

(43) 공개일자 2020년04월21일

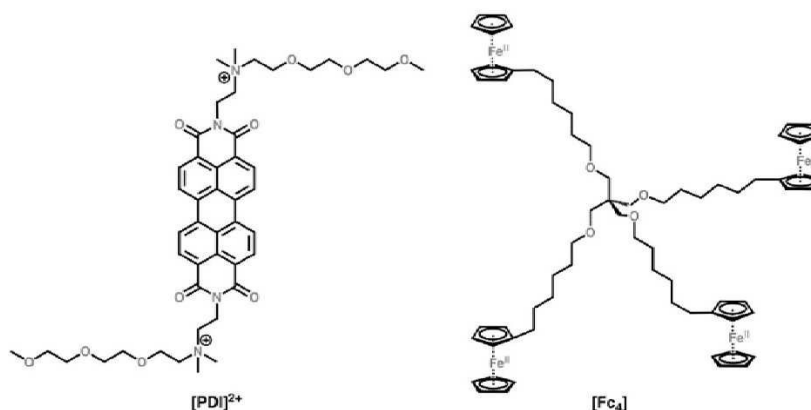
- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/18 (2015.01) *H01G 11/02* (2013.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 8/188 (2013.01)
H01G 11/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7004607
- (22) 출원일자(국제) 2018년08월17일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2020년02월17일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2018/046926
- (87) 국제공개번호 WO 2019/036633
 국제공개일자 2019년02월21일
- (30) 우선권주장
 62/546,967 2017년08월17일 미국(US)
 62/574,590 2017년10월19일 미국(US)

- (71) 출원인
더 트러스티스 오브 컬럼비아 유니버시티 인 더
시티 오브 뉴욕
미국 10027 뉴욕주 뉴욕 웨스트 116 스트리트 535
로우 메모리얼 라이브러리 412
- (72) 발명자
눅콜스 콜린
미국, 뉴욕 10027, 뉴욕, 아파트먼트 12-1, 560
리버사이드 드라이브
헤르난데즈 산체즈 라울
미국, 뉴욕 10023, 뉴욕, 아파트먼트 33지, 124
더블유. 60 스트리트
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인한얼

(54) 발명의 명칭 산화환원 유동 배터리 및 배터리 응용분야를 위한 화합물

본 발명은 유기 전해질(예를 들어, 방향족 이미드, 페로센, 스피로 융합 화합물, 또는 사이클로프로페늄 화합물)을 포함하는 유기 전해질 용액, 및 산화환원 유동 배터리 및 이를 포함하는 시스템에 관한 것이다.

51



(52) CPC특허분류

H01M 2300/0002 (2013.01)

H01M 2300/0025 (2013.01)

(72) 발명자

양 유안

미국, 뉴욕 10025, 뉴욕, 아파트먼트 815, 400 더
블유. 113 스트리트

시스토 토마스

미국, 뉴욕 10027, 뉴욕, 아파트먼트 6제이, 530
리버사이드 드라이브

청 치안

미국, 뉴욕 10027, 뉴욕, 아파트먼트 6에이치, 434
더블유. 120 스트리트

밀튼 마가리타

미국, 뉴욕 10027, 뉴욕, 140 클레어몬트 애비뉴
3지

명세서

청구범위

청구항 1

다음을 포함하는 전해질 용액:

용매; 및

방향족 이미드, 페로센 유도체, 사이클로프로페늄 화합물, 또는 이들의 조합인 전해질,

상기 전해질은 용매에 가용성임.

청구항 2

제1항에 있어서, 방향족 이미드는 페틸렌 디이미드(PDI)의 유도체, 나프탈렌 디이미드의 유도체, 또는 이들의 조합인 전해질 용액.

청구항 3

제1항에 있어서, 전해질은 페틸렌 디이미드 트리플루오로메탄 설펜이미드 ($[PDI][TFSI]_2$), 및/또는 테트라페로센 ($[Fc_4]$)인 전해질 용액.

청구항 4

제1항에 있어서, 용매는 디메틸 아세트아미드, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 아세토니트릴, γ -부티로락톤 (GBL), 프로필렌 카보네이트 (PC), 에틸렌 카보네이트 (EC), N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), 플루오로에틸렌 카보네이트, N, N-디메틸아세트아미드, 물, 및 염수로 이루어진 군으로부터 선택되는 전해질 용액.

청구항 5

제1항에 있어서, 용매는 물 및 염을 포함하고, 여기서 염은 NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, 및 LiCl로 이루어진 군으로부터 선택되는 전해질 용액.

청구항 6

제1항에 있어서, 사이클로프로페늄 화합물은 디메틸피페리딘 사이클로프로페늄인 전해질 용액.

청구항 7

다음을 포함하는 산화환원 유동 배터리:

환원전극액을 포함하는 환원전극 셀; 및

산화전극액을 포함하는 산화전극 셀,

여기서 환원전극액 및 산화전극액 중 적어도 하나는 제1항의 전해질 용액을 포함함.

청구항 8

제7항에 있어서, 산화전극액은 PDI의 유도체를 포함하고, 환원전극액은 페로센 유도체를 포함하는 산화환원 유동 배터리.

청구항 9

제7항에 있어서, 산화전극액은 $[PDI][TFSI]_2$ 를 포함하고, 환원전극액은 $[Fc_4]$ 를 포함하는 산화환원 유동 배터리.

청구항 10

제7항에 있어서, 카본 펄트 전극을 추가로 포함하는 산화환원 유동 배터리.

청구항 11

제7항에 있어서, 환원전극 셀과 산화전극 셀 사이에 배치된 멤브레인을 추가로 포함하는 산화환원 유동 배터리.

청구항 12

제11항에 있어서, 멤브레인은 투석 및 크기 배제 멤브레인인 산화환원 유동 배터리.

청구항 13

제11항에 있어서, 멤브레인은 셀룰로스 멤브레인인 산화환원 유동 배터리.

청구항 14

제7항에 있어서, 지지 전해질을 추가로 포함하는 산화환원 유동 배터리.

청구항 15

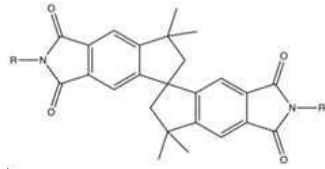
제14항에 있어서, 지지 전해질은 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆) 또는 리튬 비스트리플루오로메탄설포네이트(LiTFSI)인 산화환원 유동 배터리.

청구항 16

제7항에 있어서, 산화환원 유동 배터리는 500 회 초과와 충전 및 방전 사이클 동안 각 사이클에서 약 99%의 쿨롱 효율을 갖는 산화환원 유동 배터리.

청구항 17

하기 화학식 (I)로 나타나는 구조를 갖는, 배터리에서 사용하기 위한 유기 화합물:



, 또는 이의 유도체, 여기서 R은 알킬, 에테르, 암모늄 염, 또는 임의의 가용화 사슬을 나타냄.

청구항 18

제17항에 있어서, 유기 화합물은 스피로-에틸프탈이미드인 유기 화합물.

청구항 19

제17항에 있어서, 유기 화합물은 스피로-에틸카테콜인 유기 화합물.

청구항 20

제17항의 유기 화합물을 포함하는 산화환원 유동 배터리.

청구항 21

제20항에 있어서, 유기 화합물은 스피로-에틸프탈이미드 또는 스피로-에틸카테콜인 산화환원 유동 배터리.

청구항 22

제20항에 있어서, 환원전극액을 추가로 포함하는 산화환원 유동 배터리.

청구항 23

제22항에 있어서, 환원전극액은 사이클로프로페늄 화합물인 산화환원 유동 배터리.

청구항 24

제20항에 있어서, 멤브레인을 추가로 포함하고, 상기 멤브레인은 Daramic 175인 산화환원 유동 배터리.

청구항 25

제20항의 산화환원 유동 배터리를 포함하는 전기 저장 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2017년 8월 17일에 출원된 미국 가출원 제62/546,967호 및 2017년 10월 19일에 출원된 제62/574,590호를 우선권으로 주장하고, 이들의 내용은 그 전체가 참조로 포함되고 이에 대해 우선권이 주장된다.

[0003] 보조금 정보

[0004] 본 발명은 국립과학재단(National Science Foundation, NSF)에 의해 수여된 DMR-1420634하의 정부 지원으로 이루어졌다. 정부는 본 발명에서 특정 권리를 갖는다.

배경 기술

[0005] 배경

[0006] 본 발명은 유기 전해질 용액, 산화환원 유동 배터리 및 이를 포함하는 시스템에 관한 것이다.

[0007] 태양력 및 풍력 발전을 포함하는 특정 유형의 재생 가능한 발전은 간헐적일 수 있다. 적어도 부분적으로 이들 에너지원의 간헐성으로 인해, 그러한 원천으로부터 생성된 전력을 저장하기 위해 효율적이고 내구성인 에너지 저장 장치가 바람직하다.

[0008] 산화환원 유동 배터리(redox flow battery, RFB)는 재생 가능한 원천으로부터 생성된 전력을 저장하기에 적합한 에너지 저장 장치이다. RFB는 용매에 용해되고, 탱크에 저장되며, 전기화학 배터리를 통해 펌핑될 수 있는 저장 전해질을 갖는 배터리이다. 그러한 배터리에서, 전력과 용량은 별도로 독립적으로 변할 수 있다. 예를 들어, 전력은 셀 스택(cell stack)을 조정하여 선택될 수 있고, 저장 용량은 탱크 크기를 조정하여 선택될 수 있다.

[0009] 그러나, 개선된 안정성 및 재생 가능한 원천으로부터 생성된 전력을 저장하기에 적합한 특징을 갖는 RFB를 위한 기술 및 시스템에 대한 요구가 여전히 있다.

발명의 내용

[0010] 요약

[0011] 본 발명은 개선된 유기 화합물을 포함하는 유기 전해질 용액, 산화환원 유동 배터리 및 이를 포함하는 시스템을 제공한다.

[0012] 한 양태에서, 본 발명은 용매 및 방향족 이미드, 페로센 유도체, 사이클로프로페늄 화합물, 또는 이들의 조합인 전해질을 포함하는 전해질 용액을 제공하고, 여기서 전해질은 용매에 가용성이다.

[0013] 특정 구체예에서, 방향족 이미드는 페틸렌 디이미드(PDI)의 유도체, 나프탈렌 디이미드의 유도체, 또는 이들의 조합이다.

[0014] 특정 구체예에서, 전해질은 페틸렌 디이미드 트리플루오로메탄 설포이미드 ([PDI][TFSI]₂)이다. 특정 구체예에서, 전해질은 테트라페로센 ([Fc₄])이다. 특정 구체예에서, 사이클로프로페늄 화합물은 디메틸피페리딘 사이클로프로페늄이다.

[0015] 특정 구체예에서, 용매는 비수성 용매이다. 특정 구체예에서, 비수성 용매는 디메틸 아세트아미드, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 아세트ونی트릴, γ-부티로락톤 (GBL), 프로필렌 카보네이트 (PC), 에틸렌 카보네이트 (EC), N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), 플루오로에틸렌 카보네이트, 및 N, N-디메틸아세트아미드로부터

선택된다.

[0016] 특정 구체예에서, 용매는 수성 용매이다. 특정 구체예에서, 수성 용매는 물을 포함한다. 특정 구체예에서, 수성 용매는 NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, 및 LiCl로부터 선택된 염을 추가로 포함한다.

[0017] 또 다른 양태에서, 본 발명은 환원전극액을 갖는 환원전극 셀; 및 산화전극액을 갖는 산화전극 셀을 포함하는 산화환원 유동 배터리를 제공하고, 여기서 환원전극액 및 산화전극액 중 적어도 하나는 본원에 개시된 유기 전해질 용액을 포함한다.

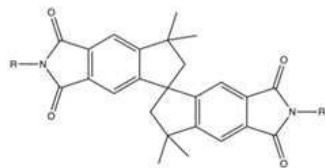
[0018] 특정 구체예에서, 산화전극액은 PDI의 유도체를 포함하고, 환원전극액은 페로센 유도체를 포함한다. 특정 구체예에서, 산화전극액은 [PDI][TFSI]₂를 포함하고, 환원전극액은 [Fc]₄를 포함한다. 특정 구체예에서, 산화전극액은 [PDI][TFSI]₂를 포함하고, 환원전극액은 디메틸피페리딘 사이클로프로페늄을 포함한다.

[0019] 특정 구체예에서, 산화환원 유동 배터리는 카본 펠트 전극일 수 있는 전극을 추가로 포함한다. 특정 구체예에서, 전극은 카본 페이퍼 전극이다. 특정 구체예에서, 산화환원 유동 배터리는 환원전극 셀과 산화전극 셀 사이에 배치된 분리막(separator)으로서 멤브레인을 추가로 포함한다. 멤브레인은 투석 및 크기 배제 멤브레인, 셀룰로스 멤브레인, 또는 이온 교환 멤브레인일 수 있다. 특정 구체예에서, 멤브레인은 2018년 7월 17일자로 출원된 미국 가출원 제62/699,489호에 개시된 멤브레인이며, 상기 출원의 내용은 본원에 참조로 포함된다.

[0020] 특정 구체예에서, 산화환원 유동 배터리는 지지 전해질을 추가로 포함한다. 특정 구체예에서, 지지 전해질은 리튬 헥사플루오로포스페이트 (LiPF₆)이다. 특정 구체예에서, 지지 전해질은 리튬 비스트리플루오로메탄설폰이미드이다.

[0021] 특정 구체예에서, 본원에 개시된 산화환원 유동 배터리는 50 회 초과와 충전 및 방전 사이클 동안 각 사이클에서 약 99%의 쿨롱 효율을 갖는다.

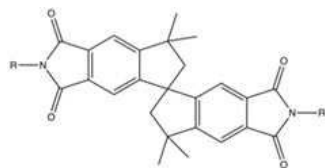
[0022] 또 다른 양태에서, 본 발명은 하기 화학식 (I)로 나타나는 구조를 갖는 배터리에서 사용하기 위한 유기 화합물 또는 이의 유도체를 제공한다:



[0023] , 여기서 R은 알킬, 에테르, 암모늄 염, 또는 임의의 가용화 사슬을 나타낸다.

[0024] 특정 구체예에서, 유기 화합물은 스피로-에틸프탈이미드이다. 특정 구체예에서, 유기 화합물은 스피로-에틸카테콜이다.

[0025] 또 다른 양태에서, 본 발명은 하기 화학식 (I)로 나타나는 구조를 갖는 스피로-융합 유기 화합물 또는 이의 유도체를 포함하는 산화환원 유동 배터리를 제공한다:



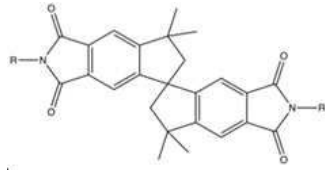
[0026] , 여기서 R은 알킬, 에테르, 암모늄 염, 또는 임의의 가용화 사슬을 나타낸다. 특정 구체예에서, 유기 화합물은 스피로-에틸프탈이미드 또는 스피로-에틸카테콜이다.

[0027] 특정 구체예에서, 산화환원 유동 배터리는 산화전극액을 추가로 포함한다. 특정 구체예에서, 산화전극액은 [Fc]₄이다. 특정 구체예에서, 환원전극액은 사이클로프로페늄 화합물이다. 특정 구체예에서, 사이클로프로페늄 화합물은 디메틸피페리딘 사이클로프로페늄이다.

[0028] 특정 구체예에서, 산화환원 유동 배터리는 분리막으로서 멤브레인을 추가로 포함한다. 특정 구체예에서, 멤브레인은 Daramic 175이다. 특정 구체예에서, 멤브레인은 이온 교환 멤브레인이다. 특정 구체예에서, 멤브레인은 미국 가출원 제62/699,489호에 개시된 멤브레인이다.

[0029] 또 다른 양태에서, 본 발명은 산화환원 유동 배터리를 포함하는 전기 저장 시스템을 제공하고, 여기서 산화환원 유동 배터리는 하기 화학식 (I)로 나타나는 구조를 갖는 스피로-융합 유기 화합물 또는 이의 유도체를

포함하고:



[0030] , 여기서 R은 알킬, 에테르, 암모늄 염, 또는 임의의 가용화 사슬을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1. $[PDI]^{2+}$ 및 $[Fc_4]$ 의 전체 분자 구조.

도 2. 도식 S1: $[Fc_4]$ 의 합성.

도 3. 도식 S2: $[PDI][TFSI]_2$ 의 합성

도 4. $[Fc_4]$ 의 ^1H NMR (상단) 및 ^{13}C NMR 스펙트럼 (하단).

도 5. $[PDI][TFSI]_2$ 의 ^1H NMR (상단) 및 ^{13}C NMR 스펙트럼 (하단).

도 6A-6C. (A) 산화환원 유동 배터리의 개략도. (B) 이 실시예에서 사용된 활성 전해질의 구조. (C) 전해질의 충전 및 방전 상태 및 예시적인 배터리를 나타내는 개략도.

도 7A-7F. (A) $[Fc_4]$ 및 $[PDI][TFSI]_2$ 의 순환 전압전류법. (B, C) 배터리 $[PDI]^0 || [PDI]^{2+} || [Fc_4]^+ || [Fc_4]^0$ (2.42 mM/1.14 mM)에 대한 사이클링 데이터. (B) 도면에 나타나는 바와 같이 정적 셀에서 1 C (1.6 mA/cm^2)에서 50 사이클에 걸쳐 반복된 충전(하단 축이 빈 원)/방전(하단 채워진 원) 사이클링. 쿨롱 효율(상부 원) 이 또한 도면에 나타나는 바와 같이 플로팅된다. (C) 선택된 충전 및 방전 프로파일. (D) 1.17 mM $[Fc_4]$ 및 1.8 mM $[PDI][TFSI]_2$ 를 사용하여 조립된 저농도 셀에 대한 사이클링 데이터. (E) 0.4 M 전자 당량(0.2 M $[PDI][TFSI]_2$ 및 0.1 M $[Fc_4]$)을 사용하는 고농도 셀에 대한 사이클링 데이터. (F) 도 7B에 나타나는 반복된 사이클링의 미가공 데이터.

도 8A-8B. (A) mA/cm^2 로 나타낸 상이한 전류 밀도에서의 용량 및 쿨롱 효율. (B) 상이한 전류 밀도에서 선택된 충전 및 방전 사이클에 대한 전위의 함수로서의 용량.

도 9A-9D. $[PDI][TFSI]_2$ 및 LiPF_6 을 갖는 H-셀이 (A) 소듐 나프탈레나이드 및 (B) NOBF_4 로 처리되었고 15 h 동안의 투석이 이어졌다. (C, D) 하기 조건하에 처리된 멤브레인으로 조립된 H-셀의 사이클링 데이터: 소듐 나프탈레나이드 (원), NOBF_4 (사각형), 110°C (삼각형) 및 -20°C (마름모). (C) 용량이 mAh로서 측정되었다; (D) 용량이 mAh로서 측정되었다. 각 조건에 대해, 플로팅된 상부 기호는 쿨롱 효율을 나타내고, 플로팅된 하부 기호는 충전(속이 빔) /방전(채워짐) 측정을 나타낸다

도 10. 과장에 대해 플로팅된 아세토니트릴 중의 $[PDI][TFSI]_2$ 의 몰 흡광도 ($11 \mu\text{M}$, 1 cm 경로길이).

도 11. 멤브레인 안정성 실험으로부터의 H-셀의 $[Fc_4]$ 쪽의 UV-Vis 흡광도 스펙트럼. NOBF_4 -처리된 멤브레인 스펙트럼에서 ~625에서의 광폭 피크는 산화된 $[Fc_4]$ 의 존재로부터 발생한다.

도 12A-12E. 한 쪽의 아세토니트릴 및 다른 쪽의 블랭크 아세토니트릴 중의 $[PDI][TFSI]_2$ 및 LiPF_6 을 갖는 H-셀의 사진. (A) 12 일 후 대조군. (B) 멤브레인이 15 h 후 110°C 까지 가열된 H-셀. (C) 멤브레인이 15 h 후 -20°C 까지 냉각된 H-셀. (D) 15 h 후 소듐 나프탈레나이드-처리된 멤브레인을 갖는 H-셀. (E) 15 h 후 NOBF_4 -처리된 멤브레인을 갖는 H-셀.

도 13. 과장에 대해 플로팅된 블랭크 쪽 및 $[Fc_4]$ 쪽의 흡광도.

- 도 14A-14B. 지지 전해질로서 0.5 M LiPF₆을 사용하는 배터리 $[PDI]^0 || [PDI]^{2+} || [Fc_4]^{4+} || [Fc_4]^0$ (2.42 mM/1.14 mM)에 대한 사이클링 데이터. (A) 정적 셀에서 1 C (1.6 mA/cm²)에서 50 사이클에 걸쳐 반복된 충전(하단 속이 빈 원)/방전(하단 채워진 원) 사이클링. (B) 선택된 충전 및 방전 프로파일.
- 도 15. 지지 전해질로서 0.5 M LiPF₆을 사용하는 배터리 $[PDI]^0 || [PDI]^{2+} || [Fc_4]^{4+} || [Fc_4]^0$ (2.42 mM/1.14 mM)에 대한 상이한 충전 상태에서의 셀 개방 회로 전압(open circuit voltage, OCV).
- 도 16. 1.8 mM [Fc₄] 및 1.17 mM [PDI][TFSI]₂를 사용하여 조립된 저농도 셀에 대해 선택된 충전 및 방전 프로파일.
- 도 17. 0.1 mM [Fc₄] 및 0.2 mM [PDI][TFSI]₂를 사용하여 조립된 고농도 셀에 대해 선택된 충전 및 방전 프로파일.
- 도 18A-18B. NaCl 수성 배터리에서 방전 용량 (A) 및 쿨롱 효율 (B)을 포함하는 사이클링 데이터.
- 도 19. 스피로-융합 화합물에 대한 예시적인 합성 도식
- 도 20. 예시적인 스피로-프탈아미드 화합물의 분자 구조.
- 도 21. 사이클의 함수로서의 용량.
- 도 22. 에틸-스피로-프탈아미드 배터리의 전압 프로파일.
- 도 23. 충전된 지 1 주 후 분해가 없음을 나타내는 도시된 스피로 분자의 ¹H NMR.
- 도 24A-24C. (A) 디메틸피페리딘 사이클로프로페늄의 분자 구조. (B) 글로브박스 밖에서 3 개월 및 적색 색상에 의해 나타나는 바와 같이 여전히 충전됨. (C) 이들 화합물로 구성된 배터리의 개방 회로 전압을 나타내는 스피로-프탈아미드 및 디메틸피페리딘 TAC의 순환 전압전류도.
- 도 25A-25C. 디메틸피페리딘 사이클로프로페늄은 [PDI][TFSI]₂와 짝을 지어 H-셀 배터리를 생성했다. 전압 (A), 방전 용량 (B), 및 쿨롱 효율 (C)이 측정되었다.
- 도 26. 나프탈렌 디이미드 (NDI)의 분자 구조.
- 도 27A-27C. 디메틸피페리딘 사이클로프로페늄은 또한 트리에틸암모늄 테일 NDI 나프탈렌 디이미드 (NDI)와 짝을 지어 H-셀 배터리를 생성했다. 전압 (A), 방전 용량 (B), 및 쿨롱 효율 (C)이 측정되었다.
- 도 28A-28C. (C)의 전해질을 포함하는 배터리의 쿨롱 효율 (A) 및 전압 프로파일 (B).
- 도 29. 여러 상이한 사이클로프로페늄의 전압 프로파일.
- 도 30. 고 에너지 밀도 유동 배터리를 달성하기 위해 용매 대신 사용될 이온성 액체.
- 도 31. 고전압 배터리에서 사용된 전해질의 분자 구조.
- 도 32. 테트라부틸 암모늄 염 사용 시의 전압 프로파일.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

상세한 설명

본 발명은 유기 전해질(예를 들어, 방향족 이미드, 페로센, 스피로 융합 화합물, 또는 사이클로프로페늄 화합물) 및 산화환원 유동 배터리 및 이를 포함하는 시스템을 제공한다. 특정 구체예에서, 방향족 이미드는 페릴렌 디이미드 트리플루오로메탄 설포늄염 ([PDI][TFSI]₂) 또는 나프탈렌 디이미드, 및 이들의 유도체이다. 본 발명은 산화환원 유동 배터리에서 사용하기 위한 스피로-융합 유기 화합물을 추가로 제공한다.

특정 구체예에서, 본원에 개시된 유기 전해질은 수성 산화환원 유동 배터리에서 사용될 수 있다. 배터리 시스템에서 사용하기 위하여 비교적 저렴한 비용으로 인해 용매로서 물이 바람직할 수 있다. 따라서, 수성 산화환원 유동 배터리는, 예를 들어 공간이 문제가 되지 않는(예를 들어, 그리드-스케일 배터리) 산업 규모 배터리로서 사용하기에 적합할 수 있다. 특정 구체예에서, 본원에 개시된 유기 전해질은 비수성 산화환원 유동 배터리

와 함께 사용될 수 있다. 비수성 산화환원 유동 배터리는 특정한 수성 배터리 시스템과 비교하여 더 큰 전압 익스커션(excursion)(예를 들어, 3V 초과) 및 더 넓은 온도 범위(-20 내지 110 °C)로써 사용될 수 있다.

[0035] 한 양태에서, 본 발명은 산화환원 유동 배터리에서 사용하기 위한 신규한 유기 전해질을 제공한다. 본원에 개시된 유기 전해질은 긴 수명의 산화환원 유동 배터리에 안정성을 제공할 수 있다. 본원에서 사용된 용어 “긴 수명”은 반복된 충전 및 방전 사이클 동안 안정한 용량 유지력을 갖는 배터리를 지칭한다. 특정 구체예에서, 쿨롱 효율이 용량 유지력의 지표로서 사용된다. 특정 구체예에서, 긴 수명 배터리는 년 시간 규모에서 안정한 배터리를 지칭한다.

[0036] 특정 구체예에서, 본 발명은 용매 및 전해질을 포함하는 전해질 용액을 제공한다. 특정 구체예에서, 전해질은 광범위한 전압을 달성하기 위해 전기화학적 특성을 조정하기 위해 합성적으로 변성된다. 특정 구체예에서, 전해질은 멤브레인을 가로지르지 못하게 하기 위해 큰 수력학적 반경을 갖도록 설계되고 합성된다.

[0037] 특정 구체예에서, 전해질은 방향족 이미드이다. 특정 구체예에서, 방향족 이미드는 페틸렌 디이미드 (PDI), 또는 나프탈렌 디이미드, 또는 이들의 유도체이다. 특정 구체예에서, 전해질은 페틸렌 디이미드 트리플루오로메탄 설포늄이미드 ([PDI][TFSI]₂)이다. 특정 구체예에서, 전해질은 페로센 유도체이다. 특정 구체예에서, 페로센 유도체는 테트라페로센 [Fc₄]이다. [PDI][TFSI]₂ 및 [Fc₄]의 분자 구조가 도 1에 나타난다.

[0038] 특정 구체예에서, [PDI][TFSI]₂ 및 [Fc₄]는 음성 및 양성 반쪽 셀을 위한 활성 성분으로서 합성될 수 있다. [PDI][TFSI]₂는 접근 가능한 2-전자 환원 상태, 전기화학적 안정성 및 간단한 유도체화로 인하여, 글리콜 사슬을 갖는 이중 테트라-알킬 암모늄 염으로서 합성될 수 있으며, 향상된 용해도를 달성한다. 유기금속 산화환원 화학에서 흔히 사용되는 페로센은, 산화-환원 쌍을 가질 수 있고 유도체화될 수 있다. [Fc₄]는 디글라임 중에서 점성 오일일 수 있는 텐드리머 유사 테트라페로센 화학종으로서 합성될 수 있다. [Fc₄]의 텐드리머 유사 구조는 이의 멤브레인을 횡단하는 능력을 감소시킬 수 있다. [Fc₄] 및 [PDI][TFSI]₂의 예시적인 합성 도식이 도 2 및 3에 나타나고, [Fc₄] 및 [PDI][TFSI]₂의 예시적인 NMR 스펙트럼이 도 4 및 5에 나타난다.

[0039] 또 다른 양태에서, 본 발명은 환원전극액을 포함하는 환원전극 셀; 산화전극액을 포함하는 산화전극 셀을 포함하는 산화환원 유동 배터리를 제공하고, 여기서 환원전극액 및 산화전극액 중 적어도 하나는 본원에 개시된 유기 전해질을 포함한다. 특정 구체예에서, 산화전극액은 PDI의 유도체를 포함한다. 특정 구체예에서, PDI 유도체는 [PDI][TFSI]₂이다. 특정 구체예에서, 환원전극액은 페로센 유도체를 포함한다. 특정 구체예에서, 페로센 유도체는 [Fc₄]이다. 특정 구체예에서, 산화환원 유동 배터리는 환원전극 및 환원전극액을 포함하는 환원전극 셀; 산화전극 및 산화전극액을 포함하는 산화전극 셀을 포함하고, 여기서 산화전극액은 [PDI][TFSI]₂이고 환원전극액은 [Fc₄]이다.

[0040] 특정 구체예에서, 본원에 개시된 산화환원 유동 배터리는 환원전극 및 산화전극을 추가로 포함한다. 특정 구체예에서, 환원전극은 카본 펠트 전극 또는 카본 페이퍼 전극이다. 특정 구체예에서, 산화전극은 카본 펠트 전극 또는 카본 페이퍼 전극이다. 특정 구체예에서, 산화환원 유동 배터리는 환원전극 셀과 산화전극 셀 사이에 배치된 분리막으로서 멤브레인을 추가로 포함한다. 당해 분야에서 공지인 임의의 적합한 멤브레인이 본 발명에 사용될 수 있다. 특정 구체예에서, 멤브레인은 이온 교환 멤브레인이다. 특정 구체예에서, 멤브레인은 미국 가출원 제62/699,489호에 개시된 멤브레인이다.

[0041] 도 6A에 나타나는 본 발명의 구체예에 따른 산화환원 유동 배터리는 산화전극액(11) ([PDI][TFSI]₂) 및 산화전극(41)을 포함하는 산화전극 셀(1), 환원전극액(21) ([Fc₄]) 및 환원전극(42)을 포함하는 환원전극 셀(2), 및 산화전극 셀(1)과 환원전극 셀(2) 사이에 배치된 멤브레인(10)을 포함한다. 산화전극액(11) 및 환원전극액(21)은 각각 펌프(31) 및 (32)를 통해 순환할 수 있다. 충전 및 방전은 이온의 산화 상태 변화에 따라 산화전극(41) 및 환원전극(42)에서 일어난다. 이온 교환 멤브레인(10)은 환원전극액(11) 및 산화전극액(12)의 활성 물질의 이온이 서로 혼합되는 것을 방지하고 지지 전해질의 전하 운반체의 이온만이 전달되도록 한다. [PDI][TFSI]₂ 및 [Fc₄]에 대한 산화환원 반응은 도 6A의 삽도에서 충전 및 방전에 대해 나타난다. 산화전극액(11) 및 환원전극액(12)의 분자 구조 및 충전/방전 반응은 도 6B-6C에 나타난다. 특정 구체예에서, 산화환원 유동 배터리는 전극으로서 카본 펠트를 포함하는 정적 셀에 있다 (예를 들어, H-셀 구성, 비제한적 구체예 H-셀 구성 및 음극 및 양극에서 일어나는 산화환원 반응에 대한 도 6C 참조).

- [0042] 전해질로서 $[Fc_4]$ 및 $[PDI][TFSI]_2$ 및 지지 전해질로서 0.1 M $LiPF_6$ 을 사용하는 예시적인 배터리에서, 배터리의 안정성이 측정되었다. 4:1 MeCN:THF에서 50 mV/s로 순환 전압전류를 스캔했다 (도 7A). 정적 셀에서 1 C (1.6 mA/cm^2)에서 50 사이클에 걸쳐 반복된 충전 /방전 사이클링의 용량은 0 내지 1.2 V에서 제한된 전압으로써 측정되었다 (도 7B). 선형 피팅(fitting)은 방전 용량에 대해 사이클당 0.0453%의 페이드(fade)를 나타내는 기울기를 얻었다. 쿨롱 효율은 99.954%의 평균을 가졌고 (도 7B), 셀 개방 회로 전압(OCV)이 또한 다른 충전 상태에서 측정되었다 (도 7B 삽도). 선택된 충전 및 방전 프로파일이 도 7C에 제시되었고, 이는최초 40 사이클 동안 작은 변화를 나타내며 여기서 ~87% SOC의 초기 용량이 대략 사이클 40에서 ~81% SOC로 안정된다.
- [0043] 1.17 mM $[Fc_4]$ 및 1.8 mM $[PDI][TFSI]_2$ 를 사용하여 조립된 저농도 셀이 생성되었고, 교반되는 H-셀에서 1 C (1.16 mA/cm^2)에서 230 사이클에 걸친 충전 및 방전 과정에 대한 용량 유지력이 측정되었다 (도 7D). 초기의 작은 용량 감소 후, 충전 및 방전 용량은 사이클 40 후 안정되었다. 40으로부터 235까지 이 데이터를 선형 피팅하여, 방전 용량에 대해 사이클당 0.00614%의 페이드를 나타내는 기울기를 얻었다. 쿨롱 효율이 또한 플로팅되었고 99.955%의 평균을 갖는다. 사이클링은 충전된 상태에서 11 동안 정지되었다. 최초의 방전 (화살표로 표시된 마름모) 및 후속 사이클링은 무시할 만한 용량 손실을 나타냈다. 0.4 M 전자 당량(0.2 M $[PDI][TFSI]_2$ 및 0.1 M $[Fc_4]$)을 사용하는 고농도 셀이 또한 생성되었다. 충전(하부 속이 빈 사각형) 및 방전(하부 채워진 사각형) 용량이 74 일 초과와 작동에 해당하는 >450 사이클에 대해 나타났다 (도 7E). 사이클 5 초과와 평균 CE(상부 속이 빈 사각형)는 99.868%이었다. 두 가지 셀에서 (도 7D 및 7E), $Li[TFSI]$ 은 지지 전해질로서 사용되었고, 전압은 0 내지 1.2 V에서 제한되었다. 도 7D 및 7E의 삽도는 대응하는 셀에 대해 선택된 충전 및 방전 프로파일을 나타냈다. 예시적인 구체예에서, 배터리는 전하 균형 염으로서 0.5 M $LiPF_6$ 과 함께 아세토니트릴/디글라임의 혼합물(10:1) 중의 2.42 mM $[PDI][TFSI]_2$ 및 1.14 mM $[Fc_4]$ 를 포함했다. 1 C 전류(1.7 mA/cm^2)에서 안정된 후, 전류 밀도는 0.3 C (0.5 mA/cm^2)까지 강하하고 도 8A-8B에 나타난 값까지 계단식으로 증가했다.
- [0044] 특정 구체예에서, 멤브레인은 투석 및 크기 배제 멤브레인이다. 특정 구체예에서, 멤브레인은 셀룰로스로 만들어진다. 멤브레인은 산화전극액과 환원전극액을 분리하고 넓은 범위의 전압(예를 들어, 약 3V 초과) 및 온도(예를 들어, 약 -20 °C 내지 약 110 °C)에서 활성 성분의 횡단을 방지한다.
- [0045] 특정 구체예에서, 멤브레인을 소듐 나프탈레나이드의 용액(대략 -3.0 V vs $Fc^{0/+}$)에 담그고 이어서 이 멤브레인을 사용하여 H-셀을 조립했다. H-셀의 한 챔버를 아세토니트릴 중의 $[PDI][TFSI]_2$ 로 채우는 한편, 다른 챔버는 순수한 아세토니트릴을 수용했다. $[PDI][TFSI]_2$ 는 작은 크기 및 강한 흡수로 인해 횡단 실험에 사용되었다. 밤새 교반한 후, $[PDI][TFSI]_2$ 의 검출 가능한 횡단이 눈에 띄게 관찰되지 않았다 (도 9A). 강한 산화 ($NOBF_4$, 대략 0.9 V vs $Fc^{0/+}$) 조건은 유사한 결과를 나타냈지만 $[PDI][TFSI]_2$ 의 횡단으로부터 약한 형광이 있었다 (도 9B). 사이클링은 아마도 활성 전해질의 횡단으로 인한 작은 단조 페이드를 나타냈다 (도 9C-9D).
- [0046] 특정 구체예에서, 이온 교환은 멤브레인을 통해 산화전극액과 환원전극액 사이에서 일어난다. 일부 구체예에서, 멤브레인은 환원 또는 산화 조건에서 작동할 수 있다. 예를 들어, 멤브레인은 소듐 나프탈레나이드 또는 무수 디글라임 용액에 대한 노출 약 4 시간 후 활성 성분의 횡단을 방지할 수 있다 (12 일에 걸쳐 0.05%, 도 10 및 11).
- [0047] 도 12A-12E에 나타나는 한 구체예에서, 멤브레인 안정성이 산화전극 셀(1)에서의 아세토니트릴 및 환원전극 셀(2)에서의 블랭크 아세토니트릴 중의 $[PDI][TFSI]_2$ 및 $LiPF_6$ 을 갖는 H-셀에서 측정되었고 멤브레인(10)은 그 사이에 배치되었다. (12B) 15 h 후 110 °C까지 가열된 멤브레인, (12C) 15 h 후 -20 °C까지 냉각된 멤브레인, (12D) 15 h 후 소듐 나프탈레나이드-처리된 멤브레인을 갖는 H-셀, 및 (12E) 15 h 후 $NOBF_4$ -처리된 멤브레인을 갖는 H-셀을 포함하는 상이한 조건이 테스트되었다. 멤브레인은 고온(110 °C) 및 저온(-20 °C)에서 안정한 것으로 밝혀졌다 (도 11)
- [0048] 한 구체예에서, 중성 상태의 $[Fc_4]$ 분자의 횡단이 31 mg을 THF에 용해시키고 이 용액을 3.5 kDa 멤브레인과 다른 쪽의 블랭크 THF를 갖는 H-셀의 한 쪽에 넣어 모니터링되었다 (도 13). $[Fc_4]$ 의 몰 흡광도(439 nm 에서 $423.67 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)를 사용하여, 횡단은 0.60%인 것으로 밝혀졌다 (도 13). 비교하면, 비치환 단량체 페로센은 1

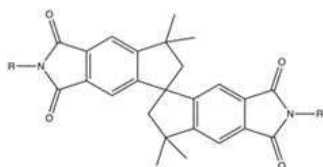
kDa 멤브레인을 통해 밤새 확산되었다.

[0049] 특정 구체예에서, 산화환원 유동 배터리는 지지 전해질을 추가로 포함한다. 특정 구체예에서, 지지 전해질은 전기 전도성을 향상시키는 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)이다. 특정 구체예에서, 지지 전해질은 전기 전도성을 향상시키는 리튬 비스트리플루오로메탄설폰이미드(LiTFSI)이다. 특정 구체예에서, 지지 전해질은 멤브레인을 통과할 수 있고 유기 용매에서 전기 전도성을 가질 수 있다. 장기 안정성 배터리 사이클링이 전하 균형 염으로서 0.5 M LiPF₆을 사용하여 조사되었고 (도 14A-14B), 배터리는 $[PDI]^0 | [PDI]^{2+} | [Fc_4]^{4+} | [Fc_4]^0$ (2.42 mM/1.14 mM)를 포함한다. 전압은 0 내지 1.2 V에서 제한되었다. 쿨롱 효율(청색 원)이 또한 플로팅되었고 99.954%의 평균을 갖는다 (도 14A). 또한, 더 높은 출력 전압을 향한 방전 곡선의 약간의 이동이 있으며, 이는 더 높은 출력을 의미한다. 도 15는 지지 전해질로서 0.5 M LiPF₆을 사용하는 배터리 $[PDI]^0 | [PDI]^{2+} | [Fc_4]^{4+} | [Fc_4]^0$ (2.42 mM/1.14 mM)에 대해 상이한 충전 상태에서의 셀 개방 회로 전압(OCV)을 나타냈다. 도 16은 1.8 mM **[Fc4]** 및 1.17 mM **[PDI][TFSI]₂**를 사용하여 조립된 저농도 셀에 대해 선택된 충전 및 방전 프로파일을 나타냈다. 0.5 M Li[TFSI]이 지지 전해질로서 사용되었다. 도 7D 삽도에 나타나는 것과 동일한 데이터. 도 17은 0.1 mM **[Fc₄]** 및 0.2 mM **[PDI][TFSI]₂**를 사용하여 조립된 고농도 셀에 대해 선택된 충전 및 방전 프로파일을 나타냈다. 0.5 M Li[TFSI]이 지지 전해질로서 사용되었다. 도 7E 삽도에 나타나는 것과 동일한 데이터.

[0050] 당해 분야에서 공지인 임의의 적합한 용매가 본 발명에 사용될 수 있다. 특정 구체예에서, 유기 용매는 비수성 용매이다. 비수성 용매의 비제한적 예는 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 아세트ونی트릴, γ-부티로락톤 (GBL), 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 플루오로에틸렌 카보네이트, N,N-디메틸아세트아미드, 설펜, 트리플루오로톨루엔 또는 이들의 혼합물이다. 특정 구체예에서, 용매는 수성 용매이다. 특정 구체예에서, 수성 용매는 물을 포함한다. 특정 구체예에서, 수성 용매는 염을 추가로 포함한다. 염의 비제한적 예는 NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, 및 LiCl로 이루어진 군에서 선택된다.

[0051] 특정 구체예에서, 산화환원 유동 배터리는 반복하여 충전 및 방전되는 동안 안정하다. 특정 구체예에서, 본원에 개시된 산화환원 유동 배터리는, 일정한 1C (1.6 mA/cm²) 전류에서, 92% 충전 상태에 도달할 수 있고, 이는 80% 초과이며 사이클링 안정성을 나타낸다. 용매로서 물 중의 0.5 M NaCl, 산화전극액으로서 PDI, 및 환원전극액으로서 페로센을 포함하는 예시적인 수성 배터리에서, 사이클링 데이터는 이것이 > 99.99% 용량 유지력, 및 > 99.99% 쿨롱 효율을 가짐을 나타냈다 (도 18A-18B). 특정 구체예에서, 본원에 개시된 산화환원 유동 배터리는 충전 및 방전 사이클 동안 안정한 용량 유지력을 갖는다. 특정 구체예에서, 쿨롱 효율은 용량 유지력의 지표로서 사용되고, 여기서 쿨롱 효율은 전자가 전기화학 반응을 용이하게 하는 시스템으로 전달되는 효율을 기술한다. 특정 구체예에서, 본원에 개시된 산화환원 유동 배터리의 쿨롱 효율은 500 충전 및 방전 사이클 및 약 75 일에 걸쳐 각 사이클에서 약 99%에 근접한다.

[0052] 또 다른 양태에서, 본 발명은 배터리에서 사용하기 위한 스피로-융합 유기 화합물, 및 그러한 유기 화합물을 포함하는 배터리를 위한 시스템 및 방법을 제공한다. 특정 구체예에서, 개시된 주제는 스피로-융합 모티프를 통해 산화환원-활성 유기 분자를 연결하는 구조를 갖는 유기 화합물을 제공한다. 산화환원-활성 유기 분자는 방향족 산화환원 코어를 갖는 임의의 유기 분자일 수 있다. 특정 구체예에서, 유기 화합물은 하기 화학식 (I)로 나타나는 구조를 갖는다:



[0053]

[0054] 특정 구체예에서, 화학식 (I) 화합물은 스피로-융합 탄소 케이지를 통한 프탈이미드 산화환원 분자 이합체화화 의해 생성될 수 있다. 본원에 개시된 스피로-융합 화합물 합성의 예시적인 방법이 도 19에 나타난다. 특정 구체예에서, 유기 화합물은 이미드 작용기와 상이한 가용화 사슬을 갖는 유도체화된 스피로-프탈이미드이다. 특정 구체예에서, R은 알킬, 에테르, 암모늄 염, 또는 임의의 가용화 사슬을 나타낸다. 특정 구체예에서, 화합물은 스피로-프탈아미드 화합물이다. 비제한적인 예시적 스피로-프탈아미드 화합물이 도 20에 나타난다. 특정 구체예에서, R은 에틸을 나타내고, 유기 화합물은 스피로-에틸프탈아미드일 수 있다. 특정 구체예에서, 유기 화

합물은 스피로-에틸카테콜이다.

- [0055] 본원에 개시된 구체예에서, 6일의 사이클링은 기기장치 및 셀 구성의 실험적 한계 내에서 용량 저하가 없음을 나타냈다 (도 21 & 22). 1 주의 충전에 걸쳐 저하가 관찰되지 않았다 (도 23).
- [0056] 개시된 주제는 또한 용량 성능을 위한 공학기술 개선과 함께 신규한 전해질의 유기 합성을 통한 더 높은 전압 및 더 높은 용량의 산화환원 유동 배터리 개발에 관한 것이다. 또 다른 양태에서, 본 발명은 본원에 개시된 스피로-융합 유기 화합물, 또는 적합한 이의 유도체를 포함하는 산화환원 유동 배터리를 제공한다. 특정 구체예에서, 배터리는 산화전극액을 포함하고, 여기서 산화전극액은 본원에 개시된 스피로-융합 유기 화합물, 또는 적합한 이의 유도체를 포함한다. 특정 구체예에서, 배터리는 환원전극액을 추가로 포함한다. 특정 구체예에서, 환원전극액은 페로센 유도체이다. 특정 구체예에서, 페로센 유도체는 테트라페로센 [**Fc₄**]이다.
- [0057] 특정 구체예에서, 배터리는 환원전극 셀과 산화전극 셀 사이에 배치된 분리막으로서 멤브레인을 추가로 포함한다. 당해 분야에서 공지인 임의의 적합한 멤브레인이 본 발명에 사용될 수 있다. 특정 구체예에서, 멤브레인은 이온 교환 멤브레인이다. 특정 구체예에서, 멤브레인은 미국 가출원 제62/699,489호에 개시된 멤브레인이다. 특정 구체예에서, 멤브레인은 Daramic 175이다. 특정 구체예에서, 배터리는 고체-상태 배터리이다.
- [0058] 본원에 개시된 배터리는 특정 수성 배터리의 범위 밖의 온도 및 전압에서 작동할 수 있다. 예를 들어, 배터리는 고온 및 저온 모두에서 작동할 수 있다. 이는 북부 및 남부 기후에 유용할 수 있다. 특정 구체예에서, 본원에 개시된 배터리는 배터리의 풋프린트(footprint)를 감소시킬 수 있는 높은 전압에서 작동할 수 있다. 그러한 특징은 더 작은 배터리의 개발을 가능하게 하며, 이는 공간 한정된 응용분야에서 유용할 수 있다. 특정 구체예에서, 본원에 개시된 배터리는 도 21에 나타나는 바와 같이 용량 저하가 없다.
- [0059] 개시된 주제는 그리드 저장에서 에너지 생산자 또는 가정용 저장에서 대형 기기 제조업체에 의해 사용될 수 있다. 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 본원에 개시된 스피로-융합 유기 화합물, 또는 적합한 이의 유도체를 사용하는 배터리를 포함하는 전기 저장 시스템을 제공한다. 특정 구체예에서, 전기 저장 시스템은 대규모 전기 저장 시스템(예를 들어, 그리드 저장 시스템)일 수 있다. 특정 구체예에서, 전기 저장 시스템은 소규모 전기 저장 시스템(예를 들어, 가정용 저장 시스템)일 수 있다.
- [0060] 또 다른 양태에서, 본 발명은 환원전극액 전압을 증가시키기 위해 배터리에서 환원전극액으로서 사용하기 위한 사이클로프로페늄 화합물(삼각형 분자)을 제공한다. 특정 구체예에서, 사이클로프로페늄 화합물은 도 24A에 나타나는 디메틸피페리딘 사이클로프로페늄이다. 특정 구체예에서, 사이클로프로페늄 화합물은 삼각형 부분에 부착되는 고리 구조 그룹(사이클로프로페늄 이온)을 포함한다. 비제한적인 예시적 고리 그룹은 피페리딘, 및 피롤리딘, 모폴린을 포함한다. 당해 분야에 공지인 임의의 적합한 산화전극액이 배터리에 사용하기 위해 사이클로프로페늄 화합물과 짝을 지을 수 있다. 특정 구체예에서, 사이클로프로페늄 화합물은 본원에 개시된 임의의 유동 배터리에 사용하기 위해 본원에 개시된 임의의 산화전극액과 짝을 짓는다. 특정 구체예에서, 산화전극액은 [PDI][TFSI]₂이다. 특정 구체예에서, 산화전극액은 트리에틸암모늄 테일 나프탈렌 디이미드(NDI)이다. 특정 구체예에서, 산화전극액은 본원에 개시된 스피로-융합 유기 화합물이다.
- [0061] 본원에 개시된 한 구체예에서, 디메틸피페리딘 사이클로프로페늄은 [PDI][TFSI]₂와 짝을 지어 H-셀 배터리를 생성했다. 배터리는 용매로서 아세토니트릴, 및 지지 전해질로서 LiTFSI를 사용했다. 배터리는 99.63%의 쿨롱 효율 및 99.59%의 용량 유지력을 나타냈다 (도 25A-25C). 본원에 개시된 또 다른 구체예에서, 디메틸피페리딘 사이클로프로페늄은 트리에틸암모늄 테일 나프탈렌 디이미드(NDI)와 짝을 지어 H-셀 배터리를 생성했다. NDI의 분자 구조는 도 26에 나타났다. 배터리는 용매로서 아세토니트릴, 및 지지 전해질로서 LiTFSI를 사용했다. 배터리는 99.5%의 쿨롱 효율 및 99.6%의 용량 유지력을 나타냈다 (도 27A-27C). 본원에 개시된 또 다른 구체예에서, 디메틸피페리딘 사이클로프로페늄은 도 28C에 나타나는 스피로-융합 화합물과 짝을 지었다. LiTFSI는 지지 전해질로서 사용되었고, 멤브레인은 통계적으로 주 단위였다. 한 시간 충전 후, 전압 컷오프 방전이 측정되었다. OCV는 2.4V였고 완전히 충전될 경우 더 높을 수 있다. 쿨롱 효율 및 전압 프로파일이 도 28A-28B에 나타났다.
- [0062] 특정 구체예에서, 본원에 개시된 배터리는 용매로서 이온성 액체(예를 들어, 도 29), 및 상이한 전압을 갖는 다양한 사이클로프로페늄(예를 들어, 도 30에 나타나는 피롤리딘 TAC)을 사용하여 생성될 수 있다.
- [0063] 특정 구체예에서, 전압은 이온성 액체를 사용하여 염으로써 조작될 수 있다. 전압은 반대 이온을 조작하여 변

화될 수 있다. 한 구체예에서, 배터리는 도 31에 나타나는 전해질을 사용하여 생성되었다. 이 배터리에 대해 충전 후 개방 회로 전압은 2.95 V였다 (도 32).

[0064] 실시예 배터리에 사용된 멤브레인은 미국 가출원 제62/699,489호의 개시에 따랐다.

[0065] 실시예

[0066] 개시된 본 발명 주제는 제한이 아니라 개시된 본 발명 주제의 예시로서 제공된 다음의 실시예를 참조하여 더 잘 이해될 것이다.

[0067] **실시예 1: 높은 쿨롱 효율 및 안정한 사이클링을 갖는 유동 배터리에 대한 재료 플랫폼**

[0068] 본 실시예는 등급 안정성에서 가장 우수한 유기 매질에 용해된 모든 유기 전해질을 포함하는 작동 배터리를 설명했다. 산화환원 분자는 1 mol 전자/리터 초과 용해도를 가졌고, 0.4 M 전자 농도를 갖는 셀은 >450 사이클 (>74 일)의 지속적 성능을 갖는 것으로 입증되었다. 사이클링 동안의 평균 쿨롱 효율은 1 C 속도(1.6 mA/cm²)에서 >99.95%인 한편, 용량 유지력은 매우 안정했다 (사이클당 99.954%). 이 셀은 긴 수명 비수성 산화환원 유동 배터리에 적합한 안정성을 나타냈다. 멤브레인에 있어서, 본 실시예는 활성 물질 횡단을 피하기 위한 텐드리머 전략의 이용을 허용하는 저비용 크기 배제 셀룰로스 멤브레인을 사용했다. 본 실시예는 이러한 셀룰로스-기초 멤브레인이 3 V초과의 높은 전압 및 극한 온도(-20 내지 110 °C)를 지원할 수 있음을 나타냈다. 그러한 큰 전압 익스커션 및 높은 온도 범위는 공지된 수성 시스템으로는 달성할 수 없었다. 따라서, 이러한 안정한 시스템의 전압은 수성 유동 배터리에 사용하기 위한 분자의 변경을 허용한다. 또한, 이러한 전해질을 위한 분자 플랫폼은 유도체화를 통해 쉽게 조정될 수 있다.

[0069] 유기 매질은 적어도 부분적으로 더 큰 전기화학적 창을 통해 접근되는 더 높은 에너지 및 전력 밀도, 이에 따른 유동 배터리의 풋프린트 축소로 인해 특정 응용분야에서 수성 매질보다 바람직할 수 있다. 이러한 이점은 유동 반쪽-셀에 연결된 리튬 금속 또는 층간삽입된 리튬 흑연 전극을 사용하는 고전압 하이브리드 배터리에서 소개되었다. 그러나, 이러한 시스템 중 일부에서는, 전력과 용량이 완전히 분리되지 않는다. 수성 매질의 장점은 공간 비제한 응용분야를 위한 저렴한 비용이다.

[0070] 본 실시예는 유도체화를 통해 용이하게 조정되는 안정한 유기 화합물 설계 및 제조에 의해 RFB에 대한 기회를 다루었다. 본 실시예는 유기 매질에 완전히 용해된 두 가지 전해질 모두를 갖는 매우 안정한 작동 배터리의 첫 번째 예를 제공했지만, 상기 전해질의 전압이 물에서의 사용을 배제하는 것은 아니다. 본 실시예는 유기 용매에 가용성인 두 가지의 신규한 산화환원 쌍을 설명하며, 하나는 페틸렌 디이미드 (PDI)의 유도체 ([PDI][TFSI]₂)에 기초한 배터리의 음극을 위한 것이고 다른 하나는 페로센 유도체([Fc]₄); 도 6B)에 기초한 양극을 위한 것이다.

[0071] 페로센 유도체는 멤브레인 횡단을 방지하기 위한 텐드리머 유사 전략 사용 가능성을 소개했고, [PDI][TFSI]₂는 이러한 종류의 전해질에서 합성 조작의 용이성을 강조하는 가용화 TEG (TEG = (CH₂CH₂O)₃CH₃) 사슬을 가졌다. 이들 분자의 용해도는 >1 mol 전자/리터에 상당하고, >450 사이클의 지속적인 성능이 0.4 mol 전자/리터의 농도를 갖는 셀에서 관찰된다. 비록 하나의 전극에 리튬을 갖는 RFB가 더 높은 에너지 밀도를 갖는 분자를 이용하기는 했지만, 0.4 M이 두 가지 유기 전해질이 유기 매질에 용해된 산화환원 유동 배터리에서 보고된 가장 높은 농도이다. 이 실시예를 위해 생성된 유기 전해질은 매우 가용성이고 전기화학적으로 안정할 뿐만 아니라, 더 높은 전압을 달성하기 위해 전기화학적 특성을 조정하도록 합성적으로 변형될 수 있다. 본 실시예는 또한 셀룰로스-기초 멤브레인이 유기 산화환원 유동 배터리에서 높은 전압(>3 V)을 지원할 수 있고 다양한 온도(-20 내지 110 °C)에서 작동할 수 있음을 입증했다.

[0072] 산화환원 유동 셀의 경우에, 멤브레인 및 활성 분자는 RFB에 대한 원하는 이온 횡단 및 멤브레인 분해를 달성하기 위해 공동으로 개발될 수 있다. 또한, 유기 매질을 위한 잠재적인 멤브레인은 저렴해야 하고 다양한 전압 및 온도에서 활성 성분의 횡단을 확실하게 방지할 수 있어야 한다. 본 실시예는 셀룰로스로 만들어진 투석, 크기 배제 멤브레인이 그러한 응용분야에 적합함을 밝혀냈다. 이러한 멤브레인과 협력하기 위해, 본 실시예는 음성 및 양성 반쪽 셀 각각에 대한 활성 성분으로서 [PDI][TFSI]₂ 및 텐드리머 유사 테트라페로센 화학종 [Fc]₄을 합성했다 (도 6B). 이들의 합성 및 특징규명은 도 2 및 3과 관련하여 더 논의된다.

[0073] 이들은 투석 멤브레인을 가로지르지 못하게 하기 위해 큰 수력학적 반경을 갖는다. 폴리머 및 올리고머에 대해 유사한 전략이 사용되었다. 페틸렌 디이미드는 접근 가능한 2-전자 환원 상태, 전기화학적 안정성 및 간단한

유도체화로 인하여 산화전극액 분자로서 적합한 플랫폼이다. 적절한 사례로서, $[PDI][TFSI]_2$ 가 글리콜 사슬을 갖는 이중 테트라-알킬 암모늄 염으로서 합성되었고, 더 높은 용해도를 달성하기 위한 유도체화의 용이함을 보여준다. 이러한 합성 조정성은 아세토니트릴 중의 1 M 전자 농도에 대한 접근을 제공했고, 이는 26.8 AhL^{-1} 의 이론적 용량에 해당한다. 마찬가지로, 페로센은 잘 알려진 산화-환원 커플을 가지고 용이하게 유도체화된다. $[Fc_4]$ 는 점성 오일이며, 디글라임에서 214.4 AhL^{-1} 의 이론적 용량을 나타내는 2 M 전자 (네 개의 서브유닛으로 인해 8 M 전자) 최대 농도를 제공했다. 용해도 및 수력학적 반경이 개선되어 멤브레인 횡단을 제한하면서 최대 전력 밀도를 달성했다.

[0074] 도 7A는 $[PDI]^{2+}$ 및 $[Fc_4]$ 를 포함하는 용액의 순환 전압전류도를 나타냈다. 이 데이터로부터, 표준 개방 회로 전압이 추출되었다. 이들 화합물을 4:1 MeCN:THF (v/v) 용매 혼합물에 혼합하여, 나타난 전압전류도를 생성했다. $-0.7 \text{ V vs Ag}^{0/+}$ 주위에 위치한 두 가지의 근접한 전기화학적 이벤트는 페틸렌 디이미드 유도체에 대한 환원으로 알려져 있다 (Lee et al, Chem. Soc. 1999, 121, 3513). 이벤트의 약간의 분리로 인해, 첫 번째 및 두 번째 이벤트의 개별적인 E1/2가 결정될 수 없다. $[Fc_4]$ 는 $\sim 0.15 \text{ V vs Ag}^{0/+}$ 에서 4-전자 이벤트(각 페로센 유닛마다 하나)를 겪는다. 이들 산화환원 이벤트에 기초하여 $[PDI]^{2+}$ 및 $[Fc_4]$ 로부터 제조된 배터리의 예상 표준 셀 전압은 $\sim 0.85 \text{ V}$ 였다.

[0075] 본 산화환원 유동 배터리를 위한 각각의 성분을 사용하여, 본 실시예는 분리막으로서 투석 멤브레인 및 전극으로서 카본 펠트를 사용하는 정적 셀(H-셀 구성)에서 이 시스템의 안정성을 테스트했다. 측정에 대한 자세한 내용은 아래에 논의된다. $[Fc_4]$ 및 $[PDI][TFSI]_2$ 는 10:1 MeCN:디글라임에 용해되었고 대략 2:1 $[PDI][TFSI]_2:[Fc_4]$ 화학량론(즉, 동일한 전자 몰농도)으로 로딩되었다. 리튬 헥사플루오로포스페이트는 멤브레인을 통과하는 능력 및 아세토니트릴 용액에서의 높은 전도성으로 인해 지지 전해질로서 채택되었다. 또한, 아세토니트릴에 용해된 LiBF_4 및 $[\text{Et}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 가 멤브레인을 통과할 수 있는 것으로 관찰되었다.

[0076] 셀은 1 C (1.6 mA/cm^2)의 정전류에서 작동되었고 각 용액을 교반하며 충전과 방전 사이에서 반복적으로 사이클링되었다 (도 7B 및 6-7). 1-시간 충전/방전 사이클을 촉진하기 위해 저농도가 채택되었다. 이는 이들 셀에 대해 약 50 mWh/L 의 낮은 에너지 밀도를 제공한다. 더 높은 에너지 밀도가 2세대의 더 높은 전압 화합물로서 추구될 것이다. 이러한 1 C 전류에서, 셀은 92% 충전 상태에 도달했고, 이는 80% 초과이며 사이클링 안정성을 나타낸다.

[0077] 안정성의 지표는 시간 경과에 따른 용량 유지력이다. 도 7B는 50 사이클에 걸친 충전 및 방전 과정에 대한 용량 유지력을 나타냈다. 이러한 데이터 선형 피팅(fitting)은 방전 용량에 대해 사이클당 0.0453%의 페이드를 나타내는 기울기를 얻었다. 도 7D는 200 사이클 이상에 걸친 충전 및 방전 과정에 대한 용량 유지력을 나타냈다. 초기의 작은 용량 감소 후, 충전 및 방전 용량은 사이클 40 후 안정되었다. 40으로부터 235까지 이 데이터를 선형 피팅하여, 방전 용량에 대해 사이클당 0.00614%의 페이드를 나타내는 기울기를 얻었다.

[0078] 하전된 활성 분자의 분해를 테스트하기 위해, 셀이 충전된 상태로 11 일 동안 정지되었고, 그 후 사이클링이 재개되었다. 하전된 분자, $[PDI]^0$ 및 $[Fc_4]^{4+}$ 는 저장된 전체 용량(도 7D에서 화살표로 표시된 마름모 모양)이 방전될 수 있었으므로 영향을 받지 않은 채로 있었다. 놀랍게도, 30 회의 추가 충전/ 방전 사이클 동안 사이클링 재개 시에, 용량 손실이 관찰되지 않았다 (도 7D). 통틀어서, 셀 충전 시 형성된 라디칼은 매우 안정적이어서 이 셀이 50% 이상의 충전 상태에서 500 h 이상 존재한 후 분해가 관찰되지 않았다.

[0079] 이러한 안정성은 유기 매질에 용해된 전해질을 사용하는 산화환원 유동 배터리에 대해 전례가 없다. 각 사이클에서의 충전 및 방전 용량으로부터, 본 실시예는 쿨롱 효율(CE)을 계산했다. $\text{CE} = (\text{방전 용량}/\text{충전 용량}) \times 100\%$. CE는 또한 도 7B 및 7D에 플로팅되고 각각 99.954% 및 99.955%의 평균을 나타낸다. 이러한 CE 값은 유기 매질에 전해질이 용해된 산화환원 유동 배터리에 대해서도 현저하며 최적화된 수성 시스템에 접근한다.

[0080] 상이한 충전 상태(states of charge, SOC)에서의 셀의 개방 회로 전압이 측정되었고, 도 7B 삽도에 나타나는 바와 같이 각각 ~ 0.63 로부터 $\sim 0.82 \text{ V}$ 까지 10로부터 90% SOC까지 단조 증가가 발견되었다. 안정성의 또 다른 지표인 건강한 충전 및 방전 프로파일이 관찰되었다 (도 7B 및 7D 삽도). 실제로, 최초 40 사이클 동안 작은 변화가

있고 여기서 ~87% SOC의 초기 용량은 대략 사이클 40에서 ~81% SOC로 안정된다. (도 7C). 종합하면, 이는 유기 매질에서 매우 안정적인 용액 상태 배터리를 나타낸다.

[0081] 새로운 유기 전해질에 대한 한 가지 기준은 고농도에서 충전 시의 안정성이다. 이를 다루기 위해, 고농도 셀이 파우치 셀을 조립하여 테스트되었다. 도 7E는 0.4 M 전자 당량(0.1 M $[Fc]$ 및 0.2 M $[PDI][TFSI]_2$)으로 구축된 배터리의 사이클링을 나타냈다. 이러한 고농도는 장기 사이클링 안정성을 나타내면서 최신 유기 매질 RFB에 필적했다. 이는 99.868%의 사이클 5 초과 평균 CE를 가졌다. 아세토니트릴에서 중성 $[Fc]$ 의 불용성으로 인해 약 20 사이클의 초기 유도 기간이 관찰되었다. 이는 하전된 $[Fc]$ 가 아세토니트릴에 가용성이므로 $[Fc]$ 가 전극을 완전히 관통하는 시간으로 인해 느린 용량 증가를 유발한다. 이러한 유도 기간 후, 셀은 저농도 셀과 유사하게 ~81% SOC에 상응하는 일정한 충전/방전 용량에서 안정되었다 (도 7D 삽도). 저농도 및 고농도 셀의 충전/방전 프로파일은 저농도 셀에서의 교반으로 인해 약간 다른 형상을 가졌으며, 이는 낮은 확산 임피던스 및 컷오프 전압을 향한 급격한 접근을 야기했다. 일단 레벨링되면, 이러한 고농도 셀의 에너지 효율은 사이클 200에서 ~68%로 측정되었다. 종합하면, 이러한 셀은 관련 배터리 작동 조건에서 화합물의 안정성을 입증했다.

[0082] 본 실시예는 멤브레인이 큰 온도 익스커션 및 더 높은 전압의 2세대 화합물을 받아들일 수 있는지 여부를 테스트했다. 멤브레인은 고온(110 °C) 및 저온(-20 °C), 그리고 강한 환원 및 산화 조건에 노출되었고, 그 후 투석이 수행되었다. 자세한 내용은 아래에 개시된다. 예를 들어, 멤브레인을 소듐 나프탈레나이드의 용액(대략 -3.0 V vs $Fc^{0/+}$)에 담그고 이어서 이 멤브레인을 사용하여 H-셀을 조립했다. H-셀의 한 챔버를 아세토니트릴 중의 $[PDI][TFSI]_2$ 로 채우는 한편 (도 1), 다른 챔버는 순수한 아세토니트릴을 수용했다. $[PDI][TFSI]_2$ 는 작은 크기 및 강한 흡수로 인해 횡단 실험에 사용되었다. 밤새 교반한 후, $[PDI][TFSI]_2$ 의 검출 가능한 횡단이 눈에 띄게 관찰되지 않았다 (도 9A). 강한 산화($NOBF_4$, 대략 0.9 V vs $Fc^{0/+}$) 조건은 유사한 결과를 나타냈지만 $[PDI][TFSI]_2$ 의 횡단으로부터 약한 형광이 있었다 (도 9B). 또한 멤브레인은 고온(110 °C) 및 저온(-20 °C)에서 안정한 것으로 밝혀졌다 (도 11, 12A-12E). 더욱이, 전형적인 수성 셀은 이러한 극한 온도에서 작동 불가능할 것이다.

[0083] 본 실시예는 그 다음으로 배터리 작동 조건 하에 멤브레인의 성능에 대한 이러한 처리의 영향을 정량적으로 평가했다. 사이클링은 $NOBF_4$ 로 처리된 멤브레인을 제외하고 테스트된 모든 조건에 대해 안정한 사이클링을 나타냈고, 이는 아마도 활성 전해질의 횡단으로 인한 작은 단조 페이드를 나타냈다 (도 9C-9D). 횡단의 양을 정량화하기 위해, $[Fc]$ 챔버의 UV-Vis 스펙트럼을 수집했다. 강한 발색단 $[PDI][TFSI]_2$ 의 몰 흡광도($E_{max} = 76,341 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)로부터, 본 실시예는 환원, 고온 및 저온 조건에 대해 < 0.05%의 횡단을 밝혀낸 한편, 니트로소늄 산화 조건은 1.25%의 횡단을 제공했다 (방법 섹션 참조). 추가로, 상기 저농도 셀은 (도 7D) 사이클링 후 해체되고 횡단에 대해 확인되었다. UV-vis 분광법은 >30 일 및 >250 사이클 동안 횡단된 0.2%의 $[PDI][TFSI]_2$ 를 나타냈고, 횡단이 무시할 만함을 보여준다. 중요한 발견은 셀룰로스 기초의 멤브레인이 장기간에 걸쳐 유기 용매에서 효과적이며, >3 V 전압 창에 안정하고, 수성 시스템에 이용 가능한 범위 밖의 온도에 안정하다는 것이다.

[0084] 본 실시예는 유기 매질에 용해된 전해질을 사용하는 매우 안정한 배터리를 개시한다. 이 배터리는 사이클당 99.994%의 개선된 용량 유지력을 나타냈다. 이 시스템은 또한 99.955%의 개선된 쿨롱 효율을 나타냈고 이는 수 년 간의 예에서 크게 최적화된 수성 시스템과 비교할 수 있다. 이들 실시예의 전압은 간단한 가용화 변형과 함께 물에서 사용하기에 적합할 수 있다. 본 실시예는 또한 페릴렌 디이미드 코어에 기초한 유동 배터리 분야에 대한 신규한 유기 전해질 플랫폼을 개시했다. 이 화합물의 패밀리는 전기화학적으로 안정하고, 용해도 및 전압 모두에 대해 변형이 가능하다. 이러한 시스템은 더 큰 셀 전압을 위해 사용될 수 있다. 이러한 셀에 채택된 멤브레인은 더 높은 전압(>3 V) 및 수성 시스템의 범위 밖의 더 넓은 온도 변동에 적합한 조건을 견디는 것으로 나타났다.

[0085] **물질.** 모든 화학물질은 상업적 공급처로부터 구입하여 달리 명시하지 않는 한 추가의 정제 없이 사용되었다. 구체적으로, 아르곤하에 충전된 리튬 헥사플루오로포스페이트($LiPF_6$)를 Alfa Aesar로부터 구입하여 글로브박스에 직접 넣었다. 무수 용매를 Sigma-Aldrich (Sure SealTM)로부터 구입하여 글로브박스에 직접 넣어 4Å 체 상에서 저장했다.

[0086] 5 mL H-셀 유리제품은 Adams 및 Chittenden로부터 구입했다 (부품 #952752). 테플론 개스킷은 제공된 바이톤 개스킷의 교체에서 사용된 시트 테플론(0.81mm 두께, Alfa Aesar)으로부터 절단되었다. Sigracell 탄소 섬유 전극(GFD4)이 모든 배터리 테스트에 사용되었다. 멤브레인은 SpectrumLabs로부터 구입했다 (3.5 kD, 재생 셀룰로스, 평평한 시트).

[0087] **합성:** 모든 반응은 달리 명시되지 않으면 오븐 건조 또는 화염 건조된 둥근 바닥 플라스크에서 수행되었다. 플라스크에는 고무 셉터가 장착되었고, 반응은 달리 언급되지 않는 한 양압의 질소 하에 수행되었다. 무수 및 무산소 용매는 활성화 알루미늄 및 담지된 구리 촉매로 패킹된 정제 컬럼으로써 Schlenk 매니폴드로부터 수득되었다 (Glass Contour, Irvine, CA). 자동화 플래시 크로마토그래피는 Teledyne Isco Combiflash Rf200 및 Redisep Rf Gold Silica 컬럼을 사용하여 수행되었다. 최종 전해질 화합물을 대기챔버에서 밤새 이베큐레이션 한 후 글로브박스에 넣었고, 이 시점에 건조 용매에서 4Å 체에서 밤새 건조하고, 이어서 여과하고, 추가의 사용을 위해 증발 건조시켰다.

[0088] **기기 장치.** ^1H , 및 ^{13}C NMR 스펙트럼이 Bruker DRX300 (300 MHz), Bruker DRX400 (400 MHz) 또는 Bruker DMX500 (500 MHz) 분광계에 기록되었다. 양성자에 대한 화학 이동은 테트라메틸실란으로부터 백만분을 다운필드로 기록되었고 NMR 용매 중의 잔류 양성자를 참조한다 (CHCl_3 : δ 7.26; DMSO : δ 2.50; CD_3CN : δ 1.94). 탄소에 대한 화학 이동은 테트라메틸실란으로부터 백만분을 다운필드로 기록되었고 용매의 탄소 공명을 참조했다 (CDCl_3 : δ 77.0, CD_3CN : 118.26). 데이터는 다음과 같이 표현되었다: 화학 이동, 다중도 (s = 단일선, d = 이중선, t = 삼중선, m = 다중선), hertz 단위의 결합 상수, 및 적분. 질량 분석 데이터는 ASAP 프로브 또는 JEOL JMSHX110A/110A 탠덤 질량 분광계가 장착된 Waters XEVO G2-XS QToF를 사용하여 Columbia University Mass Spectrometry 시설에서 획득되었다. 흡수 스펙트럼은 Shimadzu UV 1800 UV-Vis 분광광도계에서 획득되었다.

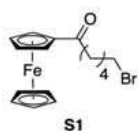
[0089] 순환 전압전류도(CV)는 3-전극 셋업을 사용하여 CHI600C 전기화학 워크스테이션에 기록되었다. 유리질 탄소, 백금 및 Ag/AgNO_3 가 각각 작동, 상대 및 기준 전극으로서 사용되었다. 모든 배터리 사이클링은 프로그래밍된 커스텀 스트립트를 실행하는 National Instruments LabVIEW 소프트웨어를 통해 제어되는 CHI760D galvanostat 또는 Keithley 2400를 사용하여 수행되었다.

[0090] **H-셀 조립체.** 사용된 H-셀을 교반판에 두고 두 컴파트먼트 모두를 자석 교반자로 교반했다. 멤브레인을 30 분 동안 탈이온수에 담그어 박스 밖에서 전처리한 후, 용매로 옮기고 밤새 스팅(sparging)하고 이후 글로브박스에 넣었다. 이어서 멤브레인을 새로운 용매로 옮기고 4 Å 분자체 상에서 적어도 24 h 동안 저장했다. 멤브레인은 H-셀에서 테플론 개스킷 사이에 단단히 고정되었다. 임피던스 측정은 지지 전해질(0.5 M)의 존재와 활성 화합물의 부재에서 가끔씩 기록되었다. 총 저항은 170 ± 4 Ω 인 것으로 관찰되었다. 총 저항에 대한 대부분의 저항 기여가 멤브레인에서 기인하는 것을 고려하면, 면적-비저항(area-specific resistance, ASR)은 ~ 865 Ω/cm^2 에 이른다.

[0091] **파우치 셀 조립체.** 셀은 0.1 M $[\text{Fc}^+]$ 및 0.2 M $[\text{PDI}][\text{TFSI}]$ 에서 조립되었다. 두 가지 셀 컴파트먼트는 동일한 방식으로 제조되었다: 10 μL 의 환원전극액 또는 산화전극액 용액이 (각각의 농도로) 카본 페이퍼에 적하되었다. 이들 탄소 전극은 기계적 지지체 및 전기적 접촉부로서 기능하는 스테인리스강 스페이서에 위치되었다. 마지막으로, 이들은 멤브레인을 사용하여 조립되고 폴리백(Sigma Aldrich) 안에 밀봉되었다.

[0092] **합성 및 특징규명:**

[0093] **1-(6-브로모헥사노일)페로센 (S1):** S1의 분자 구조는 아래에 나타난다

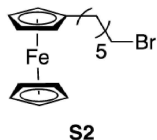


[0094]

[0095] Vulugundam *Org. Biomol. Chem.* 2015에 기초한 변형된 절차가 수행되었다. 오븐 건조된 1 L의 3구 둥근 바닥 플라스크에 페로센 (10 g, 53.8 mmol, 1 eq) 및 AlCl_3 (7.9 g, 59.2 mmol, 1.1 eq)을 충전했다. 플라스크를 비우고 질소로 재충전했다. 캐놀라를 통해 CH_2Cl_2 (500 ml)를 플라스크로 옮겼다. 타이콘 튜브가 장착된 어댑터를 질소 하에 한 입구에 부착했고 튜브를 NaHCO_3 의 포화 용액에 담갔다. 6-브로모헥사노일 클로라이드 (6.6

ml, 43 mmol, 0.8 eq)를 5 분에 걸쳐 첨가했다. 반응 혼합물은 진한 자주색이 되었다. 이를 밤새 교반한 후, TLC (4:1 헥산:EtOAc)에 의해 완료되었음을 판단하고, 염수 (500 ml)에 첨가하고, 유기층을 추출했다. 수성층을 CH₂Cl₂ (2 x 250 ml)로 추출했다. 유기층을 조합하고 염수 (500 ml)로 세척하고, MgSO₄로 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발농축기로 제거했다. 컬럼 크로마토그래피(SiO₂, 100:0으로부터 20:80까지 진행되는 헥산:EtOAc)에 의한 정제가 갈색 오일을 제공했다 (16.8 g, 46 mmol, 100%). 모든 분광 데이터는 이전에 보고된 것과 일치했다.

[0096] 1-(6-브로모헥실)페로센 (S2): S2의 분자 구조는 아래에 나타난다



[0097]

[0098] Vulugundam *Org. Biomol. Chem.* 2015에 기초한 변형된 절차가 수행되었다. 오븐 건조된 500 ml 쉬링크 플라스크에 NaBH₄ 및 AlCl₃를 충전했다. 플라스크를 비우고 질소로 재충전했다. 캐놀라를 통해 THF (400 ml)를 플라스크에 첨가했다. 플라스크를 얼음조에 담그고 15 분 동안 냉각시켰다. 1-(6-브로모헥사노일)페로센 (16.8 g, 46 mmol, 1 eq)을 10 분에 걸쳐 첨가했다. 진한 주황색 용액이 몇 시간에 걸쳐 밝아졌다. 반응을 TLC (9:1 헥산:EtOAc)로 모니터링하고 6 시간 후에 완료된 것으로 판단했다. 반응 혼합물을 H₂O (400 ml)에 부었다. 퀀칭 후, 혼합물을 분별 깔대기에 붓고 투명해질 때까지 수성층을 CH₂Cl₂로 추출했다. 유기층을 Na₂SO₄로 건조시키고, 디캔팅하고, 용매를 회전 증발농축기로 제거했다. 컬럼 크로마토그래피(SiO₂, 100:0으로부터 50:50 까지 진행되는 헥산:CH₂Cl₂)에 의한 정제가 갈색 오일을 제공했다 (12.1 g, 35 mmol, 75%). 모든 분광 데이터는 이전에 보고된 것과 일치했다.

[0099] [Fc₄]: 합성 도식은 도 2에 나타난다. 오븐 건조된 250 ml 쉬링크 플라스크에 NaH (2.55 g, 64 mmol, 20 eq)를 충전했다. 플라스크를 비우고 질소로 세 번 재충전했다. DMF (45 ml)를 첨가하고 반응 혼합물을 빙수조에서 15 분 동안 냉각시켰다. 건조 DMF (60 ml)에 용해된 펜타에리트리톨 (0.435 g, 3.18 mmol, 1 eq)을 8 분에 걸쳐 주사기를 통해 NaH에 첨가했다. 쉬링크 플라스크를 40 분 후 얼음조로부터 제거하고 실온에서 한 시간 동안 교반했다. 건조 DMF (20 ml)에 용해된 1-(6-브로모헥실)페로센 S2 (5.56 g, 15.9 mmol, 5 eq)를 15 분에 걸쳐 첨가했다. 반응 혼합물을 밤새 교반하고, 이 시점에서 TLC (95:5 헥산:EtOAc)는 출발 물질의 소모를 나타냈다. 반응 혼합물이 퀀칭될 때까지 메탄올을 첨가했다. EtOAc (500 ml)를 첨가하고 유기층을 5% LiCl (6 x 125 ml)로 추출했다. 유기층을 Na₂SO₄로 건조시키고, 디캔팅하고, 용매를 회전 증발농축기로 제거했다. 컬럼 크로마토그래피(SiO₂, 100:0으로부터 20:80까지 진행되는 헥산:EtOAc)에 의한 정제가 갈색 오일을 제공했다 (2.55 g, 21 mmol, 66%). (500 MHz, CDCl₃, 300K): δ 4.10 (s, 20H), 4.06 (d, 6.95 Hz, 8H), 4.06 (d, 6.95 Hz, 8H), 3.39-3.36 (m, 중첩, 16H), 2.31 (t, 7.72 Hz, 8H), 1.54 (m, 중첩, 16H), 1.34 (m, 중첩, 16H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 300K): 89.48, 71.40, 69.70, 68.47, 68.05, 67.01, 45.35, 31.12, 29.58, 29.52, 29.46, 26.07 (도 4). IR (ATR) [cm⁻¹] 3092.67, 2928.11, 2855.20, 1711.98, 1635.79, 1463.65, 1275.14, 1267.64, 1261.43, 1104.96, 1000.09, 816.06, 764.37, 758.51, 749.60. C₆₉H₉₂Fe₄O₄에 대해 계산된 HRMS (APCI⁺) m/z (M⁺) = 1208.4402; 확인 1208.4415.

[0100] [PDI][TFSI]₂: 합성 도식은 도 3에 나타난다. 건조 등근 바닥 플라스크 (150 mL)에 교반자에 이어서 문헌 공지된 S3(2.99 g, 5.62 mmol, 1 eq.)를 충전했다 (Biedermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7739). 플라스크를 비우고 N₂로 재충전했고, 이 시점에서 건조 프로필렌 카보네이트를 주사기 (60 mL)를 통해 주입했다. 다음으로, 문헌 공지된 1-아이오도-트리에틸렌글리콜 모노메틸 에테르 (Dobbelin, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1583) (14.9 g, 5.43 mmol, 9.7 eq.)를 주사기를 통해 주입하고 반응 혼합물을 145 °C에서 17 시간 동안 교반했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰고, 이 시점에서 에틸 아세테이트 (400 ml)를 주입하여 생성물을 침전시켰다. 고체 염 S₄를 여과하고, 아세토니트릴 (250 ml)에 재용해시키고, 추가의 에틸 아세테이트 (900 ml)를 사용하여

탈락시켰다. 이를 다시 한 번 수행하여 모든 프로필렌 카보네이트를 제거했고, 아세트니트릴을 감압하에 제거하여 5.6 g (92%)의 진한 적색 고체를 수득했으며, 이는 추가의 정제 없이 후속 클로라이드 이온 교환에 사용되었다.

[0101] 둥근 바닥 플라스크 (100 mL)를 교반자, **S₄** (0.204 g, 0.189 mmol), 및 메탄올 (50 mL)로 충전했다. 앰버라이트 IRA402 클로라이드 형태 (1.27 g)를 첨가하고 반응 혼합물을 24 시간 동안 교반한 후, 반응 혼합물을 먼저 세로로 주름지도록 접은(fluted) 여과지를 통해 여과했다. 벌크 앰버라이트를 여과한 후, 용액을 0.45-미크론 시린지 필터를 통해 여과하여 임의의 미량 앰버라이트를 제거하고 이어서 회전 증발농축기에서 건조시켰다. 이 생성물 **S5**를 추가의 정제 없이 사용했다 (0.176 g, 정량)

[0102] 표적 **[PDI][TFSI]₂**를 획득하기 위해, 둥근 바닥 플라스크 (25 mL)를 교반자, **S5** (0.232 g, 0.384 mmol, 1 eq.), CH₂Cl₂ (14 mL), 및 탈이온수 (8 mL)로 충전했다. 일단 용해되면, 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 (0.308 g, 1.07 mmol, 2.8 eq.)를 첨가하고 반응 혼합물을 20 시간 동안 교반했다. 교반 후, 유기층과 수성층을 분리하고, 이어서 유기층을 AgNO₃에 노출 시 수성 세척액이 침전물을 나타내지 않을 때까지 탈이온수로 세척했다. 세척이 완료되면, 회전 증발농축기를 사용하여 유기층을 증발시켜 표적 화합물 **[PDI][TFSI]₂**를 고체 (0.287 g, 54%)로 수득했다. 테트라-알킬 암모늄 및 TFSI 염의 정전기와 함께 염의 존재에서 TEG 사슬의 동역학으로 인해, 실온에서의 NMR은 농도, 용매, 온도 및 반대 이온의 영향을 받았다. ¹H 스펙트럼을 통합하기 위해, 420K에서 DMSO를 사용하는 한편, 345K에서 LiPF₆ 포화된 CD₃CN을 ¹³C 스펙트럼에 대해 사용했다. (500 MHz, DMSO, 420K): δ 8.97 (광폭 이중선, *J* = 7.7 Hz, 4H), 8.70 (d, *J* = 8.70 Hz, 4H), 4.62 (dd, *J* = 6.65 Hz, *J* = 6.65 Hz, 4H), 4.01 (광폭, 4H), 3.83 (dd, *J* = 6.65 Hz, *J* = 6.65 Hz, 4H), 3.76 (dd, *J* = 4.69 Hz, *J* = 4.69 Hz, 4H), 3.67 (중첩, 4H), 3.63 (중첩, 4H), 3.58 (중첩, 4H), 3.48 (dd, *J* = 4.69 Hz, *J* = 4.69 Hz, 4H), 3.28 (s, 6H), 2.73 (s, 12H). ¹³C NMR (125 MHz, LiPF₆으로 포화된 CD₃CN, 345K): δ 6 163.93, 134.59, 131.89, 129.03, 125.74, 124.54, 122.92, 122.54, 119.99, 72.67, 71.44, 71.01, 65.58, 63.72, 59.24, 53.34, 35.22, 1.67, 1.51, 1.34, 1.18, 1.01, 0.85, 0.68 (도 5). IR (ATR) [cm⁻¹] 3430.1, 3056.0, 2986.4, 2926.3, 2880.8, 1696.55, 1180.31, 809.96, 612.7. C₄₆H₅₈N₄O₁₀에 대해 계산된 HRMS (ESI⁺) *m/z* (*M*²⁺) = 413.2076; 확인 413.2089.

[0103] 장기 사이클링 안정성을 위한 전기화학적 절차

[0104] 장기 안정성 배터리 사이클링이 전하 균형 염으로서 0.5 M LiPF₆(도 14A-14B) 또는 0.5 M LiTFSI(도 7D)를 사용하여 조사되었다. 장기 안정성 배터리 사이클링을 전하 균형 염으로서 0.5 M LiPF₆과 함께 아세트니트릴/디글라임 (10:1)의 혼합물 중의 2.42 mM **[PDI][TFSI]₂** 및 1.14 mM **[Fc₄]**의 농도로 글로브박스 안에서 수행했다. 사용된 H-셀을 교반판에 두고 두 컴파트먼트 모두를 자석 교반자로 교반했다. 멤브레인을 30 분 동안 탈이온수에 담그어 박스 밖에서 전처리한 후, 용매로 옮기고 밤새 스팅킹(sparging)하고 이후 글로브박스에 넣었다. 이어서 멤브레인을 새로운 용매로 옮기고 4 Å 분자체 상에서 저장했다.

[0105] 도 15는 지지 전해질로서 0.5 M LiPF₆을 사용하는 배터리 **[PDI]⁰||[PDI]²⁺||[Fc₄]⁴⁺||[Fc₄]⁰** (2.42 mM/1.14 mM)에 대해 상이한 충전 상태에서의 셀 개방 회로 전압(OCV)을 나타냈다. 도 16은 1.8 mM **[Fc₄]** 및 1.17 mM **[PDI][TFSI]₂**를 사용하여 조립된 저농도 셀에 대해 선택된 충전 및 방전 프로파일을 나타냈다. 0.5 M LiTFSI이 지지 전해질로서 사용되었다. 도 7D 삽도에 나타나는 것과 동일한 데이터. 도 17은 0.1 mM **[Fc₄]** 및 0.2 mM **[PDI][TFSI]₂**를 사용하여 조립된 고농도 셀에 대해 선택된 충전 및 방전 프로파일을 나타냈다. 0.5 M LiTFSI이 지지 전해질로서 사용되었다. 도 7E 삽도에 나타나는 것과 동일한 데이터.

[0106] 전류 밀도

[0107] 상이한 전류 밀도에서의 시스템 성능이 조사되었다. H-셀은 동일한 농도의 **[PDI][TFSI]₂** 및 **[Fc₄]**를 갖는 장기 사이클링 셋업과 동일한 절차에 따라 조립되었다. 1 C 전류(1.7 mA/cm²)에서 안정된 후, 전류 밀도는 0.3 C (0.5 mA/cm²)까지 강하하고 도 8A-8B에 나타난 값까지 계단식으로 증가했다.

[0108] **멤브레인 안정성을 위한 일반적 절차:**

[0109] 처리 전에 멤브레인을 1 h 동안 물에 담갔다. 고온의 경우, 멤브레인을 프로필렌 카보네이트로 행구고, 프로필렌 카보네이트에 넣고 바이알에서 밤새 110 °C까지 가열했다. 저온의 경우, 멤브레인을 아세토니트릴로 행구고 밤새 -20 °C 냉동고에서 바이알 안의 아세토니트릴에 넣어 두었다. 산화 조건의 경우, 멤브레인을 아세토니트릴로 행구고 니트로소늄 테트라플루오로보레이트 (NOBF₄, 아세토니트릴에서 0.1 M)에서 4 h 동안 교반했다. 환원 조건의 경우, 멤브레인을 무수 디글라임으로 행구고, 무수 디글라임에 넣고, 글로브박스에 넣기 전에 3 h 동안 스파징했다. 이를 글로브박스에서 1 h 동안 소듐 나프탈레나이드의 용액 (디글라임에서 0.1 M)에 첨가하기 전에 신선한 디글라임 용액으로 행구었다. 소듐 나프탈레나이드는 전체 시간 동안 지속적인 진한 녹색이었고 이는 시약의 퀀칭이 없음을 나타냈다. 멤브레인을 물에만 담그고 아세토니트릴로 행구는 대조가 또한 수행되었다.

[0110] 이들 조건에 따라, 아세토니트릴 중의 [PDI][TFSI]₂ (20 mg) 및 LiPF₆ (60 mg)를 H-셀의 한 쪽에 첨가했다. 불소 NMR을 15 h 후에 수집했고 모든 조건에 대해 염의 횡단을 나타냈다. 최소량의 형광을 볼 수 있는 니트로소늄 테트라플루오로보레이트를 제외하고 모든 조건에 대해 블랭크 쪽이 무색이었다. 대조군 H-셀을 추가 12 일 동안 횡단에 대해 모니터링했고, 이 시점에서 흡광도는 UV-가시광선 분광법에 의해 측정되었고 양은 [PDI][TFSI]₂의 몰 흡광도를 사용하여 결정되었다 (12 일에 걸쳐 0.05%, 도 10 및 11).

[0111] 이러한 정성적 실험 후, 위에 언급한 것과 동일한 네 가지 조건으로 처리된 멤브레인을 탈기된 무수 용매 중에서 글로브박스에 넣고 0.5M LiPF₆ 중의 19 mg [PDI][TFSI]₂ 및 9 mg [Fc₄]와 함께 사이클링 실험에 사용했다 (도 9C). 셀은 1 C 전류(0.7 mA)에서 12 사이클 동안 작동되었다. 실험의 마지막에, UV-가시광선 스펙트럼을 [Fc₄] 쪽에서 수집했다. 나프탈레나이드, 고온 (110 °C), 저온 (-20 °C), 및 NOBF₄ 조건은 각각 0.038%, 0.028%, 0.032%, 및 1.25% 횡단을 나타냈다 (도 11).

[0112] 중성 상태의 [Fc₄] 분자의 횡단이 31 mg을 THF에 용해시키고 이 용액을 3.5 kDa 멤브레인과 다른 쪽의 블랭크 THF를 갖는 H-셀의 한 쪽에 넣어 모니터링되었다 (도 13). 블랭크 쪽의 흡광도를 13 일 후에 수집했다. [Fc₄]의 몰 흡광도(439 nm에서 423.67 M⁻¹ cm⁻¹)를 사용하여, 횡단은 0.60%인 것으로 밝혀졌다 (도 13). 비교하면, 비치환 단량체 페로센은 1 kDa 멤브레인을 통해 밤새 확산된다.

[0113] **실시예 2: 개시된 화합물을 포함하는 물 배터리는 높은 쿨롱 효율 및 안정한 사이클링을 가진**

[0114] 물 배터리가 본원에 개시된 화합물을 사용하여 생성되었다. PDI는 산화전극액으로서 사용되었고, 페로센은 환원전극액으로서 사용되었다. 배터리는 음이온 교환 멤브레인 및 카본 펠트 전극을 포함했다. 분자 코어 및 용매는 셀룰로스 크기 배제 멤브레인과 상용성이었다. 배터리에 사용된 용매는 물 중의 0.5 M NaCl이었다.

[0115] 사이클링 데이터는 물 배터리가 > 99.99% 용량 유지력 및 > 99.99% 쿨롱 효율을 가짐을 나타냈다 (도 18A-18B).

[0116] **실시예 3: 유기 배터리에서 사용하기 위한 스피로-융합 화합물.**

[0117] 스피로-융합 탄소 케이지를 통해 융합된 프탈이미드 산화환원 분자가 유기 배터리에서 사용하기 위해 생성되었다. 스피로-융합 화합물은 긴 수명 동안 유기 라디칼을 안정시키기 위해 유해한 반응성을 입체적으로 차단했다. 두 개의 산화환원-활성 유기 분자를 융합하기 위한 스피로-융합의 사용은 화합물 사이의 분자 패킹 불가능으로 인해 우수한 용해도를 제공했다.

[0118] 배터리는 혼합된 셀 배터리에서 환원전극액으로서 매우 안정한 페로센 올리고머 (Fc₄) 및 산화전극액으로서 스피로-에틸프탈이미드를 사용하고, 예를 들어, 분리막으로서 시판 Daramic 175를 사용하여 생성되었다. 페로센 올리고머는 높은 안정성의 환원전극액이므로, 임의의 분해가 스피로-에틸프탈라이드의 결과일 수 있다. 배터리 셀은 셀 각각의 컴파트먼트에서 두 가지 화합물을 갖는 혼합된 셀이었다. Daramic 175 멤브레인은 150 nm 기공을 가지며 용매로 세척되고 건조되었다. 디메톡시에탄 (DME)이 용매로서, LiTFSI가 지지 전해질로서 사용되었다. 6일의 사이클링은 기기장치 및 셀 구성의 실험적 한계 내에서 용량 저하가 없음을 나타냈다 (도 21 & 22).

[0119] 1 주의 충전에 걸쳐 저하가 관찰되지 않았다 (도 23). 방전 시 충전 상태는 ~87%이었다. 이는 매우 반응성인 라디칼일 것에 대해 산화전극액 반쪽-셀 내의 스피로프탈이미드의 거의 모든 분자의 충전을 나타냈고, 이는 이후 유해한 반응을 입체적으로 차단하는 스피로-융합으로 인해 안정했다. 또한, 분자의 캘린더 페이드(calendar

fade)가 이전에 보고된 특정 고전압 유기 라디칼에 비해 개선되었다.

[0120] 더욱이, 이러한 모티프는 일반적이며 수많은 방향족 산화환원 코어에 적용될 수 있다. 예를 들어, 스피로프탈 이미드는 이미드 작용기와 상이한 가용화 사슬로써 유도체화될 수 있다. 또한, 산화전극액 스피로-에틸카테콜은 높은 전압을 갖는 매우 안정한 유기 라디칼일 수 있다.

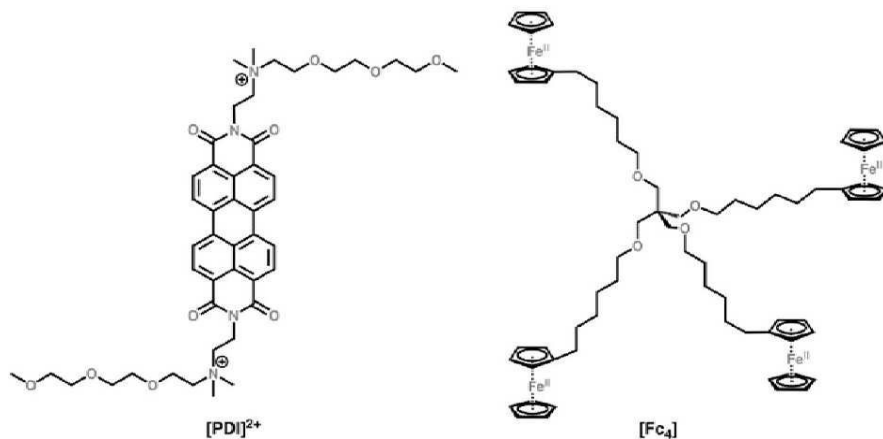
[0121] 비록 개시된 본 발명 주제 및 이의 장점이 상세하게 설명되었지만, 개시된 발명 주제의 사상 및 범위를 벗어나지 않으면서 본 명세서에서 다양한 변화, 대체 및 변경이 이루어질 수 있음을 이해해야 한다. 또한, 본 출원의 범위는 본 명세서에서 설명된 특정 구체예로 제한되도록 의도되지 않는다. 따라서, 첨부된 청구 범위는 그러한 공정, 기계, 제조, 물질 조성, 수단, 방법 또는 단계를 그 범위 내에 포함하도록 의도된다.

[0122] 다양한 특허, 특허 출원, 간행물, 제품 설명, 프로토콜 및 서열 수탁 번호가 본 출원 전체에 걸쳐 인용되어 있으며, 각각의 발명은 모든 목적을 위해 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

도면

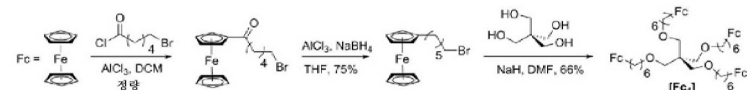
도면1

도 1



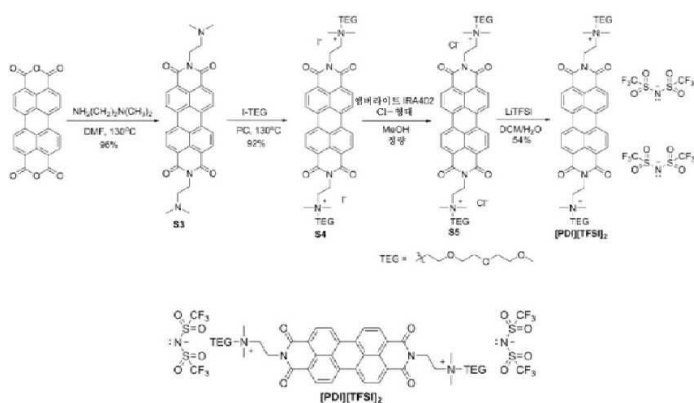
도면2

도 2



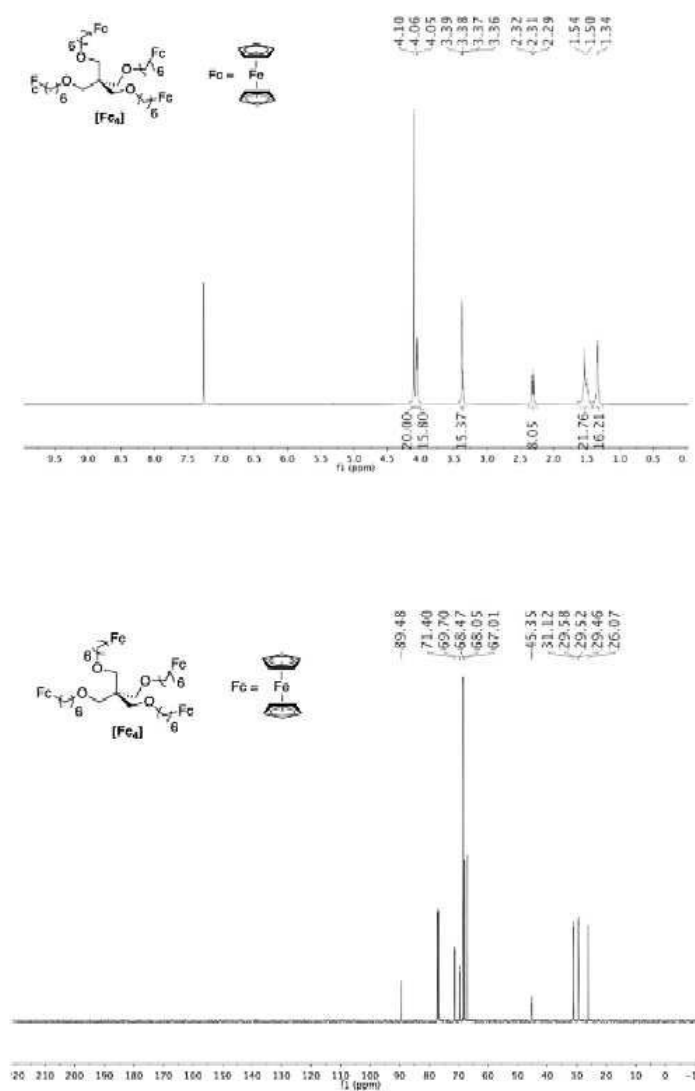
도면3

五三



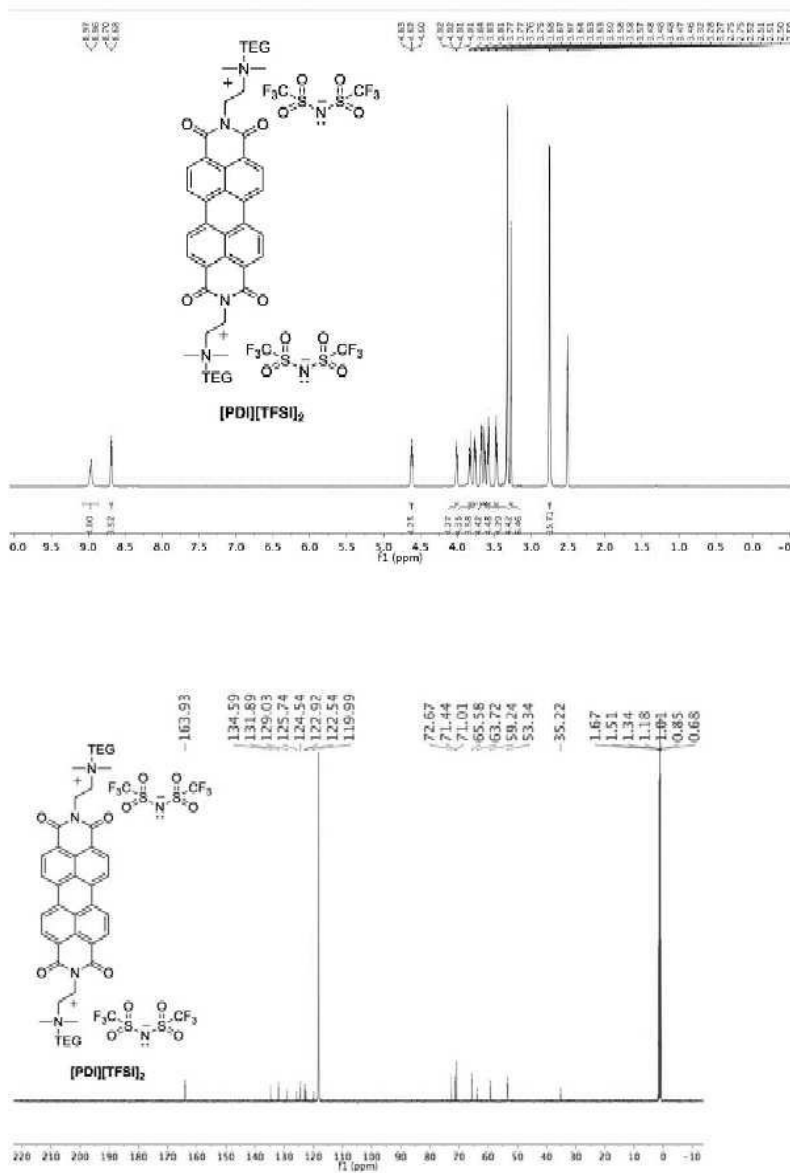
도면4

도 4



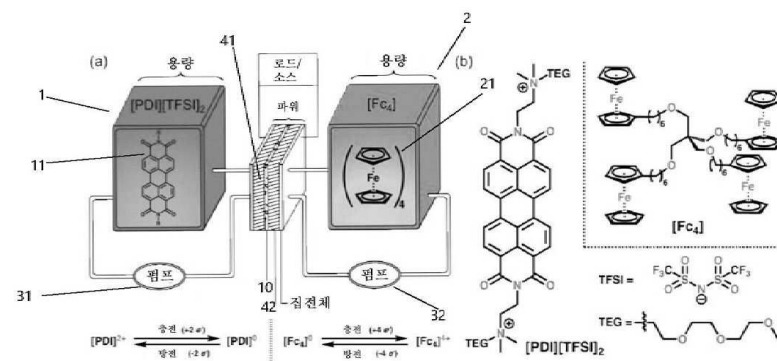
도면5

도 5



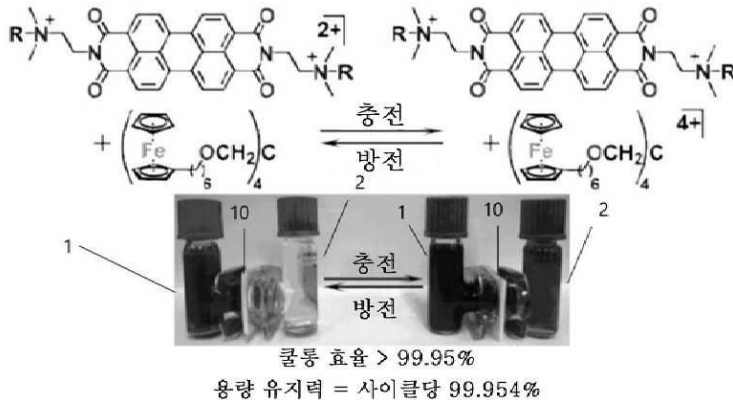
도면6ab

도 6A-6B



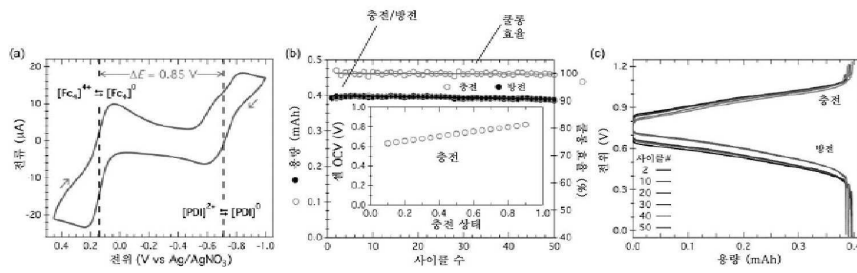
도면6c

도 6C



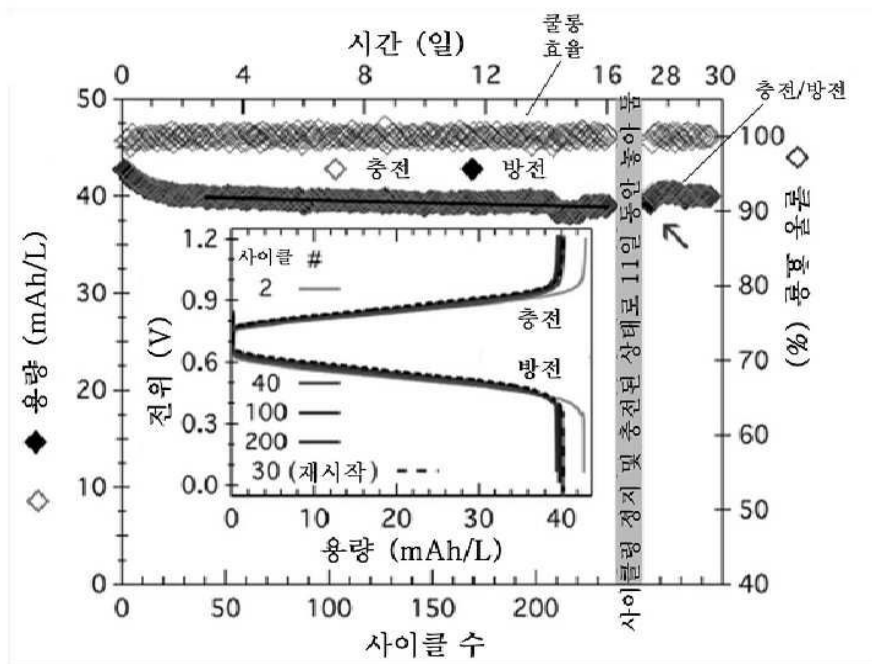
도면7abc

도 7A-7C



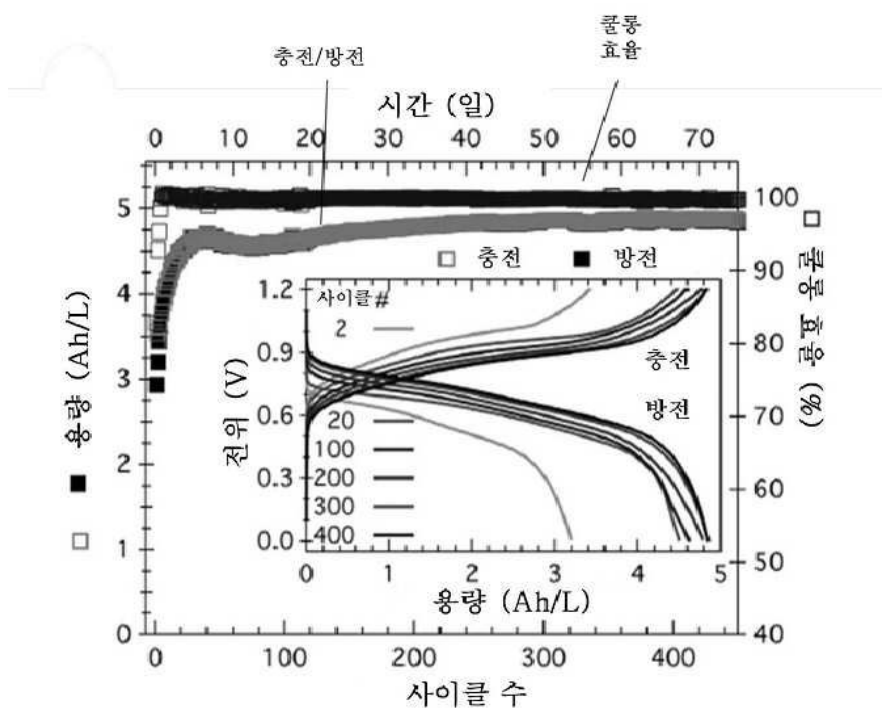
도면7d

도 7D



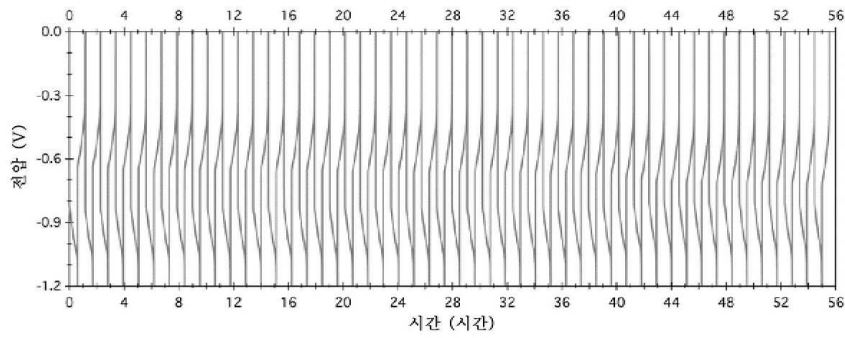
도면7e

도 7E



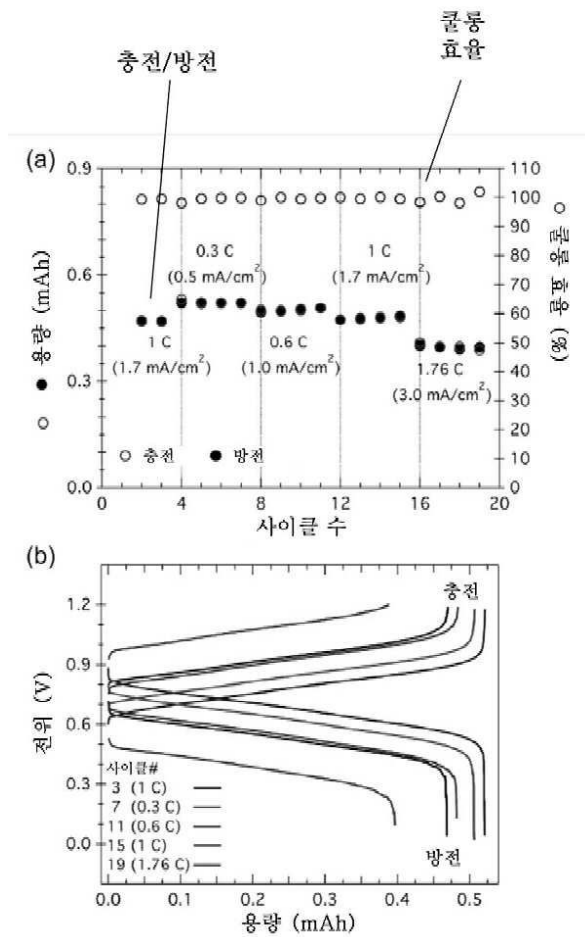
도면7f

도 7F



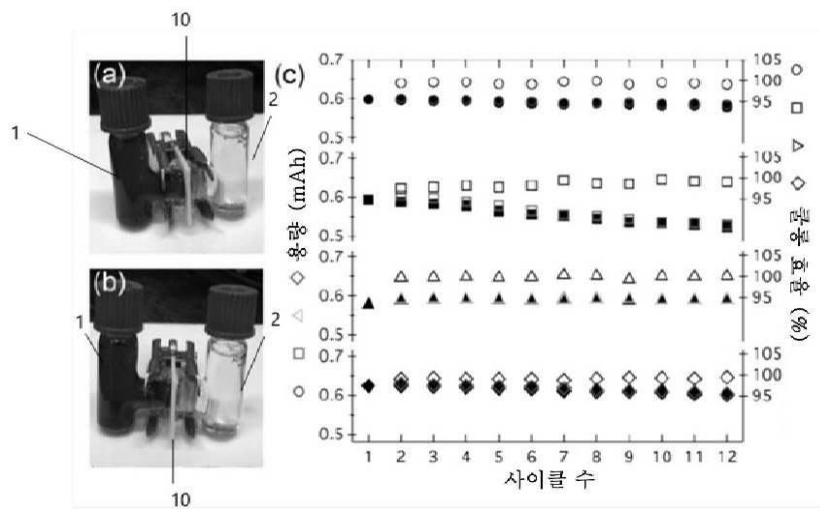
도면8

도 8A-8B



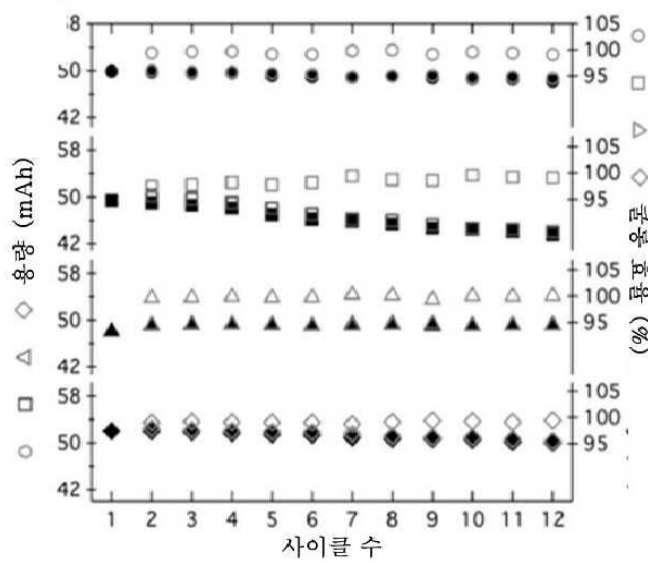
도면9abc

도 9A-9C



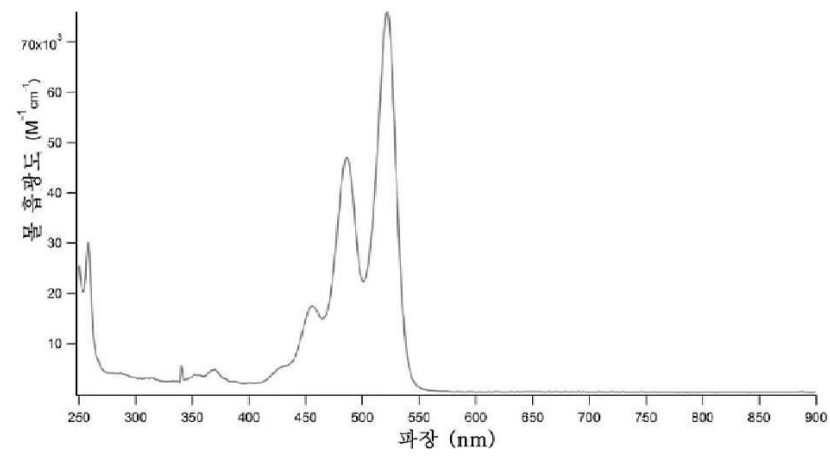
도면9d

도 9D



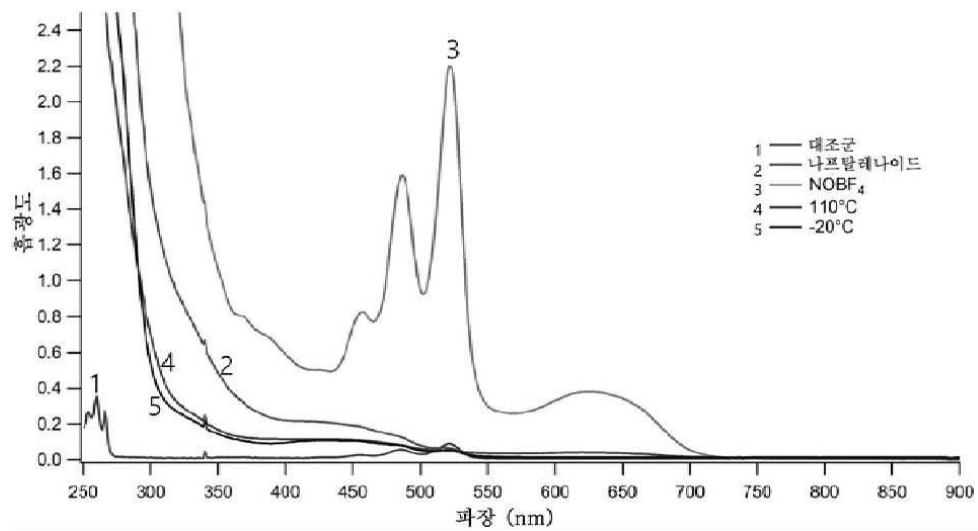
도면10

도 10



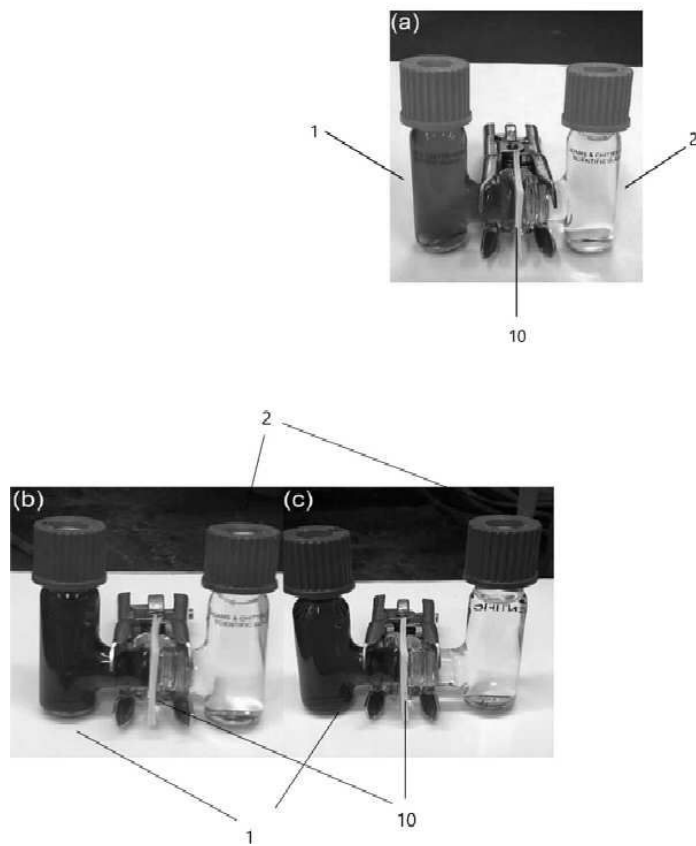
도면11

도 11



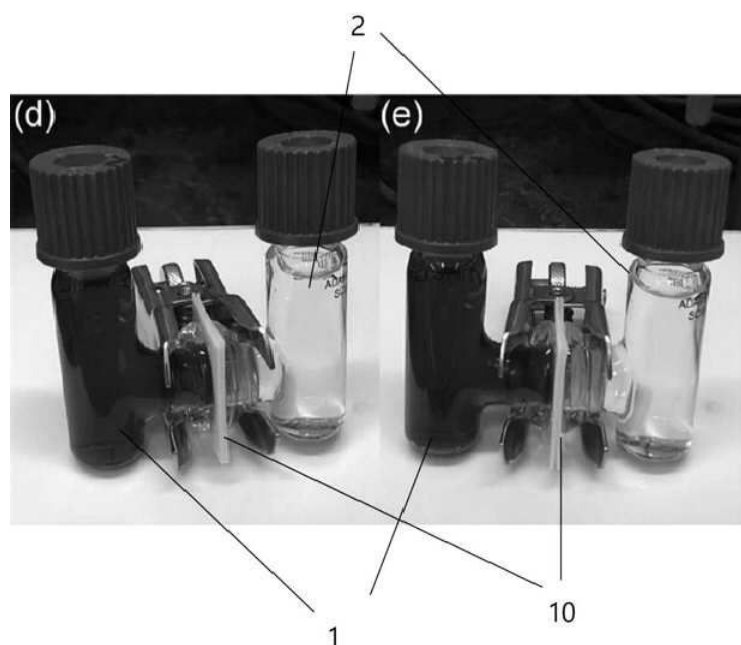
도면12abc

도 12A-12C



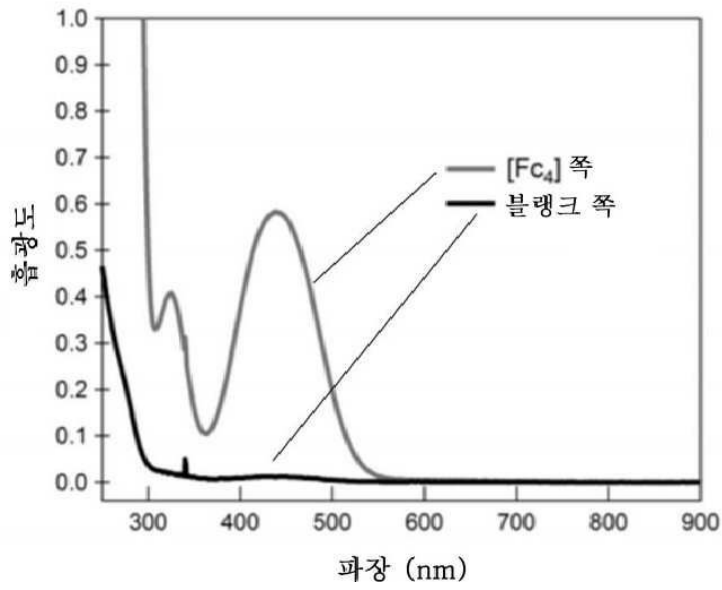
도면12de

도 12D-12E



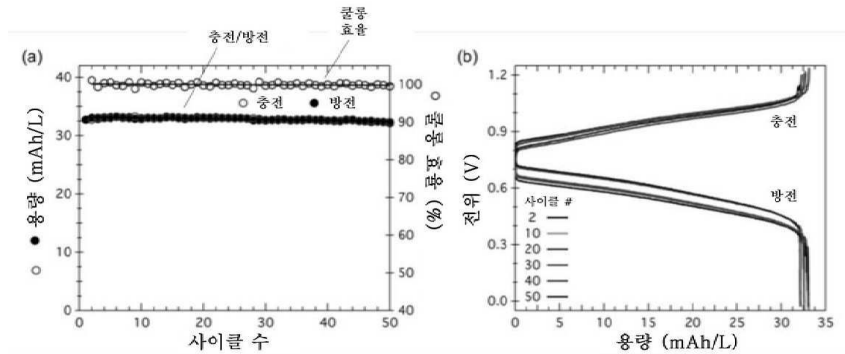
도면13

도 13



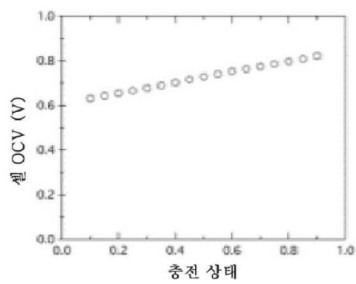
도면14

도 14A-14B



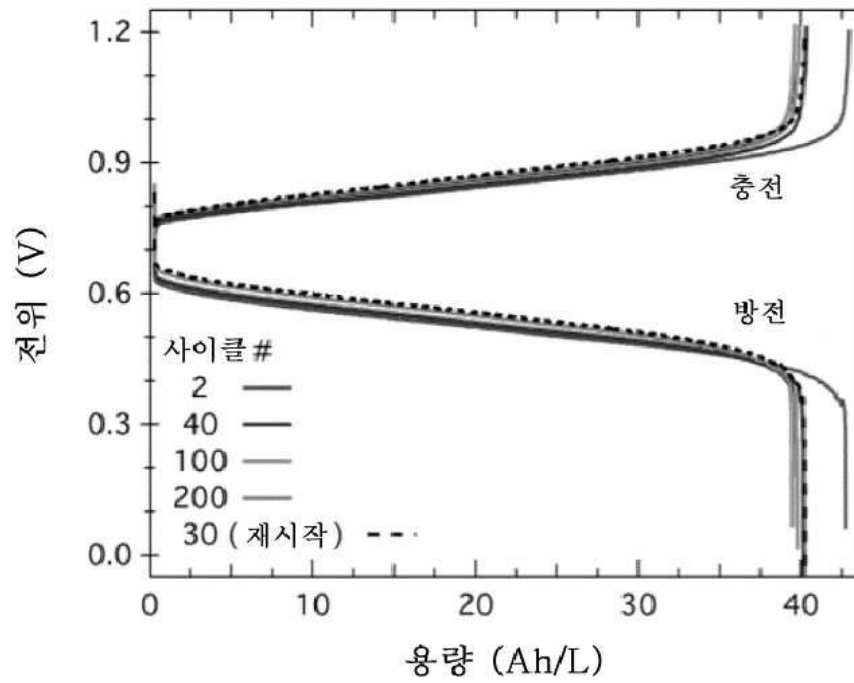
도면15

도 15



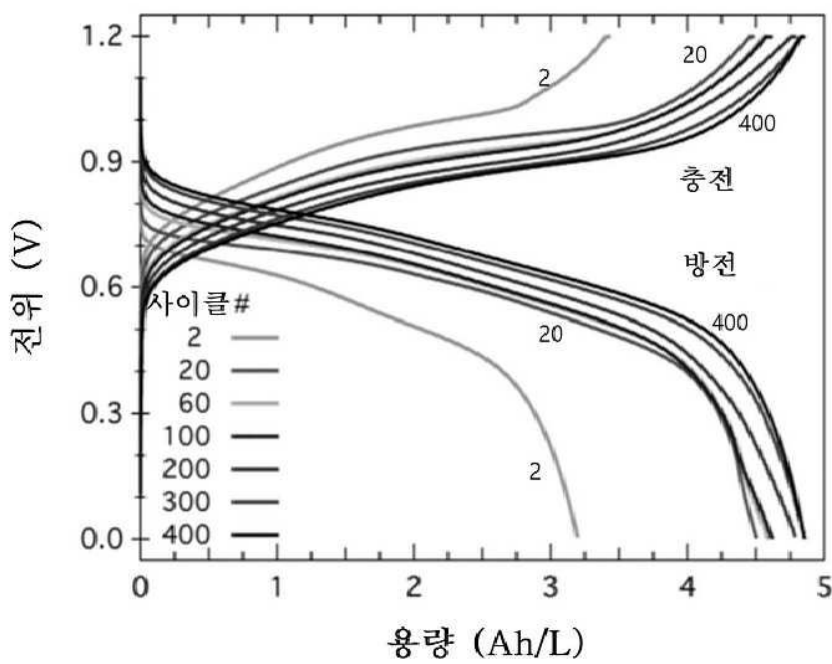
도면16

도 16



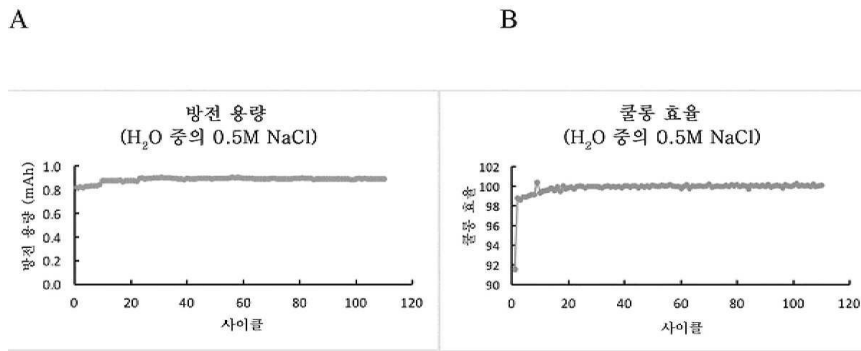
도면17

도 17



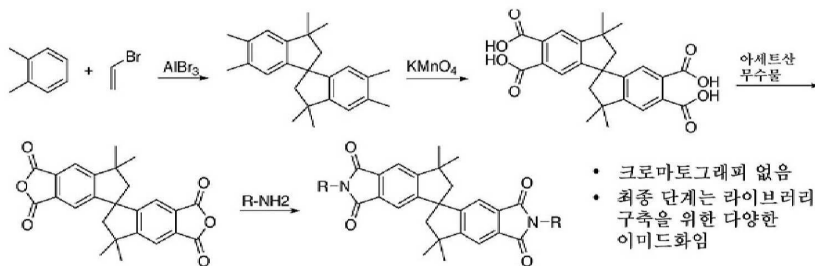
도면18

도 18A-18B



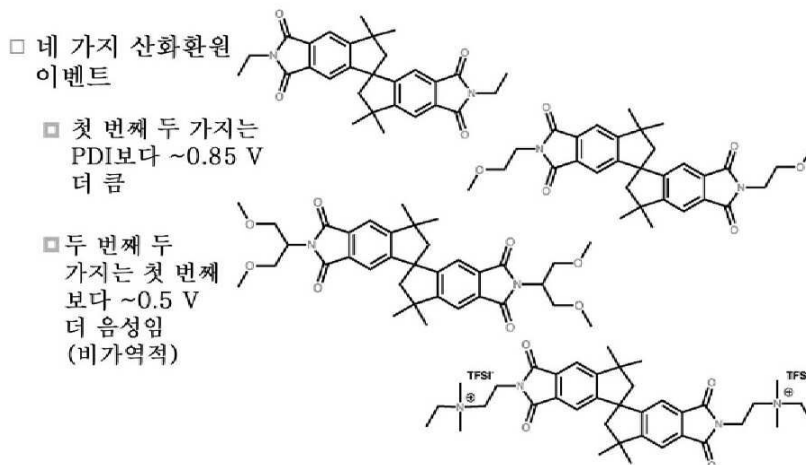
도면19

도 19



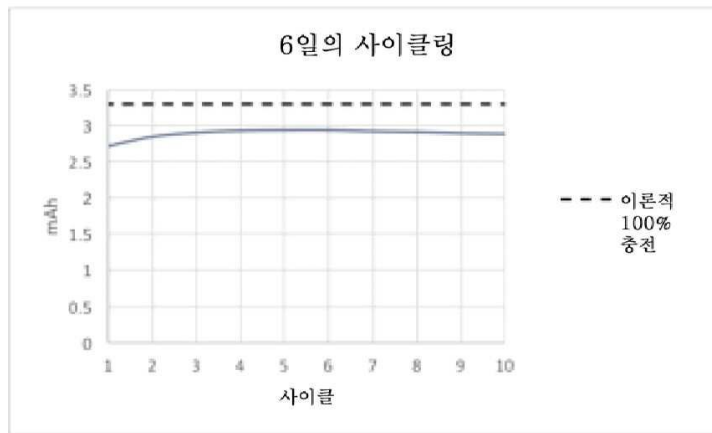
도면20

도 20



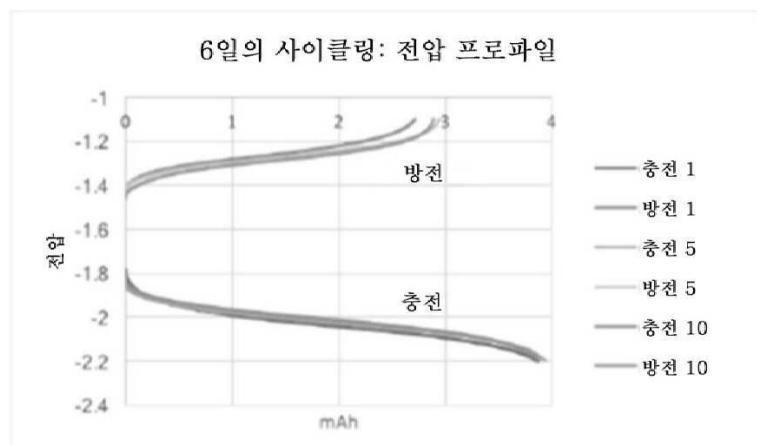
도면21

도 21



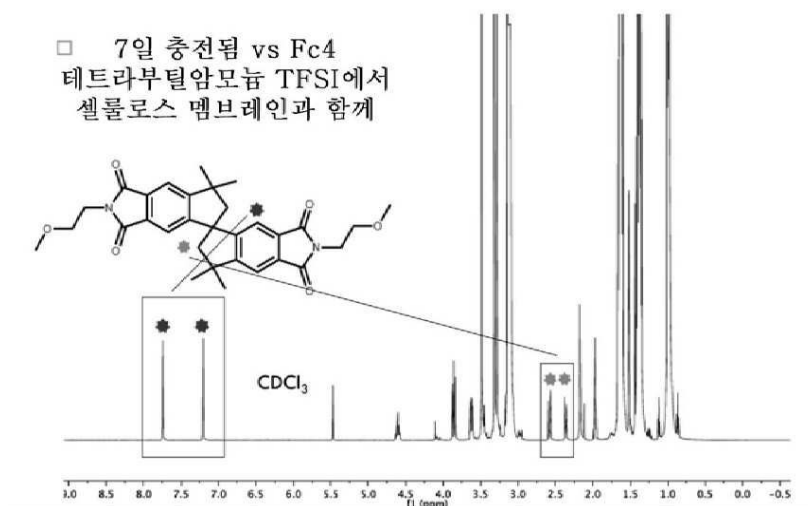
도면22

도 22



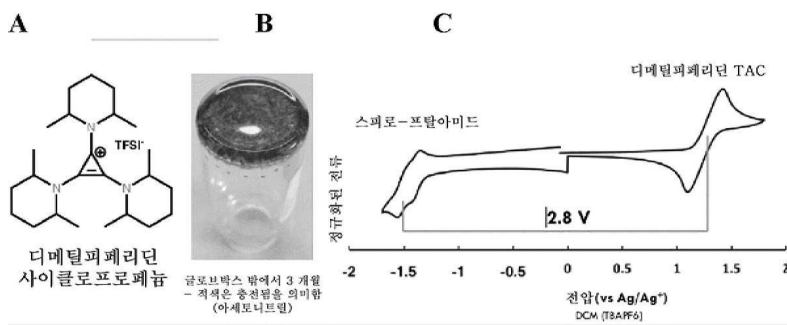
도면23

도 23



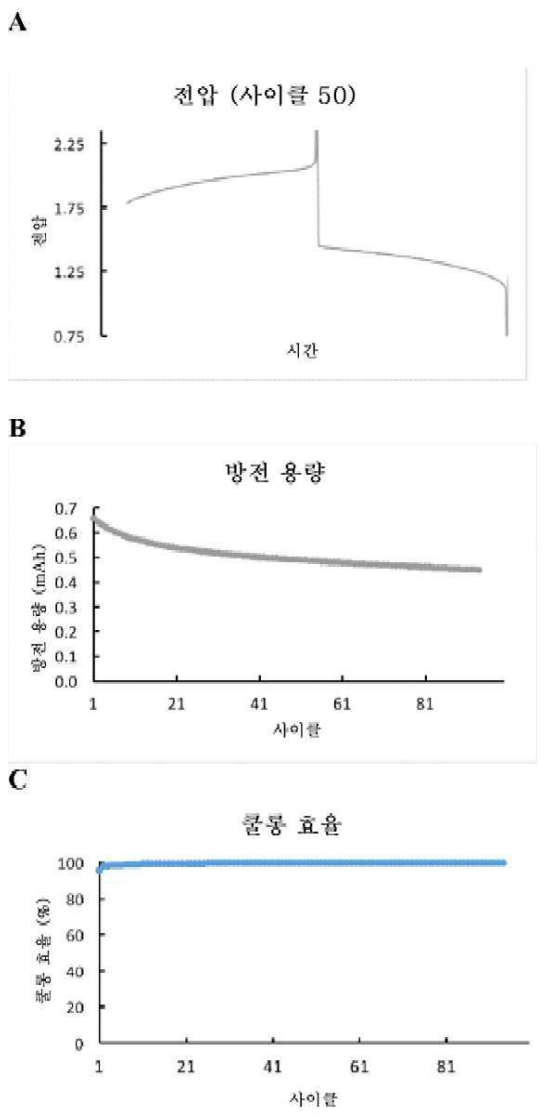
도면24

도 24A-24C



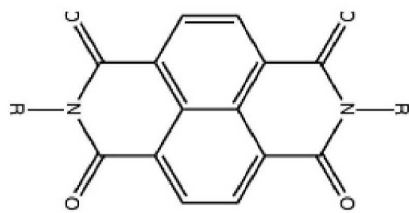
도면25

도 25A-25C



도면26

도 26

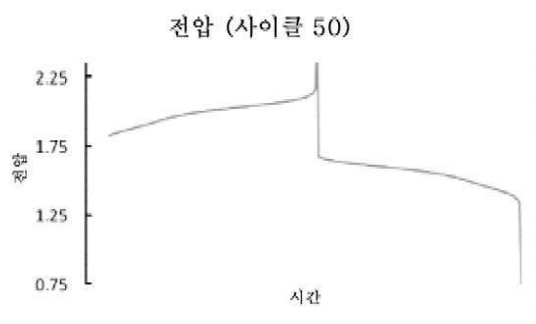


NDI - 나프탈렌 디이미드

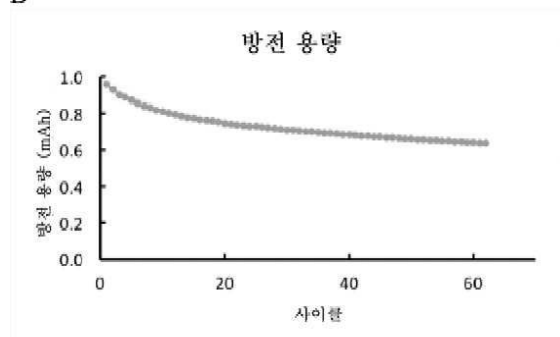
도면27

도 27A-27C

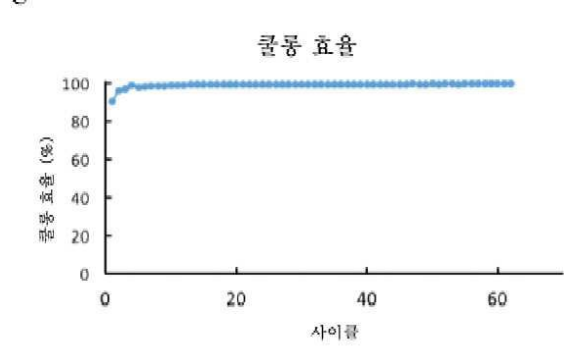
A



B



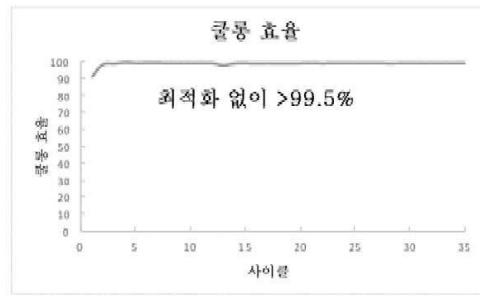
C



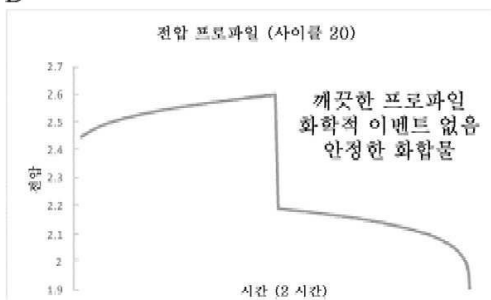
도면28

도 28A-28C

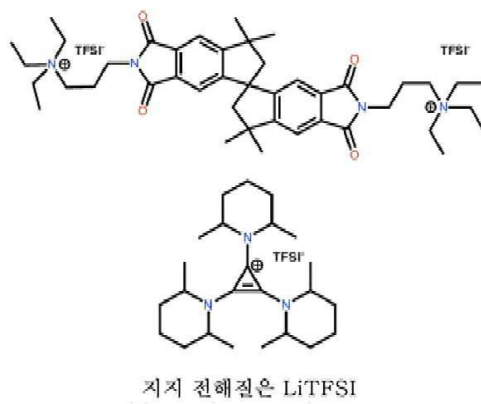
A



B

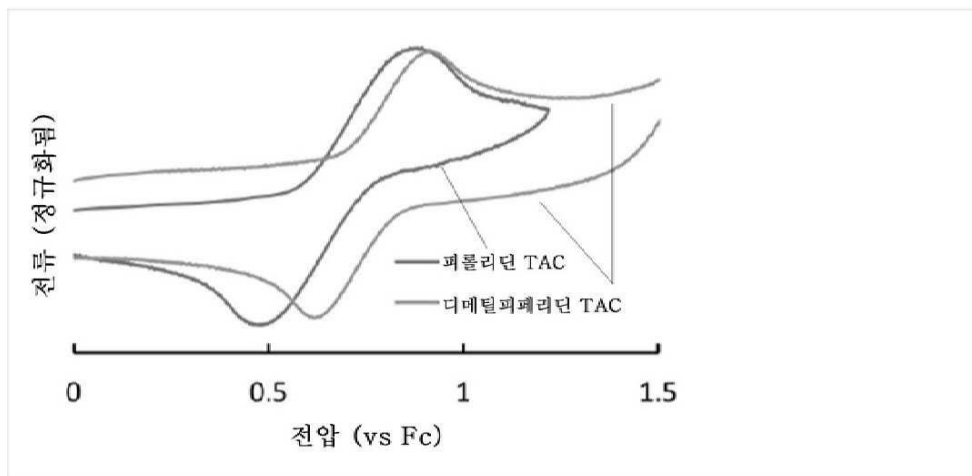


C



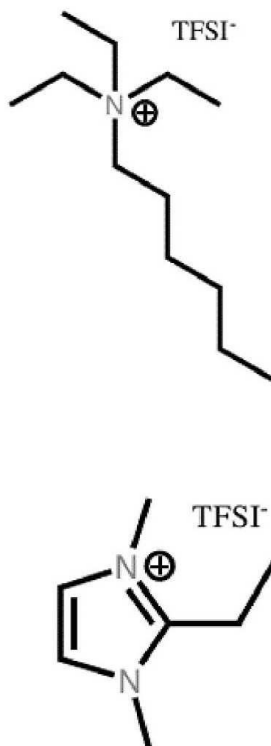
도면29

도 29



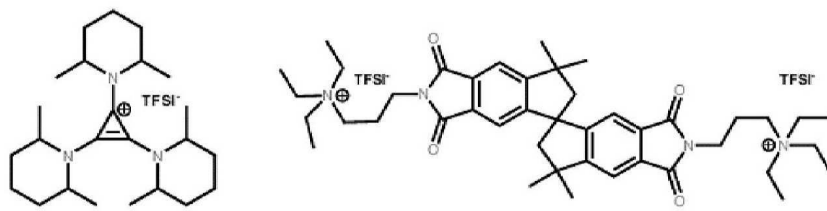
도면30

도 30



도면31

도 31



지지 전해질은 테트라부틸 암모늄 TFSI이다

도면32

도 32

