



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0094343
(43) 공개일자 2017년08월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/18 (2015.01) H01M 10/42 (2014.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/188 (2013.01)
H01M 10/4242 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7018989
(22) 출원일자(국제) 2015년12월10일
심사청구일자 2017년07월07일
(85) 번역문제출일자 2017년07월07일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/079225
(87) 국제공개번호 WO 2016/092004
국제공개일자 2016년06월16일
(30) 우선권주장
10 2014 225 612.7 2014년12월11일 독일(DE)

(71) 출원인
프라운호퍼-게젤샤프트 추르 뢰르데룽 데어 안제
반텐 포르슘 에 파우
독일 80686 뮌헨 한자슈트라쎄 27 체
(72) 발명자
노아크 옌스
독일 75172 포르츠하임 프랑크슈트라쎄 3
피셔 페터
독일 76135 카를스루에 뉘켄슈트라쎄 17
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 12 항

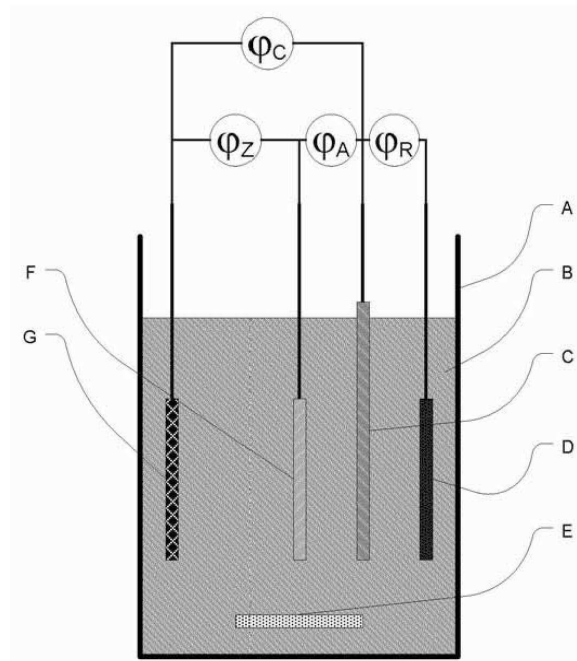
(54) 발명의 명칭 재충전가능 레독스 흐름 전지의 전해질 용액을 재생하는 방법

(57) 요약

본 발명은 재충전가능 레독스 흐름 전지의 수성 전해질 용액으로부터 산소를 방출하는 방법에 관련되며, 그 방법에서 적어도 두 개의 전극들(E)은 전해질 용액과 전기 전도성 접촉하며, 전극들(E)중 적어도 하나의 전극은 애노드로서 접속되고 상기 전극들중 적어도 하나의 전극은 캐소드로서 접속되고 산소(O₂)가 애노드 상에 형성

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



되며, 캐소드 상에는 수소가 형성되지 않거나 1.0 mol의 형성된 산소 (O_2) 당 1.5 mol을 초과하지 않는 수소 (H_2) 가 형성된다. 본 발명은 전기화학 셀에 관련되며 그 전기화학 셀은 적어도 두 개의 전극들 (E) 을 포함하며, 그 전극들 중 적어도 하나의 전극은 캐소드로서 접속되고 적어도 하나의 전극은 애노드로서 접속되며, 전극들 (E) 은 재충전가능 레독스 흐름 전지의 적어도 하나의 반쪽-셀에 위치되며 그리고/또는 전기화학 셀과 재충전가능 레독스 흐름 전지의 적어도 하나의 반쪽-셀 사이에 유체 연결이 존재한다. 본 발명은 재충전가능 레독스 흐름 전지의 전해질 용액으로부터 산소를 방출하기 위한 전류의 사용에 또한 관련된다.

(52) CPC특허분류

Y02E 60/528 (2013.01)

(72) 발명자

튀브케 엔스

독일 76337 발트브론 루헤슈타인백 17

핀크바르트 카르슈텐

독일 76327 핀츠탈 타우벤슈트라세 17

명세서

청구범위

청구항 1

레독스 흐름 전지의 수성 전해질 용액으로부터 산소를 방출시키는 방법으로서,

적어도 두 개의 전극들 (E) 이 상기 전해질 용액과 전기 전도성 접촉하며,

상기 전극들 (E) 중 적어도 하나의 전극은 애노드이고 적어도 하나의 전극은 캐소드로서 접촉되고, 상기 애노드는 산소 (O_2) 를 형성되게 하며, 상기 캐소드는 수소를 형성되게 하지 않거나 또는 1.0 mol의 형성된 산소 (O_2) 당 1.5 mol을 초과하지 않는 수소 (H_2) 를 형성되게 하며,

상기 전극들 (E) 은 상기 레독스 흐름 전지의 양극 반쪽-셀에 위치되며 그리고/또는 유체 연통이 산소 방출 동안 상기 전극들 (E) 과 상기 레독스 흐름 전지의 상기 양극 반쪽-셀 사이에 존재하거나

또는

유체 연통이 상기 산소 방출 동안 상기 전극들 (E) 과 상기 레독스 흐름 전지의 반쪽-셀들 사이에 존재하지 않고 유체 연결이 상기 산소 방출 후에 확립되는, 레독스 흐름 전지의 수성 전해질 용액으로부터 산소를 방출시키는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전극들 (E) 은 상기 레독스 흐름 전지로부터의 전류 드레인에서 사용되고 있는 전극들이 아닌, 레독스 흐름 전지의 수성 전해질 용액으로부터 산소를 방출시키는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

형성된 상기 수소는, 물을 형성하기 위해 촉매 상에서, 산소와, 바람직하게는 상기 애노드에서 형성된 산소와 반응되는, 레독스 흐름 전지의 수성 전해질 용액으로부터 산소를 방출시키는 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 물은 상기 전해질 용액 속으로 피드백되는, 레독스 흐름 전지의 수성 전해질 용액으로부터 산소를 방출시키는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

수소는 상기 캐소드에서 형성되지 않는, 레독스 흐름 전지의 수성 전해질 용액으로부터 산소를 방출시키는 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극들 (E) 은 상기 레독스 흐름 전지의 상기 양극 반쪽-셀에 위치되고 그리고/또는 유체 연결이 상기 산소 방출 동안 상기 전극들 (E) 과 상기 레독스 흐름 전지의 상기 양극 반쪽-셀 사이에 존재하고, 상기 레독스 흐름 전지의 단자 전압은 상기 산소 방출 전에 측정되고 상기 산소 방출 동안 일정하게 유지되는, 레독스 흐름 전지의 수성 전해질 용액으로부터 산소를 방출시키는 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극들 (E) 은 상기 레독스 흐름 전지의 상기 양극 반쪽-셀에 있고 그리고/또는 유체 연결이 상기 산소 방출 동안 상기 전극들 (E) 과 상기 레독스 흐름 전지의 상기 양극 반쪽-셀 사이에 존재하고, 상기 레독스 흐름 전지는 상기 산소 방출 동안 충전되는, 레독스 흐름 전지의 수성 전해질 용액으로부터 산소를 방출시키는 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산소 방출 동안 유체 연통이 상기 전극들 (E) 과 상기 레독스 흐름 전지의 상기 반쪽-셀들 사이에 존재하지 않고, 상기 산소 방출 후 유체 연결이 확립되고 상기 전해질 용액은 상기 레독스 흐름 전지로부터 회수되며, 상기 산소 방출은 상기 전극들 (E) 에 의해 수행되고 상기 전해질 용액은 상기 산소 방출 후 다시 상기 레독스 흐름 전지에 피드되는, 레독스 흐름 전지의 수성 전해질 용액으로부터 산소를 방출시키는 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 레독스 흐름 전지는 바나듐 레독스 흐름 전지인, 레독스 흐름 전지의 수성 전해질 용액으로부터 산소를 방출시키는 방법.

청구항 10

적어도 하나의 전극이 캐소드로서 접속되고 적어도 하나의 전극이 애노드로서 접속되는 적어도 두 개의 전극들 (E) 을 포함하며, 상기 전극들 (E) 은 레독스 흐름 전지의 적어도 하나의 반쪽-셀에 위치되며 그리고/또는 유체 연통이 상기 전기화학 셀과 레독스 흐름 전지의 적어도 하나의 반쪽-셀 사이에 존재하는, 전기화학 셀.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 전극들 (E) 은 상기 레독스 흐름 전지의 상기 양극 반쪽-셀에 위치되며 그리고/또는 유체 연결이 상기 전극들 (E) 과 상기 레독스 흐름 전지의 상기 양극 반쪽-셀 사이에 존재하는, 전기화학 셀.

청구항 12

레독스 흐름 전지의 전해질 용액으로부터의 산소 방출을 위한 전류의 사용.

발명의 설명**배경 기술**

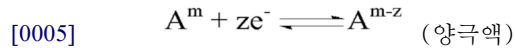
[0001] 전기 에너지가 상이한 과정들에 의해 저장될 수 있다. 하나의 가능성은 전류에 의한 전극 표면들에서의 화학 반응들에 의한 전기 에너지의 화학 에너지로의 변환이다. 이 유형의 에너지 저장은 대규모의 2차 전지들 (축전지들) 에서 광범위하게 사용된다.

[0002] 2차 전지가 두 개의 반쪽 셀 (half cell) 들로 이루어진 전기화학 셀이다. 두 개의 반쪽-셀들은 이온-전도 분리기에 의해 보통 분리된다. 그 분리는 전하 균형을 보장하지만, 반쪽 셀들 사이의 물질 이동을 방지한다. 음극 반쪽-셀에서, 활성 재료의 환원이 저장 과정 동안 일어나고, 산화가 양극 반쪽-셀에서 일어난다. 따라서, 전자들은 저장 과정에서는 양극 반쪽-셀로부터 음극 반쪽-셀 속으로 그리고, 방전 과정에서는 반대 방향으로 흐른다. 전하의 보상과 이온들의 이동을 허용하기 위하여, 전해질이라고 지칭되는 액상 물질 또는 물질 혼합물이 양쪽 모두의 반쪽 셀들에서 내부 도체로서 요구된다. 전극은 도전체와 이온 도체 사이의 상 경계 (phase boundary) 이다. 활성 재료가 전극 자체, 전해질에 용해된 물질 또는 전극 재료에 매립된 물질 들일 수 있다.

[0003] 활성 재료가 전해질에 용해된 물질들로 이루어진다면, 전해질이 공급 용기들로부터 전극들을 지나서 안내될 수 있으므로, 이 유형의 전지에서 에너지 및 전력이 서로 독립적으로 스케일링되는 경우가 발생한다. 이 유형

의 전기화학적 에너지 저장소는 레독스 흐름 전지 (redox flow battery) 라 불리고 양극으로 대전된 전해질 성분 (음극액 (catholyte)) 과 음극으로 대전된 전해질 성분 (양극액 (anolyte)) 을 포함한다.

[0004] 레독스 흐름 전지들에 대한 일반 전지 방정식들은 다음과 같다:



[0007] 레독스 흐름 전지의 전체 용량은 양극액 및 음극액의 동등한 양들이 존재하는 한에만 이용 가능하다.

[0008] 전지의 운송, 저장 또는 작동 동안, 공기의 완전한 배제가 종종 보장되지 않을 수 있고, 산화 과정들이 일어날 수도 있어서, 이 전해질들 (electrolytes) 은 더 높은 산화 상태들로 시프트하여, 용량 손실을 초래한다.

[0009] 이 문제는 본 기술분야에서 알려져 있고 전해질 용액의 불활성화 (inertization) 에 의해 산화 과정들을 방지하는 시도들이 지금까지 이루어져 왔다. 이 목적을 위해, 저장 용기들에서의 전해질 용액보다 낮은 밀도를 갖는 불활성 가스로서 또는 불활성 유기 용액으로서 사용되었던, 예를 들어, 질소가, 전해질 용액과 산소의 접촉을 방지하기 위하여 사용되었다. 그러나, 순환 과정들 또는 확산 과정들 덕분에, 전해질 용액과 산소의 접촉은 완전히 방지될 수는 없다. 그러므로, 전해질의 산화로부터 초래되는 설명된 용량 손실이 반전될 수 있는 방법들이 필요하다.

발명의 내용

[0010] 이들 및 다른 목적들은 본 발명에 따른 방법으로 그리고 본 발명에 따른 전기화학 셀로 성취된다.

[0011] 그러므로, 본 발명은 레독스 흐름 전지의 수성 전해질 용액으로부터의 산소 방출을 위한 방법을 제공하는데, 그 방법에서, 적어도 두 개의 전극들 (E) 이 전해질 용액과 전기 전도성 접촉하며, 전극들 (E) 중 적어도 하나의 전극은 애노드이고 적어도 하나의 전극은 캐소드로서 접속되고, 애노드는 산소 (O₂) 를 형성되게 하며, 캐소드는 수소를 형성되게 하지 않거나 또는 1.0 mol의 형성된 산소 (O₂) 당 1.5 mol을 초과하지 않는 수소 (H₂) 를 형성되게 한다.

[0012] 레독스 흐름 전지의 전해질 용액이 전기분해에 의해 재생 (regeneration) 될 수 있다는 것이 놀랍게도 발견되었다. 예를 들어, 재생은 레독스 흐름 전지의 동작 동안, 예를 들어 충전 과정 동안, 동작 동안의 인터럽션들 없이 수행될 수 있다. 예를 들어 전해질 용액의 일부를 분리하는 것, 본 발명의 방법에 따른 산소의 방출, 및 레독스 흐름 전지 속으로의 후속하는 재도입에 의한 일괄 과정 (batch process) 에서의 재생이 또한 가능하다. 마지막으로, 전해질 용액은 레독스 흐름 전지에 추가되기 전에 본 발명에 따른 과정을 받을 수 있다.

[0013] 물의 완전한 전기분해 대신, 전해질의 성분들은 임의의 H⁺ 이온들 대신 환원된다.

[0014] 본 발명의 범위 내에서, "레독스 흐름 전지"라는 용어는 그것의 보통의 의미로 사용된다. 레독스 흐름 전지, 예를 들어 바나듐-레독스 흐름 전지의 기본 설계는, 본 기술분야의 통상의 기술자에게 알려져 있다.

[0015] 본 발명의 범위 내에서 "전기화학 셀"이란 용어는 전기분해 셀을 위해 사용되고 전해질에 의해 도전성으로 접속되는 전극들의 배열에 관련된다. 전해질을 통한 회로 연속성 동안, 전극 반응들 및 이온 마이그레이션에 의한 전기 에너지의 화학에너지로의 직접 변환을 초래하는 화학적 변화가 유발된다.

[0016] 본 발명의 범위 내에서, "전해질"이란 용어는 그것의 보통의 의미로 사용되고, 전기 도전율이 이온들 속으로의 전해질 해리에 의해 유발되는 이온-전도 매질을 지칭한다.

[0017] 레독스 흐름 전지의 양극 반쪽-셀은 전류 드레인 (current drain) 에 관하여 레독스 흐름 전지의 양극을 나타내는 레독스 흐름 전지의 갈바니 셀의 일부이다.

[0018] "반쪽-셀들"이라는 용어가 본 출원에서 사용된다면, 이는 명시적으로 반대한다는 언급이 없으면, 레독스 흐름 전지의 갈바니 셀의 반쪽-셀들을 지칭한다.

[0019] 본 발명의 범위 내에서, "양극액"이란 용어는, 방전 동안 애노드에 의해 직접적으로 영향을 받는 레독스 흐름 전지의 재료를 지칭한다. 대응하는 반쪽 셀은 음극 반쪽 셀이다.

[0020] 본 발명의 목적들을 위해, "음극액"이란 용어는 방전 동안 캐소드에 의해 직접적으로 영향을 받는 레독스 흐름

전지의 재료이다. 대응하는 반쪽 셀은 양극 반쪽 셀이다.

- [0021] "순환" 또는 "레독스 흐름 전지의 순환" 등이 레독스 흐름 전지의 두 개의 별개의 회로들 중 하나의 회로를 나타낸다. 이들 회로들은 레독스 흐름 전지의 갈바니 셀에서의 멤브레인에 의해 분리된다.
- [0022] 따라서, 양극 반쪽 셀의 순환과 음극 반쪽 셀의 순환이 존재한다.
- [0023] 위에서 설명된 바와 같이, 레독스 흐름 전지의 용량은 전해질에 용해되는 활성 재료들의 양에 의해 결정되고, 양극액 및 음극액의 동등한 혼합물이 존재하는 경우에만 충분히 이용 가능하게 될 수 있다. 바람직하지 않은 산화 과정들 동안 양극액 및 음극액의 등몰 (equimolar) 혼합물이 더 높은 산화 상태들의 방향으로 시프트되어, 전지의 용량 손실을 초래한다.
- [0024] 예를 들어, 바나듐 레독스 흐름 전지의 경우, 이는 완전히 충전된 상태에서, 단지 V^{5+} 만이 음극액에 존재하는 반면, V^{2+} 와 V^{3+} 의 혼합물이 양극액에 존재한다는 것을 의미한다.
- [0025] 본 발명의 범위 내에서, 전기분해에 의해 레독스 흐름 전지의 전해질 용액 상의 산화 과정들을 반전시키는 것이 가능하다는 것이 발견되었다.
- [0026] 위에서 설명된 바와 같이, 적어도 두 개의 전극들 (E) 이, 전극들 (E) 중 적어도 하나의 전극은 애노드로서 접속되고 적어도 하나의 전극은 캐소드로서 접속되고 산소 (O_2) 는 애노드에서 형성되는 전기 전도성 접촉을 전해질 용액과 하고 있다.
- [0027] 전극들 (E) 은 전기분해 셀의 일부일 수 있다. 그 과정은 일괄적으로 (batchwise) 또는 지속적으로, 바람직하게 지속적으로 수행될 수 있다.
- [0028] 전극들 (E) 은 하나 이상의, 보통은 하나의 기준 전극(들) 및/또는 전해질 용액의 레독스 전위를 측정하기 위한 하나 이상의, 보통은 하나의 전극(들)을 또한 포함할 수도 있다.
- [0029] 전극들 (E) 은 애노드(들)와 캐소드(들)만으로 이루어질 수도 있다. 그러나, 그러면 캐소드의 전위는 수소 발생 (development) 을 피하기 위하여 너무 음극성은 아니어야 한다. 그럼에도 불구하고 수소가 형성된다면, 이는 아래에서 더 상세히 설명되는 바와 같이, 산소와 다시 반응하여 물을 형성할 수 있다.
- [0030] 캐소드의 전위는 기준 전극에 의해 제어될 수 있다. 그러므로, 바람직하게는, 기준 전극이 존재하며, 더 바람직하게는 캐소드 전위가 수소가 생성되지 않도록 조정된다.
- [0031] 기준 전극으로서, 예를 들어, Hg/Hg_2SO_4 기준 전극, $Ag/AgCl$ 기준 전극 또는 표준 수소 전극 (normal hydrogen electrode) 이 사용될 수도 있다. 기준 전극은 중성의 (indifferent) 전극으로서 또한 지정된다. 양 용어들이 본 출원에서 동의어로 사용된다.
- [0032] 전해질 용액의 레독스 전위를 측정하기 위한 전극에 의하여, 산소 방출의 반응 시퀀스는 아래에서 상세히 설명되는 바와 같이 추종될 수 있다.
- [0033] 전해질 용액의 레독스 전위의 결정을 위해 사용되는 전극으로서, 임의의 전극이 전해질 용액의 레독스 전위를 측정하기 위해 사용될 수 있고, 본 기술분야의 통상의 기술자는, 예를 들어 탄소-계 (carbon-based) 전극들, 백금 또는 금 전극들, 바람직하게는 유리질 (glassy) 탄소 전극과 같은 불활성 전극들을 보통 선택한다.
- [0034] 바람직하게는, 전극들 (E) 은,
- [0035] - 하나 이상의 애노드(들),
- [0036] - 하나 이상의 캐소드(들),
- [0037] - 옵션적으로 하나 이상의 기준 전극(들),
- [0038] - 옵션적으로 레독스 전위를 측정하기 위한 하나 이상의 보통 1 개 또는 2 개의 전극(들)으로 이루어진다.
- [0039] 레독스 전위의 결정을 위해, 예를 들어, 두 개의 전극들을 통상적으로 포함하는 단일-로드 측정 셀이 사용될 수 있다. 대안적으로, 단일-전극 측정 셀에 접속되지 않은 두 개의 전극들, 예를 들어 두 개의 별개의 전극들이 사용될 수 있다.
- [0040] 레독스 전위는, 만약에 있다면 기준 전극에 의해 또한 결정될 수도 있다. 보통, 전극들 (E) 은, 레독스 전

위를 측정하기 위한 단지 하나의 전극을 포함하며, 바람직하게는, 그러한 단지 하나의 전극으로 이루어진다.

[0041] 단일-로드 측정 셀이 보통 사용되거나 또는 레독스 전위는 기준 전극에 대해 결정된다.

[0042] 기준 전극이 레독스 전위를 측정하기 위해 사용된다면, 그것은 레독스 전위를 측정하기 위한 전극들에 속하지 않는다.

[0043] 기준에는, 애노드와 캐소드가 사용되고 있다. 대안적으로, 복수의 캐소드들 및/또는 애노드들이 사용될 수도 있다. 복수의 캐소드들 및 복수의 애노드들의 사용은, 예를 들어, 더 높은 전력이 원해진다면, 유리할 수도 있다. 복수의 애노드들 및/또는 캐소드들이 사용된다면, 형성된 산소 및 수소의 위에서 언급된 양들이 생성된 산소 및 형성된 수소의 각각의 총량에 관련된다.

[0044] 산소 방출이 레독스 흐름 전지에서의 여러 지점들에서 동시에 또는 연속적으로 수행되는 것이 또한 가능하다. 이 경우, 본 발명의 방법은 여러 번 동시에 또는 연속적으로 수행된다.

[0045] 존재한다면, 보통 단지 하나의 기준 전극이 존재한다.

[0046] 존재한다면, 레독스 전위를 측정하기 위한 보통 단지 하나 또는 두 개의 전극들이 있다. 위에서 언급된 바와 같이, 레독스 전위의 결정은, 두 개의 전극들을 보통 포함하는 단일-로드 측정 셀에 의하여, 두 개의 별개의 전극들에 의하여, 또는 기준 전극에 대면하는 전극에 의하여 수행될 수도 있다.

[0047] 특히 전극들 (E) 은,

[0048] - 애노드,

[0049] - 캐소드,

[0050] - 옵션적으로 기준 전극,

[0051] - 옵션적으로 레독스 전위를 측정하기 위한 하나 또는 두 개의 전극들, 예를 들어, 단일-로드 측정 셀의 형태의 두 개의 전극들로 이루어진다.

[0052] 바람직하게는, 전극들 (E) 은 레독스 흐름 전지로부터의 전류 드레인을 위해 사용되는 전극들이 아니다. 이 바람직한 실시형태에서, 전극들 (E) 은 레독스 흐름 전지의 전류 드레인을 위해 사용되는 전극들이 아닌 모든 전극들을 포함한다. 다르게 말하면, 이 바람직한 실시형태에서, 레독스 흐름 전지는 전극들 (E) 과 레독스 흐름 전지의 전류 드레인만을 위해 사용되는 전극들을 포함한다.

[0053] 전극들 (E) 의 애노드(들)가 H₂O의 O₂로의 산화를 용이하게 하는 촉매를 가진다면 산소 방출의 효율은 증가될 수 있다. 하나의 실시형태에서, 전극들 (E) 의 애노드(들)는 (i) Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir 및/또는 Pt, (ii) Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir 및/또는 Pt의 합금들, (iii) Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir 및/또는 Pt의 산화물들로부터 선택된, (i) Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, 및/또는 Pt, (ii) Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir 및/또는 Pt의 합금들, (iii) Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir 및/또는 Pt의 산화물들로부터 바람직하게 선택된 촉매를 포함한다. 특히 바람직한 실시형태에서, 애노드(들)는 Ir로 이루어진다.

[0054] 치수 안정 전극 (dimensionally stable electrode) (DSA) 이 전극들 (E) 의 애노드(들)로서 또한 사용될 수 있다. 치수 안정 전극들은 그것들의 미세구조, 그것들의 상 조성 (phase composition) 그리고 또한 그것들의 표면에 관해 균질하지 않다. 티타늄 전극들이 티타늄 산화물과 금홍석 유형의 하나 이상의 귀금속 산화물들의 혼합된 산화물 코팅 (예컨대, Ru_xTi_{1-x}O₂) 이 제공되는 치수 안정 전극들이라고 일반적으로 지칭된다. 하나의 실시형태에서, 전극들 (E) 의 애노드(들)는 Ti, Ta, Zr, Nb 또는 그것들의 합금들의 캐리어 애노드에 도포된 원소 Mn, Pb, Cr, Co, Fe, Ti, Ta, Zr 및 Si와 귀금속 Pt, Ir, Rh, Pd, Ru 및 Os의 혼합된 산화물의 코팅으로 이루어진다. 전극(들) (E) 의 애노드(들)로서의 특히 바람직한 치수 안정 전극(들)(DSA) 은 티타늄 지지물과 TiO₂-RuO₂ 또는 TiO₂-RuO₂의 코팅을 포함한다.

[0055] 전극들 (E) 의 캐소드에서 전해질의 환원은 산소 방출 동안 일어난다. 예를 들어, 바나듐 레독스 흐름 전지의 경우, VO₂⁺의 환원은 더 낮은 산화 상태들을 향하여 일어난다.

[0056] 전극들 (E) 의 캐소드의 전위는, 수성 용액의 전해질 분해에 의해 수소가 형성되는 전위에 의해 제한된 캐소드의 전위로 효율적인 환원을 보장하기 위해 가능한 한 낮아야 한다.



[0057]

[0058]

수성 용액에서의 전기화학적 전위 윈도우, 즉, 원하는 반응 및 물의 분해를 위해 요구된 전위의 전압 범위는 전극의 재료에 의존한다. 금속 전극들은 보통은 상대적으로 작은 전위 윈도우를 가지거나 또는 부동화 층(passivating layer)들을 형성한다. 큰 전기화학적 전위 윈도우가 높은 수소 과전압에 의해 성취될 수 있다. 수성 시스템(aqueous system)들에서, 탄소는 그것의 변형물들로 다이아몬드(도핑됨), 흑연을 가질 뿐만 아니라 유리(질) 탄소, 납, 아연, 카드뮴 및 수은은 높은 수소 과전압을 갖는다.

[0059]

바람직하게는, 전극들(E)의 캐소드(들)는 유리질 탄소, 흑연, 및 다이아몬드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 재료를 포함한다. 바람직하게는, 전극들(E)의 캐소드(들)는 유리질 탄소, 흑연, 및 다이아몬드(도핑됨)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나의 재료로 이루어진다. 흑연 전극에 특정 선호가 주어진다. 위에서 언급된 바와 같이, 1.0 mol의 형성된 산소(O₂)당 수소가 형성되지 않거나 또는 1.5 mol을 초과하지 않는 수소(H₂)가 형성된다. 수소가 형성된다면, 바람직하게는 1.0 mol의 형성된 산소(O₂)당 1.0 mol을 초과하지 않는 수소(H₂), 더 바람직하게는 0.5 mol을 초과하지 않는 수소(H₂)가 형성된다. 바람직한 실시형태에서 0.1 mol을 초과하지 않는 수소(H₂)가 형성된다.

[0060]

수소가 형성된다면, 형성된 수소는 산소와, 바람직하게는 애노드에 형성된 산소와, 하나 이상의 촉매(들) 상에서 물을 형성하기 위해 반응된다. 그렇게 형성된 물은 바람직하게는 전해질 용액으로 반환된다.

[0061]

물을 획득하기 위한 수소와 산소의 변환에 적합한 촉매(들)는 산소의 생성을 위해 또한 사용될 수 있는 촉매들이다. 예를 들어, 위에서 언급된 촉매들은 산소 생성에 적합하다.

[0062]

물을 얻으려는 수소와 산소의 반응을 위한 촉매(들)는 (i) Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir 및/또는 Pt, (ii) Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir 및/또는 Pt의 합금들, (iii) Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir 및/또는 Pt의 산화물들로 이루어진 그룹으로부터 선택되며, (i) Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir 및/또는 Pt, (ii) Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir 및/또는 Pt의 합금들, (iii) Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir 및/또는 Pt의 산화물들로부터 바람직하게는 선택된다. 특히 바람직한 실시형태에서 촉매들은 Ir 또는 백금으로 이루어진다.

[0063]

치수 안정 촉매가 또한 사용될 수 있다. 치수 안정 촉매들로서 티타늄 산화물과 금홍석 유형의 하나 이상의 귀금속 산화물들의 혼합된 산화물 코팅(예컨대, Ru_xTi_{1-x}O₂)이 제공되는 티타늄 촉매들이 일반적으로 언급된다.

일 실시형태에서 촉매(들)는 귀금속 Pt, Ir, Rh, Pd, Ru 및 Os와, Ti, Ta, Zr, Nb 또는 그것들의 합금들의 지지물에 도포되는 원소 Mn, Pb, Cr, Co, Fe, Ti, Ta, Zr 및 Si의 혼합된 산화물의 코팅으로 이루어진다. 특히 바람직한 치수 안정 촉매(들)는 티타늄 지지물과 TiO₂-RuO₂ 또는 TiO₂-RuO₂의 코팅을 포함한다.

[0064]

형성된 수소와 산소, 바람직하게는 애노드에 형성된 산소의 반응은, 수소와 산소를 물로 변환하기 위한 촉매, 바람직하게는 위에서 언급된 촉매를 통상적으로 포함하는 하나의 재결합 유닛에서 보통 수행되는데, 그 재결합 유닛은 전기분해 동안 형성된 수소 및 전기분해 동안 형성된 산소 둘 다 재결합 유닛 속에 도입될 수 있도록 전기화학 셀에 접속된다.

[0065]

가장 바람직하게는, 수소는 캐소드에서 형성되지 않는다.

[0066]

암페어 시(Ah)단위의 용량 손실은 레독스 흐름 전지에 의해 흡수된 산소의 양에 비례한다. 예를 들어, 1 암페어 시의 용량에서의 손실이 9.33 mmol 산소(O₂)의 흡수에 대응한다. 계산은 제 1 패러데이 법칙에 기초한다: $Q = n * z * F$, 단 $F = 96485 \text{ As/mol}$ 또는 26.8 Ah/mol : 4-전자 전이이므로 $n = 1 \text{ Ah}/(4 * 26.8)$ 이다.

[0067]

결과적으로, 전해질 용액의 재생이 진행되는 정도는 방출된 산소의 양에 의하여 그리고 옵션적으로는 수소의 양에 의하여 결정될 수 있다.

[0068]

본 발명에 따른 프로세스는 순수 방출된 산소 양이 이론적으로 방출 가능한 산소의 90%, 바람직하게는 이론적으로 방출 가능한 산소의 95%, 그리고 가장 바람직하게는 이론적으로 방출 가능한 산소의 99%에 대응하는 경우 바람직하게 결정된다.

[0069]

"순수 방출된 산소 양"은 방출된 산소의 총량 빼기, 수소가 방출된다면, 물을 획득하기 위해 방출된 그 수소와

재결합될 수 있는 산소의 양에 해당한다. 따라서 "순수 방출된 산소 양"은 다음에 해당한다:

산소의 총량 (mol 단위) 빼기 0.5 곱하기 방출된 수소의 총량 (mol).

"이론적으로 방출 가능한 산소"는, 위에서 설명된 바와 같이, 다음의 방정식에 의해 용량 손실로부터 계산되는 산소의 양이다.

$$\frac{6.24 \cdot 10^{18}}{4 \cdot As} \cdot KV = O_2 \quad (이론적임)$$

여기서

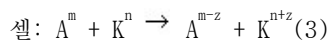
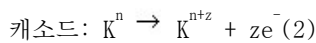
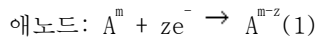
KV는 [As] 단위의 용량 손실이며,

O₂ (이론적임) 는 이론적으로 방출 가능한 mol 단위 산소이다.

대안적으로, 산소 방출은 다음과 같이 수행될 수 있다.

이 목적을 위해, 처음에는 다음의 방정식들이 주어진다.

충전을 향한 전지의 반응들:



충전 수준 α (SOC) 의 정의:

유리체 (educt) 및 생성물의 총 농도들에 의해 나누어진 반응 생성물의 농도

$$\alpha_A = \frac{C_{A^{m-z}}}{C_{A^{m-z}} + C_{A^m}} \quad (4)$$

$$\alpha_K = \frac{C_{K^{n+z}}}{C_{K^{n+z}} + C_{K^n}} \quad (5)$$

여기서 α_A는 양극액의 충전 상태이고 α_K는 음극액의 충전 상태이며,

c_{A^{m-z}}는 종 A^{m-z}의 농도이며

c_{A^m}은 종 A^m의 농도이며

c_{K^{n+z}}는 종 K^{n+z}의 농도이며

c_{Kⁿ}은 종 Kⁿ의 농도이며

여기서 A^{m-z}, A^m, K^{n+z}, 및 Kⁿ은 서로 상이하다.

레독스 흐름 전지가 용량 손실을 갖지 않는, 즉, 용량이 최고인 경우: α_A = α_K 이다.

예를 들어 산소에 의한, 전해질의 산화의 결과로서, 산화된 종, 특히 A^m의 농도는 대응하는 환원된 종을 생성하는 일 없이 증가된다. 그 결과, α_A는 α_K보다 더 작는데, 대응하는 양극액에서의 α_K = 1의 주어진 충전 상태가 종 A^{m-z}를 환원하였을 뿐만 아니라 비환원된 종 A^m이 또한 존재하여서이다.

충전 수준에 의존하는 전위들은 다음과 같다:

[0095] 양극액:

$$\varphi_A = \varphi_A^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{\alpha_A}{1 - \alpha_A} \right) \quad (6)$$

[0097] 음극액:

$$\varphi_K = \varphi_K^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{\alpha_K}{1 - \alpha_K} \right) \quad (7)$$

[0099] 셀:

$$\varphi_Z = \varphi_K^0 - \varphi_A^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \left[\ln \left(\frac{\alpha_K}{1 - \alpha_K} \right) + \ln \left(\frac{\alpha_A}{1 - \alpha_A} \right) \right] \quad (8)$$

[0101] 여기서

[0102] z는 방정식 (1) 및 (2)로부터 취해질 수 있으며

[0103] R은 보편 기체 상수, $R = 8.31447 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

[0104] F는 패러데이 상수, $F = 96485.34 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

[0105] T는 온도이며

[0106] α_A 및 α_K 는 방정식 (4) 및 (5)로부터 취해질 수 있으며

[0107] φ_K^0 및 φ_A^0 는 각각의 표준 전위들이며

[0108] φ_K , φ_A 및 φ_Z 는 음극액, 양극액 또는 레독스 흐름 전지의 현재 전위들이다.

[0109] 통상적으로, 상이한 양성자 농도들이 레독스 흐름 전지에서 음극액 및 양극액에 존재한다. 이것들은 보통 멤브레인 전위 (φ_M)로 이어진다.

$$\varphi_M = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \left(\frac{c_{H^+}^+}{c_{H^+}^-} \right) \quad (9)$$

[0111] 여기서

[0112] R, T, F는 위에서 정의된 바와 같으며;

[0113] $c_{H^+}^+$ 는 음극액에서의 양성자 농도이며; 그리고

[0114] $c_{H^+}^-$ 는 양극액에서의 양성자 농도이다.

[0115] 이 멤브레인 전위는 방정식 (8)에서 다음과 같이 고려된다.

$$\varphi_Z = \varphi_K^0 - \varphi_A^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \left[\ln \left(\frac{\alpha_K}{1 - \alpha_K} \right) + \ln \left(\frac{\alpha_A}{1 - \alpha_A} \right) \right] + \varphi_M \quad (10)$$

[0117] 세 개의 값들 (φ_K , φ_A 및 φ_Z) 중 두 개가 존재한다면, 세 번째 값은 방정식 (10)에 따라 계산될 수 있다.

보통 φ_K 및 φ_Z 는 측정되고 φ_A 는 계산된다.

[0118] φ_K 가 방정식 (7)을 사용하여 계산될 수 있다면, α_K 는 φ_K 로부터 계산될 수 있다. α_A 는 그러면 방정식 (10)으로부터 그리고 φ_A 는 방정식 (6)으로부터 획득된다.

[0119] 용량 손실은 그 다음에 α_A 및 α_K 로부터 계산될 수 있다. 이는 상대 용량 손실을 초래한다. 절대 값은

각각의 용액들의 볼륨에 의해 계산될 수 있다.

- [0120] α_A 는 그러면 방정식 (9)로부터 그리고 ϕ_A 는 방정식 (6)으로부터 획득된다.
- [0121] 제 1 실시형태에서, 전극들 (E)은 레독스 흐름 전지의 양극 반쪽-셀에 위치되고 그리고/또는 유체 연결이 전극들 (E)과 레독스 흐름 전지의 양극 반쪽-셀 사이에서 산소 방출 동안 존재한다.
- [0122] 본 발명의 제 1 실시형태의 바람직한 특징들이 아래에서 설명될 것이다.
- [0123] 이 맥락에서, 유체 연결은 유체에 포함된 이온들을 포함하는 유체의 상호교환이 가능하다는 것을 의미한다. 특히, 이 실시형태에서, 전극들 (E)과 레독스 흐름 전지의 양극 반쪽 셀의 전극들 사이에는 멤브레인이 없다.
- [0124] 바람직하게는, 유체 연결이 전극들 (E)과 레독스 흐름 전지의 양극 반쪽-셀 사이에서 산소 방출 동안 존재한다.
- [0125] 제 1 실시형태의 과정에 따르면 전해질은 산소 방출 동안 보통 순환된다. 다르게 말하면, 연속 산소 방출이 보통 수행된다.
- [0126] 산소 방출은 전해질의 회로에 위치한 전기화학 셀에서 바람직하게 수행된다. 전기화학 셀은 산소 방출이 일어나지 않는 동안 전해질의 회로의 일부일 수 있고 산소 방출은 필요에 따라 일어날 수 있다. 대안적으로, 산소 방출에 대해, 전해질들의 적어도 일부는 그 회로로부터 우회되거나 또는 분기되며, 전기화학 셀을 통과하고, 그 다음에 그 회로로 반환된다. 분기를 위해 요구된 밸브들이 종래 기술에서 알려져 있고 그러므로 상세히 설명되지 않는다.
- [0127] 이 제 1 실시형태에서, 산소 방출은 레독스 흐름 전지의 동작 동안 일어날 수 있으며, 즉, 레독스 흐름 전지는 산소 방출 동안 충전되거나 또는 방전될 수 있거나 또는 충전되지도 방전되지도 않을 수도 있다. 바람직하게는, 레독스 흐름 전지는 산소 방출 동안 방전되지 않는다.
- [0128] 산소 방출에 의한 레독스 흐름 전지의 용량 변화들은 레독스 흐름 전지를 충전하는 것 또는 방전하는 것이라고 지칭되지 않는다.
- [0129] 산소 방출의 시작 전의 α_K 는 바람직하게는 0 내지 100, 더 바람직하게는 50 내지 100, 더 바람직하게는 70 내지 90이다. 바람직한 실시형태에서, α_K 는 산소 방출이 시작되기 전에 80 내지 90이다.
- [0130] 이 실시형태의 옵션에서, 레독스 흐름 전지는 산소 방출 동안 충전 또는 방전되지 않고 산소 방출은 음극액에서 보통 수행된다. 산소 이온들 O^{2-} 는 산소 방출에 의해 산소 원소로 산화되고 전해질 자체는 그에 따라 환원된다. 양극액의 충전 수준 (α_A)은 산소 방출 동안 변하지 않는다.
- [0131] 충전 수준 (α_K)이 α_A 와 다시 동일한 경우, 레독스 흐름 전지는 다시 그것의 전체 용량에 도달하고 산소 방출은 종료될 수 있다.
- [0132] 이 옵션에서, 레독스 흐름 전지는 산소 방출 동안 충전되지 않고 산소 방출은 $\alpha_K = \alpha_A \pm 5\%$ 까지, 바람직하게는 $\alpha_K = \alpha_A \pm 2\%$ 까지, 더 바람직하게는 $\alpha_K = \alpha_A \pm 1\%$ 까지, 가장 바람직하게는 $\alpha_K = \alpha_A$ 까지 수행된다. 이 옵션에서, α_K 는 산소 방출의 시작 전에 바람직하게는 50과 100 사이, 더 바람직하게는 70 내지 90, 특히 바람직하게는 80 내지 90이다. α_K 는 ϕ_K 를 측정하는 것과 방정식 (7)에 의해 산소 방출 동안 결정될 수 있다. 그 경우에 ϕ_A 및 ϕ_Z 의 측정은 필요하지 않다.
- [0133] 위에서 설명된 바와 같이, 과잉보상이 수행될 수 있으며, 즉, 산소 방출이 완료된 후 $\alpha_K < \alpha_A$ 일 수 있다. 비록 처음에 전체 용량이 이용 가능하지 않지만, 레독스 흐름 전지는 전해질 용액들의 산화 동안 최대 용량의 범위를 통과하며, 이는 다시 감소한다.
- [0134] 이 실시형태의 추가의 옵션에서, 레독스 흐름 전지는 산소 방출 동안 충전되고 산소 방출은 음극액에서 보통 수행된다.
- [0135] 이 옵션에서 α_A 는 충전 과정에 의해 증가한다. α_K 에 관해, 다음의 대립하는 효과들이 획득된다.

- [0136] - α_K 는 충전 과정 그것 자체에 의해 증가된다
- [0137] - α_K 는 산소 방출 그것 자체에 의해 감소된다.
- [0138] 어떤 효과가 우세한지의 의존하여, α_K 는 증가되거나, 감소되거나 또는 일정하게 유지된다.
- [0139] 심지어 α_K 가 증가하더라도, α_K 는 α_A 보다 더 느리게 증가하고 따라서 α_K 및 α_A 의 근사화가 일어난다.
- [0140] 이 추가의 옵션에서, 레독스 흐름 전지는 산소 방출 동안 충전되고 산소 방출은 $\alpha_K \pm 5\%$ 까지, 바람직하게는 $\alpha_K = \pm 2\%$ 까지, 더 바람직하게는 $\alpha_K = \alpha_A \pm 1\%$ 까지, 가장 바람직하게는 $\alpha_K = \alpha_A$ 까지 수행된다. 이 옵션에서, α_K 는 산소 방출의 시작 전에 바람직하게는 50과 100 사이, 더 바람직한 70 내지 90, 특히 바람직한 80 내지 90이다.
- [0141] 위에서 설명된 바와 같이, 과잉보상이 수행될 수 있으며, 즉, 산소가 방출된 후, $\alpha_K < \alpha_A$ 일 수 있다. 비록 처음에 전체 용량이 이용 가능하지 않지만, 레독스 흐름 전지는 다시 감소하기까지 전해질 용액들의 산화 동안 최대 용량의 범위를 통과한다.
- [0142] 산소와 전해질의 성분들의 산화는 전해질의 성분들의 각각의 레독스 전위에 따라 달라지는 경쟁 반응들일 수 있다. 다시 말해서, $2O^{2-}$ 의 산화에 더하여, 전해질 성분들의 산화는 또한 일어날 수 있다. 그러므로, 그것은 경쟁 반응에서 산화될 수 있는 이온들이 전해질 용액에 존재하지 않는다면 산소 방출 단독에만 유리할 것이다. 그러나, 이 목적을 위해, 전지는 먼저 완전히 충전되어야 할 것이고 후속하여 산소 방출은 수행되어야 하여, 전지 동작에서 인터럽션을 초래하며, 이는 경제적 이유로 바람직하지 않다.
- [0143] 제 1 실시형태의 다른 옵션에서, 전극들 (E) 은 레독스 흐름 전지의 양극 반쪽-셀에 위치되고 그리고/또는 유체 연결이 산소 방출 동안 전극들 (E) 과 레독스 흐름 전지의 양극 반쪽-셀 사이에 존재하고 전해질 용액은 산소 방출 동안 순환된다. 이 옵션에서, 레독스 흐름 전지의 전압, 보통 단자 전압이, 산소 방출의 시작 전에 측정되고 산소 방출 동안 일정하게 유지된다. 이는, 예를 들어, 외부 전류 소스, 보통 퍼텐쇼스탯 (potentiostat) 에 의해 초래될 수 있다. 그런 방법이 정전위적 로딩이라고 또한 지칭된다.
- [0144] 산소 방출에 의해 충전 수준 (α_K) 은 감소되는데, 산소 이온들 (O^{2-}) 이 산소 원소로 산화되고, 따라서, 전해질 자체가 감소되기 때문이다. 양극액의 충전 수준 (α_K) 은 처음에 변하지 않는다.
- [0145] α_K 의 저감화와, 결과적으로 ϕ_K 의 저감화에 의해, 레독스 흐름 전지의 단자 전압은 감소한다. 단자 전압이 일정하게 유지되므로, 레독스 흐름 전지는 충전되며, 즉, α_A 는 증가한다. 그 결과, α_A 및 α_K 는 동일한 값, 즉 산소 방출의 시작 전의 α_A 및 α_K 의 평균으로 접근한다.
- [0146] 이 옵션에서, 레독스 흐름 전지의 단자 전압은 산소의 방출 전에 측정되고 산소의 방출 동안 일정하게 유지되며, 덧붙여서, 산소 방출은 이 옵션에서는 $\alpha_K = \alpha_A \pm 5\%$ 까지, 바람직하게는 $\alpha_K = \alpha_A \pm 2\%$ 까지, 더 바람직하게는 $\alpha_K = \alpha_A \pm 1\%$ 까지, 가장 바람직하게는 $\alpha_K = \alpha_A$ 까지 바람직하게 수행된다. 이 옵션에서 산소 방출의 시작 전에 α_K 는 바람직하게는 50과 100 사이, 더 바람직하게는 70 내지 90, 가장 바람직하게는 80 내지 90이다. 산소 방출 동안의 α_K 는 ϕ_K 를 측정하는 것과 방정식 (7) 에 의해 결정될 수 있다. 그 경우 ϕ_A 및 ϕ_Z 의 측정이 필요하지 않다.
- [0147] 이 옵션에서의 레독스 흐름 전지의 전류 밀도의 경과는 도 6에서 도시된다.
- [0148] i_1 은 확산 전류 밀도이며, 이는 기술적 이유로 회피될 수 없다.
- [0149] 산소 방출의 시작부분에서, 전류 밀도는 전기분해의 속력 및 효율이 시작부분에서 최고에 있을 때 증가한다. α_K 및 α_A 가 서로 더 많이 접근할수록 전류 밀도는 더 낮다.
- [0150] 전류 밀도는 레독스 흐름 전지의 멤브레인 표면에 관련된다.
- [0151] 위에서 언급된 옵션에 대한 대체예에서, 레독스 흐름 전지의 단자 전압은 산소의 방출 전에 측정되고 산소의 방

출 동안 일정하게 유지되며, 덧붙여서, 산소 방출은 다음의 부등식

[0152] $-di/dt < 0.010 \text{ A}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 가 충족되기까지,

[0153] 바람직하게는

[0154] $-di/dt < 0.005 \text{ A}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 가 충족되기까지,

[0155] 그리고 가장 바람직하게는

[0156] $-di/dt < 0.001 \text{ A}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 가 충족되기까지 이 옵션에서 바람직하게 수행되며,

[0157] 여기서 di/dt 는 시간 경과에 따른 레독스 흐름 전지의 멤브레인 표면에 관한 전류 밀도에서의 변화이다. 이 대체예에서, 산소 방출의 시작 전에, α_K 는 바람직하게는 50과 100 사이, 더 바람직하게는 70 내지 90, 가장 바람직하게는 80 내지 90이다.

[0158] 이 대체예에서, 레독스 전위들의 결정은 산소 방출 동안 요구되지 않는다.

[0159] 이상적인 조건들 하에서, 산소 방출이 완료된 경우 전류는 흐르지 않는다. 기술적으로, 그러나, 전류의 작은 흐름 (확산 전류) 이 보통 회피되지 않을 수도 있다. 그러므로, 산소의 방출은 전류가 흐르지 않거나 또는 단지 약간 변하는 경우 보통 종료된다.

[0160] 제 2 실시형태에서, 유체 연통이 전극들 (E) 과 레독스 흐름 전지의 반쪽-셀들 사이에 산소 방출 동안 존재하지 않고, 산소 방출 후 유체 연결이 확립되거나, 또는 전해질 용액은 레독스 흐름 전지, 바람직하게는 양극 반쪽-셀에, 산소 방출 후에 공급된다.

[0161] 제 2 실시형태에 따른 과정에서, 전해질 용액은 레독스 흐름 전지로부터 바람직하게 제거되며, 산소 방출은 전극들 (E) 에 의해 수행되고 전해질 용액은 산소 방출 후에 레독스 흐름 전지에 다시 공급된다.

[0162] 예를 들어, 전해질 용액은 레독스 흐름 전지의 순환으로부터 우회되며, 전극들 (E) 이 위치한 별도의 컨테이너 속으로 진행되고 산소 방출이 수행된다. 산소의 방출 후, 전해질 용액은 레독스 흐름 전지의 순환으로 반환된다. 산소의 방출 동안 유체 연결이 전극들 (E) 과 레독스 흐름 전지의 반쪽-셀들 사이에 존재하지 않는다.

[0163] 바람직하게는, 전해질 용액은 레독스 흐름 전지의 양극 반쪽-셀의 회로로부터 취해진다.

[0164] 대안적으로, 산소 방출은, 유체 연결이 레독스 흐름 전지의 반쪽-셀(들)에 대해 인터럽트된 후, 레독스 흐름 전지의 순환의 하나 이상의 탱크들에서 또한 수행될 수 있다.

[0165] 바람직하게는, 바로 그 또는 각각의 탱크(들)는 레독스 흐름 전지의 양극 반쪽-셀의 회로의 일부 (음극액) 이다.

[0166] 제 2 실시형태에서 산소 방출 전에 α_K 는 바람직하게는 0 내지 100, 더 바람직하게는 50 내지 100, 더욱 더 바람직하게는 70 내지 90, 가장 바람직하게는 80 내지 90이다.

[0167] 이 실시형태에서, 산소 방출은 음극액에서 보통 수행된다. 이런 식으로, 충전 수준 (α_K) 은 감소되는데, 산소 이온들 (O^{2-}) 이 산소 원소로 산화되고 그에 따라 전해질 자체가 감소되기 때문이다. 양극액의 충전 수준 (α_A) 은 산소 방출 동안 변하지 않는다.

[0168] 충전 수준 (α_K) 이 다시 α_A 가 되면 레독스 흐름 전지는 다시 그것의 전체 용량에 도달하고 산소의 방출은 종료될 수 있다.

[0169] 산소 방출은 산소 방출 동안 바람직하게는 $\alpha_K = \alpha_A \pm 5\%$ 까지, 바람직하게는 $\alpha_K = \alpha_A \pm 2\%$ 까지, 더 바람직하게는 $\alpha_K = \alpha_A \pm 1\%$ 까지, 가장 바람직하게는 $\alpha_K = \alpha_A$ 까지 수행된다. α_K 는 ϕ_K 를 측정하는 것과 방정식 (7) 에 의해 결정될 수 있다. 그 경우에 ϕ_A 및 ϕ_Z 의 측정은 필요하지 않다.

[0170] 위에서 언급된 바와 같이, 과잉보상이 수행될 수 있으며, 이는 산소 방출의 완료 후 $\alpha_K < \alpha_A$ 임을 의미한다.

처음에 전체 용량이 이용 가능하지 않는 반면, 레독스 흐름 전지는 그 용량이 전해질 용액들의 산화 동안 다시 떨어지기까지 최대 용량의 범위이다.

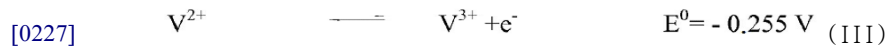
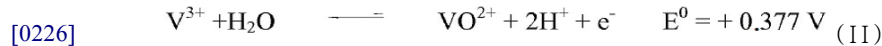
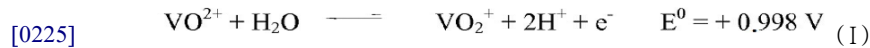
- [0171] 다음으로, 본 발명의 모든 실시형태들의 바람직한 특징들이 명시적으로 반대로 언급되지 않는 한 설명된다.
- [0172] 바람직하게는, 기준 전극이 존재하고 산소 방출의 시작부분에서의 애노드의 전위는 표준 수소 전극 (NHE) 에 대하여, 바람직하게는 적어도 1,500 V 대 NHE로, 더 바람직하게는 적어도 2,000 V 대 NHE로, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 2,500 V 대 NHE로 설정된 기준 전극 세트와 비교하여 적어도 1.230 V 대 NHE이다. 통상적으로, 애노드의 전위는 산소 방출의 시작부분에서 10 V 대 NHE 미만이다.
- [0173] 바람직하게는, 기준 전극이 존재하고 산소 방출의 시작에서의 캐소드의 전위는, 기준 전극에 대하여 설정된 NHE 에 대해 -0.800 V부터 + 0.300 V까지의 범위, 바람직하게는 -0.500 V부터 0.000 V까지의 범위, 더 바람직하게는 NHE에 대해 - 0.500 V 내지 -0.200 V의 범위에 있다.
- [0174] 캐소드의 전위가 설정되는 경우, 애노드의 전위는 자동으로 획득되고 반대의 경우도 마찬가지이다. 전위가 조정되는 경우 캐소드 전위 또는 애노드의 전위 중 어느 하나가 설정된다.
- [0175] 애노드 또는 캐소드의 전위를 설정하는 것을 위해, 기준 전극이 위에서 설명된 바와 같이 사용된다.
- [0176] 본 발명의 방법은 하이브리드 흐름 전지들을 포함하는 모든 유형들의 레독스 흐름 전지들에 적합하다. 적합한 전지 시스템들은 특히 다음과 같다.
- [0177] $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$
- [0178] 애노드: $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ $\varphi_{\text{A}}^0 = -0.76 \text{ V}$
- [0179] 캐소드: $\text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{VO}_2^+ + \text{e}^- + 2 \text{H}^+$ $\varphi_{\text{K}}^0 = +1.00 \text{ V}$
- [0180] 셀: $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{VO}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{VO}_2^+ + 4 \text{H}^+ + \text{Zn}$
- [0181] $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$
- [0182] 애노드: $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ $\varphi_{\text{A}}^0 = -0.76 \text{ V}$
- [0183] 캐소드: $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{e}^-$ $\varphi_{\text{K}}^0 = +1.28 \text{ 내지 } 1.72 \text{ V}$
- [0184] 셀: $2 \text{Ce}^{3+} + \text{Zn}^{2+} \rightarrow 2 \text{Ce}^{4+} + \text{Zn}$
- [0185] $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+} // \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
- [0186] 애노드: $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ $\varphi_{\text{A}}^0 = -0.42 \text{ V}$
- [0187] 캐소드: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ $\varphi_{\text{K}}^0 = +0.77$
- [0188] 셀: $\text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$
- [0189] $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+} // \text{Cr}^{3+}/\text{CrO}_4^{2-}$
- [0190] 애노드: $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ $\varphi_{\text{A}}^0 = -0.42 \text{ V}$
- [0191] 캐소드: $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 3 \text{e}^-$ $\varphi_{\text{K}}^0 = +1.35$
- [0192] 셀: $4 \text{Cr}^{3+} \rightarrow 3 \text{Cr}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$
- [0193] $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+} // \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
- [0194] 애노드: $\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{2+}$ $\varphi_{\text{A}}^0 = -0.25 \text{ V}$

- [0195] 캐소드: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ $\varphi_K^0 = +0.77$
- [0196] 셀: $\text{V}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{V}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$
- [0197] $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+} // \text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$
- [0198] 애노드: $\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{2+}$ $\varphi_A^0 = -0.25 \text{ V}$
- [0199] 캐소드: $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{e}^-$ $\varphi_K^0 = +1.28$ 내지 1.72 V
- [0200] 셀: $\text{V}^{3+} + \text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{V}^{2+} + \text{Ce}^{4+}$
- [0201] $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+} // \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
- [0202] $\text{Cd}/\text{Cd}^{2+} // \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
- [0203] $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+} // \text{Pb}^{2+}/\text{PbO}_2$
- [0204] 애노드: $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$
- [0205] 캐소드: $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
- [0206] 셀: $2 \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb} + \text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+$
- [0207] 폴리옥소메탈레이트들
- [0208] 애노드: $[\text{SiV}^{\text{IV}}_3\text{W}^{\text{VI}}_9\text{O}_{40}]^{10-} + 3 \text{e}^- \rightarrow [\text{SiV}^{\text{IV}}_3\text{W}^{\text{V}}_3\text{W}^{\text{VI}}_6\text{O}_{40}]^{13-}$
- [0209] 캐소드: $[\text{SiV}^{\text{IV}}_3\text{W}^{\text{VI}}_9\text{O}_{40}]^{10-} \rightarrow [\text{SiV}^{\text{V}}_3\text{W}^{\text{VI}}_9\text{O}_{40}]^{7-} + 3 \text{e}^-$
- [0210] 셀: $2 [\text{SiV}^{\text{IV}}_3\text{W}^{\text{VI}}_9\text{O}_{40}]^{10-} \rightarrow [\text{SiV}^{\text{IV}}_3\text{W}^{\text{V}}_3\text{W}^{\text{VI}}_6\text{O}_{40}]^{13-} + [\text{SiV}^{\text{V}}_3\text{W}^{\text{VI}}_9\text{O}_{40}]^{7-}$
- [0211] $\text{Ti}^{3+}/\text{TiO}^{2+} // \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
- [0212] 애노드: $\text{TiO}^{2+} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ $\varphi_A^0 = +0.04 \text{ V}$
- [0213] 캐소드: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ $\varphi_K^0 = +0.77 \text{ V}$
- [0214] 셀: $\text{TiO}^{2+} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Fe}^{3+}$
- [0215] $\text{Cu}/\text{CuCl} // \text{CuCl}/\text{Cu}^{2+}$
- [0216] 애노드: $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ $\varphi_A^0 = +0.153 \text{ V}$
- [0217] 캐소드: $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$ $\varphi_K^0 = +0.521 \text{ V}$
- [0218] 셀: $2 \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$
- [0219] $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+} // \text{Pb}^{2+}/\text{PbO}_2$
- [0220] 애노드: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ $\varphi_A^0 = +0.34 \text{ V}$
- [0221] 캐소드: $\text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{e}^-$ $\varphi_K^0 = +1.69 \text{ V}$

[0222] 셀: $\text{CuSO}_4 + \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + \text{Cu} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$

[0223] 특히 바람직한 레독스 흐름 전지는 바나듐 레독스 흐름 전지이다. 다음에서 바나듐 레독스 흐름 전지의 바람직한 특징들이 명시적으로 반대로 언급되지 않는 한 설명된다.

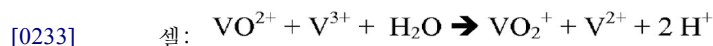
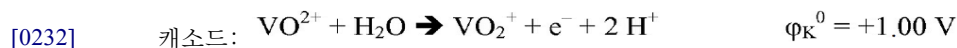
[0224] 바나듐 레독스 흐름 전지에서 바나듐은 산화 상태에서 이미 (+II) 내지 (+V) 이다. 대응하는 산화 부분 방정식들은 다음과 같다.



[0228] 산소 형성을 위한 부분 산화 방정식은 다음과 같다.



[0230] 따라서, 애노드들 및 캐소드들을 위한 방정식들은 다음과 같다.



[0234] 전위들로 인해, 바나듐-포함 전해질 용액에서 V (+II), V (+III) 및 V (+IV) 화합물은, 만약 포함된다면, 산소 방출이 시작되기 전에 맨 먼저 V (+V) 로 산화된다고, 다시 말하면, 방정식 (I) 내지 (III) 에 따른 반응들이 먼저 실행된다고 믿어진다.

[0235] 산소의 방출 동안 다음의 반응들이 일어난다:

[0236] (i) 애노드에서의 H_2O 의 O_2 로의 산화,

[0237] (ii) 캐소드에서의 VO_2^+ 의 더 낮은 산화 상태들로의 환원.

[0238] 이론적으로, V^{2+} 로의 환원이 캐소드에서 일어난다. 결과적인 V^{2+} 는 용액에 존재하는 V (+IV), 및 V (+V) - 화합물들로 균등화 (symproportionation) 된다. V (+V) 화합물들이 존재한다면, V^{2+} 는 V (+IV) 화합물들에 대해 보통 V (+V) 로 균등화된다. 단지 V (+V) 화합물들만이 더 이상 존재하지 않는다면 V^{2+} 는 V (+IV) - 화합물들 내지 V (+III) - 화합물들로 균등화된다.

[0239] 따라서, 산소 방출의 경과에서, 전해질의 평균 산화 상태는 낮추어진다. 결과로서, 전해질 용액의 레독스 전위는 감소한다.

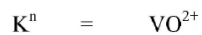
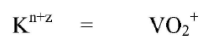
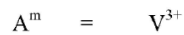
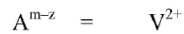
[0240] 다시 말하면, 용액에는 비례적으로 더 적은 V (+V) 가 있으며, 즉, 처음에 산화될 바나듐 화합물들의 수는 증가하고 산소의 방출의 효율은 감소한다.

[0241] 전기분해의 효율은 전해질 용액의 레독스 전위에 직접적으로 의존한다. 산소 산화에 더하여 애노드 상에서 동시에 일어나는 바나듐의 산화의 반응속도 (kinetics) 는, 레독스 전위를 증가함에 따라 감소한다. 높은 산화 상태를 갖는 바나듐 이온들의 비율이 더 높을수록, 전해질 용액의 레독스 전위가 더 높을수록, 전기분해는 더욱 효율적이게 된다. 그러므로 산화가능 바나듐 이온들의 비율이 전기분해의 시작부분에서 최소화된다면 유리하다. VO^{2+} 의 백분율이 더 높을수록, 산화가능 바나듐 이온들의 비율은 더 낮아지는데, 그 이온들이 추가로 산화될 수 없어서이다. 따라서 V^{3+} 및 VO^{2+} 의 혼합물을 포함하는 전해질 용액이 전기분해를 즉시 받지 않지만, 전해질 용액이 VO^{2+} 의 높은 비율을 가진다면 편리하다. 그래서 VO^{2+} 의 비율은 전기분해의 경과 동안

증가한다.

[0242] 산소 방출의 시작 전에, 전해질 용액은 바람직하게는 V (+II) 화합물들을 갖지 않고, 더 바람직하게는 V (+II) - 및 V (+III) - 화합물들을 갖지 않고, 훨씬 더 바람직하게는, 각각이 바나듐 이온들에 기초하는 V (+V) - 화합물들 대 V (+IV) - 화합물들의 몰 비는 50과 100 사이, 훨씬 더 바람직하게는 70과 90 사이 그리고 가장 바람직하게는 80과 90 사이이다.

[0243] 산소의 점진적 방출과 전해질의 평균 산화 상태에서의 부수적 감소로 인해, 산소의 방출의 효율은 감소된다. 그러므로, 산소의 방출은 효율이 특정한 값 밑으로 떨어지기 전에 바람직하게 종료된다. 이 종료점은 위에서 일반적으로 설명된 바와 같이 결정되는데 여기서



[0244] .

[0245] 본 발명의 다른 양태는 적어도 하나의 전극은 캐소드로서 접속되고 적어도 하나의 전극은 애노드로서 접속되는 적어도 두 개의 전극들 (E) 을 포함하는 전기화학 셀에 관련되는데, 그 전기화학 셀은 레독스 흐름 전지의 적어도 반쪽-셀에 위치되며 그리고/또는 유체 연결이 전기화학 셀과 레독스 흐름 전지의 적어도 반쪽-셀 사이에 존재한다.

[0246] 본 발명의 전기화학 셀의 바람직한 특징들은 모든 바람직한 실시형태들을 포함하는 본 발명의 방법의 또한 바람직한 특징들이고, 반대의 경우도 마찬가지이다. 바람직하게는, 전기화학 셀은 레독스 흐름 전지의 양극 반쪽-셀에 있으며 그리고/또는 유체 연결이 전극들 (E) 과 레독스 흐름 전지의 양극 반쪽-셀 사이에 존재한다.

[0247] 본 발명은 레독스 흐름 전지의 전해질 용액으로부터의 산소 발생을 위한 전류의 사용에 추가로 관련된다.

[0248] 보통, 1.0 mol의 형성된 산소 (O₂) 당 1.5몰을 초과하지 않는 수소 (H₂) 가 형성된다.

[0249] 모든 바람직한 실시형태들을 포함하는 본 발명의 전기화학 셀의 바람직한 특징들 및 본 발명의 방법의 바람직한 특징들은 본 발명의 사용의 또한 바람직한 특징들이고 반대의 경우도 마찬가지이다.

[0250] 도면

[0251] 도 1에서, 예의 전기화학 셀이 도시된다.

[0252] 참조 번호 목록

[0253] A: 비커

[0254] B: 전해질 용액

[0255] C: 기준 전극 (Hg/Hg₂SO₄ 전극)

[0256] D: 측정 전극 (유리질 탄소 전극)

[0257] E: 자석 교반기

[0258] F: 대향 전극 (이리듐 전극), 캐소드

[0259] G: 작업 전극 (흑연 전극), 애노드

[0260] ϕ_Z : 셀 전압

[0261] ϕ_C : 캐소드 전위

[0262] ϕ_A : 애노드 전위

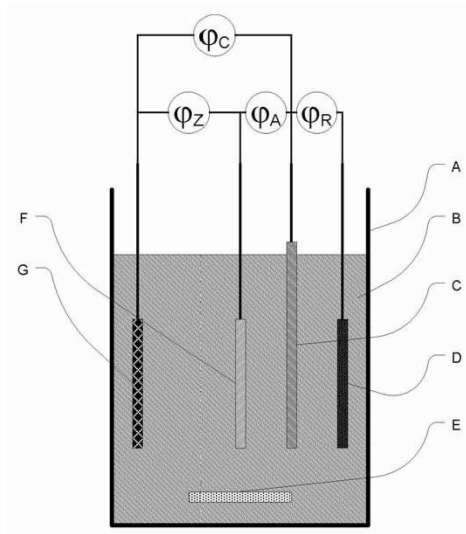
[0263] ϕ_R : 레독스 전위

- [0264] 도 2는 2M H₂SO₄에서의 1.6 M VO₂⁺의 전기분해 전의 전위들 및 셀 전압을 도시한다.
- [0265] 도 3은 2 M H₂SO₄에서의 1.6 M VO₂⁺ 용액의 전기분해 동안의 전위들, 전류 및 셀 전압을 도시한다.
- [0266] 도 4는 1.6 M VO₂⁺ - 2 M의 H₂SO₄ 용액의 전기분해 동안의 레독스 전위 및 전류를 도시한다.
- [0267] 도 5는 2M VO₂⁺에서의 1.6 M H₂SO₄의 전기분해에 의한 전위 및 셀 전압을 도시한다.
- [0268] 도 6은 일정한 단자 전압 (정전위적 충전)에서의 레독스 흐름 전지의 전류 밀도의 프로파일을 도시하는데,
- [0269] i₁은 기술적 이유로 통상적으로 회피될 수 없는 확산 전류 밀도이다.
- [0270] 다음의 아이тем들에서, 본 발명은 추가로 설명될 것이다:
- [0271] 1. 레독스 흐름 전지의 수성 전해질 용액으로부터 산소 방출을 위한 방법으로서,
- [0272] 적어도 두 개의 전극들 (E) 이 전해질 용액과 전기 전도성 접촉하며,
- [0273] 전극들 (E) 중 적어도 하나의 전극은 애노드로서 접속되고 적어도 하나의 전극은 캐소드로서 접속되고 애노드에서 산소 (O₂) 가 형성되고, 캐소드에서 수소가 형성되지 않거나 또는 1.0 mol의 형성된 산소 (O₂) 당 1.5몰을 초과하지 않는 수소 (H₂) 가 형성되는, 방법.
- [0274] 2. 아이тем 1에 있어서, 전극들 (E) 은 레독스 흐름 전지로부터의 전류 드레인에서 사용되고 있는 전극들이 아닌, 방법.
- [0275] 3. 아이тем 1 또는 아이тем 2에 있어서, 형성된 수소는, 물을 형성하기 위해 촉매 상에서, 산소와, 바람직하게는 애노드에서 형성된 산소와 반응되는, 방법.
- [0276] 4. 아이тем 3에 있어서, 물은 전해질 용액 속으로 피드백되는, 방법.
- [0277] 5. 아이тем 1에 있어서, 수소는 캐소드에서 형성되지 않는, 방법.
- [0278] 6. 아이тем 1 내지 아이тем 5 중 어느 한 아이тем에 있어서, 전극들 (E) 은 레독스 흐름 전지의 양극 반쪽-셀에 위치되며 그리고/또는 유체 연결이 산소 방출 동안 전극들 (E) 과 레독스 흐름 전지의 양극 반쪽-셀 사이에 존재하는, 방법.
- [0279] 7. 아이тем 6에 있어서, 산소 방출의 시작 전에 그리고 산소의 방출 동안 측정된 레독스 흐름 전지의 단자 전압은 일정하게 유지되는, 방법.
- [0280] 8. 아이тем 6에 있어서, 레독스 흐름 전지는 산소 방출 동안 충전되는, 방법.
- [0281] 9. 아이тем 1 내지 아이тем 5 중 어느 한 아이тем에 있어서, 산소 방출 동안 유체 연통이 전극들 (E) 과 레독스 흐름 전지의 반쪽-셀들 사이에 존재하지 않고 산소 방출 후 유체 연결이 확립되거나 또는 전해질 용액이 레독스 흐름 전지에, 바람직하게는 양극 반쪽-셀에, 산소 방출 후에 공급되는, 방법.
- [0282] 10. 아이тем 9에 있어서, 전해질 용액은 레독스 흐름 전지로부터 취해지며, 산소 방출은 전극들 (E) 에 의해 수행되고 전해질 용액은 산소의 방출 후 레독스 흐름 전지에 다시 피드되는, 방법.
- [0283] 11. 아이тем 1 내지 아이тем 10 중 어느 한 아이тем에 있어서, 레독스 흐름 전지는 바나듐 레독스 흐름 전지인, 방법.
- [0284] 12. 적어도 하나의 전극이 캐소드로서 접속되고 적어도 하나의 전극이 애노드로서 접속되는 적어도 두 개의 전극들 (E) 을 가지며, 상기 전극들 (E) 은 레독스 흐름 전지의 적어도 반쪽-셀에 위치되며 그리고/또는 유체 연통은 전기화학 셀과 레독스 흐름 전지의 적어도 반쪽-셀 사이에 존재하는, 전기화학 셀.
- [0285] 13. 아이тем 12에 있어서, 전극들 (E) 은 레독스 흐름 전지의 양극 반쪽-셀에 위치되며 그리고/또는 유체 연통이 전극들 (E) 과 레독스 흐름 전지의 상기 양극 반쪽-셀 사이에 존재하는, 전기화학 셀.
- [0286] 14. 레독스 흐름 전지의 전해질 용액으로부터의 산소 방출을 위한 전류의 사용.

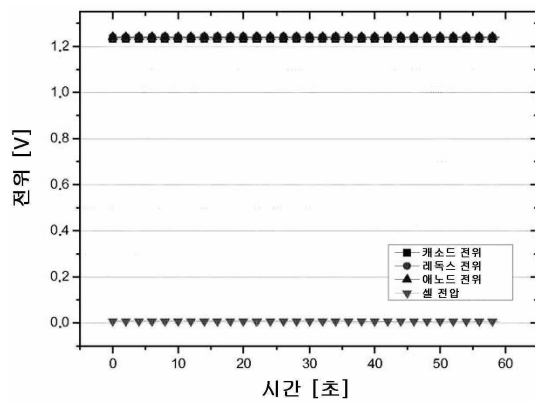
- [0287] 예
- [0288] 2 molar H_2SO_4 에서 1.6 molar VO_2^+ 의 400 mL의 용액이 유리 비커 내에 채워진다. 16 cm^2 의 표면 영역을 갖는 이리듐 시트 (독일, 헤라우스)가 제 1 전극으로서 사용된다. 40 cm^2 의 표면을 갖는 열적으로 활성화된 (1h, 400°C) 흑연 펄트 (독일, GFA5 SGL 탄소)가 제 2 전극으로서 사용된다. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ -전극이 제 3 전극으로서 사용된다. 유리질 탄소 전극이 제 4 전극으로서 사용된다. 제 2 전극의 전위는 퍼텐쇼스탯 (미국, Modulab + 20A booster Solatron Analytical)에 의해 제어되고 제 1 전극 및 제 2 전극 사이의 전류는 측정된다. 셀 전압 (ϕR), 애노드 전위 (ϕA) 및 전해질 용액의 레독스 전위 (CPR)가 세 개의 추가적인 전압 측정 포트들을 통해 결정된다. 전해질 용액의 추가 직후 모든 전압들 및 전위들은 60 초의 시간 동안 측정된다 (도 2). 후속하여, 캐소드 전위는 120 분의 기간 동안 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 전극에 대해 -0.90 V 의 값으로 설정되고, 따라서 전기분해는 시작된다 (도 3). 그 후, 개개의 전위들은 300 초 동안 다시 무전류 측정된다 (도 4).
- [0289] 전기분해의 시작 전 그리고 전기분해의 완료 후 샘플들이 전해질 용액으로부터 취해지고 바나듐 농도 및 산화 상태의 부분들은 전위차 적정에 의해 결정된다.
- [0290] 도면들에서, 모든 전위들이 표준 수소 전극에 주어졌다.
- [0291] 도 2에서 알 수 있는 바와 같이 VO_2^+ 용액의 레독스 전위는 전기분해 전에 약 1.23 V 이다. 각각의 캐소드 전위는 애노드 전위와 동일한 값을 가져서, 0 V 의 셀 전압이 초래된다.
- [0292] 도 3에서, $2 \text{ M} - \text{H}_2\text{SO}_4$ 에서의 $1.6 \text{ M} \text{VO}_2^+$ 용액의 전기분해 동안의 전위들, 전류 및 셀 전압이 도시된다. 캐소드 전위는 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 에 대한 -0.90 V (NHE에 대한 -0.25 V)의 값으로 제어되었고 전기분해 시간 동안 변하지 않는다. 캐소드 전위는 탄소 전극들에서의 상당한 수소 형성의 전위 아래의 약 200 내지 250 mV 의 값에 해당한다. 전위의 선택은 바람직하지 않은 수소 형성과 산소 형성 반응을 위한 구동 전압 사이의 절충을 형성하였다. 작업 전극 (애노드)과 대향 전극 사이에서 약 $0.25 - 0.20 \text{ aA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도를 갖는 전류가 확립되었으며, 이는 반응 시간 동안 감소하였다. 전기분해의 시작으로 강한 가스 발생이 애노드에서 관찰되었으며, 이는 실험의 끝까지 계속되었다. 변환된 전기는 전류 밀도 곡선의 적분이고 7.3 Ah 이었다.
- [0293] 애노드 전위는 전기분해의 시작과 함께 2.46 V 의 값으로의 분극에 의해 증가되었고, 전기분해 시간으로부터 120 분 후에 약 2.2 V 로 꾸준히 떨어졌다. 그 값은 산소 형성 반응의 표준 전극 전위보다 상당히 더 높았고 그래서 애노드에서의 산소의 방출을 가능하게 하였다. 애노드 전위 및 캐소드 전위 사이의 차이는 2.7 V 내지 2.5 V 의 측정된 셀 전압이었고, 이는 애노드 전위와는 전기분해 동안 동일한 경향을 가졌는데, 캐소드 전위가 일정한 전위로 유지되었기 때문이다. 애노드 전위의 강화와 따라서 셀 전압의 강화는 산소 방출이 증가하고 따라서 혼합된 전위의 형성 (V^{4+} 내지 V^{5+} 의 병행 산화 반응)이 증가하는 용액 진행에서 4가 바나딜 양이온들 (VO^{2+})의 증가에 의해 설명될 수 있다.
- [0294] 반응의 진행으로, 전해질 용액의 레독스 전위는 4가 VO^{2+} 의 양을 증가시킴으로써 감소하여야 한다. 도 4에서, 전기분해 동안의 전해질 용액의 레독스 전위 및 전류가 도시된다. 전기분해의 시작부분에서 레독스 전위는 무전류 상태의 값에 해당하고 추가의 경광서 감소한다. 1.23 의 레독스 전위의 값은 무전류 상태에서의 값 V 와 동일하였고, 농도의 대수 영향을 갖는 네른스트 (Nernst) 방정식에 따라 전형적인 행동으로 측정의 추가의 경과에서 감소하였다.
- [0295] 도 5는 5 분 내의 $2 \text{ M} \text{H}_2\text{SO}_4$ 에서의 $1.6 \text{ M} \text{VO}_2^+$ 용액의 전기분해 후의 전위 및 셀 전압의 경과를 도시한다.
- [0296] 앞쪽의 전류 전달 전극들의 분극 효과들 때문에 애노드 및 캐소드 전위들은 레독스 전위와는 상이하였다. 추가의 경과에서만 그 전위들은 1.09 V 의 값의 레독스 전위로 근사되었다. 따라서 용액의 레독스 전위는 전기분해 전보다 114 mV 더 낮았고, VO^{2+} -이온들에서의 증가를 시사하였다.

도면

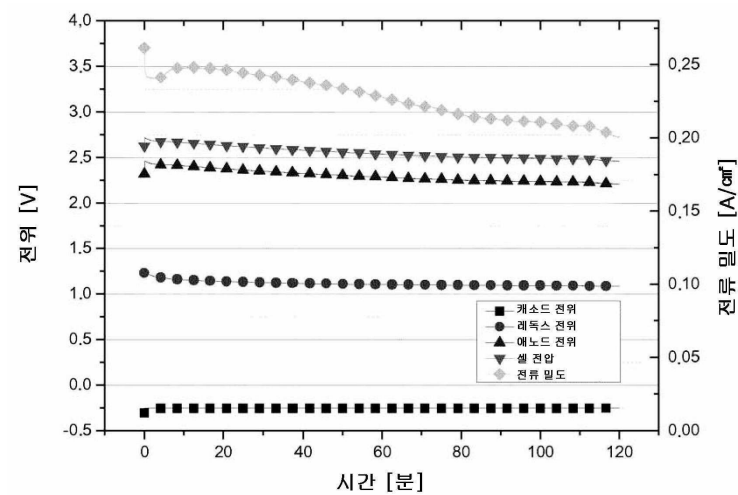
도면1



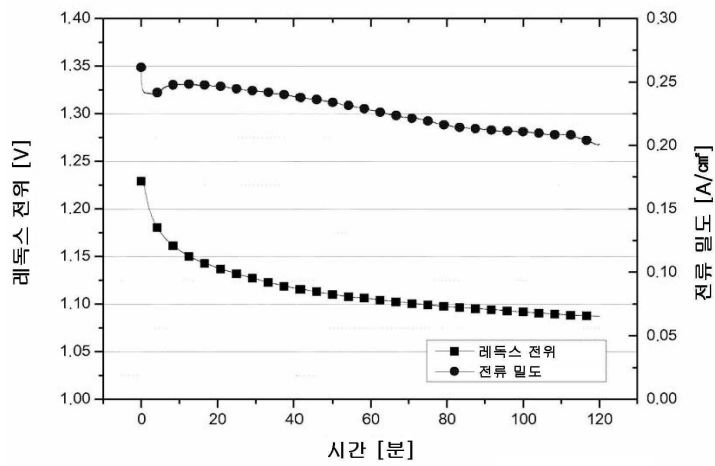
도면2



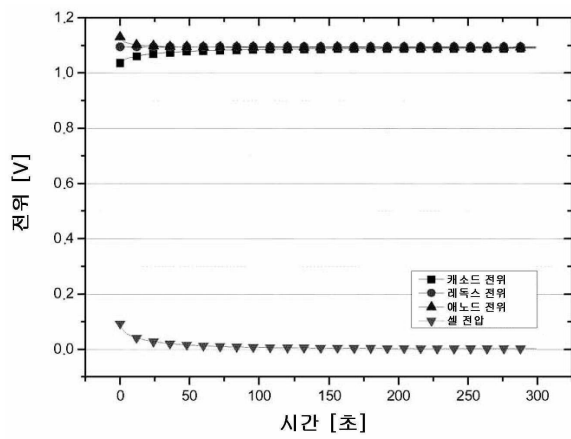
도면3



도면4



도면5



도면6

