 캐소드 및 애노드 각각에 대해 알루미늄 및 구리였다. 채널은 직경 5 mm, 길이 50 mm, 및 깊이 500 ㎛였다. 2개의 셀가드 2500 분리막 필름 사이에 끼워져 있는 다공성 PVDF 시트(기공 크기: 250 ㎛)는 기계적 강도를 증가시켰다. 슬러리로부터 분리된 2개의 분리막 필름 사이에서, 리튬 금속 기준 전극을 구리 와이어에 부착하고 두 전류 집전체로부터 전기적으로 분리하였다. 과량의 액체 전해질을 장치 내의 간극에

첨가하여, 전기화학적 활성 구성성분들이 액체 전해질 중에 침지된 채로 있게 하였다. 아르곤-충전된 글러브 박스(glove box) 내에서 시험을 수행하였다. 채널 내의 슬러리를 C/20 내지 C/5율의 범위로 충전하고 방전하였다. 충전 중, 충전되지 않은 슬러리를 기계적으로 시험 전지 안으로 펌핑하여 채널 안을 완전히 충전한 것으로 대체하였다. 충전된 슬러리를 전지 밖으로 펌핑하여 충전이 끝날 때까지 저장하였다. 방전을 위해, 전지를 전기화학적으로 그리고 기계적으로 역으로 구동시켰다. 전지 내의 부피가 완전히 방전됨에 따라 새로운 부피의 슬러리를 시험 전지 안으로 펌핑하였다. 방전된 현탁액의 부피를 전지 밖으로 펌핑하고 방전이 끝날 때까지 저장하였다.

[0251] 실시예 12: 캐소드 및 애노드 슬러리에서의 유동 풀 전지 시험

[0252] 실시예 3 및 4에 기술된 바와 같은 캐소드 및 애노드 슬러리를 유동 전기화학 전지에서 일제히 전기화학적으로 충전하고 방전하였다. 캐소드 또는 애노드 슬러리를 채널 물질이 또한 전류 집전체로서 작용하는 금속 채널 안으로 펌핑하였다. 전류 집전체는 캐소드 및 애노드 각각에 대해 알루미늄 및 구리였다. 채널은 직경 5 ㎜, 길이 50 ㎜, 및 깊이 500 ㎛였다. 2개의 셀가드 2500 분리막 필름 사이에 끼워져 있는 250 ㎛ 다공성 PVDF 시트는 기계적 강도를 증가시키고 하나의 슬러리 채널을 다른 것으로부터 분리하였다. 구리 와이어에 부착된 리튬 호일 조각을 또한 분리막 필름 사이에 끼워 넣었으며 이는 기준 전극으로서 작용하였다. 채널 내의 슬러리를 C/20 내지 C/5율의 범위로 충전하고 방전하였다. 전기화학 전지 내의 각각의 채널에 공급되는 캐소드 및 애노드 슬러리로 채워진 엘라스토머 배관에 부착된 연동 펌프를 사용하여, 슬러리를 상기 채널을 통해 펌핑하였다. 충전 중, 충전되지 않은 슬러리를 시험 전지로 기계적으로 펌핑하여 완전히 충전한 것으로 대체하였다. 방전을 위해, 전지를 전기화학적으로 그리고 기계적으로 역으로 구동시켰다. 두 슬러리를 서로 독립적으로 흐르게 하고 애노드 및 캐소드 슬러리 모두의 충전 상태를 리튬 금속 기준 전극을 사용하여 실시간으로 관찰하였다. 몇 가지 상이한 작동 모드를 사용하였다. 일례로, 하나 또는 두 슬러리를 간헐적으로 채널 안으로 펌핑하고, 상기 펌핑을 중지하고, 채널 내의 슬러리를 충전하거나 방전한 후, 채널 중 슬러리를 새로운 슬러리로 대체하고 공정을 반복하였다. 또 다른 작동 모드에서, 각각의 채널 중의 각각의 슬러리가 채널을 빠져나가기 전에 완전히 충전되거나 방전되는데 충분한 체류 시간으로 슬러리를 연속적으로 펌핑하였다. 또 다른 작동 모드에서, 하나 또는 두 슬러리를 체류 시간 동안 완전히 충전하거나 방전하기엔 너무 빠른 속도로 이들의 각각의 채널을 통해 펌핑하였으나, 슬러리가 계속 순환하여 시간이 지남에 따라 시스템 내의 모든 슬러리가 충전되거나 방전되었다. 또 다른 작동 모드에서, 충전 또는 방전 단계 동안 하나 또는 두 슬러리의 펌핑 방향을 주기적으로 바꾸어 주어, 소정 시간에 채널이 수용할 수 있는 것보다 더 많은 슬러리를 충전하거나 방전하였다.

[0253] 물론, 본 기술분야의 숙련자라면 본 기술분야에 본 발명이 기여하는 취지 및 범위를 벗어남이 없이 본 발명의 공정을 다양하게 변형하고 부가할 수 있음이 인식된다. 따라서, 얻고자 하는 보호범위가 특허청구범위의 주제 및 본 발명의 범위 내의 이들의 모든 균등 범위로 연장되는 것으로 이해하여야 한다

[0254] 본원의 명세서 및 특허청구범위에서 사용되는 단수표현은 달리 명시하지 않는 한 "적어도 하나"를 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0255] 본원의 명세서 및 특허청구범위에서 사용되는 문구 "및/또는"은 이와 결합된 요소들, 즉 일부 경우에서 결합하여 존재하고 다른 경우에서 분리되어 존재하는 요소 중 "하나 또는 둘 다"를 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 달리 명백히 표시되지 않는 한, 명확하게 규정된 이들 요소와 관련이 있든지 관련이 없든지 간에, "및/또는" 절에 의해 명확하게 규정된 요소들 외에 다른 요소들이 임의로 존재할 수 있다. 따라서, 비제한적인 예로서, 개방형 언어, 예를 들어 "포함하는"과 함께 사용되는 경우 "A 및/또는 B"는 일 구현예에서는 B가 없는 A(임의로 B 외의 요소를 포함함); 다른 구현예에서는 A가 없는 B(임의로 A 외의 요소를 포함함); 또 다른 구현예에서는 A와 B 둘 다(임의로 다른 요소를 포함함) 등을 의미할 수 있다.

[0256] 본원의 명세서 및 특허청구범위에서 사용되는 바와 같이, "또는"은 상기 정의된 바와 같이 "및/또는"과 동일한 의미를 갖는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 리스트에서 별개의 항목인 경우 "또는" 또는 "및/또는"은 포괄적으로, 즉 요소의 수 또는 리스트, 임의로는 리스트에 없는 임의의 항목의 적어도 하나 뿐 아니라 하나 초과를 포함하는 것으로 이해될 것이다. "~중 유일한 하나" 또는 "~중 정확히 하나", 또는 특허청구범위에서 사용되는 경우 "~로 이루어진"과 같은 달리 명확히 표시된 용어만이 요소들의 수 또는 리스트 중 정확히 한 요소를 포함하는 것을 의미할 것이다. 일반적으로, 본원에서 사용된 바와 같은 용어 "또는"은, "둘 중 하나", "~ 중 하나", "~ 중 유일한 하나" 또는 "~ 중 정확히 하나"와 같은 배타적 용어가 선행될 때, 배타적 대안(즉, "하나 또는 다른 하나이나 둘 다는 아님")을 표시하는 것으로서만 해석될 것이다. 특허청구범위에서 사용되는 경우 "본질적으로 이루어진"은 특허법의 분야에서 사용되는 것과 같은 보통의 의미를 가질 것이다.

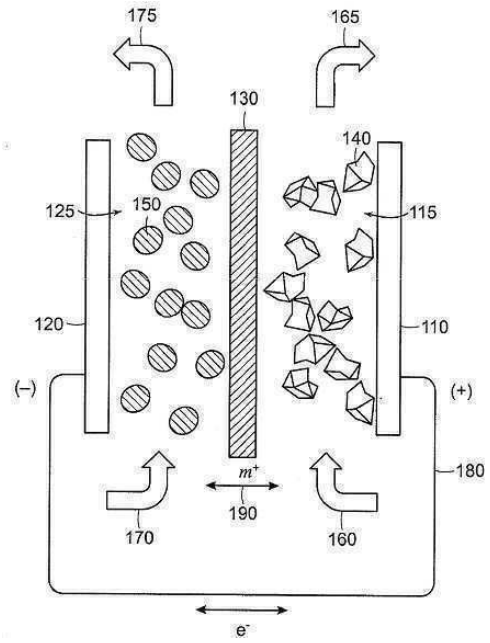
[0257] 본원의 명세서 및 특허청구범위에서 사용되는 바와 같이, 하나 이상의 요소의 리스트와 관련하여 문구 "적어도

하나"는 요소들의 리스트에서 임의의 하나 이상의 요소들로부터 선택된 적어도 하나의 요소를 의미하나, 요소들의 리스트 내에서 구체적으로 나열된 각 요소 및 모든 요소 중 적어도 하나를 반드시 포함하지는 않고, 요소들의 리스트에서 요소들의 임의의 조합을 제외하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 상기 정의는 또한, 명확하게 표시된 이들 요소와 관련되든지 관련되지 않든지 간에, 어구 "적어도 하나"가 의미하는 요소들의 리스트 내에서 명확하게 표시된 요소 이외의 요소들이 임의로 존재할 수 있도록 한다. 따라서, 비제한적인 예로서, "A 및 B 중 적어도 하나"(또는 동일하게 "A 또는 B 중 적어도 하나" 또는 동일하게 "A 및/또는 B 중 적어도 하나")는, 일 구현예에서, B는 존재하지 않고(임의로는 B 이외의 요소를 포함함) 하나 초과의 A를 임의로 포함하는 적어도 하나; 다른 구현예에서, A는 존재하지 않고(임의로는 A 이외의 요소를 포함함) 하나 초과의 B를 임의로 포함하는 적어도 하나; 또 다른 구현예에서, 하나 초과의 A를 임의로 포함하는 적어도 하나 및 하나 초과의 B를 임의로 포함하는 적어도 하나(임의로 다른 요소를 포함함) 등을 의미할 수 있다.

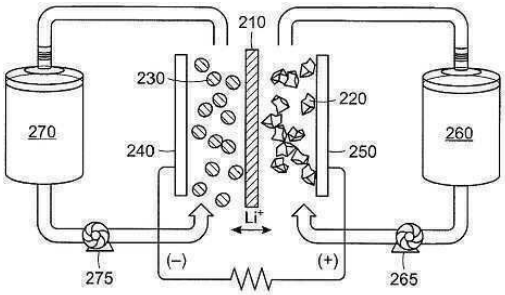
[0258] 상기 명세서뿐 아니라 특허청구범위에서, "포함하는", "비롯한", "운반하는", "갖는", "함유하는", "수반하는", "보유하는" 등과 같은 모든 연결구는 개방형인 것으로, 즉 포함하나 이에 제한되지 않는 것을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. "~로 이루어진" 및 "본질적으로 이루어진"의 연결구만이 미국 특허청 특허 심사 절차 설명서 섹션 2111.03에 기재된 바와 같이 폐쇄형(closed) 또는 반폐쇄형(semi-closed) 연결구일 것이다.

도면

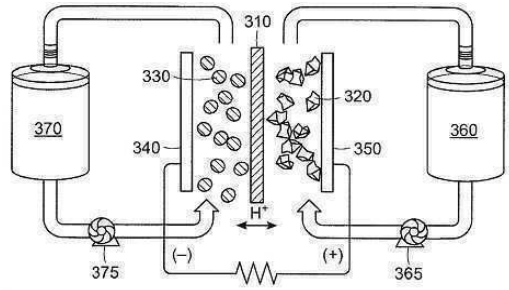
도면1



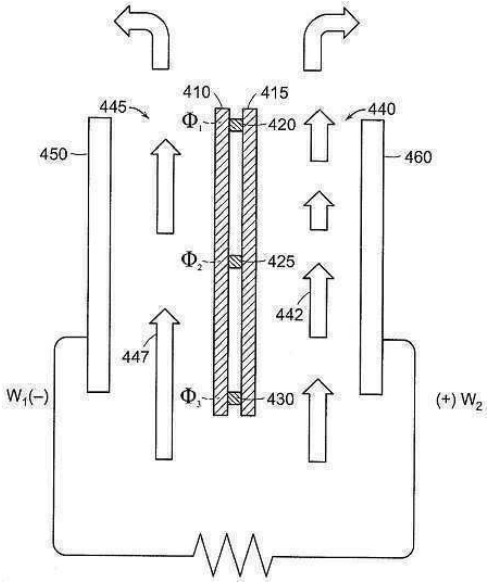
도면2



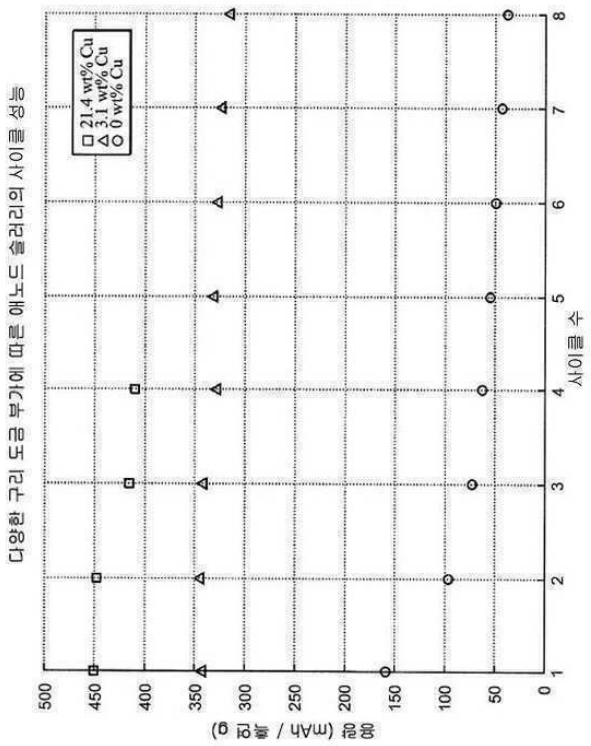
도면3


310
330
320
370
360
340
350
H+
(–)
(+)
375
365

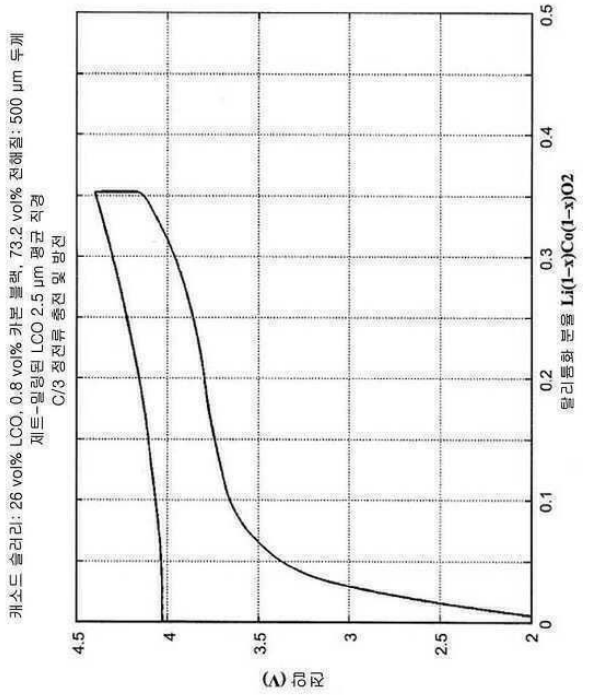
도면4


410
415
445
Φ1
420
440
450
460
Φ2
425
442
447
W1(–)
Φ3
430
(+) W2

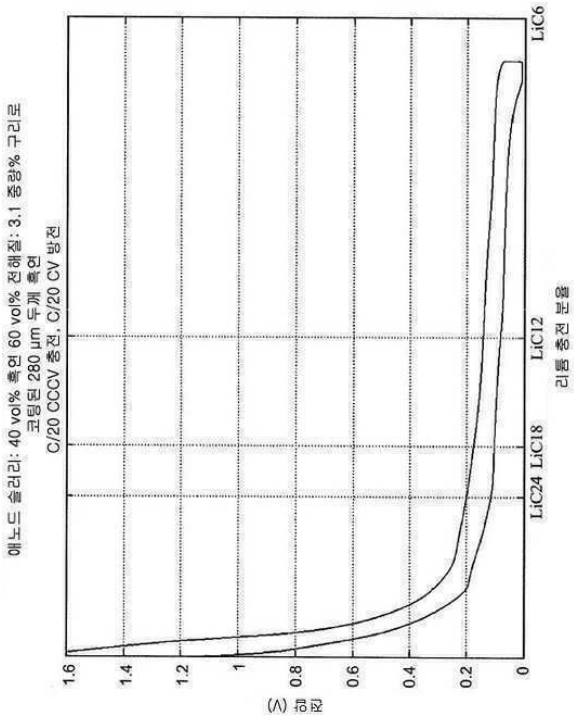
도면5


다양한 구리 도금 부가에 따른 애노드 슬러리의 사이클 성능
□ 21.4 wt% Cu
△ 3.1 wt% Cu
○ 0 wt% Cu
방전 용량 (mAh / 활성 g)
사이클 수
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
1
2
3
4
5
6
7
8

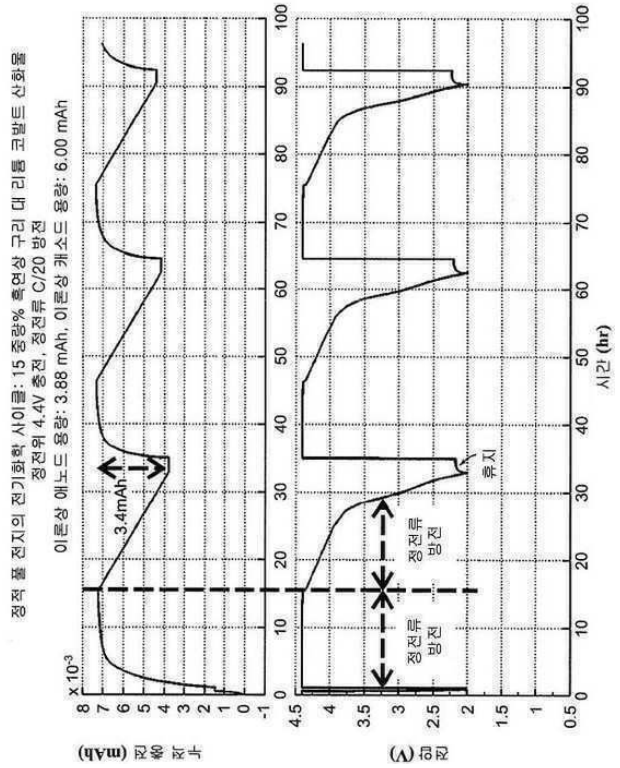
도면6


캐소드 슬러리: 26 vol% LCO, 0.8 vol% 카본 블랙, 73.2 vol% 전해질: 500 μm 두께
제트-밀링된 LCO 2.5 μm 평균 직경
C/3 정전류 충전 및 방전
전압 (V)
리튬화 분율 Li(1−x)Co(1−x)O2
4.5
4
3.5
3
2.5
2
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5

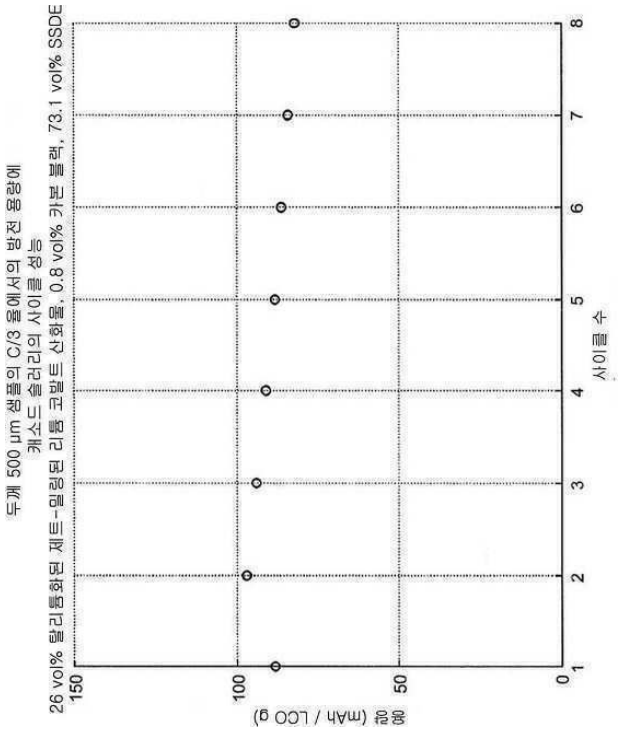
도면7


에노드 슬러리: 40 vol% 흑연 60 vol% 전해질: 3.1 중량% 구리로
코팅된 280 μm 두께 흑연
C/20 CCCV 충전, C/20 CV 방전
LiC6
LiC12
LiC24 LiC18
리튬 충전 분율
전압 (V)

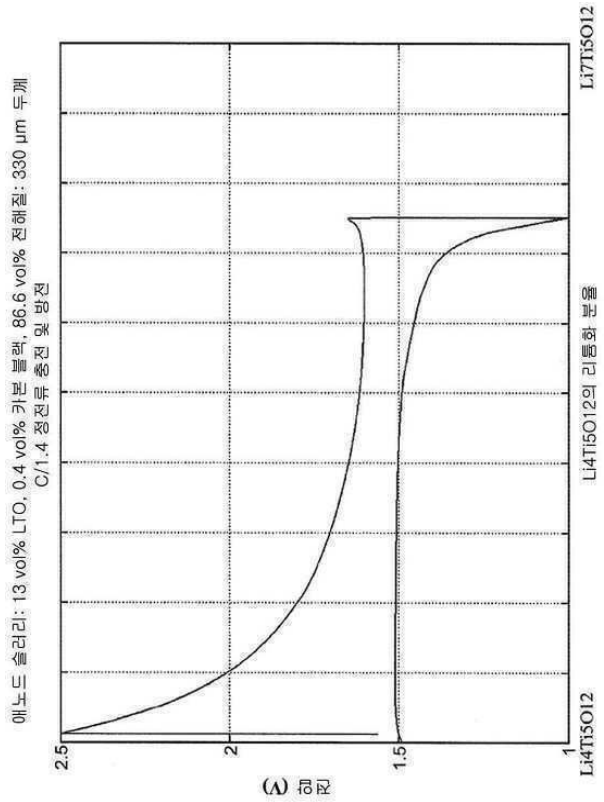
도면8


정적 풀 전지의 전기화학 사이클: 15 중량% 흑연상 구리 대 리튬 코발트 산화물
정전위 4.4V 충전, 정전류 C/20 방전
이론상 에노드 용량: 3.88 mAh, 이론상 캐소드 용량: 6.00 mAh
3.4mAh
정전류 방전
정전류 방전
휴지
전압 (V)
시간 (hr)
부피 용량 (mAh)

도면9


두께 500 μm 샘플의 C/3 율에서의 방전 용량에
캐소드 슬러리의 사이클 성능
26 vol% 탈리튬화된 제트-밀링된 리튬 코발트 산화물, 0.8 vol% 카본 블랙, 73.1 vol% SSDE
방전 (mAh / LCO g)
사이클 수
150
100
50
0
1
2
3
4
5
6
7
8

도면10


애노드 슬러리: 13 vol% LTO, 0.4 vol% 카본 블랙, 86.6 vol% 전해질: 330 μm 두께
C/1.4 정전류 충전 및 방전
전압 (V)
2.5
2
1.5
1
Li4Ti5O12
Li4Ti5O12의 리튬화 분율
Li7Ti5O12