



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0017017
(43) 공개일자 2014년02월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/18 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7000660(분할)
(22) 출원일자(국제) 2010년02월15일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2011-7018958
원출원일자(국제) 2010년02월15일
심사청구일자 2011년08월12일
(85) 번역문제출일자 2014년01월09일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/051872
(87) 국제공개번호 WO 2010/094657
국제공개일자 2010년08월26일
(30) 우선권주장
10 2009 009 357.5 2009년02월18일 독일(DE)

(71) 출원인
프라운호퍼-게젤샤프트 추르 퍼르테룽 데어 안제
반텐 포르슈 에 파우
독일 80686 뮌헨 한자슈트라쎄 27 체
(72) 발명자
노아크 옌스
독일 76327 핀즈탈 리쓰백 14
튀브케 옌스
독일 76337 발트브론 루헤슈타인백 17
핀크마르트 카르슈텐
독일 76327 핀즈탈 타우벤슈트라쎄 17
(74) 대리인
특허법인코리아나

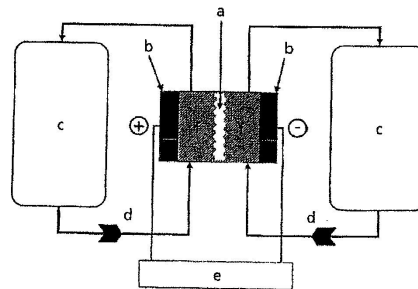
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 이온성 액체에 전기 에너지를 저장하는 방법

(57) 요약

본 발명은 적어도 하나의 이온성 액체를 포함하는 전해질을 갖는 레독스 흐름 배터리에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

적어도 하나의 이온성 액체를 포함하는 전해질을 포함하는 레독스 흐름 배터리로서,

상기 이온성 액체(들)의 음이온은, 할라이드, 포스페이트, 니트라이트, 니트레이트, 설페이트, 하이드로젠-설페이트, 카보네이트, 하이드로젠카보네이트, 포스포네이트, 포스포네이트, 설포네이트, 카르복실레이트, 이미드, 메티드 및 이들의 혼합물들로부터 선택되며,

상기 전해질은 상기 이온성 액체(들)의 적어도 90 중량%의 범위로 구성되는, 레독스 흐름 배터리.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 레독스 흐름 배터리의 반-전지 (half-cell) 들 양방 모두는 이온성 액체를 포함하며, 상기 이온성 액체들은 동일 또는 상이할 수도 있는, 레독스 흐름 배터리.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 전해질은, 0.02중량% 미만의 물을 함유하는, 레독스 흐름 배터리.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 이온성 액체(들)의 양이온은, 이미다졸륨, 피리디늄, 피라졸륨, 퀴놀리늄, 티아졸륨, 트리아지늄, 피롤리디늄, 포스포늄, 암모늄, 설포늄 및 이들의 혼합물들로부터 선택되는, 레독스 흐름 배터리.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

포지티브 반-전지용 레독스 쌍은, V^{4+}/V^{5+} , F_2/F^- , O_2/O^{2-} , O_3/O_2 , Ag^{2+}/Ag^+ , Co^{3+}/Co^{2+} , N_2O/N_2 , Ce^{4+}/Ce^{3+} , Au^+/Au , Mn^{7+}/Mn^{4+} , Ni^{4+}/Ni^{2+} , Mn^{3+}/Mn^{2+} , Pb^{4+}/Pb^{2+} , Au^{3+}/Au^+ , Cl_2/Cl^- , Tl^{3+}/Tl^{2+} , Mn^{4+}/Mn^{2+} , Cu^{2+}/Cu^+ , Pu^{5+}/Pu^{4+} , Br_2/Br^- , I^{5+}/I^- , Fe^{3+}/Fe^{2+} , Pu^{4+}/Pu^{3+} , Hg^{2+}/Hg_2^{2+} , Hg^{2+}/Hg , U^{5+}/U^{4+} , Ag^{2+}/Ag^+ , V^{4+}/V^{3+} , Ru^{3+}/Ru^{2+} , Sn^{4+}/Sn^{2+} , Cl_2/Cl^- 및 I_2/I^- 로부터 선택되는, 레독스 흐름 배터리.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

네거티브 반-전지용 레독스 쌍은, V^{3+}/V^{2+} , Np^{4+}/Np^{3+} , Sn^{4+}/Sn^{2+} , Sr^{2+}/Sr , Ba^{2+}/Ba , Ce^{3+}/Ce , Zn^{2+}/Zn , As^{5+}/As^{3+} , U^{4+}/U^{3+} , Sb^{5+}/Sb^{3+} , S^{4+}/S^{2+} , Ti^{4+}/Ti^{2+} , In^{3+}/In^{2+} , Ni^{4+}/Ni^{2+} , S/S^{2-} , Cr^{3+}/Cr^{2+} , In^{2+}/In^+ , Ti^{3+}/Ti^{2+} , Eu^{3+}/Eu^{2+} , Pb^{2+}/Pb , Tl^+/Tl , Ti^{4+}/Ti^{3+} , Na^+/Na , Li^+/Li , K^+/K , Mg^+/Mg , Mg^{2+}/Mg , Ca^+/Ca , Ca^{2+}/Ca , Sr^+/Sr 및 Be^{2+}/Be 로부터 선택되는, 레독스 흐름 배터리.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

포지티브 반-전지에 사용되는 레독스 쌍은 V^{4+}/V^{5+} 이고, 네거티브 반-전지에 사용되는 레독스 쌍은 V^{3+}/V^{2+} 인, 레독스 흐름 배터리.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

동작 온도는 -30°C 내지 400°C 의 범위 내인, 레독스 흐름 배터리.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 전해질에서의 마나툼 이온의 농도는 0.1 mol/l 내지 10 mol/l 의 범위 내인, 레독스 흐름 배터리.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

레독스 쌍은, 상기 레독스 흐름 배터리 중, 적어도 하나의 반-전지에서의 이온성 액체에 의해 형성되는, 레독스 흐름 배터리.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

전극은, 금속성 전극, 다이아몬드 전극 또는 산화 인듐 주석 (indium tin oxide) 전극으로부터 선택되는, 레독스 흐름 배터리.

청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 전해질은 안정화제, 산, 또는 염기의 어느 한 첨가물도 함유하지 않은, 레독스 흐름 배터리.

청구항 13

레독스 흐름 배터리에서의 이온성 액체를 포함하는 전해질을 사용하는 방법으로서,

상기 이온성 액체(들)의 음이온은, 할라이드, 포스페이트, 니트라이트, 니트레이트, 설페이트, 하이드로젠-설페이트, 카보네이트, 하이드로젠카보네이트, 포스포네이트, 포스피네이트, 설포네이트, 카르복실레이트, 이미드, 메티드 및 이들의 혼합물들로부터 선택되며,

상기 전해질은 상기 이온성 액체(들)의 적어도 90 중량%의 범위로 구성되는, 전해질을 사용하는 방법.

청구항 14

제 3 항에 있어서,

상기 전해질은 무수 (anhydrous) 인, 레독스 흐름 배터리.

청구항 15

제 10 항에 있어서,

상기 레독스 쌍은, 상기 레독스 흐름 배터리 중, 반-전지들 양방 모두에서의 이온성 액체에 의해 형성되는, 레독스 흐름 배터리.

명세서

기술분야

전기 에너지는 각종 프로세스들에 의해 저장될 수 있다. 하나의 옵션은 전류에 의한 전극 표면들에서의 화학 반응들에 의해 전기 에너지를 화학 에너지로 변환하는 것이다. 이 에너지 저장 방법은 2차 배터리 (충전지) 에서 산업상 대규모로 활용된다.

[0001]

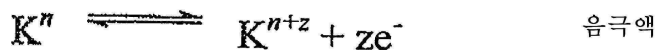
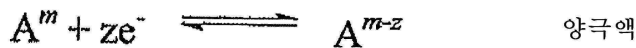
배경 기술

[0002] 2차 배터리는 결과적으로 이온-전도성 분리막에 의해 분리되는 2개의 반-전지로 구성되는 전기화학 전지이다. 분리막은 전하 균형을 확보하지만, 반-전지들 사이에서의 물질 전달 (mass transfer) 을 방해한다. 저장 동작 동안, 활성 물질의 환원은 네거티브 반-전지에서 발생하고, 포지티브 반-전지에서는 산화가 발생한다. 따라서, 저장 동작에서는, 전자는 포지티브 반-전지로부터 네거티브 반-전지로 흐르고, 방전 동작에서는, 반대 방향으로 흐른다.

[0003] 전하의 균형 및 이온들의 이동을 가능하게 하기 위해, 반-전지들 양방 모두에서는, 전해질로도 지칭되는 액체 물질 또는 액체 물질 혼합물이 이온 전도체로서 필요하다. 전극은 전기 전도체 및 이온 전도체 사이의 페이즈 경계이다. 활성 재료는 전극 그 자체, 전해질에 용해된 물질 또는 전극 재료에 삽입되는 물질들일 수도 있다.

[0004] 네거티브 전해질 (양극액) 및 포지티브 전해질 (음극액) 의 활성 물질이 전해질에 용해된 물질들로 구성된다면, 전해질이 저장 용기들로부터 전극들을 지나서 전도될 수 있으므로, 에너지 및 전력의 양이 서로에 대해 독립적으로 스케일링될 수 있는 경우가 이 유형의 배터리에서 일어난다. 이 유형의 전기화학 에너지 저장소는 레독스 흐름 배터리라고 지칭된다.

[0005] 일반적인 화학 반응들은 다음과 같다:



[0006]

[0007] 레독스 흐름 배터리들의 전해질은 통상적으로 물에 용해된 무기산 또는 유기산으로 구성된다. 전해질 성분으로서 물을 사용한 결과, 대략 -0.5 V 내지 1.2 V 의 전위창 (potential window) 이 표준 수소 전극에 대한 그라파이트 전극으로 가능하다. 전위창으로서 지칭되는 이들 제한을 넘어서, 물의 분해가 시작되어, 물 기반의 전해질의 파괴, 기체의 발생 및 효율의 손실로 이어진다. 따라서, 그라파이트 전극들을 갖는 물 기반의 레독스 흐름 배터리의 전체 전압은 최대 1.7 V 로 제한된다.

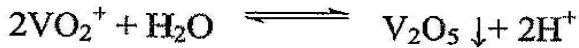
[0008] 그러나, 1.7 V 보다 높은 전압이 확립되는 레독스 쌍들의 조합들이 존재한다. 이들 레독스 쌍들의 조합을 전기화학 에너지 저장소로서 이용가능하기 위해, 가능한 한 유기산을 갖는 비수성 전해질 (nonaqueous electrolyte) 들을 이용하거나, 더 높은 전위창을 갖는 새로운 전극 재료들을 찾을 필요가 있다. $P = U \cdot I$ 이기 때문에, 전압의 증가는 상승하는 전력 밀도 (power density) 와 연관되며, $W = U \cdot I \cdot t$ 이기 때문에 에너지 밀도의 상승이 가능하게 된다.

[0009] 레독스 흐름 배터리들의 에너지 밀도는 레독스 쌍들의 용해도에 의존한다. 최대 에너지 밀도에 있어서, 레독스 쌍들은 전해질에서의 용해도의 한계에 있게 된다. 레독스 흐름 배터리의 일 유형은 바나듐 레독스 흐름 배터리이다. 이러한 바나듐 레독스 흐름 배터리의 반응식은 다음과 같다:



[0010]

[0011] 이 전기화학 에너지 저장소에서, 바나듐은 포지티브 (음극액) 전극 및 네거티브 (양극액) 전극에서 상이한 산화 상태로 사용된다. 용매로서 수성 (aqueous) 황산을 사용하는 경우, 바나듐의 농도는 대략 1.6 mol/l 로 제한된다. 그 이유는 수성 황산에서의 디바나딜 양이온들의 제한된 용해도에 있다. 40°C 이상의 온도에서, 이 식에 따르면, 시간의 함수 및 바나딜/디바나딜 양이온 (VO^{2+}/VO_2^+) 의 비율로서, 고체의 오산화바나듐 (V_2O_5) 은 음극액에 용해된 디바나딜 양이온 (VO_2^+) 으로부터 형성되며, 더 이상 화학 반응들에 이용가능하지 않으므로, 포지티브 반-전지에서 작용하는 그라파이트의 필터링 효과의 결과로서 전력 및 상기 저장소의 용량을 감소시키고 음극액에서 압력의 상승을 야기한다.



[0012]

[0013] 이하의 반응식에 따라 충전 동작 동안 디바나딜 양이온 (VO_2^+) 이 바나듐 레독스 흐름 배터리에 형성된다:



[0014]

[0015] 수성 시스템 (aqueous system) 에서, 다이아몬드, 그라파이트 및 유리상 탄소 동질이상체에서의 탄소는 큰 전기 화학 전위차를 갖는다. 비교될 수 있는 전위차를 갖는 전극 재료들은 임의의 폐시베이션 층 또는 부작용을 발생시켜서는 안 된다. 이 때문에, 레독스 흐름 배터리들에서는, 물의 분해를 방해하기 위해 그라파이트 전극들을 사용하는 것이 통상적이다. 한편, 1.7 V 의 한계를 넘는 레독스 쌍 조합들을 이용할 수 있기 위해, 유기산, 예를 들어 메탄-설폰산이 전해질 구성 성분으로서 이용된다.

[0016]

전기화학 전위차, 즉 산소와 수소의 형성 사이의 전압 범위, 즉 표준 수소 전극에 대한 물의 분해 (전기 분해) 는 전극의 재료에 의존한다. 금속성 전극은 통상 그라파이트로 구성되는 탄소 기반의 전극보다 훨씬 낮은 전위차를 갖거나, 폐시베이션 층, 즉 성능-저하된 층을 형성한다. 그러나, 이미 전술한 바와 같이, 레독스 쌍들의 이용을 위해서는 최대 폭의 전기화학 전위차가 필요하므로, 탄소는 다이아몬드, 그라파이트 및 유리상 탄소 동질이상체에 채용된다. 순수한 그라파이트 전극들은 금속과 비교할 때 훨씬 낮은 안정성 및 전기 도전성을 갖는다. 안정성을 증가시키기 위해, 그라파이트/폴리머 혼합물로 구성되는 복합 재료들이 사용된다. 그러나, 폴리머들의 사용은 결국 전기 도전성의 감소를 초래하여, 저항 손실의 결과와 같은 성능 손실을 초래한다.

[0017]

일반적으로, 레독스 흐름 배터리의 에너지 밀도는 전해질에서의 레독스 쌍들의 용해도에 직접적으로 의존한다. 용해도를 증가시키기 위해, 전해질의 구성 성분으로서 산 또는 염기가 상대적으로 높은 농도에서 사용되거나, 안정화제가 첨가된다.

[0018]

이미 전술한 바와 같이, 오산화바나듐의 석출은 바나듐 레독스 흐름 배터리에서의 문제점이다. 이러한 오산화바나듐의 석출을 방지하기 위해, 종래 기술에서는 4가지 조치가 특별히 채용된다.

[0019]

1. 배터리 시스템의 동작 온도는 $0^\circ\text{C} < T < 40^\circ\text{C}$ 사이에서 고정된다. $T < 0^\circ\text{C}$ 에서, 수성 전해질은 고체 상태로 변환되기 시작하고, 전해질의 점성은 온도가 떨어짐에 따라 동작 범위로부터 증가한다. 전해질의 고화 (freezing) 는 배터리의 파괴를 야기한다. 40°C 를 초과하는 온도에서, 고체의 오산화바나듐의 회복불가능한 석출이 일어난다. 이 동작 범위 내에서의 온도의 제약은 시스템의 온도를 감시하는 것 및 온도를 조정하는 것을 의미한다. 첫 번째로, 예를 들어 가열에 의해, 전해질이 고화되어 시스템이 파괴되지 않는 것이 확보되어야 하고, 두 번째로, 반응 공간의 온도가 40°C 를 초과하여 상승하지 않아야 한다. 냉각에 의해 이것을 확보할 필요가 있을 수도 있다.

[0020]

2. 고체의 오산화바나듐의 석출은 바나딜/디바나딜 양이온들의 비율에 의존한다. 충전 동작에서 증가하는 디바나딜 이온의 농도가 더 높아질수록, $0^\circ\text{C} < T < 40^\circ\text{C}$ 의 온도 제한 내에서도 고체의 오산화바나듐의 석출의 확률은 높아진다. 이 때문에, 충전 동작에서의 1.6 mol/l 초과인 바나듐 농도에서는, 80% 의 충전 상태에 대응하여, 단지 바나딜 이온의 대략 80% 까지만 디바나딜 양이온으로 변환된다.

[0021]

3. 바나딜 전해질의 표준 농도는 3M 의 황산 (H_2SO_4) 에서 1.6 mol/l 이다. 이것은 더 높은 황산 농도 (펄프들에 대한 상승하는 에너지 소비로 인한 효율 감소로 이어짐) 에서의 상승된 점성 및 에너지 밀도 사이의 절충안을 구성한다. 온도 제한 내에서, 오산화바나듐의 석출은 대략 0.05 mol/l 의 인산에 의해 방지된다.

[0022]

4. 전해질에서의 황산의 농도의 증가는 바나딜/디바나딜 양이온의 약간 더 높은 용해도를 가능하게 한다. 여기서 제한은 4-5M 의 황산에서 대략 2M 의 바나듐이다.

[0023]

그러므로, 상기 간략히 설명된 조치는 바나듐 레독스 흐름 배터리의 동작에서의 장애들을 초래한다.

[0024]

이와 관련하여, 반트호프의 법칙 (RGT 법칙) 에 따르면, 10K 만큼의 온도 증가는 약 2배 만큼의 증가한 화학 반응의 반응 속도를 야기한다. 반응 속도의 증가는 전력 밀도의 증가와 연관된다. 레독스 흐름 배터리는, 가능한 한, 실온 (room temperature) 을 초과하는 온도에서 동작한다. 바나듐 레독스 흐름 배터리는 오산화

바나듐의 석출에 의해 40℃ 이하의 온도로 제약된다.

- [0025] 일반적으로, 전해질의 부분 압력을 빠르게 상승시키는 것은 전체 시스템에서 압력 상승이 시작되게 하므로, 동작 온도는 전해질의 끓는 온도보다 훨씬 낮은 온도로 제한되며, 이로 인해 누설이 초래될 수 있으며, 전해질은 더 이상 반응에 연루되지 않을 수 있다. 그러므로, 현재 관용하는 레독스 흐름 배터리는 상당히 제한된 온도 범위 내에서만 동작될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0026] 본 발명의 목적은, 전술한 불리한 점들이 매우 실질적으로 회피되고, 동작 파라미터들, 예를 들어 동작 온도의 선택 또는 전극 재료의 선택에 있어서의 향상된 가변성이 가능하게 되는 레독스 흐름 배터리를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0027] 이 목적은 본 발명에 따라 적어도 하나의 이온성 액체를 포함하는 전해질을 포함하는 레독스 흐름 배터리의 제 공에 의해 달성된다.
- [0028] 본 발명과 관련하여, "레독스 흐름 배터리" 라는 용어는 통상적인 의미로 사용된다. 레독스 흐름 배터리의 기본 구조는 본 기술분야의 당업자에게 알려져 있다.
- [0029] 레독스 흐름 배터리는 화합물에 전기 에너지를 저장하므로, 축전지와 관련된다. 종래의 축전지와는 반대로, 2개의 에너지 저장 전해질들은 2개의 별개의 회로들에서 순환하며, 이 2개의 별개의 회로들 사이에서는 막 또는 분리막에 의해 배터리에서 전하의 교환이 가능하다. 전해질은 배터리 외측에 있는 별개의 용기 또는 탱크에 저장되고, 그 결과, 저장된 에너지는 더 이상 전지의 크기에 의존하지 않으므로, 에너지와 전력이 별개로 스케일링될 수 있다.
- [0030] 종래의 레독스 흐름 배터리와 마찬가지로, 본 발명의 레독스 흐름 배터리는, 그 결과, 포지티브 반-전지, 네거티브 반-전지, 2개의 반-전지들을 분리하는 분리막, 2개의 전극들, 및 전지들 외측에 있는 2개의 전해질 용기들을 갖는다.
- [0031] 이미 전술한 바와 같이, 분리막은 전하 균형을 확보하지만, 반-전지들 사이에서의 물질 전달을 방해한다. 저장 동작 동안, 네거티브 반-전지에서는 활성 물질의 환원이 발생하며, 포지티브 반-전지에서는 산화가 발생한다. 따라서, 저장 동작에서는, 전자는 포지티브 반-전지로부터 네거티브 반-전지로 흐르고, 방전 동작에서는 역방향으로 흐른다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1 은, 예를 들면, (a) 이온-전도성 분리막, (b) 전극 (c) 전해질 용기, (d) 전해질 펌프, (e) 전기의 소스/싱크 (sink) 및 (f) 포지티브 반-전지 및 네거티브 반-전지를 갖는 레독스 흐름 배터리의 기본 구조를 나타낸다.
- 도 2 는 용매로서 2-하이드록시에틸라모늄 포르메이트를 갖는 정상 상태의 바나듐 레독스 흐름 배터리의 첫 번째 10개의 충전 및 방전을 나타낸다.
- 도 3 은, 첫 번째 방전 용량에 기초하여, 첫 번째 5000개의 충전 및 방전 사이클들의 방전 용량의 프로파일을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 도 1 은, 예를 들면, (a) 이온-전도성 분리막, (b) 전극 (c) 전해질 용기, (d) 전해질 펌프, (e) 전기의 소스/싱크 (sink) 및 (f) 포지티브 반-전지 및 네거티브 반-전지를 갖는 레독스 흐름 배터리의 기본 구조를 나타낸다.
- [0034] 본 발명과 관련하여, "이온성 액체" 라는 용어는 통상적인 의미로 사용되는데, 즉, 이온성 액체는 유기 음이온이나 무기 음이온 및 다량의 유기 양이온으로 이루어진 유기 이온성 혼합물을 의미하는 것으로 이해된다. 이온성 액체가 100℃ 미만에서 용해된 형태로 존재한다고 하면, RTIL (실온 이온성 액체; room temperature

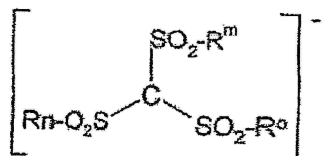
ionic liquid) 을 참조하기로 한다.

- [0035] 이온성 액체의 통상적인 특성은,
- [0036] - 높은 화학적 안정성,
- [0037] - 넓은 전위창 (높은 전기화학적 안정성),
- [0038] - 높은 이온 전도성,
- [0039] - 낮은 증기 압력,
- [0040] - 불연성,
- [0041] - 높은 온도 안정성.
- [0042] 유기 치환기들에서의 큰 변동 범위 및 음이온 및 양이온의 다수의 가능 조합들은, 이온성 액체들의 물리화학적 특성들로 하여금 넓은 범위 내에서 영향을 받거나 제어된 방식으로 애플리케이션들에 정합될 수 있게 한다.
- [0043] 바람직하게는, 레독스 흐름 배터리의 양 반-전지들은 이온성 액체를 포함하며, 이온성 액체들은 동일 또는 상이할 수도 있다.
- [0044] 바람직한 실시형태에서, 전해질은 0.05중량% 미만의 물을 함유하며, 보다 바람직하게는 0.02중량% 미만의 물을 함유하며, 훨씬 더 바람직하게는 0.01중량% 미만의 물을 함유한다.
- [0045] 전해질은 바람직하게는 무수이다.
- [0046] 무수의 전해질의 사용 결과, 물-기반의 레독스 흐름 배터리의 경우에서보다 더 큰 전기화학 전위창이 달성될 수 있다. 전압이 증가함에 따라, 시스템의 전력 및 에너지 밀도는 증가한다.
- [0047] 전해질에서의 이온성 액체의 함유량은 넓은 범위에 걸쳐 변화될 수 있으며, 0.1 내지 100중량% 의 범위 내에 존재하는 것이 바람직하다. 본 발명의 레독스 흐름 배터리의 전해질은 이온성 액체(들)의 적어도 80중량% 의 범위로 구성되며, 보다 바람직하게는 적어도 90중량% 의 범위로 구성되며, 보다 바람직하게는 100중량% 의 범위로 구성된다.
- [0048] 이온성 액체(들)의 음이온은 바람직하게는, 할라이드, 포스페이트, 예를 들어 헥사플루오로-포스페이트, 아르세네이트, 안티모네이트, 니트라이트, 니트레이트, 셀페이트, 예를 들어 알킬셀페이트, 하이드로젠-셀페이트, 카보네이트, 하이드로젠카보네이트, 포스포네이트, 포스포네이트, 보레이트, 예를 들어 테트라플루오로보레이트, 설포네이트, 예를 들어 토실레이트 또는 메탄설포네이트, 카르복실레이트, 예를 들어 포르메이트, 이미드, 예를 들어 비스-(트리플루오로메틸설포닐)이미드, 메타이드 및 그 혼합물들로부터 선택된다.
- [0049] 바람직한 음이온의 예들은, 플루오라이드, 헥사-플루오로포스페이트, 헥사플루오로아르세네이트, 헥사플루오로안티모네이트, 트리플루오로아르세네이트, 니트라이트, 니트레이트, 셀페이트, 하이드로젠셀페이트, 카보네이트, 하이드로젠-카보네이트, 포스페이트, 하이드로젠포스페이트, 디하이드로젠-포스페이트, 비닐포스포네이트, 디시아나미드, 비스(펜타-플루오로-에틸)-포스포네이트, 트리(펜타플루오로에틸)-트리-플루오로-포스페이트, 트리(헥타플루오로프로필)트리플루오로-포스페이트, 비스[옥살라토 (2-)]보레이트, 비스[살리실라토-(2-)]보레이트, 비스[1,2-벤젠에틸로라토 (2-)-0,0']보레이트, 테트라시아노보레이트,
- [0050] 일반식 $[BR_aR_bR_cR_d]^-$ 의 테트라치환된 보레이트로서, 여기서, R_a 내지 R_d 는 각각, 독립적으로, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는, 불소 또는 탄소 함유의 유기 포화 또는 불포화, 비고리형 또는 고리형, 지방족, 방향족 또는 방향성 지방족 라디칼이며, 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수도 있고 및/또는 하나 이상의 작용기 또는 할로젠에 의해 치환될 수도 있는, 일반식 $[BR_aR_bR_cR_d]^-$ 의 테트라치환된 보레이트,
- [0051] 일반식 $[R_e-SO_3]^-$ 의 유기 설포네이트로서, 여기서, R_e 는 탄소 함유의 유기 포화 또는 불포화, 비고리형 또는 고리형, 지방족, 방향족 또는 방향성 지방족 라디칼이며, 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수도 있고 및/또는 하나 이상의 작용기 또는 할로젠에 의해 치환될 수도 있는, 일반식 $[R_e-SO_3]^-$ 의 유기 설포네이트,
- [0052] 일반식 $[R_f-COO]^-$ 의 카르복실레이트로서, 여기서 R_f 는 탄소 함유의 유기 포화 또는 불포화, 비고리형 또는 고

리형, 지방족, 방향족 또는 방향성 지방족 라디칼이며, 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수도 있고 및/또는 하나 이상의 작용기 또는 할로겐에 의해 치환될 수도 있는, 일반식 $[R_f-COO]^-$ 의 카르복실레이트,

[0053] (플루오로알킬)플루오로포스페이트,

[0054] 일반식 $[R_g-SO_2-N-SO_2-R_h]^-$, $[R_i-SO_2-N-CO-R_j]^-$ 또는 $[R_k-CO-N-CO-R_l]^-$ 의 이미드로서, R_g 내지 R_l 은 탄소 함유의 유기 포화 또는 불포화, 비고리형 또는 고리형, 지방족, 방향족 또는 방향성 지방족 라디칼이며, 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수도 있고 및/또는 하나 이상의 작용기 또는 할로겐에 의해 치환될 수도 있는, 일반식 $[R_g-SO_2-N-SO_2-R_h]^-$, $[R_i-SO_2-N-CO-R_j]^-$ 또는 $[R_k-CO-N-CO-R_l]^-$ 의 이미드;



[0055] 일반식 $[R_m-SO_2-N-SO_2-R_o]^-$ 의 메타이드로서, R_m 내지 R_o 는 탄소 함유의 유기 포화 또는 불포화, 비고리형 또는 고리형, 지방족, 방향족 또는 방향성 지방족 라디칼이며, 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수도 있고 및/또는 하나 이상의 작용기 또는 할로겐에 의해 치환될 수도 있는, 상기 일반식의 메타이드;

[0056] 일반식 $[R_pO-SO_3]^-$ 의 유기 설페이트로서, R_p 는 탄소 함유의 유기 포화 또는 불포화, 비고리형 또는 고리형, 지방족, 방향족 또는 방향성 지방족 라디칼이며, 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수도 있고 및/또는 하나 이상의 작용기 또는 할로겐에 의해 치환될 수도 있는, 일반식 $[R_pO-SO_3]^-$ 의 유기 설페이트를 포함한다.

[0057] 이온성 액체(들)의 양이온은 바람직하게는, 이미다졸륨, 피리디늄, 피라졸륨, 퀴놀리늄, 티아졸륨, 트리아지늄, 피롤리디늄, 포스포늄, 암모늄, 셀포늄 및 이들의 혼합물들로부터 선택된다.

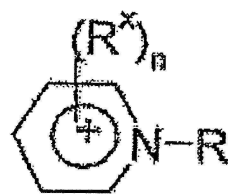
[0058] 이온성 액체의 바람직한 양이온의 예들은,

[0059] 일반식 $[NR_1R_2R_3R_4]^+$ 의 4차 암모늄 양이온으로서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 는 동일 또는 상이할 수도 있으며, 각각 C_{1-12} -알킬 또는 페닐- C_{1-4} -알킬일 수도 있고, 및/또는 R_1 및 R_2 는 모두 치환 또는 비치환된 C_{4-5} -알케닐렌 라디칼인, 일반식 $[NR_1R_2R_3R_4]^+$ 의 4차 암모늄 양이온;

[0060] 일반식 $[PR_1R_2R_3R_4]^+$ 의 4차 포스포늄 양이온으로서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 는 동일 또는 상이할 수도 있으며, 각각 C_{1-12} -알킬 또는 페닐- C_{1-4} -알킬일 수도 있고, 및/또는 R_1 및 R_2 는 모두 치환 또는 비치환된 C_{4-5} -알케닐렌 라디칼인, 일반식 $[PR_1R_2R_3R_4]^+$ 의 4차 포스포늄 양이온;

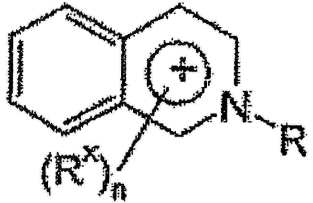


[0061] 일반식 $[R']_n$ 의 이미다졸륨 양이온



[0062] 일반식 $[R']_n$ 의 피리디늄 양이온

[0063] 일반식  의 피라졸륨 양이온

[0064] 일반식  의 퀴놀리늄 양이온

[0065] 일반식  의 티아졸륨 양이온

[0066] 일반식  의 트리아지늄 양이온

[0067] 을 포함하며, 여기서, n, R 및 R^x 는 다음과 같이 각각 정의된다:

[0068] n 은 0, 1, 2, 3 또는 4 이고;

[0069] R 은 수소, C₁₋₁₂-알킬 또는 페닐-C₁₋₄-알킬이고;

[0070] R^x 는 C₁₋₆-알킬, 할로젠, 아미노, 시아노, C₁₋₄-알킬, 카르복실레이트 또는 설포네이트이다.

[0071] 이온성 액체는 레독스 쌍들을 용해할 확률을 제공하며, 이 이온성 액체를 레독스 흐름 배터리들에서의 전해질로서 사용한다.

[0072] 포지티브 반-전지의 레독스 쌍은 바람직하게는, V⁴⁺/V⁵⁺, F₂/F⁻, O₂/O²⁻, O₃/O₂, Ag²⁺/Ag⁺, Co³⁺/Co²⁺, N₂O/N₂, Ce⁴⁺/Ce³⁺, Au⁺/Au, Mn⁷⁺/Mn⁴⁺, Ni⁴⁺/Ni²⁺, Mn³⁺/Mn²⁺, Pb⁴⁺/Pb²⁺, Au³⁺/Au⁺, Cl₂/Cl⁻, Tl³⁺/Tl²⁺, Mn⁴⁺/Mn²⁺, Cu²⁺/Cu⁺, Pu⁵⁺/Pu⁴⁺, Br₂/Br⁻, I⁵⁺/I⁻, Fe³⁺/Fe²⁺, Pu⁴⁺/Pu³⁺, Hg²⁺/Hg₂²⁺, Hg²⁺/Hg, U⁵⁺/U⁴⁺, Ag²⁺/Ag⁺, V⁴⁺/V³⁺, Ru³⁺/Ru²⁺, Sn⁴⁺/Sn²⁺, Cl₂/Cl⁻, I₂/I⁻로부터 선택된다.

[0073] 네거티브 반-전지의 레독스 쌍은 바람직하게는, V³⁺/V²⁺, Np⁴⁺/Np³⁺, Sn⁴⁺/Sn²⁺, Sr²⁺/Sr, Ba²⁺/Ba, Ce³⁺/Ce, Zn²⁺/Zn, As⁵⁺/As³⁺, U⁴⁺/U³⁺, Sb⁵⁺/Sb³⁺, S⁴⁺/S²⁺, Ti⁴⁺/Ti²⁺, In³⁺/In²⁺, Ni⁴⁺/Ni²⁺, S/S²⁻, Cr³⁺/Cr²⁺, In²⁺/In⁺, Ti³⁺/Ti²⁺, Eu³⁺/Eu²⁺, Pb²⁺/Pb, Tl⁺/Tl, Ti⁴⁺/Ti³⁺, Na⁺/Na, Li⁺/Li, K⁺/K, Mg⁺/Mg, Mg²⁺/Mg, Ca⁺/Ca, Ca²⁺/Ca, Sr⁺/Sr, Be²⁺/Be로부터 선택된다.

[0074] 바람직한 실시형태에서, 레독스 흐름 배터리는 바나듐 레독스 흐름 배터리이며, 이것은 포지티브 반-전지에 사

용되는 레독스 쌍이 V^{4+}/V^{5+} 이고, 네거티브 반-전지에 사용되는 레독스 쌍이 V^{3+}/V^{2+} 이라는 것을 의미한다.

[0075] 더 바람직한 실시형태에서는, 예를 들면 이하의 레독스 흐름 배터리가 언급될 수 있다.

[0076] - 철-크롬 레독스 흐름 배터리

[0077] 포지티브 반-전지: Fe^{2+}/Fe^{3+} ;

[0078] 네거티브 반-전지: Cr^{2+}/Cr^{3+}

[0079] - 세륨-바나듐 레독스 흐름 배터리

[0080] 포지티브 반-전지: Ce^{3+}/Ce^{4+} ;

[0081] 네거티브 반-전지: V^{2+}/V^{3+}

[0082] - 철-티타늄 레독스 흐름 배터리

[0083] 포지티브 반-전지: Fe^{2+}/Fe^{3+} ;

[0084] 네거티브 반-전지: Ti^{3+}/Ti^{4+}

[0085] - 폴리설파이드-브로마이드 레독스 흐름 배터리

[0086] 포지티브 반-전지: Br_2/Br^- ;

[0087] 네거티브 반-전지: S_4^{2-}/S_2^{2-}

[0088] - 바나듐-브로마이드 레독스 흐름 배터리

[0089] 포지티브 반-전지: Br_2/Br^- ;

[0090] 네거티브 반-전지: V^{2+}/V^{3+}

[0091] - 아연-브로민 레독스 흐름 배터리

[0092] 포지티브 반-전지: Zn/Zn^{2+} ;

[0093] 네거티브 반-전지: Br_2/Br^-

[0094] 바람직한 실시형태에서, 바나듐 레독스 흐름 배터리는 $-30^{\circ}C$ 내지 $400^{\circ}C$ 의 범위 내의 동작 온도를 가지며, 보다 바람직하게는 $-20^{\circ}C$ 내지 $200^{\circ}C$ 의 범위 내의 동작 온도를 갖는다. 바람직한 실시형태에서, 바나듐 레독스 배터리의 동작 온도는 $40^{\circ}C$ 보다 높은 온도이며, 보다 더 바람직하게는 $50^{\circ}C$ 보다 높은 온도이다.

[0095] 바람직하게는, 바나듐 레독스 흐름 배터리에서의 전해질에서의 바나듐 이온들의 농도는 0.1 mol/l 내지 10 mol/l 의 범위 내이며, 보다 더 바람직하게는 0.1 mol/l 내지 5 mol/l 의 범위 내이다. 바람직한 실시형태에서, 바나듐 이온들의 농도는 2 mol/l 보다 높은 농도이며, 보다 더 바람직하게는 3 mol/l 보다 높은 농도이다.

[0096] 이미 기술한 바와 같이, 고체의 오산화바나듐은 $40^{\circ}C$ 보다 높은 온도 및 1.6 mol/l 보다 높은 바나듐의 농도에서 종래의 바나듐 레독스 흐름 배터리에 형성된다. 이온성 액체, 바람직하게는 무수의 이온성 액체의 사용 결과, 고체의 오산화바나듐의 형성이 발생하지 않는다. 따라서, 전해질에서 더 높은 바나듐의 농도를 달성하는 것이 가능하게 된다. 이것은 바나듐 레독스 흐름 배터리에서 더 높은 에너지 밀도를 초래한다. 또한, 배터리의 동작 범위는 $40^{\circ}C$ 보다 높은 온도로 연장될 수 있으며, 이에 의해 더 높은 전력 밀도가 초래된다.

[0097] 이온성 액체는 물 및 물에 용해된 산과 염기와는 상이한 녹는점 및 끓는점을 갖는다. 이것은 수성 전해질로는 달성될 수 없는 상이한 동작 범위가 생기게 한다. 예를 들어, 물의 끓는점 ($100^{\circ}C$) 보다 훨씬 더 높은 동작 온도를 달성하는 것은 더 높은 전력 밀도와 조합되어 가능하게 된다. 어떠한 냉각 디바이스 및 감시

디바이스 없이도 가능하다. 마찬가지로, 이온성 액체를 이용하여 물의 어는점 (0℃) 보다 낮은 동작 온도를 달성하는 것이 가능하다. 이것은 시스템에 대한 어떠한 가열 없이도 가능하게 한다.

[0098] 바람직한 실시형태에서, 레독스 쌍은, 레독스 흐름 배터리 중, 적어도 하나의 반-전지, 바람직하게는 반-전지들 양방 모두에서의 이온성 액체에 의해 형성된다.

[0099] 이온성 액체 그 자체가 레독스 쌍들을 형성할 수 있다. 그 결과, 액체에서 그 용해도의 한계까지 물질들을 레독스 쌍들로서 용해할 필요가 없어지지만, 전해질 및 레독스 쌍으로서 용매 그 자체를 이용하는 것이 가능하게 된다.

[0100] 이것은 시스템의 에너지 밀도가 더 이상 전해질의 레독스 쌍들의 용해도가 아니라, 이온성 액체의 물 질량과 확립된 전압에 의존한다는 이점을 제공한다. 따라서, 따라서, 수성 전해질을 이용하여 현재의 시스템에서보다 훨씬 더 높은 에너지 밀도를 달성하는 것이 가능하게 된다.

[0101] 바람직한 실시형태에서, 본 발명의 레독스 흐름 배터리는 금속성 전극들을 갖는다. 금속은, 바람직하게는, 철, 철 합금, 구리, 구리 합금, 니켈, 니켈 합금, 아연, 아연 합금, 은, 은 합금, 알루미늄, 알루미늄 합금으로부터 선택된다.

[0102] 매우 낮은 물 함유량을 갖는 이온성 액체 또는 무수성의 이온성 액체의 사용은, 물의 분해로 하여금 완전히 또는 적어도 실질적으로 회피될 수 있게 한다. 전위창은 이온성 액체의 분해 내에 있다. 따라서, 수성 전해질과는 반대로, 금속성 전극들을 이용하는 것이 가능하게 된다.

[0103] 이와 달리, 보다 바람직한 실시형태에서의 전극은 다이아몬드 또는 산화 인듐 주석 (ITO) 으로 구성된다. 이들 전극 재료들은 다수의 물질들에 대해 화학적으로 불활성이며, 기계적으로 안정적이다.

[0104] 전극들은 적합한 기판에 대한 공지의 코팅 공정들 (예컨대, CVD, PVD) 에 의해 적용되거나 별개로 생산되며, 기판으로 가압된다. 원하는 기판에 대해 코팅 공정들이 이용가능하지 않은 경우에는 후자의 변형형태가 이용된다.

[0105] 원하는 전기 전도체를 확립하기 위해, 다이아몬드의 전극들은 바람직하게는 붕소, 질소 및/또는 인으로 도핑된다. 도펀트의 선택 및 도핑의 정도를 이용하여 전기 도전성을 조정할 수 있다.

[0106] 바람직한 실시형태에서, 본 발명의 레독스 흐름 배터리의 전해질은 안정화제 및/또는 산이나 염기의 임의의 첨가물을 가질 필요가 없다.

[0107] 이온성 액체에서의 레독스 쌍들은 수성 시스템들에서의 레독스 쌍들과는 상이한 용해도들을 갖는다. 또한, 이온성 액체들의 용해도들은 또한 서로 아주 상당히 상이하다. 레독스 쌍들은 수성 시스템들에서 가능할 수도 있는 용해도보다 이온성 액체들에서 더 높은 용해도를 가질 수 있다. 안정화제 또는 산이나 염기의 첨가물 없이도 가능할 수 있다.

[0108] 2개의 반-전지들 사이의 분리막은 바람직하게는, NAFION; Fumasep FAP, FAD, FAB, FKE, FKS, FKB, FTCEM-A, FTCEM-E, FKL, FAA, FTAM-E, FTAM-A, FAS, FBM; 미세다공성 분리막들로부터 선택된다.

[0109] 다른 양태에서는, 본 발명은 레독스 흐름 배터리에 이온성 액체를 포함하는 전해질의 이용에 관한 것이다.

[0110] 전해질과 레독스 흐름 배터리의, 이온성 액체의 바람직한 특성들에 대해, 상기 설명을 참조한다.

[0111] 이하에 설명된 예들은 본 발명을 상세히 예시한다.

[0112] 실시예

[0113] 이하에 설명된 예에서, 2-하이드록시에틸-암모늄 포르메이트는 레독스 흐름 배터리에서 이온성 액체 및 무기 염류에 대한 용매로서 이용되었다.

[0114] 각각의 경우, 0.5 mol 의 바나듐 (III) 클로라이드 (VCl_3) 가 2 x 50 ml 의 2-하이드록시에틸라모늄 포르메이트에 용해되었다. 2개의 용액에서, 3가의 바나듐은 전기 분해로 V^{2+} 로 환원되거나, 흐름 전지에 의해 탄소 전극들에서 V^{4+} 로 산화되었다. 50 ml 의 2-하이드록시에틸라모늄 포르메이트에 0.5 mol VCl_3 의 추가적인 용액은, 전기 분해로 준비된 V^{4+} 용액을 이용하여, 에너지 저장 및 에너지 회수 실험을 위한 시작 전해질로서 기능했다.

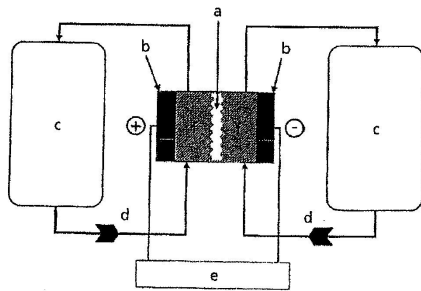
[0115] V^{3+} 용액은, 양극액으로서 기능했고, 전기화학 흐름 전지의 네거티브 반-전지로의 펌프에 의해 도입되었다. V^{4+} 용액은, 음극액으로서 기능했고, 전기화학 흐름 전지의 포지티브 반-전지에 도입되었다. 순환하는 전지를 통한 임의의 추가적인 펌핑이 용액에 가해지지 않았다. 배터리 테스트 시스템에 의해, 전지는 0.5 V - 1.65 V 의 한계 내에서 5 mA/cm^2 의 최대 전류 밀도로 정적으로 충전 및 방전되었다. 거의 9000 사이클들이 완료되었다. 도 2 에는, 첫 번째 10개의 충전 및 방전 사이클이 도시되어 있다.

[0116] 도 3 은, 첫 번째 방전 용량에 기초하여, 첫 번째 5000개의 충전 및 방전 사이클들의 방전 용량의 프로파일을 나타낸다.

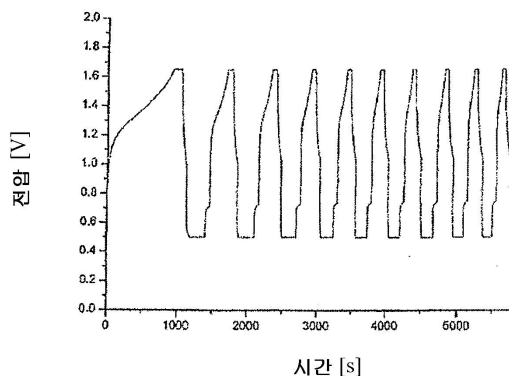
[0117] 도 2 는 용매로서 2-하이드록시에틸라모늄 포르메이트를 갖는 정상 상태의 바나듐 레독스 흐름 배터리의 첫 번째 10개의 충전 및 방전을 나타낸다. 전지는 정전류법으로 0.25 A 의 정전류로 1.65 V 의 전압까지 충전되었다. 그 후, 1.65 V 의 전압에서 0.15 A 의 전류까지의 정전위 충전으로의 스위칭이 이어진다. 그 직후, 방전 동작이 이어진다. 0.25 A 의 전류에서, 배터리는 정전류법으로 0.5 V 의 전압으로 하향 방전되었다. 그 후, 더 낮은 전류 한계인 0.15 A 에 도달할 때까지 0.5 V 의 전압에서 정전위 방전이 이어진다. 이 방전 동작 후, 부하 없이 60초 동안 단자 전압의 측정을 포함하는 단계가 이어진다. 이 단계에서, 배터리의 전압은 대략 0.7 V 로 상승한다. 이들 충전/방전 사이클들은 도 3 에 나타난 바와 같이 5000회 이행되었다. 도 3 은, 첫 번째 방전 용량에 기초하여, 전류, 전압 및 시간 측정으로부터 계산된 용량을 나타낸다. 암페어 시 (Ah; ampere hours) 에서의 첫 번째 방전 동작의 방전 용량은 1 로 설정되었고, 후속하는 사이클들의 방전 용량은 이 첫 번째 값에 기초하였다. 첫 번째 1000개의 사이클 동안, 용량의 급격한 감소가 분명하지만, 이것은 후속하여 상기 시작 값으로 간단히 회복된다. 5000개의 사이클 후에도, 시작 용량의 대략 20% 의 용량이 여전히 측정가능하다.

도면

도면1



도면2



도면3

