



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0092619
(43) 공개일자 2017년08월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/39 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/58 (2015.01)
H01M 4/66 (2006.01) H01M 4/74 (2006.01)
H01M 4/80 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/399 (2013.01)
H01M 10/0562 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7017918
(22) 출원일자(국제) 2015년12월01일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년06월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/063244
(87) 국제공개번호 WO 2016/089902
국제공개일자 2016년06월09일
(30) 우선권주장
62/087,507 2014년12월04일 미국(US)

(71) 출원인
세라마테크, 인코오포레이티드
미합중국 유타주 84119 솔트레이크 시티 사우스 900 웨스트 2425
(72) 발명자
브하바라주, 사이
미국 84088 유타주 웨스트조던 사우스 3110 웨스트 9358
에클레톤, 알렉시스
미국 84047 유타주 미드베일 #디28 웨스트 투스카니 뷰 로드 1004
로빈스, 매튜
미국 84045 유타주 사라토가 스프링스 아만다 레인 1736
(74) 대리인
양영준, 김영

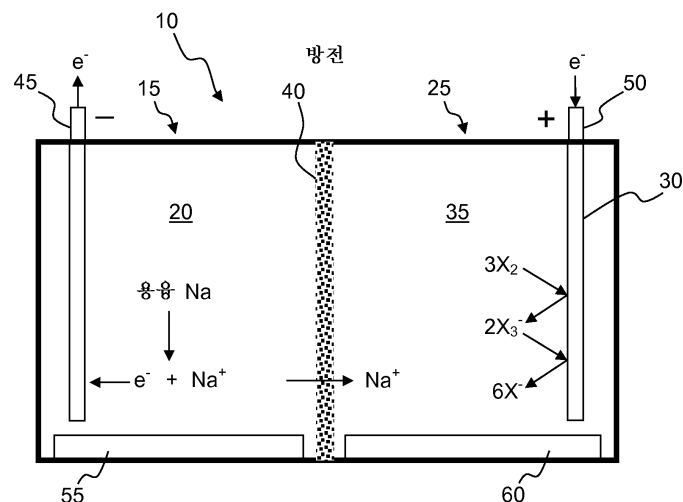
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 소듐-할로젠 2차 전지

(57) 요약

음의, 용융 소듐-기반 전극을 하우징하는 음극 구획 및 매우 전도성인 용융 양극 전해질 내에 배치된 집전체를 하우징하는 양극 구획을 포함하는 중간 온도 소듐-할로젠 2차 전지가 제공된다. 소듐 할로겐화물(NaX) 양극은 하나 이상의 AlX_3 염을 포함하는 용융 양극 전해질 내에 배치되고, 여기서 X는 Cl, Br, 및 I로부터 선택되는 동일하거나 상이한 할로젠일 수 있고, AlX_3 에 대한 NaX의 비는 1보다 크거나 같다. 소듐 이온 전도성 고체 전해질 멤브레인은 용융 양극 전해질로부터 용융 소듐 음극을 분리한다. 2차 전지는 약 80°C 내지 210°C의 범위 내의 온도에서 작동한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/381 (2013.01)

H01M 4/582 (2013.01)

H01M 4/661 (2013.01)

H01M 4/663 (2013.01)

H01M 4/74 (2013.01)

H01M 4/808 (2013.01)

H01M 2300/0054 (2013.01)

H01M 2300/0057 (2013.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

용융 또는 고체 상태의 금속 소듐을 포함하는 음극을 포함하는 음극 구획으로서, 여기서 음극은 방전 동안 전기화학적으로 산화되어 소듐 이온을 방출하고 재충전 동안 전기화학적으로 소듐 이온을 환원시켜 소듐 금속을 형성하는 것인 음극 구획;

하나 이상의 AlX_3 염을 포함하는 용융 양극 전해질 내에 배치된 NaX 를 포함하는 양극으로서, 여기서 X 는 Cl , Br , 및 I 로부터 선택되는 동일하거나 상이한 할로젠일 수 있고, AlX_3 에 대한 NaX 의 비가 1보다 크거나 같은 것인 양극; 및

액체 양극 용액으로부터 음극을 분리하는 소듐 이온 전도성 고체 전해질 멤브레인

을 포함하는 소듐-할로젠 2차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 용융 양극 전해질이 2개의 상이한 AlX_3 염을 포함하고, 화학식 $NaAlX'_{4-\delta}X''_{\delta}$ (여기서 $0 < \delta < 4$ 이고, X' 및 X'' 는 Cl , Br 및 I 로부터 선택되는 상이한 할로젠임)에 의해 나타내어지는 것인 2차 전지.

청구항 3

제2항에 있어서, 양극 및 용융 양극 전해질이 화학식 $NaAlX'_4$ 및 $NaAlX''_4$ 의 적어도 2개의 염을 다양한 몰비로 포함하는 혼합된 용융 염의 형태인 2차 전지.

청구항 4

제3항에 있어서, $NaAlX'_4$ 대 $NaAlX''_4$ 의 몰비가 9:1 내지 1:9의 범위이고, 여기서 상응하는 δ 값은 0.4 내지 3.6인 2차 전지.

청구항 5

제3항에 있어서, 양극이, 1:1 내지 3:1의 $NaX : NaAlX'_{4-\delta}X''_{\delta}$ 범위의 혼합된 용융 염 양극 전해질에 대한 몰비로 첨가되는 추가적인 NaX 또는 NaX 화합물의 혼합물을 포함하는 것인 2차 전지.

청구항 6

제1항에 있어서, 약 $80^{\circ}C$ 내지 $210^{\circ}C$ 의 온도에서 작동하는 2차 전지.

청구항 7

제1항에 있어서, 전해질 멤브레인이 NaSICON-유형 재료를 포함하는 것인 2차 전지.

청구항 8

제1항에 있어서, 용융 염 양극 전해질이 3개의 상이한 AlX_3 염을 포함하고, 화학식 $NaAlX'_{4-\delta-\varpi}X''_{\delta}X'''_{\varpi}$ (여기서 X' , X'' 및 X''' 는 Cl , Br , 및 I 로부터 선택되는 3개의 상이한 할로젠이고, $0 < \delta < 4$, $0 < \varpi < 4$, 및 $0 < \delta + \varpi < 4$ 임)에 의해 나타내어지는 것인 2차 전지.

청구항 9

제8항에 있어서, 양극 및 용융 양극 전해질이 화학식 $NaAlCl_4$, $NaAlBr_4$, 및 $NaAlI_4$ 의 적어도 3개의 염을 다양한 몰비로 포함하는 혼합된 용융 염의 형태인 2차 전지.

청구항 10

제8항에 있어서, 양극이, 1:1 내지 3:1의 NaX : $\text{NaAlX}'_{4-\delta-\varpi}\text{X}''_{\delta}\text{X}'''_{\varpi}$ (여기서 $0 < \delta < 4$, $0 < \varpi < 4$, 및 $0 < \delta + \varpi < 4$) 범위의 혼합된 용융 염 양극 전해질에 대한 몰비로 첨가되는 추가적인 NaX 또는 NaX 화합물의 혼합물을 포함하는 것인 2차 전지.

청구항 11

제10항에 있어서, 추가적인 NaX가 집전체 내에서 고체 상으로 존재하는 것인 2차 전지.

청구항 12

제1항에 있어서, 양극이 탄소, 텅스텐, 몰리브덴 및 티타늄 중 적어도 하나를 포함하는 집전체를 포함하는 것인 2차 전지.

청구항 13

제11항에 있어서, 집전체가 와이어, 펠트, 포일, 플레이트, 평행한 플레이트, 튜브, 메쉬, 메쉬 스크린 및 폼 중 적어도 하나를 포함하는 것인 2차 전지.

청구항 14

용융 상태의 금속 소듐을 포함하는 음극을 포함하는 음극 구획으로서, 여기서 음극은 방전 동안 전기화학적으로 산화하여 소듐 이온을 방출하고, 재충전 동안 전기화학적으로 소듐 이온을 환원시켜 소듐 금속을 형성하는 것인 음극 구획;

하나 이상의 AlX_3 염을 포함하는 용융 양극 전해질 내에 배치된 NaI를 포함하는 양극으로서, 여기서 X는 Cl, Br, 및 I로부터 선택되는 동일하거나 상이한 할로젠일 수 있고, AlX_3 에 대한 NaI의 비가 1보다 큰 것인 양극; 및

액체 양극 용액으로부터 음극을 분리하는 소듐 이온 전도성 고체 전해질 멤브레인을 포함하는 소듐-할로젠 2차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 연방 기금 연구에 관한 언급

[0002] 이 발명은 Sandia National Lab에 의해 수여된 계약 제1189875호 하에서 정부 지원으로 이루어졌다. 정부는 발명의 특정 권한을 가진다.

[0003] 관련 출원에 대한 교차 참조

[0004] 이 출원은 2014년 12월 4일에 "SODIUM-HALOGEN SECONDARY CELL"라는 명칭으로 출원된 미국 가 특허 출원 일련 제62/087,507호의 이익 및 우선권을 주장한다. 이 출원은 또한, 2014년 10월 9일에 "SODIUM-HALOGEN SECONDARY CELL"라는 명칭으로 출원된 미국 출원 제14/511,031호의 부분-계속-출원이며, 이는 2013년 10월 9일에 "NASICON MEMBRANE BASED Na-I₂ BATTERY"라는 명칭으로 출원된 미국 특허 출원 일련 제61/888,933호의 이익을 주장한다. 이 출원은 2013년 9월 6일에 "SODIUM-HALOGEN BATTERY"라는 명칭으로 출원된 미국 특허 출원 제 14/019,651호의 부분-계속-출원인데, 이는 2012년 9월 6일에 "SODIUM-HALOGEN BATTERY"라는 명칭으로 출원된 미국 가 특허 출원 일련 제61/697,608호의 이익을 주장하고, 또한 2013년 3월 12일에 "SODIUM-HALOGEN SECONDARY CELL"라는 명칭으로 출원된 미국 가 특허 출원 일련 제61/777,967호의 이익을 주장하고, 또한 2013년 3월 14일에 "SODIUM-HALOGEN SECONDARY FLOW CELL"라는 명칭으로 출원된 미국 가 특허 출원 일련 제61/781,530호의 이익을 주장하고, 또한 2012년 12월 12일에 "BATTERY WITH BROMINE OR BROMIDE ELECTRODE AND SODIUM SELECTIVE MEMBRANE"라는 명칭으로 출원된 미국 가 특허 출원 일련 제61/736,444호의 이익을 주장한다. 이러한 선행 특허 출원 모두는 참조로 본원에 명시적으로 포함된다.

[0005] 기술 분야

[0006] 개시된 발명은 소듐 이온 전도성 전해질 멤브레인, 및 하나 이상의 소듐 할로알루미네이트 염 및 소듐 할로젠화물을 포함하는 양극 전해질을 가지는, 중간 온도의, 소듐 할로젠 2차 전지(또는 재충전가능 배터리)에 관한 것이다. 일부 개시된 실시예에서, 배터리 시스템은 비교적 낮은 융점을 가지는 소듐 할로알루미네이트 염의 용융 공융 혼합물을 이용한다.

배 경 기 술

[0007] 배터리는 다양한 사용을 위한 전기 에너지를 저장하고 방출하도록 사용되는 알려진 디바이스이다. 전기 에너지를 생산하기 위해, 배터리는 통상적으로 화학적 에너지를 직접 전기 에너지로 전환시킨다. 일반적으로, 단일 배터리는 하나 이상의 갈바니 전지(galvanic cell)를 포함하고, 여기서 전지 각각은 외부 회로를 통하는 것을 제외하고는 전기적으로 격리되는 2개의 절반-전지로 만들어진다. 방전 동안, 전기화학적 환원이 전지의 양극에서 발생하는 반면, 전기화학적 산화가 전지의 음극에서 발생한다. 전지 내의 양극 및 음극이 서로 물리적으로 접촉하지 않지만, 이들은 일반적으로 적어도 하나(또는 그 이상)의 이온적으로 전도성이고 전기적으로 절연성인 전해질에 의해 화학적으로 접촉되는데, 이는 고체 상태, 액체 상태, 또는 이러한 상태의 조합에 있을 수 있다. 외부 회로 또는 부하가 음극에 접속되는 단자에 그리고 양극에 접속되는 단자에 접속될 때, 이온이 전해질을 통해 이동하는 동안, 배터리는 외부 회로를 통해 전자를 구동시킨다.

[0008] 배터리는 다양한 방식으로 분류될 수 있다. 예를 들어, 단 한번만 완전히 방전되는 배터리는 1차 배터리 또는 1차 전지라 종종 지칭된다. 반면, 한번 초과하여 방전되고 재충전될 수 있는 배터리는 2차 배터리 또는 2차 전지라 종종 지칭된다. 다수 번 충전되고 방전될 전지 또는 배터리의 능력은 각각의 충전 및 방전 사이클의 패러데이(Faradaic) 효율성에 의존한다.

[0009] 소듐에 기초하는 재충전가능 배터리는 다양한 재료 및 디자인을 포함할 수 있지만, 높은 패러데이 효율성을 요구하는, 전부가 아니더라도 대부분의 소듐 배터리가 고체 세라믹 1차 전해질 멤브레인과 같은 고체 1차 전해질 분리기를 사용한다. 고체 세라믹 1차 전해질 멤브레인을 사용하는 것의 원론적 장점은, 결과적인 전지의 패러데이 효율성이 100%에 근접한다는 것이다. 실제로, 대부분의 모든 다른 전지 디자인에서, 전지 내의 전극 용액은 시간 경과에 따라 섞일 수 있고, 이에 의해 패러데이 효율성의 저하 및 배터리 용량의 유실을 야기할 수 있다.

[0010] 높은 패러데이 효율성을 요구하는 소듐 배터리에서 사용되는 1차 전해질 분리기는 종종 이온적으로 전도성인 폴리머, 이온적으로 전도성인 액체 또는 겔이 침투된 다공성 재료, 또는 조밀한 세라믹으로 구성된다. 이러한 견지에서, 상업적인 응용예를 위해 현재 이용가능한 많은 재충전가능한 소듐 배터리는 용융 소듐 금속 음극, 소듐 β "-알루미나 세라믹 전해질 분리기, 및 용융 양극을 포함하는데, 이는 용융 황 및 탄소의 복합물(소듐/황 전지라 명명됨)을 포함할 수 있다. 이러한 종래의 고온 소듐-기반 재충전가능 배터리가 비교적 높은 특정 에너지 밀도 및 단지 보통의 전력 밀도를 가지기 때문에, 이러한 재충전가능한 배터리는 높은 특정 에너지 밀도를 요구하는 일부 특별화된 응용예에서 통상적으로 사용되는데, 여기서 높은 전력 밀도는 예컨대 정지 저장소 및 무정전 파워 서플라이에서와 같이, 통상적으로 당면되지 않는다.

[0011] 일부 종래의 소듐-기반 재충전가능 배터리와 연관된 유리한 특성에도 불구하고, 이러한 배터리는 상당한 단점을 가질 수 있다. 일 예로, 소듐 β "-알루미나 세라믹 전해질 분리기는 통상적으로 더 많이 전도성이며, 약 270°C를 초과하는 온도에서 용융 소듐에 의해 더 양호하게 습윤되며, 그리고/또는 용융 양극이 용융 상태를 유지하기 위해 비교적 고온(예를 들어, 약 170° 또는 180°C 초과의 온도)을 요구하기 때문에, 많은 종래의 소듐-기반 재충전가능 배터리는 약 270°C보다 더 높은 온도에서 작동하고, 상당한 열 관리 문제점 및 열적 봉인 이슈를 겪는다. 예를 들어, 일부 소듐-기반 재충전가능 배터리는, 배터리로부터의 열을 소모하거나, 비교적 높은 작동 온도에서 음극 및 양극을 유지하는데 어려움을 가질 수 있다. 또 다른 예에서, 일부 소듐-기반 배터리의 비교적 높은 작동 온도는 상당한 안전 이슈를 생성할 수 있다. 또 다른 예에서, 일부 소듐-기반 배터리의 비교적 높은 작동 온도는 이들의 컴포넌트가 이러한 고온에 견디며, 이러한 고온에서 작동가능할 것을 요구한다. 따라서, 이러한 컴포넌트는 비교적 고가일 수 있다. 또 다른 실시예에서, 일부 종래의 소듐-기반 배터리를 비교적 높은 작동 온도로 가열하는데 비교적 대량의 에너지를 요구할 수 있기 때문에, 이러한 배터리는 작동시키기에 비싸고, 에너지 비효율적일 수 있다.

[0012] 따라서, 소듐-기반 재충전가능 배터리가 이용가능하지만, 이전에 언급된 것과 같은, 이러한 배터리에 대한 도전 과제가 또한 존재한다. 따라서, 특정한 종래의 소듐-기반 재충전 가능 배터리를 중간 온도에서 효과적으로 작

동하는 다른 소듐-기반 재충전가능 배터리를 이용하여 증분시키거나 심지어 이것으로 대체하는 것이 본 기술분야에서의 개선점일 것이다.

발명의 내용

- [0013] 소듐-할로젠 2차 전지의 예는 "Sodium-Halogen Secondary Cell"이라는 제목으로 미국 공보 제2014/0065456호로서 공개된, 출원인의 공동 계류중인 미국 특허 출원 제14/019,651호에 개시된다. 개시된 2차 전지는 액체 양극 용액 내에 배치되는 집전체를 하우징하는 양극 구획을 포함한다. 적절한 양극 용액 재료의 일부 예는 디메틸 설펍사이드, NMF(N-메틸포름아미드)와 같은 유기 용매, 및 이온 액체를 포함한다.
- [0014] 본 개시내용은 출원인의 공동계류중인 응용예에 개시된 소듐-할로젠 2차 전지의 양극 용액에 대한 개선안을 제공한다. 더 구체적으로, 개시된 발명은 용융 할로알루미늄에이트 전해질 내에 소듐 할로젠화물을 포함하는 양극 전해질을 이용한다. 일부 개시된 실시예에서, 배터리 시스템은 비교적 낮은 용점을 가지는 소듐 할로알루미늄에이트 염의 용융 공융 혼합물을 이용한다.
- [0015] 소듐 이온 전도성 고체 전해질은 양극 및 음극을 분리한다. 비-제한적인 실시예에서, 소듐 이온 전도성 고체 전해질은 NaSICON 전해질 재료를 포함한다. NaSICON 전해질 재료는 전지 작동 온도에서 높은 소듐 전도성을 가진다.
- [0016] 한 가지 비-제한적인 실시예에서, 배터리는 80℃ 내지 210℃의 범위 내의 온도에서 작동한다.
- [0017] 개시된 발명의 한 가지 비-제한적인 실시예에서, 재충전가능한 소듐-할로젠 배터리는 용융 상태의 금속 소듐을 포함하는 음극을 포함한다. 또 다른 실시예에서, 음극은 고체 상태의 금속 소듐을 포함할 수 있다. 양극은 NaX를 포함하고, 여기서 X는 Cl, Br 및 I로부터 선택되는 할로젠이다. 양극은 AlX_3 를 포함하는 용융 염 양극 전해질 내에 배치된다. 일부 실시예에서, 양극 전해질은 화학식 $NaAlX'_{4-\delta}X''_{\delta}$ 에 의해 나타내어질 수 있는 적어도 2개의 AlX_3 염의 혼합물이고, 여기서, $0 < \delta < 4$ 이고, X' 및 X''는 Cl, Br 및 I로부터 선택되는 상이한 할로젠이다.
- [0018] 혼합된 용융 염 양극 전해질은 화학식 $NaAlX'_4$ 및 $NaAlX''_4$ 의 적어도 2개의 염을 다양한 몰비로 포함하고, 여기서 X' 및 X''는 Cl, Br 및 I로부터 선택되는 상이한 할로젠이다. 한 가지 비-제한적인 실시예에서, $NaAlX'_4$ 대 $NaAlX''_4$ 의 몰비는 9:1 내지 1:9의 범위이고, 여기서 상응하는 δ 값은 0.4 내지 3.6이다.
- [0019] 양극은 $NaX : NaAlX'_{4-\delta}X''_{\delta}$ 의 1:1 내지 3:1를 범위로 하는 혼합된 용융 염 양극 전해질에 대한 몰비로 추가된 추가적인 NaX 또는 NaX 화합물의 혼합물을 포함한다. 과도한 NaX는 양극 전해질을 고도의 염기성으로 만든다. 전지 작동 온도에서, 양극 및 혼합된 용융 염 양극 전해질은 용융 액체 또는 2개 상 혼합물이고, 혼합된 용융 염 양극 전해질은 우세하게 액체 상이고, 추가적인 NaX 및 NaX 화합물은 고체 상이다.
- [0020] 다른 실시예에서, 양극은 화학식 $NaAlX'_{4-\delta-\varpi}X''_{\delta}X'''_{\varpi}$ 에 의해 나타내어질 수 있는 적어도 3개의 염을 포함하는 혼합된 용융 염 양극 전해질 내에 배치되고, X', X'' 및 X'''는 Cl, Br, 및 I로부터 선택되는 3개의 상이한 할로젠이고, $0 < \delta < 4$, $0 < \varpi < 4$, 및 $0 < \delta + \varpi < 4$ 이다. 혼합된 용융 염 양극 전해질은 다양한 몰비로 $NaAlCl_4$, $NaAlBr_4$, 및 $NaAlI_4$ 를 포함한다.
- [0021] 개시된 소듐 할로알루미늄에이트 용융 염은 비교적 저온에서 매우 전도성이어서 소듐-할로젠 배터리가 매우 효율적이고 가역적일 수 있게 한다. 본 실시예의 이러한 특징 및 장점은 후속하는 기재 및 첨부된 청구항으로부터 더 완전히 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 발명의 위에서 인용된 그리고 다른 특징 및 장점이 획득되는 방식이 용이하게 이해될 것이기 때문에, 위에서 간단하게 기술된 발명의 더 특별한 기재는 첨부된 도면에 예시된 발명의 특정 실시예를 참조하여 제시될 것이다. 이러한 도면이 발명의 통상적인 실시예만을 도시하며, 그것의 범위의 제한인 것으로 간주되지 않음을 이해하면, 발명은 첨부 도면의 사용을 통해 추가적인 특수성 및 상세함을 가지고 기술되고 설명될 것이다.
- 도 1은 용융 소듐-할로젠 2차 전지의 대표적인 실시예의 개략도를 도시하고, 전지는 방전되는 프로세스에 있다.

도 2는 용융 소듐-할로젠 2차 전지의 대표적인 실시예의 개략도를 도시하고, 전지는 재충전되는 프로세스에 있다.

도 3a는 양의 집전체에서, 배터리 화학 1에 표기된, 한 가지 포텐셜 반응을 도시한다.

도 3b는 양의 집전체에서, 배터리 화학 2에 표기된, 또 다른 포텐셜 반응을 도시한다.

도 4는 온도의 함수로서 용융 염 전해질 내의 그리고 유기 용매 내의 NaI의 전도성을 비교하는 그래프이다.

도 5a 및 5b는 NaI:AlCl₃의 염기성 대 산성 비에서 AlCl₃내에 NaI를 포함하는 소듐-이온 2차 전지 내의 요오드 화물의 산화를 비교하는 그래프이다.

도 6은 예 3에 기술된 대칭 전지의 작동에 대한 전류 대 전압의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] "일 실시예", "실시예" 또는 유사한 언어에 대한 이 명세서 전반에 걸친 참조는, 실시예에 관해 기술되는 특정 특징, 구조 또는 특성이 본 발명의 적어도 일 실시예에 포함됨을 의미한다. 따라서, 이 명세서 전반에 걸친 구문 "일 실시예에서", "실시예에서", "또 다른 실시예에서" 및 유사한 언어의 출현은 모두 동일한 실시예를 지칭할 수 있지만, 반드시 그렇지는 않다. 추가로, 후속하는 기재가 기술된 발명의 다양한 컴포넌트 및 양태의 몇몇 실시예 및 예를 참조하지만, 기술된 실시예 및 예 모두가, 모든 양태에서, 어떠한 방식으로든 제한적인 것으로서 아니라, 단지 예시적인 것으로서 간주되어야 한다.
- [0024] 또한, 발명의 기술된 특징, 구조, 또는 특성은 하나 이상의 실시예에서 임의의 적절한 방식으로 조합될 수 있다. 후속하는 기재에서, 적절한 소듐-기반 음극, 액체 양극 용액, 집전체, 소듐 이온 전도성 전해질 멤브레인 등의 예와 같은, 다수의 특정 상세항목이 제공되어, 발명의 실시예의 철저한 이해를 제공한다. 그러나, 관련 기술분야의 통상의 기술자는, 발명이 특정 상세항목 중 하나 이상 없이도, 또는 다른 방법, 컴포넌트, 재료 등을 가지고 구현될 수 있음을 인식할 것이다. 다른 실시예에서, 널리-공지된 구조, 재료, 또는 작동은 발명의 양태를 모호하게 하는 것을 회피하기 위해 상세히 도시되거나 기술되지 않는다.
- [0025] 위에서 언급된 바와 같이, 2차 전지는 방전 및 재충전될 수 있고, 이 명세서는 두 상태 모두에 대한 전지 배열 및 방법을 기술한다. 용어 "재충전하는"이 그 다양한 형태에서 두번째 충전을 내포하지만, 본 기술분야의 통상의 기술자는 재충전에 관한 논의가 첫번째 또는 초기 충전에 대해 유효하고 첫번째 또는 초기 충전에 응용가능하며, 그 역도 성립함을 이해할 것이다. 따라서, 이 명세서의 목적을 위해, 용어 "재충전하다", "재충전된", 및 "재충전가능한"은 각자 용어 "충전하다", "충전된", 및 "충전가능한"과 상호교환가능하다.
- [0026] 본 실시예는 소듐-할로젠 2차 전지를 제공하는데, 이는 하나 이상의 할로알루미늄에이트 염을 포함하는 용융 양극 전해질 내에 배치된 소듐 할로젠화물 양극 및 용융 또는 고체 상태의 소듐 음극을 포함한다. 일부 개시된 실시예에서, 2차 전지는 비교적 낮은 용점을 가지는 소듐 할로알루미늄에이트 염의 용융 공융 혼합물을 이용한다. 기술되는 전지가 임의의 적절한 컴포넌트를 포함할 수 있지만, 도 1은, 소듐 2차 전지(10)가 소듐 금속 음극(20)을 포함하는 음극 구획(15) 및 소듐 할로젠화물 양극을 포함하는 양극 구획(25)을 포함하는, 대표적인 실시예를 도시한다. 양극은 하나 이상의 용융 할로알루미늄에이트 염(AlCl₃, AlBr₃, 및 AlI₃)을 포함하는 양극 전해질(35) 내에 배치되는 집전체(30)를 포함한다. 소듐 이온 전도성 전해질 멤브레인(40)은 양극 및 양극 전해질(35)로부터 음극을 분리한다. 소듐 이온 전도성 전해질 멤브레인(40)은 제2 단자(50)로부터 제1 단자(45)를 분리한다. 기술된 전지(10)의 더 양호한 이해를 제공하기 위해, 전지가 기능하는 방법의 간략한 기재가 하기에 제공된다. 이 논의에 후속하여, 도 1에 도시된 전지의 컴포넌트 각각이 더 상세히 논의된다.
- [0027] 소듐 2차 전지(10)가 기능하는 방식을 이제 참조하면, 전지는 가상으로 임의의 적절한 방식으로 기능할 수 있다. 일 예에서, 도 1은, 전지(10)가 방전되고, 전자(e⁻)가 음극(20)으로부터 (예를 들어, 제1 단자(45)를 통해) 흘러나옴에 따라, 소듐이 음극(20)으로부터 산화되어 소듐 이온(Na⁺)을 형성하는 것을 예시한다. 도 1은 이러한 소듐 이온이 소듐 음극(20)으로부터, 소듐 이온 전도성 멤브레인(40)을 통해, 양극 전해질(35)에 각자 전송되는 것을 도시한다.
- [0028] 대조적인 예에서, 도 2는, 2차 전지(10)가 재충전되고 전자(e⁻)가 재충전기와 같은 외부 전원(미도시됨)으로부터 소듐 음극(20) 내로 흘러들어감에 따라, 전지(10)가 방전되었을 때 발생하는 화학 반응(도 1에 도시된 바와

같이)은 역전됨을 도시한다. 구체적으로, 도 2는, 전지(10)가 재충전됨에 따라, 소듐 이온(Na^+)이 양극 전해질(35)로부터, 전해질 멤브레인(40)을 통해, 음극(20)으로 각자 전송됨을 도시하며, 여기서 소듐 이온은 환원되어 소듐 금속(Na)을 형성한다.

[0029] 전지(10)의 다양한 컴포넌트를 이제 참조하면, 전지는, 위에서 언급된 바와 같이, 음극 구획(15) 및 양극 구획(25)을 포함할 수 있다. 이러한 견지에서, 2개의 구획은 임의의 적절한 형상일 수 있고, 전지(10)가 의도된 바와 같이 기능하도록 하는 임의의 다른 적절한 특성을 가질 수 있다. 예로써, 음극 및 양극 구획은, 튜브형, 직사각형일 수 있거나, 또는 임의의 다른 적절한 형상일 수 있다. 또한, 2개의 구획은 서로에 대해 임의의 적절한 공간적 관계를 가질 수 있다. 예를 들어, 도 2가, 음극 구획(15) 및 양극 구획(25)이 서로 인접할 수 있음을 도시하지만, 다른 실시예(미도시됨)에서, 하나의 구획(예를 들어, 음극 구획)은, 적어도 부분적으로, 다른 구획(예를 들어, 양극 구획) 내에 배치될 수 있는 반면, 다른 2개 구획의 내용물이 전해질 멤브레인(40) 및 임의의 다른 구획 벽에 의해 분리되어 유지된다.

[0030] 음극(20)에 대해, 전지(10)는, 전지(10)가 의도된 바와 같이 기능하게 하도록(예를 들어, 방전되고 재충전되도록) 하는 임의의 적절한 소듐 음극(20)을 포함할 수 있다. 적절한 소듐 음극 재료의 일부 예는, 실질적으로 순수한 소듐 샘플, 및 임의의 다른 적절한 소듐-포함 음극 재료를 포함하는 소듐 합금을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 그러나, 특정 실시예에서, 음극은 실질적으로 순수한 소듐의 양을 포함하거나 이로 구성된다. 이러한 실시예에서, 순수한 소듐의 용점이 약 98°C 이기 때문에, 소듐 음극은 그 온도 초과에서 녹게 될 것이다.

[0031] 양의 집전체(30)에 대해, 양극 구획(25)은 전지가 의도된 바와 같이 충전되고 방전되도록 하는 임의의 적절한 양극을 포함할 수 있다. 예를 들어, 양극은 하나 이상의 소듐 할로알루미늄에이트 염을 포함하는 양극 전해질(35)에서, 도 1 및 2에서 "X"로서 포괄적으로 도시된, 할로젠과 함께 가상의 임의의 집전체(30)를 포함할 수 있다. 집전체(30)는, 전지(10)가 의도된 바와 같이 기능하게 하는 양극 구획(25) 내의 임의의 적절한 위치에 배치될 수 있다.

[0032] 집전체(30)에 대해, 전지(10)는, 전지가 의도된 바와 같이 충전되고 방전되도록 하는 임의의 적절한 집전체를 포함할 수 있다. 예를 들어, 집전체는 소듐-기반 재충전가능한 배터리 시스템에서 성공적으로 사용된 가상의 임의의 집전체 구성을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 집전체는 와이어, 펠트, 포일, 플레이트, 평행 플레이트, 튜브, 메쉬, 메쉬 스크린, 폼 및/또는 다른 적절한 집전체 구성 중 적어도 하나를 포함한다. 폼이, 제한 없이, 금속 폼 및 탄소 폼을 포함할 수 있다는 것이 본 기술분야의 통상의 기술자에 의해 인식될 것이다. 실제로, 일부 실시예에서, 집전체는 하나 이상의 메쉬 스크린 및 금속 폼을 포함할 수 있는 비교적 넓은 표면 영역을 가지는 구성을 포함한다.

[0033] 집전체(30)는 전지(10)가 의도된 바와 같이 기능하게 하는 임의의 적절한 재료를 포함할 수 있다. 이러한 견지에서, 적절한 집전체 재료의 일부 비-제한적인 예는 텅스텐, 스테인리스 강철, 탄소, 몰리브덴, 티타늄, 플래티늄, 구리, 니켈, 아연, 소듐 삽입 재료(예를 들어, Na_xMnO_2 등), 니켈 폼, 니켈, 황 합성물, 황 할로겐화물(예를 들어, 황 염화물), 및/또는 또 다른 적절한 재료를 포함한다. 또한, 이러한 재료는 공존하거나, 결합되어 존재할 수 있다. 그러나, 일부 실시예에서, 집전체는 텅스텐, 탄소, 몰리브덴, 티타늄을 포함한다.

[0034] 일부 비-제한적인 실시예에서, 음극(20), 양극/집전체(30)에서 발생할 수 있는 반응, 및 전지(10)가 방전될 때의 전체 반응은 적어도 2개 단계로 발생할 수 있다. 이러한 2개의 포텐셜 반응이 하기에 도시되고 배터리 화학 1(배터리 재충전에 대해 도 3a에 화학적으로 도시됨) 및 배터리 화학 2(배터리 재충전에 대해 도 3b에 화학적으로 도시됨)로 표기된다. 이러한 반응이 다단계 반응의 개별 단계일 수 있거나, 또는 배터리 조건에 따라, 하나의 단계가 또 다른 단계보다 선호될 수 있다는 것이 관측된다.

[0035] 음극 $\text{Na} \leftrightarrow \text{Na}^+ + 1e^-$

[0036] 양극 $\text{X}_3^- + 2e^- \leftrightarrow 3\text{X}^-$ (배터리 화학 1)

[0037] 양극 $3\text{X}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{X}_3^-$ (배터리 화학 2)

[0038] 전체 $2\text{Na} + \text{X}_3^- \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + 3\text{X}^-$ (배터리 화학 1)

- [0039] 전체 $2\text{Na} + 3\text{X}_2 \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{X}_3^-$ (배터리 화학 2)
- [0040] 여기서 X는 요오드, 브롬 또는 염소를 포함한다.
- [0041] 여기서 X는 요오드를 포함하고, 전지(10)는 후속하는 화학 반응 및 후속하는 이론적 전압(SHE(표준 수소 전극) 대비 V) 및 이론적 특정 에너지(Wh/kg)를 가질 수 있다.
- [0042] 음극 $\text{Na} \leftrightarrow \text{Na}^+ + 1\text{e}^-$ (-2.71V)
- [0043] 양극 $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \leftrightarrow 3\text{I}^-$ (0.29V, 화학 1)
- [0044] 양극 $3\text{I}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{I}_3^-$ (0.74V, 화학 2)
- [0045] 전체 $2\text{Na} + \text{I}_3^- \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + 3\text{I}^-$ (2.8V, 화학 1) (388 Wh/kg)
- [0046] 전체 $2\text{Na} + 3\text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{I}_3^-$ (3.25V, 화학 2) (193 Wh/kg)
- [0047] 여기서 X는 요오드이고, 양극에서의 충전 반응은 2개 단계로 발생할 수 있다: 1) 요오드에서 삼요오드로 및 2) 삼요오드에서 요오드로. 유사하게, 양극에서의 방전 반응은 2개 단계로 발생할 수 있다: 1) 요오드에서 삼요오드로 및 2) 삼요오드에서 요오드로. 대안적으로, 충전 및 방전 반응은 위의 반응 화학의 조합을 사용하여 발생할 수 있다.
- [0048] X가 브롬인 경우, 전지(10)는 후속하는 화학 반응 및 후속하는 이론적 전압(SHE 대비 V) 및 이론적 특정 에너지(Wh/kg)를 가질 수 있다:
- [0049] 음극 $\text{Na} \leftrightarrow \text{Na}^+ + 1\text{e}^-$ (-2.71V)
- [0050] 양극 $\text{Br}_3^- + 2\text{e}^- \leftrightarrow 3\text{Br}^-$ (0.82V, 화학 1)
- [0051] 양극 $3\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Br}_3^-$ (1.04V, 화학 2)
- [0052] 전체 $2\text{Na} + \text{Br}_3^- \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + 3\text{Br}^-$ (3.53V, 화학 1) (658 Wh/kg)
- [0053] 전체 $2\text{Na} + 3\text{Br}_2 \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{Br}_3^-$ (3.75V, 화학 2) (329 Wh/kg)
- [0054] 양극에서의 충전 반응은 2개 단계로 발생할 수 있다: 1) 브롬화물에서 삼브롬화물로 및 2) 삼브롬화물에서 브롬으로. 유사하게, 양극에서의 방전 반응은 2개 단계로 발생할 수 있다: 1) 브롬에서 삼브롬화물로 및 2) 삼브롬화물에서 브롬으로. 대안적으로, 충전 및 방전 반응은 위의 반응 화학의 조합을 사용하여 발생할 수 있다.
- [0055] 대안적인 양극 화학 반응이 다음을 포함할 수 있다는 것이 본 기술분야의 통상의 기술자에 의해 인식될 것이다:
- [0056] 양극 $\text{X}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{X}^-$ (배터리 화학 3)
- [0057] 더불어 전체 배터리 화학:
- [0058] 전체 $2\text{Na} + \text{X}_2 \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{X}^-$ (배터리 화학 3)
- [0059] 이제 소듐 이온 전도성 전해질 멤브레인(40)에 관해, 멤브레인은 소듐 이온을 선택적으로 전송하고, 전지(10)가 양극 전해질(35)을 이용하여 기능하도록 허용하는 임의의 적절한 재료를 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 전해질 멤브레인은 NaSICON-유형(소듐 슈퍼 이온 전도성)(sodium Super Ion CONductive) 재료를 포함한다. 전해질 멤브레인이 NaSICON-유형 재료를 포함하는 경우, NaSICON-유형 재료는 기술된 전지(10)와 함께 사용하기에 적합한 임의의 공지된 또는 신규한 NaSICON-유형 재료를 포함할 수 있다. NaSICON-유형 조성의 일부 적절한 예는, $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, $\text{Na}_{1+x}\text{Si}_x\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ (여기서 x는 약 1.6과 약 2.4 사이에 있음), Y-도핑된 NaSICON ($\text{Na}_{1+x+y}\text{Zr}_{2-y}\text{Y}_y\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-y}\text{Y}_y\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12-y}$ (여기서 x = 2, y = 0.12)), $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ (여기서 x는 약 0과 약 3 사이

에 있고, 일부 경우에서 약 2와 약 2.5 사이에 있음), 및 Fe-도핑된 NaSICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2/3\text{Fe}_4/3\text{P}_3\text{O}_{12}$)을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 실제로, 특정 실시예에서, NaSICON-유형 멤브레인은 $\text{Na}_3\text{Si}_2\text{Zr}_2\text{PO}_{12}$ 를 포함한다. 다른 실시예에서, NaSICON-유형 멤브레인은 Utah주, Salt Lake City 소재, Ceramtec, Inc.에 의해 생산되는 하나 이상의 NaSELECT[®] 재료를 포함한다.

[0060] 양극은 NaX를 포함하고, 여기서 X는 Cl, Br 및 I로부터 선택된 할로젠이다. 양극은 바람직하게는 NaI이다.

[0061] 양극은 AlX_3 를 포함하는 용융 염 양극 전해질 내에 배치된다. NaX 및 AlX_3 는 결합되어 다음과 같이 NaAlX_4 를 형성할 수 있다:

[0062] $\text{NaX} + \text{AlX}_3 \leftrightarrow \text{AlX}_4$

[0063] 일부 실시예에서, 양극은 적어도 2개의 AlX_3 염의 혼합물과 결합된다. 양극 및 양극 전해질의 결합은 화학식 $\text{NaAlX}'_{4-\delta}\text{X}''_{\delta}$ 에 의해 나타내어질 수 있고, 여기서, $0 < \delta < 4$ 이고, X' 및 X''는 Cl, Br 및 I로부터 선택되는 상이한 할로젠이다.

[0064] 혼합된 용융 염 양극 전해질은 화학식 NaAlX'_4 및 NaAlX''_4 의 적어도 2개 염을 다양한 몰비로 포함하고, 여기서 X' 및 X''는 Cl, Br 및 I로부터 선택되는 상이한 할로젠이다. 한 가지 비-제한적인 실시예에서, NaAlX'_4 대 NaAlX''_4 의 몰비는 9:1 내지 1:9의 범위이고, 여기서 상응하는 δ 값은 0.4 내지 3.6이다.

[0065] 양극은 1:1 내지 3:1의 NaX : $\text{NaAlX}'_{4-\delta}\text{X}''_{\delta}$ 범위의 혼합된 용융 염 양극 전해질에 대한 몰비로 첨가되는 추가적인 NaX 또는 NaX 화합물의 혼합물을 포함한다. 과도한 NaX는 양극 전해질을 고도의 염기성으로 만든다. 전지 작동 온도에서, 양극 및 혼합된 용융 염 양극 전해질은 용융 액체 또는 2개 상 혼합물이고, 여기서, 혼합된 용융 염 양극 전해질은 우세하게 액체 상이고, 추가적인 NaX 또는 NaX 화합물의 혼합물은 고체 상이다.

[0066] 후속하는 표 1은 NaAlX_4 를 형성하기 위한 NaX 및 AlX_3 의 일부 비-제한적인 조합을 예시한다.

표 1

NaX \ AlX_3	AlCl_3	AlBr_3	AlI_3
NaCl	NaAlCl_4	NaAlBr_3Cl	NaAlI_3Cl
NaBr	NaAlCl_3Br	NaAlBr_4	NaAlI_3Br
NaI	NaAlCl_3I	NaAlBr_3I	NaAlI_4

[0067]

[0068] 다른 실시예에서, 양극은 화학식 $\text{NaAlX}'_{4-\delta-\omega}\text{X}''_{\delta}\text{X}'''_{\omega}$ 에 의해 나타내어질 수 있는 적어도 3개의 염을 포함하는 혼합된 용융 염 양극 전해질 내에 배치되고, 여기서, X', X'' 및 X'''는 Cl, Br, 및 I로부터 선택되는 3개의 상이한 할로젠이고, $0 < \delta < 4$, $0 < \omega < 4$, 및 $0 < \delta + \omega < 4$ 이다. 혼합된 용융 염 양극 전해질은 다양한 몰비로, NaAlCl_4 , NaAlBr_4 , 및 NaAlI_4 를 포함한다.

[0069] 일부 실시예에서, 양극 전해질(35)은 하나 이상의 할로젠 및/또는 할로젠화물을 또한 포함한다. 이러한 건지에서, 할로젠 및 할로젠화물, 뿐만 아니라 이로부터 형성하는 폴리할로젠화물 및/또는 금속 할로젠화물(예를 들어, 여기서, 집전체(30)는 (하기에 논의되는 바와 같이) 구리, 니켈, 아연 등과 같은 금속을 포함함)은 제한 없이, 전지(10)가 작동함에 따라 양극으로서 작용하는 것을 포함한, 임의의 적절한 기능을 수행할 수 있다. 적절한 할로젠의 일부 예는 브롬, 요오드 및 염소를 포함한다. 유사하게, 적절한 할로젠화물의 일부 예는 브롬화물 이온, 폴리브롬화물 이온, 요오드화물 이온, 폴리요오드화물 이온, 염소 이온, 및 폴리염화물 이온을 포함한다. 할로젠/할로젠화물이 임의의 적절한 방식으로 양극 용액 내에 유입될 수 있지만, 일부 실시예에서, 이들은 NaX로서 첨가되고, X는 Br, I, Cl 등으로부터 선택된다.

- [0070] 이제 단자(45 및 50)를 참조하면, 전지(10)는 하나 이상의 전지에, 이를 제한 없이 포함하여, 외부 회로(미도시됨)를 가지는 전지를 전기적으로 접속시킬 수 있는 임의의 적절한 단자를 포함할 수 있다. 이러한 전지에서, 단자는 임의의 적절한 재료를 포함할 수 있고, 임의의 적절한 형상일 수 있고, 임의의 적절한 크기일 수 있다.
- [0071] 앞서 언급된 컴포넌트에 추가하여, 전지(10)는 임의의 다른 적절한 컴포넌트를 선택적으로 포함할 수 있다. 비-제한적인 예로써, 도 1 및 2는 전지(10)가 열 관리 시스템(55, 60)을 포함하는 실시예를 도시한다. 독립적인 열 관리 시스템은 음극 및 양극 구획과 연관될 수 있다. 대안적으로, 단일의 열 관리 시스템은 단지 하나의 구획 내에 또는 일반적으로 전지(10)의 외부에 배치될 수 있다. 이러한 실시예에서, 전지는 적절한 작동 온도 범위 내에서 전지를 유지할 수 있는 임의의 적절한 유형의 열 관리 시스템을 포함할 수 있다. 이러한 열 관리 시스템의 일부 예는 히터, 냉각기, 하나 이상의 온도 센서, 및 적절한 온도 제어 회로를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0072] 기술된 전지(10)는 임의의 적절한 작동 온도에서 기능할 수 있다. 다시 말해, 전지가 방전 및/또는 재충전됨에 따라, 소듐 음극 및 양극 전해질은 임의의 적절한 온도를 가질 수 있다. 음극 및 양극 구획은 동일하거나 상이한 온도에서 작동할 수 있다. 실제로, 일부 실시예에서, 전지는 약 80℃ 내지 약 210℃의 범위 내의 중간 작동 온도에서 기능한다. 다른 실시예에서, 전지는 약 110℃ 내지 약 180℃의 범위 내의 중간 작동 온도에서 기능할 수 있다. 또 다른 실시예에서, 전지의 작동 온도는 약 150℃ 내지 약 170℃의 범위이다.
- [0073] 후속하는 예는, 본 발명의 범위 내의 다양한 실시예 및 본 발명의 범위의 양태를 예시하도록 주어진다. 이들은 단지 예로써 주어지며, 후속하는 예는 본 발명에 따라 준비될 수 있는 본 발명의 많은 유형의 실시예에 대해 포괄적이거나 완전하지 않다는 것이 이해된다.
- [0074] 예 1
- [0075] 용융 염 양극 전해질 AlCl_3 내의 NaI 의 전도성은 N-메틸 포름아미드를 포함한 유기 용매 용액 내의 NaI 의 전도성과 비교되었다. 용융 염 양극 전해질은 $\text{NaAl}_x\text{I}_y\text{Cl}_z$ 의 화학식을 가진다. 도 4에 도시된 바와 같이, 용융 염 양극 전해질 내의 NaI 의 전도성은 120℃에서 유기 용매-기반 전해질의 전도성의 대략 3배이다. 용융 염 양극 전해질을 이용하는 전지는 NaI 의 더 높은 몰농도로 인해 더욱 에너지가 높을 것이다(energy dense). 또한, 용융 염 양극 전해질을 이용하는 전지는, 용융 소듐이 용융 염 양극 전해질에 우연히 접촉하는 경우, 화학 반응이 비-인화성 염만을 생산하기 때문에, 유기 용매 기반 양극 전해질 용액보다 더 안전하다.
- [0076] 예 2
- [0077] 60:40 $\text{NaI}:\text{AlCl}_3$ 비에서 용융 AlCl_3 내의 소듐 요오드화물을 포함하는 소듐-요오드화물 2차 전지가 본원에 기술된 바와 같이 준비되었다("염기성" 전해질). 텅스텐 와이어가 양의 집전체로서 사용되었다. NaSICON은 양극/염의 전해질로부터 용융 소듐 음극을 분리하기 위해 사용되었다. 요오드화물의 산화가 측정되고, 본원에 기술된 배터리 화학 1 및 배터리 화학 2에 부합하는, 2개의 산화 피크를 생성하는 것으로 발견되었다. 실험 결과 도 5a에 도시된다. 산화 피크는 가역적인 것으로 발견되었다. 추가적인 시험은 40:60 $\text{NaI}:\text{AlCl}_3$ 비에서 용융 AlCl_3 내에 소듐 요오드화물을 포함하는 "산성" 전해질을 사용하여 수행되었다. 실험 결과가 도 5b에 도시된다. 결과는, 산성 전해질 내의 첫번째 요오드화물 산화 피크와 유사한 포텐셜에서 염기성 전해질 내의 두번째 산화 피크가 발생함을 제안한다. 산성 전해질 내의 환원 피크는 더 높은 포텐셜에서 발생한다. 이는, 전해질이 산성인지 염기성인지의 여부가 I_2 생성 포텐셜에 영향을 주는 것을 제안한다.
- [0078] 예 3
- [0079] 3개의 대칭적 소듐-요오드화물 2차 전지가 양극/양극 전해질에서 발생하는 산화/환원 반응의 가역성을 시험하기 위해 준비되었다. 대칭적 전지가, 하기에 표 2에 설명된 바와 같이 준비되었다.

표 2

전지	전극		전해질	
	튜브 외부	튜브 내부	튜브 외부	튜브 내부
대칭적 전지 1	텅스텐 와이어를 갖는 흑연 펠트	텅스텐 와이어를 갖는 흑연 펠트	51:49mol% NaI:AlCl ₃ 내에 1M I ₂	51:49mol% NaI:AlCl ₃ 내에 1M I ₂
대칭적 전지 2	텅스텐 메쉬 주위의 0.93g NaI/0.93g C/PTFE	흑연 펠트를 갖는 텅스텐 와이어	60:40mol% NaI:AlCl ₃	51:49mol% NaI:AlCl ₃ 내에 0.02475g I ₂
대칭적 전지 3	텅스텐 와이어를 갖는 흑연 펠트	0.25" 탄소 막대	60:40mol% NaI:AlCl ₃	50:50mol% NaI:AlCl ₃

[0080]

[0081] 대칭적 전지는 하기에, 표 3에 설명된 바와 같이 작동되었다:

표 3

전지	온도(℃)	EIS		작동 범위		전류 밀도 (mA/cm ²)
		오믹(Ω)	시스템(Ω)	상한 전압 (V)	하한 전압 (V)	
대칭적 전지 1	125	2.17	5.19	0.5	-0.5	91
대칭적 전지 2	125	3.60	16.40	0.5	-0.5	72
대칭적 전지 3	125	5.00	6.70	0.15	-0.15	20

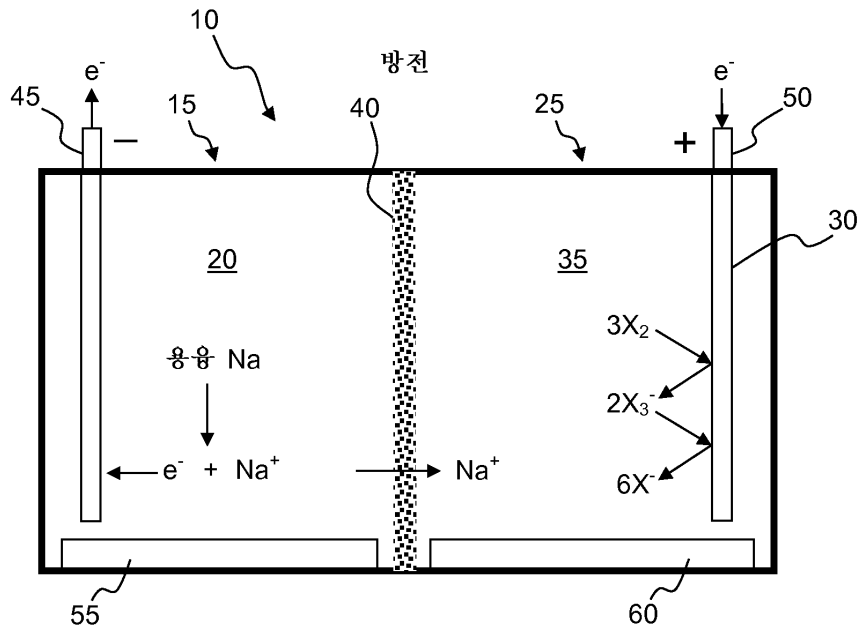
[0082]

[0083] 대칭적 전지의 작동에 대한 전류 대 전압의 그래프가 도 6에 도시된다. 도 6에 도시된 적은 히스테리시스가 존재하거나 히스테리시스가 존재하지 않기 때문에, 양극/양극 전해질에서 발생하는 산화/환원 반응이 매우 가역적이라고 결론지어질 수 있다.

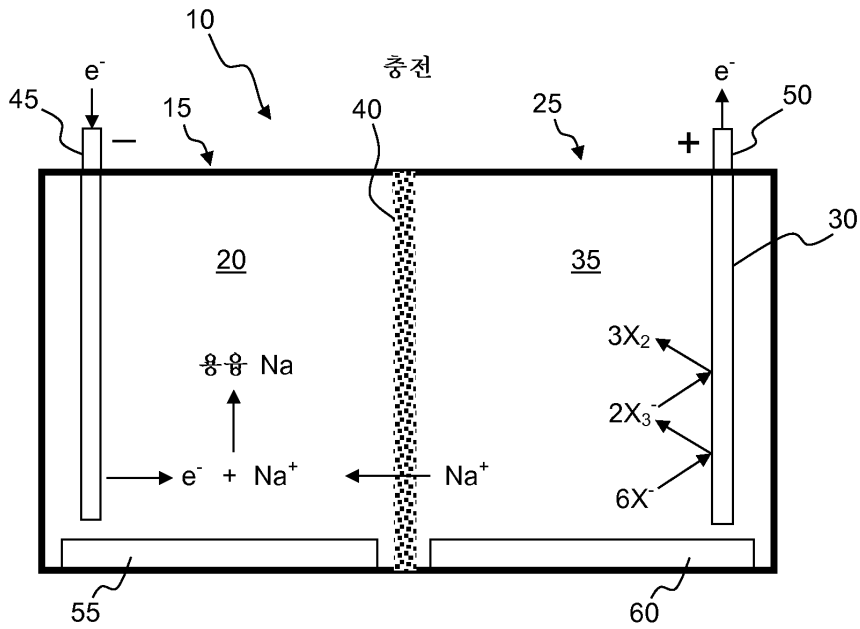
[0084] 본 발명의 실시예는, 그 사상 또는 본질적 특성으로부터 벗어나지 않고 다른 특정 형태에서 실시될 수 있다. 기술된 실시예 및 예는 제한적인 것으로서가 아니라 오직 예시적인 것으로서 모든 양태에서 고려되어야 한다. 따라서, 발명의 범위는 이전 기재에 의해서 보다는, 첨부되는 청구항에 의해 지시된다. 청구항의 등가성의 의미 및 범위 내에 오는 모든 변경은 이들의 범위 내에 포함되어야 한다.

도면

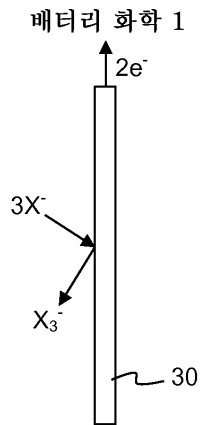
도면1



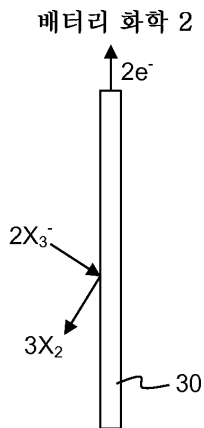
도면2



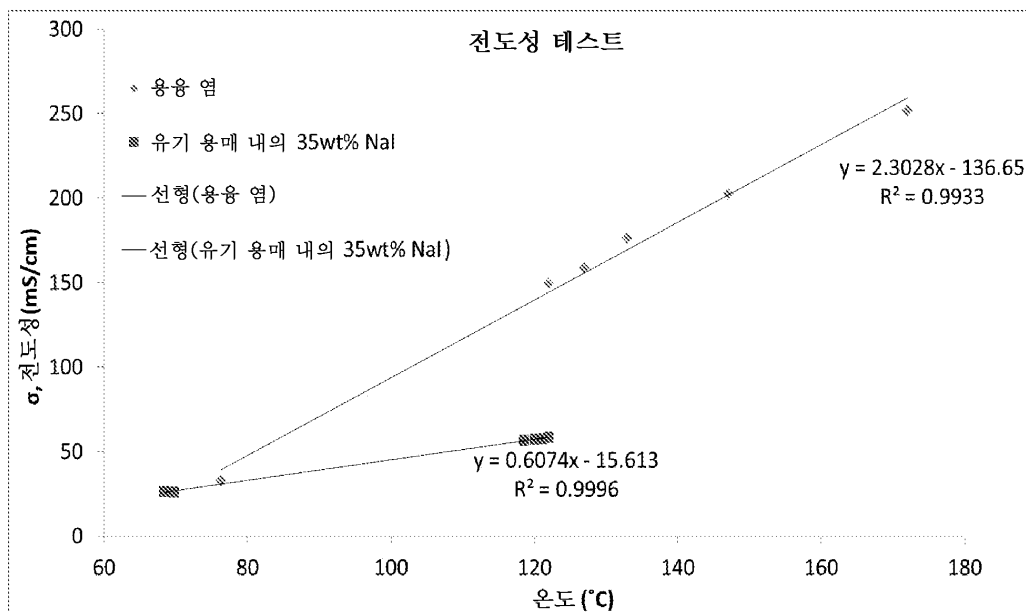
도면3a



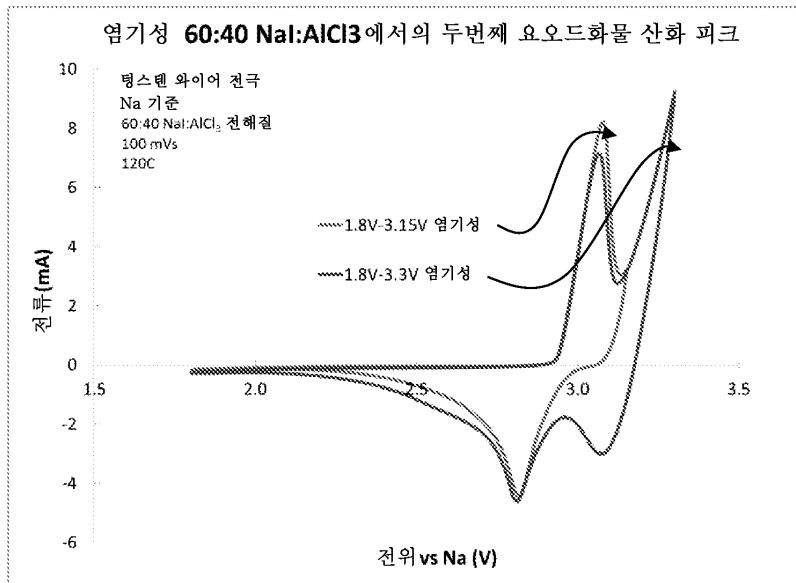
도면3b



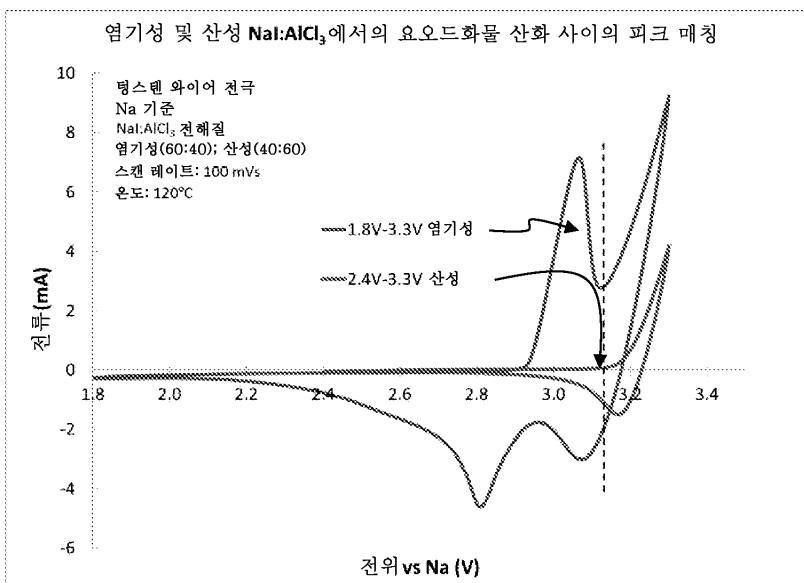
도면4



도면5a



도면5b



도면6

