



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0068734
(43) 공개일자 2024년05월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/28 (2006.01) H01M 8/18 (2015.01)
- (52) CPC특허분류
C07F 7/28 (2013.01)
H01M 8/188 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7014077(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2016년08월29일
심사청구일자 2024년04월26일
- (62) 원출원 특허 10-2019-7005832
원출원일자(국제) 2016년08월29일
심사청구일자 2021년08월27일
- (85) 번역문제출일자 2024년04월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/049303
- (87) 국제공개번호 WO 2018/022118
국제공개일자 2018년02월01일
- (30) 우선권주장
15/220,322 2016년07월26일 미국(US)

- (71) 출원인
록히드 마틴 에너지, 엘엘씨
미국 75051 텍사스 그랜드 프레리 웨스트 마샬 드
라이브 1701
- (72) 발명자
밀라드 매튜
미국 02138 메사추세츠주 캠브리지 아파트먼트
406 포셋 스트리트 90
- (74) 대리인
장훈

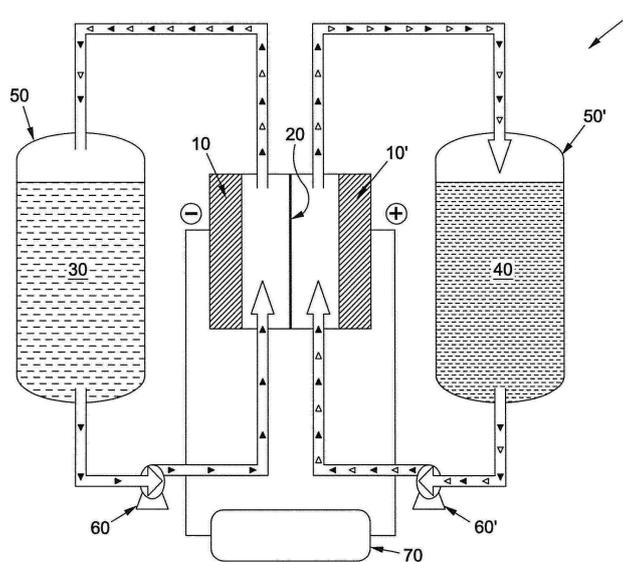
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 티탄 카테콜 착체의 형성 방법

(57) 요약

카테콜레이트 리간드를 함유하는 티탄 착체는 플로우 배터리(flow battery) 및 기타 전기화학적 에너지 저장 시스템에 대한 바람직한 활성 물질일 수 있다. 이러한 착체는, 유기 용매 중의 카테콜 화합물을 사염화티탄과 반응시킨 뒤, 알칼리 금속 염 형태의 티탄 카테콜 착체를 함유하는 수성 상을 획득하는 단계를 통해 상당히 매우 (뒷면에 계속)

대표도



큰 규모로 형성될 수 있다. 보다 구체적으로는, 상기 방법은 다음을 포함할 수 있다: 카테콜 용액을 형성하고 가열하는 단계, 사업화티탄을 상기 카테콜 용액에 첨가하는 단계, 상기 사업화티탄을 상기 카테콜 화합물과 반응시켜 HCl 기체를 방출시키고 중간(intermediate) 티탄 카테콜 착체를 형성하는 단계, 및 알칼리성 수용액을 상기 중간 티탄 카테콜 착체에 첨가하여 수성 상(aqueous phase)에 적어도 부분적으로 용해된 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체를 형성하는 단계. 생성되는 착체는 알칼리 금속 할라이드 염을 실질적으로 함유하지 않을 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01M 2300/0014 (2013.01)

Y02E 60/50 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

방법으로서,

카테콜 화합물과 유기 용매를 포함하는 카테콜 용액을 형성하는 단계;

티탄 시약(reagent)을 상기 카테콜 용액과 접촉시켜 반응 혼합물을 형성하는 단계,

상기 티탄 시약과 상기 카테콜 화합물을 반응시켜 중간(intermediate) 티탄 카테콜 착체 및 부산물 종을 형성시키는 단계,

상기 중간 티탄 카테콜 착체로부터 상기 부산물 종을 분리하는 단계; 및

염기를 포함하는 알칼리성 수용액을 상기 중간 티탄 카테콜 착체와 배합하는 단계를 포함하며,

상기 염기는 상기 중간 티탄 카테콜 착체를, 수성 상(aqueous phase)에 적어도 부분적으로 용해된 염 형태 티탄 카테콜 착체로 전환시키는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 염기가 알칼리 금속 염기를 포함하는, 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 알칼리 금속 염기가 알칼리 금속 수산화물을 포함하는, 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 염기가 암모늄 염기를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 티탄 시약이 사염화티탄, 사브롬화티탄, 사요오드화티탄, 혼합된 사할로겐화티탄, 옥시염화티탄, 옥시브롬화티탄, 옥시요오드화티탄, 옥시황산티탄 및 티탄 알콕사이드로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는, 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 부산물 종이 하나 이상의 할로겐화 수소를 포함하는, 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 알칼리성 수용액을 상기 중간 티탄 카테콜 착체와 배합하기 전에, 상기 반응 혼합물을 감압으로 유지시키거나, 상기 반응 혼합물을 유동하는 불활성 기체와 접촉시키거나, 이들의 조합을 실시함에 의해, 상기 중간 티탄 카테콜 착체로부터 상기 부산물 종을 분리하는, 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 알칼리성 수용액을 상기 중간 티탄 카테콜 착체와 배합하기 전에, 상기 중간 티탄 카테콜 착체를 상기 반응 혼합물로부터 단리하여 상기 중간 티탄 카테콜 착체로부터 상기 부산물 종을 분리하는, 방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 부산물 종이 황산을 포함하는, 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 알칼리성 수용액을 상기 중간 티탄 카테콜 착체와 배합하기 전에, 상기 중간 티탄 카테콜

착체를 상기 반응 혼합물로부터 단리하여 상기 중간 티탄 카테콜 착체로부터 상기 부산물 종을 분리하는, 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 반응 혼합물을 상기 황산과는 혼화성이지만 상기 중간 티탄 카테콜 착체와는 비혼화성인 용매와 접촉시켜 상기 중간 티탄 카테콜 착체로부터 상기 부산물 종을 분리하고, 상기 황산과는 혼화성인 용매는 상기 반응 혼합물을 포함하는 유기 용매와는 비혼화성인, 방법.

청구항 12

제5항에 있어서, 상기 부산물 종이 알콜을 포함하는, 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 알칼리성 수용액을 상기 중간 티탄 카테콜 착체와 배합하기 전에, 상기 반응 혼합물을 감압으로 유지시키거나, 상기 반응 혼합물을 유동하는 불활성 기체와 접촉시키거나, 이들의 조합을 실시함에 의해, 상기 중간 티탄 카테콜 착체로부터 상기 부산물 종을 분리하는, 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 알칼리성 수용액을 상기 중간 티탄 카테콜 착체와 배합하기 전에, 상기 중간 티탄 카테콜 착체를 상기 반응 혼합물로부터 단리하여 상기 중간 티탄 카테콜 착체로부터 상기 부산물 종을 분리하는, 방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 반응 혼합물을 상기 알콜과는 혼화성이지만 상기 중간 티탄 카테콜 착체와는 비혼화성인 용매와 접촉시켜 상기 중간 티탄 카테콜 착체로부터 상기 부산물 종을 분리하고, 상기 알콜과는 혼화성인 용매는 상기 반응 혼합물을 포함하는 유기 용매와는 비혼화성인, 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 유기 용매가 물-비혼화성 유기 용매를 포함하는, 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 물-비혼화성 유기 용매가, 톨루엔, 자일렌, 사이클로헥산, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는, 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 알칼리성 수용액 중의 상기 염기의 양이, 상기 염 형태 티탄 카테콜 착체를 함유하는 상기 수성 상이 약 6 내지 약 8의 pH를 갖게 하는 양인, 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 추가량의 상기 알칼리성 수용액 또는 상이한 알칼리성 수용액을 상기 수성 상에 첨가하여 상기 수성 상의 pH를 약 9 내지 약 10의 범위로 조정하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 상기 중간 티탄 카테콜 착체 및 상기 염 형태 티탄 카테콜 착체가 단일 반응 용기에서 연속적으로 형성되는, 방법.

청구항 21

제1항에 있어서, 상기 수성 상을 유기 상과 서로 분리하는 단계를 추가로 포함하고, 상기 유기 상은 상기 유기 용매를 포함하는, 방법.

청구항 22

방법으로서,

카테콜 화합물과 유기 용매를 포함하는 카테콜 용액을 형성하는 단계;

티탄 알콕사이드를 상기 카테콜 용액과 접촉시켜 반응 혼합물을 형성하는 단계,

상기 티탄 알콕사이드와 상기 카테콜 화합물을 반응시켜 중간 티탄 카테콜 착체 및 알콜을 형성시키는 단계, 및
 상기 알콜로부터 상기 중간 티탄 카테콜 착체를 분리하지 않고, 염기를 포함하는 알칼리성 수용액을 상기 중간 티탄 카테콜 착체와 배합하는 단계를 포함하며,

상기 염기는 상기 중간 티탄 카테콜 착체를, 상기 알콜을 추가로 포함하는 수성 상에 적어도 부분적으로 용해된 염 형태 티탄 카테콜 착체로 전환시키는, 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 알콜을 상기 수성 상으로부터 분리하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 관련 출원에 대한 상호 참조
- [0002] 해당 사항 없음
- [0003] 연방 후원 연구 또는 개발에 관한 진술
- [0004] 해당 사항 없음
- [0005] 기술분야
- [0006] 본 발명은 일반적으로 에너지 저장에 관한 것이며, 보다 구체적으로는 에너지 저장 시스템에서 사용하기 위한 활성 물질로서의 티탄 카테콜 착체의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0007] 전기화학적 에너지 저장 시스템, 예를 들어 배터리, 슈퍼커패시터(super capacitor) 등은 대규모 에너지 저장 적용 분야에 대해 널리 제안되어 왔다. 플로우 배터리(flow battery)를 포함하는 다양한 배터리 디자인이 이러한 목적으로 고려되어 왔다. 다른 유형의 전기화학적 에너지 저장 시스템과 비교하여, 플로우 배터리는, 이의 전력 밀도 파라미터와 에너지 밀도 파라미터를 서로 분리할 수 있기 때문에 특히 대규모 적용 분야에 대해 유리할 수 있다.
- [0008] 플로우 배터리는 일반적으로, 음극 전극 및 양극 전극을 포함하는 전기화학 셀에서 멤브레인 또는 세퍼레이터의 대향 면들을 가로질러 개별적으로 유동하는, 대응하는 전해질 용액들 중의 음성 및 양성 활성 물질을 포함한다. 플로우 배터리는 2개의 하프-셀 내부에서 발생하는 상기 활성 물질들의 전기화학적 반응을 통해 충전 또는 방전 된다. 본원에서 사용되는 용어 "활성 물질", "전기 활성 물질", "산화환원 활성 물질" 또는 이들의 변형은, 플로우 배터리 또는 유사한 전기화학적 에너지 저장 시스템의 작동 동안(즉, 충전 또는 방전 동안) 산화 상태의 변화를 겪는 물질과 동의어를 나타낸다. 플로우 배터리는 대규모 에너지 저장 적용 분야에 상당한 가능성을 갖지만, 이들은 다른 요인들 중에서도 최적 이하의 에너지 저장 성능(예를 들어, 왕복 에너지 효율(round trip energy efficiency)) 및 제한된 사이클 수명이 문제였다. 상당한 연구 노력에도 불구하고, 상업적으로 실행 가능한 플로우 배터리 기술은 아직 개발되지 않았다.
- [0009] 금속계 활성 물질은 플로우 배터리 및 다른 전기화학적 에너지 저장 시스템에 사용하기에 종종 바람직할 수 있다. 비연결된(non-ligated) 금속 이온(예를 들어, 산화환원 활성 금속의 용해된 염)이 활성 물질로서 사용될 수 있더라도, 이러한 목적을 위해 배위 착체를 사용하는 것이 종종 보다 더 바람직할 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "배위 착체", "배위 화합물", "금속-리간드 착체" 또는 간단하게는 "착체"는, 금속 중심과 공여체 리간드 사이에 형성되는 공유 결합을 하나 이상 갖는 화합물과 동의어를 나타낸다. 금속 중심은 전해질 용액에서 산화된 형태와 환원된 형태 사이를 순환할 수 있는데, 여기서, 금속 중심의 산화된 형태 및 환원된 형태는 배위 착체가 존재하는 특정한 하프-셀에 따라 완전 충전 또는 완전 방전의 상태를 나타낸다.

[0010] 티탄 착체는, 플로우 배터리 및 다른 전기화학적 에너지 저장 시스템에서 사용하기에 특히 바람직한 활성 물질 일 수 있는데, 이러한 금속 착체가 양호한 하프-셀 전위(예를 들어, $-0.3V$ 이하), 및 높은 전류 밀도 값(예를 들어, $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 이상)에서 85%를 초과하는 전류 효율을 제공할 수 있기 때문이다. 티탄의 다양한 카테콜 착체는 특히 바람직한 활성 물질일 수 있는데, 이들이 비교적 안정한 착체이고 수성 매질에서 상당한 용해도를 갖기 때문이다. 다양한 방법이 티탄의 카테콜 착체(이후 본원에서 티탄 카테콜레이트 착체 또는 티탄 카테콜 착체로도 나타냄)를 합성하기 위해 사용가능하지만, 상업적 규모의 에너지 저장 적용 분야를 지원하는데 필요한 상당한 양의 이러한 착체를 제조하기 위해 실행가능한 것은 현재는 없다. 또한, 이러한 방법 동안의 외래 염의 동시 생성은 특히 문제가 될 수 있다.

[0011] 상기 관점에서, 티탄 카테콜 착체를 합성하여 에너지 저장 적용 분야에서 활성 물질로서의 이들의 용도를 지지하기 위한 개선된 방법이 당업계에 매우 바람직할 것이다. 본 발명은 상기 요구를 충족시키며, 관련된 이점도 제공한다.

발명의 내용

[0012] 일부 양태에서, 티탄을 함유하는 배위 착체의 합성 방법이 본원에 개시된다. 상기 방법은 다음을 포함할 수 있다: 카테콜 화합물과 유기 용매를 함유하는 카테콜 용액을 형성하는 단계; 상기 카테콜 용액을 가열하는 단계; 사염화티탄을 상기 카테콜 용액에 첨가하여 상기 반응 혼합물로부터 HCl 기체를 방출시키고 중간(intermediate) 티탄 카테콜 착체를 형성하는 단계; 및 알칼리 금속 염기를 함유하는 알칼리성 수용액을 상기 중간 티탄 카테콜 착체에 첨가하는 단계. 상기 알칼리 금속 염기는, 상기 중간 티탄 카테콜 착체를 수성 상(aqueous phase)에 적어도 부분적으로 용해된 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체로 전환시킨다.

[0013] 다른 다양한 양태에서, 티탄을 함유하는 배위 착체의 합성 방법은 다음을 포함할 수 있다: 카테콜 화합물과 물-비혼화성인 유기 용매를 포함하는 카테콜 용액을 제공하는 단계; 상기 카테콜 용액을 가열하는 동안 사염화티탄을 상기 용액에 첨가하여, HCl 기체를 방출시키고 상기 반응 혼합물에 불용성인 중간 티탄 카테콜 착체를 포함하는 반응 혼합물을 형성하는 단계; 상기 중간 티탄 카테콜 착체를 상기 반응 혼합물로부터 분리하는 단계 없이, 알칼리 금속 염기를 포함하는 알칼리성 수용액을 상기 중간 티탄 카테콜 착체에 첨가하는 단계; 상기 알칼리 금속 염기를 상기 중간 티탄 카테콜 착체와 반응시켜, 수성 상에 적어도 부분적으로 용해된 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체를 형성하는 단계; 및 유기 상과 상기 수성 상을 서로 분리하는 단계. 추가의 양태에서, 상기 방법은 상기 알칼리의 적어도 일부를 상기 수성 상으로부터 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0014] 일부 양태에서, 본 발명은 알칼리 금속 할라이드 염을 실질적으로 함유하지 않는 티탄 카테콜 착체를 함유하는 조성물을 개시한다. 보다 구체적으로는, 일부 양태에서, 본 발명은 수성 상, 및 상기 수성 상에 용해된 알칼리 금속염 형태 티탄 카테콜 착체를 포함하는 조성물을 개시하며, 상기 조성물은 알칼리 금속염 형태 티탄 카테콜 착체를 기준으로 하여 약 0.01몰 당량 이하의 알칼리 금속 할라이드 염을 함유한다.

[0015] 또 다른 양태에서, 알칼리 금속염 형태 티타늄 카테콜 착체를 수성 상 중의 활성 물질로서 함유하는 전해질 용액을 갖는 플로우 배터리가 본 발명에 개시된다.

[0016] 상기는 하기 상세한 설명이 보다 잘 이해될 수 있도록 본 발명의 특징을 다소 광범위하게 단순화하였다. 이하에 본 발명의 추가의 특징들 및 이점들이 설명될 것이다. 이들 및 다른 이점들 및 특징들은 다음의 설명으로부터 보다 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0017] 본 발명 및 이의 이점에 대한 보다 완전한 이해를 위해, 본 발명의 특정 양태를 설명하는 첨부된 도면과 관련지워 이하의 설명이 언급된다.

도 1은, 예시적인 플로우 배터리의 개략도를 도시하고;

도 2a 및 2b는, 아세톤 참조 물질에 대한 D_2O 중의 $\text{NaKTi}(\text{카테콜})_3$ 착체에 대한 예시적인 ^1H NMR 스펙트럼을 도시하고;

도 3a 및 3b는 D_2O 중의 $\text{NaKTi}(\text{카테콜})_3$ 착체에 대한 예시적인 ^{13}C NMR 스펙트럼을 도시하고;

도 4는 물 중의 $\text{NaKTi}(\text{카테콜})_3$ 착체에 대한 UV-VIS 스펙트럼을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 발명은 부분적으로, 플로우 배터리, 및 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체를 함유하는 조성물에 관한 것이다. 또한 본 발명은 부분적으로, 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체의 합성 방법에 관한 것이다.
- [0019] 본 발명은 첨부된 도면 및 실시예와 관련지워 취해진 다음의 설명을 참조함으로써 보다 용이하게 이해될 수 있으며, 상기 도면 및 실시예 모두는 본 발명의 일부를 형성한다. 본 발명은 본 발명에 개시되고/개시되거나 도시되는 특정 생성물, 방법, 조건 또는 파라미터로 한정되지 않는다는 것을 이해해야 한다. 또한, 본 발명에서 사용되는 용어는 특정 실시예를 단지 예로서 설명하기 위한 것이며, 달리 명시되지 않는 한 제한하고자 의도하는 것은 아니다. 유사하게는, 달리 구체적으로 나타내지 않는 한, 조성물에 대한 본 발명의 임의의 설명은, 상기 조성물을 함유하는 용액 및 전해질을 포함하는 조성물의 고체 및 액체 버전 둘 다, 및 전기화학 셀, 플로우 배터리, 및 상기 용액 및 전해질을 포함하는 다른 에너지 저장 시스템을 나타낸다. 또한, 본 발명의 명세서가 전기화학 셀, 플로우 배터리 또는 다른 에너지 저장 시스템을 개시하는 경우, 상기 전기화학 셀, 플로우 배터리 또는 다른 에너지 저장 시스템을 작동시키는 방법도 함축적으로 개시되는 것을 알 수 있다.
- [0020] 본 발명의 특정한 특징들은 명확성을 목적으로 하여 개별 양태들의 맥락으로 본 발명에서 설명될 수 있지만, 단일 양태에서 서로 조합하여 제공될 수도 있음이 이해될 것이다. 즉, 명확하게 비호환성이거나 구체적으로 배제되지 않는 한, 각각의 개별 양태는 임의의 다른 양태(들)와 조합가능한 것으로 간주되고, 그 조합은 또 다른 별개의 양태를 나타내는 것으로 간주된다. 반대로, 간결화를 위한 단일 양태의 맥락에서 개시되는 본 발명의 다양한 특징은, 개별적으로 또는 임의의 하위 조합으로 제공될 수도 있다. 마지막으로, 특정 양태가 일련의 단계들의 일부로 또는 보다 일반적인 구조의 일부로서 개시될 수 있지만, 각각의 단계 또는 하위 구조는 또한 그 자체로 독립적인 양태로 간주될 수도 있다.
- [0021] 달리 언급되지 않는 한, 목록의 각각의 개별 요소 및 상기 목록의 개별 요소들의 모든 조합은 별개의 양태로서 해석되어야 함을 이해해야 한다. 예를 들어, "A, B 또는 C"로 나타내는 양태의 목록은, 양태 "A", "B", "C", "A 또는 B", "A 또는 C", "B 또는 C" 또는 "A, B 또는 C"로 해석되어야 한다.
- [0022] 본 발명에서, 단수 형태의 관사 "a", "an" 및 "the"는 대응하는 복수의 언급도 포함하며, 문맥이 명확하게 나타내지 않는 한, 특정 수치에 대한 언급은 적어도 상기 특정 값을 포함한다. 따라서, 예를 들어, "물질"에 대한 언급은 상기 물질 및 이의 등가물 중 적어도 하나에 대한 언급이다.
- [0023] 일반적으로, 용어 "약"의 사용은, 개시되는 주제 대상에 의해 얻어질 수 있는, 그리고 기능에 기초하여 맥락의 존적인 방식으로 해석되어야 하는 원하는 특성에 따라 변할 수 있는 근사를 나타낸다. 따라서, 당업자는 경우에 따라 변동 정도를 해석할 수 있을 것이다. 일부 경우에서, 특정 값을 표현할 때 사용되는 유효 숫자의 수는 용어 "약"에 의해 허용되는 차이를 결정하는 대표적인 기술일 수 있다. 다른 경우에서, 일련의 값에서의 구배는 용어 "약"에 의해 허용되는 변동 범위를 결정하는 데 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 모든 범위는 포괄적이고 조합가능하며, 범위로 나타낸 값에 대한 언급은 그 범위 내의 모든 값을 포함한다.
- [0024] 상기 논의된 바와 같이, 높은 효율 값을 유지하면서 대규모로 작동할 수 있는 에너지 저장 시스템이 매우 바람직할 수 있다. 활성 물질로서 배위 착체를 사용하는 플로우 배터리는 이와 관련하여 상당한 관심을 불러 일으켰다. 예시적인 플로우 배터리, 이들의 용도 및 작동 특징의 예시적인 설명이 하기에 제공된다. 티탄 배위 착체, 특히 1개 이상의 카테콜레이트 리간드를 함유하는 배위 착체는, 다른 요인들 중 이들의 유리한 하프-셀 전위 및 높은 전류 효율 값으로 인해 특히 바람직할 수 있다. 티탄 카테콜 착체를 합성하기 위한 다양한 기술이 당업계에서 현재 사용가능하지만, 상업적 에너지 저장 적용 분야를 지지하는데 필요한 매우 큰(수 파운드 내지 수 톤) 규모에서 고순도 활성 물질을 제조하는 데 적합한 것으로 알려진 것은 없다. 원료 비용, 인건비, 낮은 수율 및 불충분한 순도는 이러한 종류의 활성 물질을 상업적으로 실행가능한 양으로 공급하는 데 현재 문제가 될 수 있는 요소들 중 하나이다.
- [0025] 상기 나타낸 바와 같이, 1개 이상의 카테콜레이트 리간드를 함유하는 티탄 배위 착체는, 플로우 배터리 및 다른 전기화학적 에너지 저장 시스템에서 사용하기에 특히 바람직한 활성 물질일 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "카테콜"은, 인접한 탄소 원자 상에 하이드록실 그룹을 포함하는 방향족 환을 갖는 화합물(즉, 1,2-하이드록실 그룹)을 나타낸다. 임의의 치환이 1,2-하이드록실 그룹에 추가로 존재할 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "카테콜레이트"는, 금속-리간드 결합을 통해 금속 중심, 특히 티탄 금속 중심에 결합된 치환되거나 치환되지 않은 카테콜 화합물을 나타낸다. 본원에서 사용되는 용어 "치환되지 않은 카테콜레이트"는, 1,2-디하이드록시벤젠(카테콜)이 금속-리간드 결합을 통해 금속 중심에 결합되는 특정한 경우를 나타낸다. 카테콜레이트 리간드에

대한 임의의 치환은, 예를 들어 용해도 특징 및/또는 이들이 생성하는 금속 착체의 하프-셀 전위를 변화시키는 것과 같은 다수의 목적을 제공할 수 있다. 모노설폰화 카테콜레이트 리간드는 예를 들어, 적어도 치환되지 않은 카테콜레이트 리간드가 존재할 때에만 수득되는 특성에 견줄 수 있는 바람직한 전기화학적 특성을 유지하면서 티탄 배위 착체의 용해도를 개선시킬 수 있다. 본 발명에서 사용되는 용어 "모노설폰화된"은 방향족 환 상에 존재하는 1개의 설폰산 그룹 또는 이의 임의의 염을 나타낸다. 추가의 하이드록실 그룹을 포함하는 카테콜레이트 리간드, 예를 들어, 피로갈롤 및 갈산이 이와 관련하여 유사하게 유리할 수 있다.

[0026] 본 발명자들은 쉽게 입수가 가능하고 상대적으로 저렴한 출발 물질로부터 진행할 수 있는 티탄 카테콜 착체의 합성 방법을 발견했다. 즉, 본 발명에 기재된 합성은 쉽게 입수가 가능한 티탄 공급원으로서 사업화티탄을 사용하고 일반적인 유기 용매를 사용하여 실시된다. 이러한 합성은 그램-규모 연구실 공정에서부터 수 톤 생산에 이르기까지 광범위한 범위로 실시될 수 있다. 유리하게는, 이러한 방법은 티탄 카테콜 착체가, 추가의 가공이 전혀 또는 거의 없이 플로우 배터리 및 다른 전기화학적 에너지 저장 시스템에 사용하기에 적합할 수 있는 고농도 수용액에서 높은 순도 수준으로 수득되게 한다. 특히, 본 발명에 기재되는 합성은 알칼리 금속 할라이드 염, 특히 염화나트륨을 형성하지 않고, 티탄 카테콜 착체가 제조되게 한다.

[0027] 보다 구체적으로는, 본 발명에 기재된 합성은 사업화티탄을 유기 용매 중의 카테콜 화합물과 반응시킴으로써 중간 티탄 카테콜 착체가 초기에 형성되게 한다. 많은 유기 용매에서, 중간 티탄 카테콜 착체가 반응 혼합물로부터 침전되어 출발 물질의 완전한 전환을 위한 반응을 촉진시킨다. 반응이 불용성 중간 스테이지에서 정지되기 때문에, 반응의 공-생성물로서 형성되는 HCl 기체는 실질적인 완료까지 제거될 수 있으며, 이는 중간 티탄 카테콜 착체의 최종 생성물 형태로의, 예를 들어 본 발명에 추가로 개시되는 바와 같은 티탄 카테콜 착체의 용액으로의 전환에 특히 유리할 수 있다. 추가로 바람직하게는, 중간 티탄 카테콜 착체는, 원할 경우 가능하기는 하지만, 최종 생성물 형태로 전환되기 전에 단리될 필요는 없다.

[0028] 특히, 중간 티탄 카테콜 착체는, 알칼리 금속 염기를 함유하는 알칼리성 수용액과의 반응을 통해 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체로 전환될 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "알칼리 금속"은 주기율표의 I족 금속, 예를 들어 나트륨 또는 칼륨을 나타낸다. 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체가 플로우 배터리 및 다른 전기화학적 시스템의 성분들과 함께 사용하기에 유리할 수 있더라도, 다른 염 형태, 예를 들어 알칼리 토금속 염 형태 티탄 카테콜 착체가, 알칼리 토금속 염기, 예를 들어 수산화칼슘을 사용하여 합성될 수 있다. 다른 금속 염 형태도 유사하게 제조될 수 있다. 보다 구체적인 양태에서, 알칼리 금속 염기는 알칼리 금속 수산화물일 수 있다. 중간 티탄 카테콜 착체와는 달리, 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체는 알칼리성 수용액을 중간 티탄 카테콜 착체에 첨가함으로써 생성되는 수성 상에 쉽게 용해된다. 중간 티탄 카테콜 착체에 첨가되는 알칼리 금속 염기의 화학량론적 양(초기에 존재하는 사업화티탄의 몰량을 기준으로 함)을 조심스럽게 조절함으로써, 중간 티탄 카테콜 착체를 전환시켜 생성되는 수성 상의 목적하는 pH를 얻을 수 있다. 또한, 본 발명에 기재된 합성은, 알칼리성 수용액의 첨가 전에, 반응 혼합물로부터 모든 HCl 기체의 실질적인 제거를 허용하기 때문에, 필수적으로 모든 알칼리 금속 염기는, 수성 상 중의 알칼리 금속 할라이드 염, 특히 염화나트륨 또는 염화칼륨을 형성하기보다는, 중간 티탄 카테콜 착체를 상응하는 알칼리 금속 염 형태로 전환시키는 단계로 진행될 수 있다. 수성 상 중의 알칼리 금속 할라이드 염의 형성을 피하는 것은, 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체에 대한 높은 용해도 수준을 유지하기 위해 바람직할 수 있는데, 이는 한편으로는 외래 알칼리 금속 할라이드 염의 존재 하의 공통 이온 효과로 인해 감소될 수 있다. 일부 양태에서, 알칼리 금속 할라이드 염은, 본 발명에 기재된 방법에 의해 제조되는 수성 상 중의 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체에 비해 약 0.01당량 이하의 수준으로 존재할 수 있다.

[0029] 추가의 이점으로서, 물과 비혼화성인 유기 용매를 사용함으로써 생성되는 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체를 함유하는 수성 상은 다양한 상 분리 기술에 의해 용이하게 단리될 수 있다. 비혼화성 용매가 사용되는 경우 최소한의 후처리가 필요하기 때문에, 생산 실시(run)는 비교적 짧은 시간 내에 다량의 생성물을 제공할 수 있다. 따라서, 본 발명에 기재된 합성은 원하는 수준까지 쉽게 스케일 업(scale up)할 수 있다. 또한, 본 발명에 기재된 합성은 배치식(batchwise) 공정보다는 연속 합성으로 용이하게 확장될 수 있다. 물과 비혼화성인 유기 용매가 상기 언급된 이유들로 인해 유리할 수 있더라도, 물-혼화성 유기 용매도 본 발명에 추가로 개시된 바와 같이 일부 경우에서 적합하고 유리할 수 있다.

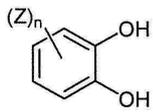
[0030] 다양한 양태에서, 본 발명은 다음을 포함하는 방법을 개시한다: 카테콜 화합물과 유기 용매를 함유하는 카테콜 용액을 형성하는 단계; 상기 카테콜 용액을 가열하는 단계; 사업화티탄을 상기 카테콜 용액에 첨가하여 반응 혼합물을 형성하는 단계; 상기 사업화티탄을 상기 카테콜 화합물과 반응시켜 상기 반응 혼합물로부터 HCl 기체를 방출시키고 중간 티탄 카테콜 착체를 형성하는 단계; 및 알칼리 금속 염기를 함유하는 알칼리성 수용액을 상기

중간 티탄 카테콜 착체에 첨가하는 단계. 상기 알칼리 금속 염기는 상기 중간 티탄 카테콜 착체를, 수성 상에 적어도 부분적으로 용해된 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체로 전환시킨다.

[0031] 추가의 양태에서, 상기 방법은 수성 상과 유기 상을 서로 분리시키는 단계를 포함할 수 있다. 상기 수성 상은, 본 발명에서 논의되는 바와 같이 알칼리 금속 할라이드 염, 예를 들어 염화나트륨 또는 염화칼륨을 실질적으로 함유하지 않을 수 있다. 수성 상을 분리하기 위한 적절한 기술은, 실질적으로 물-비혼화성인 유기 용매의 사용을 전제할 수 있는 다양한 용매 분할 기술을 포함할 수 있다.

[0032] 본 발명에 기재된 다양한 양태에서의 사용에 적합한 카테콜 화합물은 특히 제한되는 것으로 간주되지 않는다. 일부 양태에서, 카테콜 화합물은 o-카테콜 자체(즉, 치환되지 않은 1,2-디하이드록시벤젠)일 수 있다. 일부 또는 다른 양태에서, 카테콜 화합물은, 치환되지 않은 카테콜 화합물과 조합되어 임의로 존재할 수 있는 하나 이상의 치환된 카테콜 화합물을 포함할 수 있다. 따라서, 본 발명에 기재된 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체는 치환되지 않은 카테콜레이트 리간드, 치환된 카테콜레이트 리간드 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 특정 양태에서, 3,4-디하이드록시벤젠설포산은 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체를 형성하는 데 사용하기 위한 특히 바람직한 치환된 카테콜 화합물일 수 있다. 피로갈롤 및 갈산도 특히 바람직할 수 있는 카테콜 화합물로 치환된다.

[0033] 본 발명에 개시되는 양태에서 사용하기에 적합할 수 있는 치환된 카테콜 화합물의 다른 예는, 생성되는 착체의 수성 용해도(aqueous solubility)를 증가시키기 위한 가용성 그룹을 포함하는 것들을 포함할 수 있다. 본 발명에 개시되는 양태에서 사용하기에 적합할 수 있는 치환된 카테콜 화합물의 비제한적인 예는, 다음 화학식을 갖는 중성 형태 또는 염 형태의 것들을 포함할 수 있다:

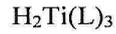


[0034]

[0035] Z는 A^1R^{A1} , A^2R^{A2} , A^3R^{A3} , CHO, 및 설포산으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 헤테로 원자 관능 그룹이다. 변수 n은 개방 방향족 환 위치에서 치환된 카테콜 화합물에 하나 이상의 Z가 결합되도록 1 내지 4의 범위의 정수이다. 1개 이상의 Z가 존재하는 경우, 각각의 Z는 동일하거나 상이하다. A^1 은 $-(CH_2)_a-$ 또는 $-(CHOR)(CH_2)_a-$ 이고, R^{A1} 은 $-OR^1$ 또는 $-(OCH_2CH_2O)_bR^1$ 이고, a는 0 내지 약 6 범위의 정수이고, b는 1 내지 약 10 범위의 정수이다. A^2 는 $-(CH_2)_c-$ 또는 $-CH(OR^2)(CH_2)_d-$ 이고, R^{A2} 는 $-NR^3R^4$, 탄소-연결된 아미노산, 또는 $-C(=O)XR^5$ 이고, X는 $-O-$ 또는 $-NR^6-$ 이고, c는 0 내지 약 6 범위의 정수이고, d는 0 내지 약 4 범위의 정수이다. A^3 은 $-O-$ 또는 $-NR^2-$ 이고, R^{A3} 은 $-(CHR^7)_eOR^1$, $-(CHR^7)_eNR^3R^4$, $-(CHR^7)_eC(=O)XR^5$, 또는 $-C(=O)(CHR^7)_fR^8$ 이고, e는 1 내지 약 6 범위의 정수이고, f는 0 내지 약 6 범위의 정수이다. R은 H, C₁-C₆ 알킬, 헤테로 원자-치환된 C₁-C₆ 알킬, 또는 C₁-C₆ 카복시알킬이다. R^1 은 H, 메틸, 에틸, 에테르 연결 또는 에스테르 연결을 통해 결합된 C₂-C₆ 폴리올, 또는 C₁-C₆ 카복시알킬이다. R^2 , R^3 , R^4 및 R^6 은 독립적으로, H, C₁-C₆ 알킬, 또는 헤테로 원자-치환된 C₁-C₆ 알킬로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다. R^5 는 H, C₁-C₆ 알킬, 헤테로 원자-치환된 C₁-C₆ 알킬, 에스테르 연결을 통해 결합된 C₂-C₆ 폴리올, 에스테르 연결을 통해 결합된 하이드록시산, 에스테르 연결을 통해 결합된 폴리글리콜산, 에스테르 연결 또는 아마이드 연결을 통해 결합된 아미노 알콜, 에스테르 연결 또는 아마이드 연결을 통해 결합된 아미노산, 또는 $-(CH_2CH_2O)_bR^1$ 이다. R^7 은 H 또는 OH이다. R^8 는 H, C₁-C₆ 알킬, 헤테로 원자-치환된 C₁-C₆ 알킬, 에테르 연결 또는 에스테르 연결을 통해 결합된 C₂-C₆ 폴리올, 에테르 연결 또는 에스테르 연결을 통해 결합된 하이드록시산, 에테르 연결 또는 에스테르 연결을 통해 결합된 폴리글리콜산, 에테르 연결, 에스테르 연결, 또는 아마이드 연결을 통해 결합된 아미노 알콜, 에테르 연결, 에스테르 연결, 또는 아마이드 연결을 통해 결합된 아미노산, 탄소-연결된 아미노산, 또는 $-(OCH_2CH_2O)_bR^1$ 이다.

[0036] 임의의 이론 또는 메카니즘에 결부시키고자 하는 것은 아니지만, 본 발명의 양태에서 제조되는 중간 티탄 카테

콜 착체는 다음 화학식을 갖는다:



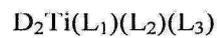
[0038] 상기 화학식에서, L은 카테콜레이트 리간드, 치환되지 않은 카테콜레이트 리간드 또는 이들의 임의의 조합을 나타낸다. 즉, 중간 티탄 카테콜 착체는 티탄계 착체 음이온의 "양성자화된" 짝이온 이온쌍인 것으로 생각된다. 하기 논의되는 바와 같이, 일부 양태에서 다른 리간드는 치환되거나 치환되지 않은 카테콜레이트 리간드와 조합하여 존재할 수도 있다. 즉, L의 전체 양이 반드시 본 발명에 기재된 양태의 카테콜레이트 리간드일 필요는 없다.

[0039] 상기 나타낸 바와 같이, 중간 티탄 카테콜 착체는, 알칼리 금속 염기와 반응을 통해 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체로 전환될 수 있다. 다시 임의의 이론 또는 메카니즘에 의해 결부시키지 않은 채로, 이러한 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체는 다음 화학식을 갖는 것으로 생각된다:



[0041] 상기 화학식에서, D는 알칼리 금속 이온이거나 이들의 임의의 조합이고, L은 상기 정의된 바와 같다.

[0042] 알칼리성 수용액이 알칼리 금속 염기, 예를 들어 알칼리성 토금속 염기는 아닌 염기를 함유하는 경우, D는 임의로 하나 이상의 알칼리 금속 이온과 조합된 임의의 다른 금속 이온(예를 들어, 단일 알칼리성 토금속 이온 또는 알칼리성 토금속 이온들의 혼합물)도 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 단일 유형의 치환되거나 치환되지 않은 카테콜레이트 화합물이 착체로 존재할 수 있다. 다른 양태에서, 2개 이상의 치환되지 않고/치환되지 않거나 치환되는 카테콜레이트 화합물의 혼합물이 존재할 수 있다. 또 다른 양태에서, 비-카테콜레이트 리간드인 리간드가 존재할 수 있다. 예를 들어 일부 양태에서, 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체는 다음 화학식을 가질 수 있다:



[0044] 상기 화학식에서, D는, 임의로 다른 금속 이온과 조합된 알칼리 금속 이온이거나 이들의 임의의 조합이고, L_1 내지 L_3 은 리간드이며, 단, L_1 내지 L_3 중 1개 이상은 카테콜레이트 리간드 또는 치환된 카테콜레이트 리간드이다. L_1 내지 L_3 의 균형을 구성할 수 있는 다른 리간드는 하기에 개시되는 특정한 예시적인 리간드를 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0045] 보다 구체적인 양태에서, 본 발명의 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체는 다음 화학식을 가질 수 있다:



[0047] 상기 화학식에서, $m + n = 2$ 이고, 단, L은 하전된 관능 그룹을 포함하지 않고, L은 상기 정의된 바와 같다.

[0048] 예를 들어, 음성 하전된 관능 그룹, 예를 들어 설포산 음이온을 포함하는 1개 이상의 카테콜레이트 리간드(L)의 경우, 2몰 당량 이상의 나트륨 및/또는 칼륨 이온이 전하 균형을 유지하기 위해 필요하다. 보다 더 특정한 양태에서, m 및 n 둘 다 0이 아닌 수이며, 이들은 서로 동일하거나 동일하지 않을 수 있다. 일부 양태에서, m 대 n의 비는 약 1:10 내지 약 10:1, 또는 약 1:5 또는 약 5:1일 수 있다. 일부 양태에서, 실질적으로 동일한 양의 나트륨 및 칼륨이 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체에 존재할 수 있다. 상기한 바와 같이, 비-카테콜레이트 리간드도 이러한 착체에 존재할 수 있다.

[0049] 따라서, 본 발명의 일부 양태에서, 알칼리 금속 염기는 알칼리 금속 수산화물, 예를 들어 수산화나트륨, 수산화칼륨 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 보다 구체적인 양태에서, 알칼리 금속 염기는 수산화나트륨과 수산화칼륨의 혼합물일 수 있다. 수산화나트륨 및 수산화칼륨의 몰비는 상기 개시된 범위 내에 있을 수 있다. 혼합된 나트륨 및 칼륨 짝이온을 갖는 착체는, 단일한 알칼리 금속 짝이온이 존재할 때 수득되는 것보다 상당히(potentially) 증가된 용해도 값으로 인해 특히 바람직할 수 있다.

[0050] 본 발명의 다른 양태에서, 알칼리 금속 염기, 예를 들어 알칼리 금속 산화물, 알칼리 금속 탄산염 및 알칼리 금속 중탄산염을 사용하여, 중간 티탄 카테콜 착체를 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체로 전환시킬 수 있다. 임의로, 이들 알칼리 금속 염기는 상기 논의한 알칼리 금속 수산화물 염기와 배합하여 사용될 수 있다. 또한, 나트륨 짝이온과 칼륨 짝이온의 혼합물은 알칼리성 수용액에 존재하는 알칼리 금속 염기의 선택을 통해 도입될 수 있다. 예를 들어, 제1 알칼리 금속 짝이온을 갖는 알칼리 금속 수산화물은 상기를 달성하기 위해 제2 알칼

리 금속 짝이온을 갖는 알칼리 금속 탄산염 또는 중탄산염과 배합될 수 있다.

- [0051] 알칼리 금속 수산화물 염기에 대한 또 다른 대안으로서, 암모늄 염기, 예를 들어 수산화 암모늄이 본 발명의 일부 양태에서 사용될 수 있다. 일부 양태에서, 알칼리성 수용액은 수산화 암모늄과 알칼리 금속 염기의 혼합물을 함유할 수 있으며, 이 경우 생성되는 티탄 카테콜 착체는 암모늄 금속 짝이온과 알칼리 금속 짝이온의 혼합물을 함유할 수 있다.
- [0052] 일부 양태에서, 치환되거나 치환되지 않은 카테콜레이트 리간드 이외의 리간드가 본원에 개시되는 착체에 존재할 수 있다. 카테콜레이트 리간드와 조합하여 존재할 수 있는 다른 리간드는, 예를 들어, 아스코르베이트, 시트레이트, 글리콜레이트, 폴리올, 글루코네이트, 하이드록시알카노에이트, 아세테이트, 포르메이트, 벤조에이트, 말레이트, 말레에이트, 프탈레이트, 사르코시네이트, 살리실레이트, 옥살레이트, 우레아, 폴리아민, 아미노페놀레이트, 아세틸아세토네이트, 및 락테이트를 포함한다. 화학적으로 실현가능한 경우, 상기 리간드는, C₁₋₆ 알콕시, C₁₋₆ 알킬, C₁₋₆ 알케닐, C₁₋₆ 알킬닐, 5원 또는 6원 아릴 또는 헤테로아릴 그룹, 보론 산 또는 이의 유도체, 카복실산 또는 이의 유도체, 시아노, 할라이드, 하이드록실, 니트로, 설포네이트, 설포산 또는 이의 유도체, 포스포네이트, 포스폰산 또는 이의 유도체, 또는 글리콜, 예를 들어 폴리에틸렌 글리콜 중에서 선택되는 1개 이상의 그룹으로 임의로 치환될 수 있는 것을 인식해야 한다. 알카노에이트는 알파, 베타, 및 감마 형태의 이러한 리간드 중 임의의 것을 포함한다. 폴리아민은, 에틸렌디아민, 에틸렌디아민 테트라아세트산(EDTA), 및 디에틸렌트리아민 펜타아세트산(DTPA)을 포함하지만, 이들로 제한되지는 않는다.
- [0053] 본 발명의 착체에 존재할 수 있는 다른 리간드의 예는 한 자리, 두 자리, 및/또는 세 자리 리간드를 포함할 수 있다. 본 발명의 착체에 존재할 수 있는 한 자리 리간드의 예는, 예를 들어, 카보닐 또는 일산화탄소, 니트라이드, 옥소, 하이드록소, 물, 실파이드, 티올, 피리딘, 피라진 등을 포함한다. 본 발명의 착체에 존재할 수 있는 두 자리 리간드의 예는, 예를 들어, 비피리딘, 비피라진, 에틸렌디아민, 디올(에틸렌 글리콜을 포함함) 등을 포함한다. 본 발명의 착체에 존재할 수 있는 세 자리 리간드의 예는, 예를 들어, 터피리딘, 디에틸렌트리아민, 트리아자사이클로노난, 트리스(하이드록시메틸)아미노메탄 등을 포함한다.
- [0054] 일부 양태에서, 사염화티탄은 유기 용매 중의 카테콜 용액에 무용매 첨가될 수 있다. 다른 양태에서, 유기 용매 중 사염화티탄 용액이 카테콜 용액에 첨가될 수 있다. 반응이 실시되는 규모에 따라, 사염화티탄 용액의 첨가는 무용매 전달에 비해 상기 시약(reagent)의 전달을 용이하게 할 수 있다. 예를 들어, 사염화티탄의 양이 보다 작은 보다 소형의 반응 규모에서, 사염화티탄 용액의 전달이 달성되기에 보다 용이할 수 있다.
- [0055] 본원에 개시되는 다양한 양태에서 사용하기에 적합한 유기 용매는 특히 제한되는 것으로 간주되지 않아야 한다. 일부 양태에서, 유기 용매는 사염화티탄에 대해 비반응성일 수 있으며 실질적으로 물-비혼화성일 수 있다. 적절한 유기 용매의 비제한적인 예는, 물-비혼화성인 비양성자성 유기 용매, 예를 들어 톨루엔, 자일렌, 벤젠, 리그로인, 헥산, 사이클로헥산, 디클로로메탄, 디클로로메탄, 에틸 에테르, 이소프로필 에테르, 메틸 t-부틸 에테르, 및 이들의 임의의 조합을 포함한다. 이러한 유형의 물-비혼화성 유기 용매는, 이후에 개시되는 바와 같이 중간 티탄 카테콜 착체를 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체로 전환시키는 공정에서의 이들의 사용에 대해 특히 바람직할 수 있다. 또한, 이러한 물-비혼화성 유기 용매는 카테콜 화합물과 사염화티탄의 반응 동안 형성되는 HCl 기체를 유지하는데 상당한 친화도를 갖지 않아, 알칼리성 수용액을 첨가하여 중간 티탄 카테콜 착체를 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체로 변환(transform)시키기 전에 상기 반응 공-생성물이 실질적으로 반응 혼합물로부터 제거되게 한다.
- [0056] 일부 양태에서, 약간의 물 혼화성을 갖는 유기 용매도 적합할 수 있다. 이와 관련하여, 적절한 유기 용매는, 예를 들어, 테트라하이드로푸란(THF), 아세토니트릴, 디옥산, 디메틸형태아미드, 디메틸설포사이드, 및 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 물-혼화성 유기 용매는 일부 양태에서 단독으로 사용될 수 있거나, 이들은 다른 양태에서는 물-비혼화성 유기 용매와 조합하여 사용될 수 있다. 물-혼화성 유기 용매가 사용되는 경우, 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체의 형성으로부터 생성되는 수성 상은, 유기 용매의 적어도 일부를 보유할 수 있다. 수성 상 중의 잔류 유기 용매는 일부 경우에서 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체의 용해도를 개선시킬 수 있다. 그러나, 수성 상 중의 유기 용매의 존재가 바람직하지 않은 경우, 잔류 용매는 다양한 증류 공정에 의해 상기 수성 상으로부터 제거될 수 있다. 이러한 증류는 필요하거나 원하는 경우 미량의 혼합된 물-비혼화성 유기 용매를 제거하기 위해 사용될 수도 있다.
- [0057] 또 다른 양태에서, 알콜 용매는 본 발명에 기재된 합성에서의 사용에 적합할 수 있다. 알콜 용매가 사염화티탄과 반응성이어서 티탄 알콕사이드를 생성하더라도, 티탄 알콕사이드는 추가로 반응하여 본 발명에 따른 티탄 카테콜 착체를 형성할 수 있다. 일부 양태에서, 알콜 용매는 상기 언급한 임의의 다른 유기 용매와 조합하여 사

용될 수 있다.

- [0058] 상기 나타낸 바와 같이, 본원에 개시된 합성을 실시하기 위한 적합한 유기 용매는 HCl 기체를 보유하기 위한 상당한 친화도가 없어서, 알칼리성 수용액의 중간 티탄 카테콜 착체로의 첨가 전에 HCl 기체가 반응 혼합물로부터 실질적으로 제거되게 한다. HCl 기체의 제거는, 상당량의 착체의 용해도를 개선시키는 데 바람직할 수 있는 알칼리 금속 염화물 염을 생성시키지 않으면서 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체가 수성 상에서 형성되게 한다. 알칼리성 수용액을 첨가하고 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체를 형성하기 전에, 잔류량의 HCl 기체가 반응 혼합물로부터 제거되었음을 보장하도록 추가적인 수단이 취해질 수도 있다. 이하에 논의되는 바와 같이, 감압, 불활성 기체 퍼지, 가열 또는 이들의 임의의 조합을 사용하여 잔류 HCl 기체를 제거할 수 있다.
- [0059] 일부 양태에서, 반응 혼합물은 알칼리성 수용액을 첨가하기 전에 감압으로 유지될 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "감압"은 해수면에서 760torr인 정상 대기압 이하의 임의의 압력을 나타낸다. 일부 양태에서, 반응 혼합물로부터 HCl 기체를 방출하기 위한 적합한 감압은 약 50 내지 약 400torr, 또는 약 100 내지 약 200torr 범위 일 수 있다. 유기 용매의 정상 비점은, 반응 혼합물로부터 HCl 기체의 제거에 영향을 미치지 위해 어느 정도의 압력을 감소시킬 수 있는 지를 어느 정도 지시할 수 있다. 일반적으로, 압력은 유기 용매의 손실이 최소화되도록 유지되어야 한다. 예를 들어, 저비점 용매, 예를 들어 디클로로메탄의 경우, 고비점 용매, 예를 들어 자일렌을 사용하는 경우에 사용할 수 있는 압력에 비해 용매 손실을 방지하기 위해 보다 높은 압력이 필요할 수 있다.
- [0060] 일부 양태에서 유동하는 불활성 기체는, 반응 혼합물로부터 HCl 기체를 방출하면서 반응 혼합물과 접촉할 수 있다. 적합한 불활성 기체는, 예를 들어 질소, 헬륨, 아르곤, 네온 등을 포함할 수 있다. 상기 논의된 감압 작동과 유사하게, 유동하는 불활성 기체는 반응 혼합물로부터 HCl 기체의 제거를 촉진시킬 수 있다.
- [0061] 대부분의 경우, 중간체 티탄 카테콜 착체는 본 발명에 기재된 합성에서의 반응 혼합물에 불용성이다. 상기 나타낸 바와 같이, 중간 티탄 카테콜 착체의 침전은 반응을 완료시키는데 도움을 줄 수 있으며, 반응의 완료의 시각적 지시를 제공할 수 있다. 실질적으로 물-비혼화성인 대부분의 비양성자성 유기 용매에 대해, 중간 티탄 카테콜 착체는 불용성이며, 이는 이러한 유기 용매를 본 발명의 양태에서 사용하기에 특히 바람직하게 할 수 있다. 중간 티탄 카테콜 착체는 일부 물-혼화성 용매에서도 불용성이며, 이러한 용매는 본 발명에 기재된 일부 양태에서의 사용, 예를 들어 수성 상 중의 일부 잔류 유기 용매가 허용될 수 있는 경우에 바람직할 수 있다.
- [0062] 원칙적으로, 중간 티탄 카테콜 착체는, 알칼리성 수용액과 조합되기 전에 반응 혼합물로부터 단리될 수 있고 임의의 정제를 거칠 수 있다. 단리 및/또는 정제는 중간 티탄 카테콜 착체가 유기 용매에 불용성인 경우에 특히 용이할 수 있다. 중간체 티탄 카테콜 착체의 단리 및/또는 정제는, 중간 티탄 카테콜 착체를 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체로 전환시 다르게는 알칼리 금속 염화물 염을 형성하는 잔류 HCl 기체를 제거하기 위한 또 다른 수단을 제공할 수 있다. 중간체 티탄 카테콜 착체의 단리 및 정제는, 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체를 함유하는 수성 상을 형성할 때 유기 용매의 잔류량이 바람직하지 않은 경우 또는 잔류량의 유기 용매의 제거가 문제가 되거나 고가인 경우에 실시될 수도 있다. 추가의 불순물, 예를 들어 반응 부산물 및 미반응된 출발 물질은 중간 티탄 카테콜 착체의 알칼리 금속 염 형태로의 전환 전에 이의 단리를 통해 제거될 수 있다.
- [0063] 그러나, 보다 바람직하게는, 중간 티탄 카테콜 착체는 알칼리성 수용액을 첨가하기 전에 반응 혼합물로부터 단리하지 않고 동일계(in situ) 반응할 수 있다. 중간 티탄 카테콜 착체의 동일계 반응은 추가의 단리 및 정제 작업이 실시되는 경우에 비해 덜 노동 집약적이며 비용이 적게 든다. 보다 구체적인 양태에서, 중간 티탄 카테콜 착체 및 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체는 단일 반응 용기에서 연속적으로 형성될 수 있다.
- [0064] 알칼리성 수용액 중의 알칼리 금속 염기의 양은, 중간 티탄 카테콜 착체를 수성 상 중의 이의 상응하는 알칼리 금속 염 형태로 전환시키기에 충분하도록 선택될 수 있다. 알칼리 금속 염기의 양은 초기에 존재하는 사염화티탄의 화학량론적 양과, 또는 알칼리 금속 염기가 약간의 화학량론적 과량 또는 부족하게 존재할 수 있는 화학량론적 양과 화학량론적 등가가 되도록 선택될 수 있다. 따라서, 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체를 함유하는 생성되는 수성 상은, 존재하는 알칼리 금속 염기의 실제 양 및 중간 티탄 카테콜 착체가 형성되는 수율에 따라, 중성, 적당히 염기성 또는 적당히 산성일 수 있다. 본 발명에 기재된 합성 방법은, HCl 기체가 반응 혼합물로부터 실질적으로 제거되게 하기 때문에, 필수적으로 알칼리 금속 염기가 소비되어 원하지 않는 알칼리 금속 염화물을 형성하지 않는다. 또한, 높은 비율의 사염화티탄이 중간 티탄 카테콜 착체로 전환되기 때문에, 존재하는 사염화티탄의 초기 몰량 및 첨가된 알칼리 금속 염기의 몰량에 따라 수성 상 pH를 양호하게 예측할 수 있다.

- [0065] 보다 구체적인 양태에서, 알칼리성 수용액 중의 알칼리 금속 염기의 양은, 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체를 함유하는 수성 상의 pH가 약 6 내지 약 8이 되게 한다. 보다 더 특정한 양태에서, 알칼리 금속 염기의 양은 생성되는 수성 상이 약 7 내지 약 8의 pH를 갖도록 선택될 수 있다. 중성에서 그렇게 많이 제거되지 않는 초기 pH를 얻는 것은 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체가 형성되어 상대적으로 안정한 pH 조건 하의 수성 상에 유지되게 한다. 또한, 이러한 범위 내의 초기 pH는 후술하는 바와 같이 알칼리 금속 할라이드를 수성 상에 도입하지 않고 쉽게 상향 조정될 수 있다. 즉, 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체가 안정한 중성 부근 pH를 갖는 수성 상을 형성함으로써, 보다 주의 깊은 pH 조정이 이후에 실시될 수 있다. 대조적으로, 과량의 알칼리성 수용액을 첨가하여 중간 티탄 카테콜 착체를 상용하는 알칼리 금속 염 형태로 전환시키는 경우, 초기 pH는 더 높아질 것이다. 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체가 이러한 더 높은 pH에서 안정적이더라도, 수용액에 외래 나트륨 및/또는 칼륨 염을 도입하지 않으면서 산을 사용하여 pH를 낮출 수 없었다. 예를 들어, 염산으로 초기 pH를 낮추면, 상기 언급된 이유로 피하는 것이 바람직할 수 있는 수성 상 내의 염화나트륨 또는 염화칼륨의 원치않는 생성이 야기될 것이다. 따라서, 일부 양태에서, 초기 pH는, pH를 약 9 내지 약 10, 약 10 내지 약 12, 또는 약 12 내지 약 14의 범위로 조정하기 위한 추가량의 알칼리성 수용액 또는 상이한 알칼리성 수용액을 첨가하여 조정할 수 있다. pH 범위는 수성 상이 사용되는 특정 용도에 따라 선택될 수 있다.
- [0066] 따라서, 일부 또는 다른 보다 구체적인 양태에서, 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체를 함유하는 조성물의 합성 방법은 다음을 포함할 수 있다: 카테콜 화합물과 유기 용매를 포함하는 카테콜 용액을 제공하는 단계로서, 상기 유기 용매는 물-비혼화성인, 상기 제공 단계; 상기 카테콜 용액을 가열하는 동안 사염화티탄을 상기 용액에 첨가하여, HCl 기체를 방출시키고 중간 티탄 카테콜 착체를 포함하는 반응 혼합물을 형성하는 단계로서, 상기 중간 티탄 카테콜 착체는 상기 반응 혼합물에 불용성인, 상기 단계; 상기 중간 티탄 카테콜 착체를 상기 반응 혼합물로부터 분리하는 단계 없이, 알칼리성 수용액을 상기 중간 티탄 카테콜 착체에 첨가하는 단계로서, 상기 알칼리성 수용액은 알칼리 금속 염기를 포함하는, 상기 첨가 단계; 상기 알칼리 금속 염기를 상기 중간 티탄 카테콜 착체와 반응시켜, 수성 상에 적어도 부분적으로 용해된 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체를 형성하는 단계; 및 유기 상과 상기 수성 상을 서로 분리하는 단계. 보다 구체적인 양태에서, 가열은 알칼리성 수용액을 반응 혼합물에 첨가한 후에 계속된다.
- [0067] 본 발명의 다양한 양태에서, 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체를 함유하는 수성 상은 약 0.5M 이상의 착체 농도를 가질 수 있다. 보다 구체적인 양태에서, 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체의 농도는 약 0.5 내지 약 2M, 약 0.75 내지 약 1.5M 또는 약 1 내지 약 2M의 범위일 수 있다.
- [0068] 따라서, 일부 또는 다른 다양한 양태에서, 본 발명은 티탄 카테콜 착체를 함유하는 조성물을 제공한다. 보다 구체적인 양태에서, 본 발명에 기재된 조성물은 수성 상, 및 상기 수성 상에 용해된 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체를 포함할 수 있으며, 상기 조성물은 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체를 기준으로 하여 약 0.01몰 당량 이하의 알칼리 금속 할라이드 염을 함유한다. 보다 구체적인 양태에서, 수성 상은 알칼리 금속 할라이드 염, 특히 염화나트륨을 실질적으로 함유하지 않을 수 있다. 상기 논의한 바와 같이, 상기 기재된 합성 공정은 이러한 유형의 수성 상을 용이하게 제조할 수 있게 한다.
- [0069] 일부 양태에서, 수성 상은 유기 용매를 실질적으로 함유하지 않을 수 있다. 수성 상으로부터 배제된 유기 용매는 중간 티탄 카테콜 착체의 형성과 관련하여 사용된 것일 수 있다. 물-비혼화성 유기 용매는 쉽게 배제할 수 있다. 필요한 경우 추가의 증류를 실시하여 수성 상으로부터 유기 용매를 제거할 수 있다.
- [0070] 다른 양태에서, 상기 개시에 따라 형성된 수성 상은 적어도 일부 양의 유기 용매를 함유할 수 있다. 일부 양태에서, 수성 상은 중간 티탄 카테콜 착체를 형성하는 것과 관련하여 사용된 미량 또는 비-미량의 유기 용매를 함유할 수 있다. 이러한 양태에서, 유기 용매는 사염화티탄, 예를 들어 상기 기재한 것과 비반응성인 물-혼화성 비양성자성 유기 용매일 수 있다. 일부 또는 다른 양태에서, 일정량의 유기 용매가 수성 상의 형성 후에 수성 상에 첨가될 수 있다. 수성 상의 형성 후에 수성 상에 첨가되는 유기 용매는 사염화티탄과 반응성이거나 비반응성인 물-혼화성 유기 용매를 포함할 수 있다. 보다 특정한 실시 양태에서, 알콜 또는 글리콜 용매는 수성 상의 형성 후에 수성 상에 첨가될 수 있다.
- [0071] 보다 구체적인 양태에서, 수성 상은 약 98wt% 이상의 물을 함유할 수 있다. 보다 특정한 다른 양태에서, 수성 상은 적어도 약 55wt% 이상, 또는 약 60wt% 이상, 또는 약 65wt% 이상, 또는 약 70wt%, 또는 약 75wt% 이상, 또는 약 80wt% 이상, 또는 약 85wt% 이상, 또는 약 90wt%, 또는 약 95wt%의 물을 함유한다. 일부 양태에서, 수성 상은 물-혼화성 유기 용매를 함유하지 않을 수 있고, 알칼리 금속 염 티탄 카테콜 착체용 용매로서 물만으로 구성될 수 있다.

- [0072] 추가의 양태에서, 수성 상은 점도 개질제, 습윤제, 완충제 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 적합한 점도 개질제는 예를 들어, 옥수수 전분, 옥수수 시럽, 젤라틴, 글리세롤, 구아 검, 펙틴 등을 포함할 수 있다. 다른 적합한 예들은 당업자에게 익숙할 것이다. 적합한 습윤제는 예를 들어, 다양한 비이온성 계면활성제 및/또는 세제를 포함할 수 있다. 일부 또는 다른 양태에서, 수성 상은 글리콜 또는 폴리에틸렌 글리콜을 추가로 포함할 수 있다. 적합한 글리콜은 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 및 폴리에틸렌 글리콜을 포함할 수 있다. 적합한 폴리에틸렌 글리콜은, 예를 들어 글리세롤, 만니톨, 소르비톨, 펜타에리스리톨, 및 트리스(하이드록시메틸)아미노메탄을 포함할 수 있다. 존재할 수 있는 예시적인 완충제는, 포스페이트, 붕산염, 탄산염, 규산염, 트리스(하이드록시메틸)아미노메탄(트리스), 4-(2-하이드록시에틸)-1-피페라진에탄설폰산(HEPES), 피페라진-N,N'-비스(에탄설폰산)(PIPES)의 염, 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있지만, 이들로 제한되지는 않는다. 수성 상 중의 이들 성분 중 임의의 것의 함유는 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체를 용해된 형태로 유지시키는 것을 돕고/돕거나 예를 들어 플로우 배터리 내에 수성 상의 혼입을 촉진시킬 수 있다.
- [0073] 일부 양태에서, 본 발명에 기재된 수성 상은 플로우 배터리 또는 유사한 전기화학적 시스템에서 전해질 용액으로서 사용하기 위한 하나 이상의 이동성 이온(mobile ion)(즉, 외래 전해질)을 추가로 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 적합한 이동성 이온은 양성자, 하이드로늄 또는 수산화물을 포함할 수 있다. 다른 다양한 양태에서, 양성자, 하이드로늄 또는 수산화물 이외의 이동성 이온이 단독으로 또는 양성자, 하이드로늄 또는 수산화물과 조합되어 존재할 수 있다. 이러한 대체 이동성 이온은, 예를 들어 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 양이온(예를 들어, Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 및 Sr^{2+}) 및 할로겐화물(예를 들어, F^- , C^- , 또는 Br^-)을 포함할 수 있다. 다른 적합한 이동성 이온은, 예를 들어 암모늄 및 테트라알킬암모늄 이온, 칼코게나이드, 포스페이트, 수소 포스페이트, 포스포네이트, 니트레이트, 설페이트, 니트릴, 설파이트, 퍼클로레이트, 테트라플루오로붕산염, 헥사플루오로포스페이트, 및 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 이동성 이온의 약 50% 이하가 양성자, 하이드로늄, 또는 하이드록사이드로 구성될 수 있다. 다른 다양한 양태에서, 이동성 이온의 약 40% 이하, 약 30% 이하, 약 20% 이하, 약 10% 이하, 약 5% 이하, 또는 약 2% 이하가 양성자, 하이드로늄, 또는 하이드록사이드로 구성될 수 있다. 다른 다양한 양태에서, 본 발명의 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체를 함유하는 수성 상은 외래 전해질이 전혀 부족하지 않을 수 있다.
- [0074] 상기 나타낸 바와 같이, 본 발명의 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체 및 이들 착체를 함유하는 관련 수성 상은 플로우 배터리 및 관련된 전기화학적 시스템에 혼입될 수 있다. 적합한 플로우 배터리 및 이의 작동 파라미터에 대한 추가의 설명은 이하에서 이어진다.
- [0075] 다양한 양태에서, 본 발명의 플로우 배터리는 내부에 제1 전해질 용액을 갖는 제1 하프-셀을 포함할 수 있으며, 여기서 제1 전해질 용액은, 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체를 기준으로 하여 약 0.01몰 당량 이하의 관련된 알칼리 금속 할라이드를 함유하는 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체를 함유하는 수성 상이다. 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체에 관한 보다 구체적인 개시가 상기에 제공되어 있다.
- [0076] 추가의 양태에서, 본 발명의 플로우 배터리는 내부에 제2 전해질 용액을 갖는 제2 하프-셀도 포함할 수 있으며, 여기서 상기 제2 전해질 용액은 제1 전해질 용액의 활성 물질과는 상이한 활성 물질을 함유한다. 보다 구체적인 양태에서, 제2 전해질 용액은 철 헥사시아나이드 착체를 함유하는 수용액일 수 있다. 철 헥사시아나이드 착체는, 수용액의 작업 전기화학적 윈도우(working electrochemical window) 내에서의 이의 용이한 전극 동역학 및 실질적으로 가역적인 전기화학적 거동으로 인해 특히 바람직한 활성 물질일 수 있다. 따라서, 이들 착체는 특히 제1 전해질 용액의 활성 물질로서 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체와 조합하여 높은 개방 회로 전위 및 셀 효율을 실현되게 할 수 있다. 보다 구체적인 양태에서, 본 발명의 플로우 배터리는 상기 플로우 배터리의 음극 전극과 접촉하는 제1 전해질 용액 및 플로우 배터리의 양극 전극과 접촉하는 제2 전해질 용액을 포함할 수 있다.
- [0077] 예시적인 플로우 배터리 구성이 이제부터 보다 상세히 설명될 것이다. 본 발명의 플로우 배터리는 일부 양태에서 수 시간의 유지(sustained) 충전 또는 방전 사이클에 적합하다. 따라서, 이들은 에너지 공급/수요 프로파일을 원활하게 하는 데에 그리고 (예를 들어, 재생 에너지원, 예를 들어 태양 및 풍력 에너지로부터) 간헐적인 전력 생성 자산(power generation asset)을 안정화시키는 메커니즘을 제공하는 데에 사용될 수 있다. 이후, 본 발명의 다양한 양태는 이러한 긴 충전 또는 방전 지속 기간이 바람직한 에너지 저장 장치를 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 비제한적인 양태에서, 본 발명의 플로우 배터리는 재생가능한 통합, 최대 부하 시프팅, 그리드 펌핑(grid firming), 기저 부하 발전 및 소비, 에너지 부하 이동(arbitrage), 송전 및 배전 자산 연기, 약한 그리드 지원, 주파수 조절 또는 이들의 임의의 조합을 허용하도록 전기 그리드에 연결될 수 있다.

전기 그리드에 연결되지 않을 때, 본 발명의 플로우 배터리는 원격 캠프, 전방 작동 베이스, 오프-그리드 원격 통신, 원격 센서 등 및 이들의 임의의 조합을 위한 전력 공급원으로서 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 명세서가 일반적으로 플로우 배터리에 관한 것이지만, 다른 전기화학적 에너지 저장 매체가 본 발명에 기재된 구성 상을, 구체적으로는 고정 전해질 용액을 사용하는 것을 혼입할 수 있는 것을 이해해야 한다.

[0078] 일부 양태에서, 본 발명의 플로우 배터리는 다음을 포함할 수 있다: 제1 전해질 수용액과 접촉하는 음극 전극을 포함하는 제1 챔버; 제2 전해질 수용액과 접촉하는 양극 전극, 및 상기 제1 전해질 용액과 제2 전해질 용액 사이에 배치된 세퍼레이터를 포함하는 제2 챔버. 제1 전해질 수용액은 상기 개시된 바와 같이 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체를 함유하는 수성 상일 수 있다. 챔버는 셀 내에 별도의 저장소(reservoir)를 제공하며, 이를 통해 제1 및/또는 제2 전해질 용액이 순환하여 각각의 전극 및 세퍼레이터와 접촉한다. 각 챔버 및 이의 관련된 전극 및 전해질 용액은 상응하는 하프-셀을 한정한다. 세퍼레이터는 예를 들어, (1) 제1 전해질 용액과 제2 전해질 용액의 혼합에 대한 장벽으로서의 역할을 하는 것, (2) 양극 전극과 음극 전극 사이의 단락 회로를 감소시키거나 방지하기 위해 전기절연시키는 것, 및 (3) 양성 전해질 챔버와 음성 전해질 챔버 사이의 이온 수송을 용이하게 하여, 충전 및 방전 사이클 동안 전자 전달의 균형을 이루는 것을 포함하는 다양한 기능을 제공한다. 음극 전극 및 양극 전극은 충전 및 방전 사이클 동안 전기화학적 반응이 일어날 수 있는 표면을 제공한다. 충전 또는 방전 사이클 동안, 전해질 용액은 별도의 저장 탱크로부터 상응하는 챔버를 통해 수송될 수 있다. 충전 사이클에서, 제2 전해질 용액에 함유된 활성 물질이 1개 이상의 전자 산화를 겪고 제1 전해질 용액의 활성 물질이 1개 이상의 전자 감소를 겪도록 셀에 전력이 인가될 수 있다. 유사하게는, 방전 사이클에서, 제2 활성 물질은 환원되고 제1 활성 물질은 산화되어 전력을 생성한다.

[0079] 보다 구체적인 양태에서, 본 발명의 예시적인 플로우 배터리는 다음을 포함할 수 있다: (a) 제1 배위 착체를 함유하는 제1 전해질 수용액; (b) 제2 배위 착체를 함유하는 제2 전해질 수용액; (c) 상기 제1 전해질 수용액과 제2 전해질 수용액 사이에 배치된 세퍼레이터; 및 (d) 상기 제1 전해질 수용액 및 제2 전해질 수용액 중의 임의의 이동성 이온. 이하에서 보다 상세히 설명되는 바와 같이, 세퍼레이터는 아이오노머 멤브레인일 수 있으며, 이는 100 마이크로미터 이하의 두께를 가질 수 있고, 제1 및 제2 배위 착체의 부호와 동일한 부호를 갖는 관련된 순 전하를 갖는다.

[0080] 도 1은, 예시적인 플로우 배터리의 개략도를 도시한다. 활성 물질 및 기타 컴포넌트가 단일 어셈블리에ハウ징되는 일반적인 배터리 기술(예를 들어, Li-이온, Ni-금속 하이드라이드, 납산 등)과 달리, 플로우 배터리는 전기화학적 스택을 통해 (예를 들어, 펌핑을 통해) 저장 탱크로부터 산화-환원 에너지 저장 물질을 수송한다. 이 설계 특징은 전기 에너지 저장 시스템 전력을 에너지 저장 용량과 분리하여, 상당한 설계 유연성과 비용 최적화를 가능하게 한다.

[0081] 도 1에 도시된 바와 같이, 플로우 배터리 시스템(1)은 전기화학 셀의 2개의 전극(10 및 10')을 분리하는 세퍼레이터(20)(예를 들어, 멤브레인)를 특징으로 하는 전기화학 셀을 포함한다. 전극(10 및 10')은 적절한 전도성 재료, 예를 들어 금속, 탄소, 그래파이트 등으로 형성된다. 탱크(50)는 산화 상태와 환원 상태 사이에서 순환될 수 있는 제1 활성 물질(30)을 함유한다.

[0082] 펌프(60)는 탱크(50)로부터 전기화학 셀로의 제1 활성 물질(30)의 이송에 영향을 미친다. 플로우 배터리는 적절하게는 제2 활성 물질(40)을 함유하는 제2 탱크(50')도 포함한다. 제2 활성 물질(40)은 활성 물질(30)과 동일한 물질일 수 있거나 상이할 수 있다. 제2 펌프(60')는 전기화학 셀로의 제2 활성 물질(40)의 이송에 영향을 미칠 수 있다. 전기화학 셀로부터 활성 물질의 탱크(50 및 50')로의 이송에 영향을 미치기 위해 펌프를 사용할 수도 있다(도 1에 도시되지 않음). 유체 이송에 영향을 미치는 다른 방법, 예를 들어 사이폰(siphon)도 제1 및 제2 활성 물질(30 및 40)을 전기화학 셀 내외로 적절하게 이송할 수 있다. 전기화학 셀의 회로를 완성하고 사용자가 이의 작동 동안 전기를 수집하거나 저장할 수 있게 하는 전력 공급원 또는 부하(70)도 도 1에 도시되어 있다.

[0083] 도 1은 플로우 배터리의 특정한 비제한적인 양태를 도시하는 것임을 이해해야 한다. 따라서, 본 발명의 사상과 일치하는 플로우 배터리는 도 1의 구성과 관련하여 다양한 양상으로 상이할 수 있다. 일례로서, 플로우 배터리 시스템은 교체, 기체 및/또는 액체에 용해된 기체인 하나 이상의 활성 물질을 포함할 수 있다. 활성 물질은 탱크, 대기에 개방된 용기에 저장될 수 있거나 또는 단순히 대기 중으로 배출될 수 있다.

[0084] 본 발명에 사용되는 용어 "세퍼레이터" 및 "멤브레인"은 전기화학 셀의 양극 전극과 음극 전극 사이에 배치된 이온 전도성이고 전기 절연성인 재료를 나타낸다. 세퍼레이터는 일부 양태에서 다공성 멤브레인일 수 있고/있거나 다른 다양한 양태에서 아이오노머 멤브레인일 수 있다. 일부 양태에서, 세퍼레이터는 이온 전도성 중합체

로 형성될 수 있다.

- [0085] 중합체 멤브레인은 음이온 또는 양이온 전도성 전해질일 수 있다. "아이오노머"로 개시되는 경우, 상기 용어는 전기적으로 중성인 반복 단위 및 이온화된 반복 단위를 둘 다를 포함하는 중합체 멤브레인을 나타내며, 여기서, 이온화된 반복 단위는 펜던트이고 중합체 주쇄에 공유 결합된다. 일반적으로, 이온화된 단위의 분율은 약 1 내지 약 90mol% 범위일 수 있다. 예를 들어, 일부 양태에서, 이온화된 단위의 함량은 약 15mol% 이하이고; 다른 양태에서, 상기 이온 함량은 예를 들어 약 80mol% 이상과 같이 더 높다. 또 다른 양태에서, 이온성 함량은 중간 범위, 예를 들어 약 15 내지 약 80mol%의 범위로 정의된다. 아이오노머의 이온화된 반복 단위는 음이온성 관능 그룹, 예를 들어 설포네이트, 카복실레이트 등을 포함할 수 있다. 이들 관능 그룹은 1가, 2가 또는 그 이상의 가(valent)의 양이온, 예를 들어 알칼리 또는 알칼리 토금속에 의해 전하 균형을 이룰 수 있다. 아이오노머는 부착되거나 매립된 4급 암모늄, 설포늄, 포스파제늄 및 구아니디늄 잔기 또는 염을 함유하는 중합체 조성물을 포함할 수 있다. 적합한 예는 당업자에게 익숙할 것이다.
- [0086] 일부 양태에서, 세퍼레이터로서 유용한 중합체는 고도로 불화되거나 과불화된 중합체 주쇄를 포함할 수 있다. 본 발명에서 유용한 특정 중합체는 테트라플루오로에틸렌과 하나 이상의 불화된 산-관능성 공단량체의 공중합체를 포함할 수 있으며, 상기 공단량체는 DuPont으로부터 NAFION™ 과불화 중합체 전해질로서 상업적으로 입수가 가능하다. 다른 유용한 과불화 중합체는 테트라플루오로에틸렌과 $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$, FLEMION™ 및 SELEMION™의 공중합체를 포함할 수 있다.
- [0087] 또한, 설포산 그룹(또는 양이온 교환된 설포네이트 그룹)으로 개질된 실질적으로 비-불화된 멤브레인이 사용될 수도 있다. 이러한 멤브레인은 방향족 주쇄, 예를 들어 폴리스티렌, 폴리페닐렌, 비페닐 설포(BPSH) 또는 열가소성 플라스틱, 예를 들어 폴리에테르케톤 및 폴리에테르설포를 포함하는 멤브레인을 포함할 수 있다.
- [0088] 세퍼레이터로서 배터리-세퍼레이터형 다공성 멤브레인이 사용될 수도 있다. 이들이 고유한 이온 전도능을 포함하지 않기 때문에, 이러한 멤브레인은 일반적으로 기능하기 위해 첨가제와 함께 함침된다. 이들 멤브레인은 일반적으로 중합체와 무기 충전제의 혼합물 및 개방 다공성을 포함한다. 적합한 중합체는 예를 들어, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 디플루오라이드(PVDF), 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 포함할 수 있다. 적합한 무기 충전제는 탄화규소 매트릭스 재료, 이산화티탄, 이산화규소, 인화아연, 및 세리아를 포함할 수 있다.
- [0089] 세퍼레이터는 폴리에스테르, 폴리에테르케톤, 폴리(비닐 클로라이드), 비닐 중합체 및 치환된 비닐 중합체로부터 형성될 수도 있다. 이들은 단독으로 또는 임의의 상기 기재된 중합체와 조합하여 사용될 수 있다.
- [0090] 다공성 세퍼레이터는 전해질로 충전된 개방 채널들을 통해 2개의 전극 사이에서 전하가 이동되게 하는 비전도성 멤브레인이다. 투과성은 하나의 전극으로부터 또 다른 전극으로 세퍼레이터를 통과하는 화학 물질(예를 들어, 활성 물질)의 확산을 증가시키고, 셀 에너지 효율의 교차 오염 및/또는 감소를 유발한다. 이러한 교차 오염도는 다른 특징들 중에서 크기(유효 직경 및 채널 길이) 및 공극의 특성(소수성/친수성), 전해질의 성질, 및 공극과 전해질 사이의 습윤도에 따를 수 있다.
- [0091] 다공성 세퍼레이터의 공극 크기 분포는 일반적으로 두 전해질 용액 사이의 활성 물질의 교차를 실질적으로 방지하기에 충분하다. 적합한 다공성 멤브레인은 약 0.001 내지 20 μm , 보다 일반적으로는 약 0.001 내지 100nm의 평균 공극 크기 분포를 가질 수 있다. 다공성 멤브레인 내의 공극의 크기 분포는 상당할 수 있다. 즉, 다공성 멤브레인은 매우 작은 직경(대략 1nm 이하)을 갖는 제1 복수의 공극 및 매우 큰 직경(대략 10 μm 이상)을 갖는 제2 복수의 공극을 포함할 수 있다. 보다 큰 공극 크기는 보다 많은 양의 활성 물질 교차를 유발할 수 있다. 활성 물질의 교차를 실질적으로 방지하는 다공성 멤브레인에 대한 능력은, 평균 공극 크기와 활성 물질 사이의 상대적인 크기의 차이에 따를 수 있다. 예를 들어, 활성 물질이 배위 착체의 금속 중심인 경우, 상기 배위 착체의 평균 직경은 다공성 멤브레인의 평균 공극 크기보다 약 50% 더 클 수 있다. 한편, 다공성 멤브레인이 실질적으로 균일한 공극 크기를 갖는 경우, 배위 착체의 평균 직경은 상기 다공성 멤브레인의 평균 공극 크기보다 약 20% 더 클 수 있다. 마찬가지로, 배위 착체의 평균 직경은 적어도 하나의 물 분자와 더 배위될 때 증가된다. 하나 이상의 물 분자의 배위 착체의 직경은 일반적으로 유체역학적 직경으로 간주된다. 이러한 양태에서, 유체역학적 직경은 일반적으로 평균 공극 크기보다 적어도 약 35% 더 크다. 평균 공극 크기가 실질적으로 균일하면, 유체역학 반경은 평균 공극 크기보다 약 10% 더 클 수 있다.
- [0092] 일부 양태에서, 세퍼레이터는 보다 큰 안정성을 위한 보강 재료를 포함할 수도 있다. 적절한 보강 재료는 나일론, 면, 폴리에스테르, 결정성 실리카, 결정성 티타니아, 비정질 실리카, 비정질 티타니아, 고무, 석면, 목재

또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0093] 본 발명의 플로우 배터리 내의 세퍼레이터는 약 500 μm 이하, 약 300 μm 이하, 약 250 μm 이하, 약 200 μm 이하, 약 100 μm 이하, 약 75 μm 이하, 약 50 μm 이하, 약 30 μm 이하, 약 25 μm 이하, 약 20 μm 이하, 약 15 μm 이하, 또는 약 10 μm 이하의 멤브레인 두께를 가질 수 있다. 적합한 세퍼레이터는, 세퍼레이터가 100 μm 의 두께를 가질 때 플로우 배터리가 100mA/cm²의 전류 밀도로 약 85% 이상의 전류 효율로 작동할 수 있는 세퍼레이터를 포함할 수 있다. 추가의 양태에서, 플로우 배터리는, 세퍼레이터가 약 50 μm 이하의 두께를 가질 때 99.5% 이상의 전류 효율로 작동할 수 있고, 세퍼레이터가 약 25 μm 이하의 두께를 가질 때 99% 이상의 전류 효율로 작동할 수 있고, 세퍼레이터가 약 10 μm 이하의 두께를 가질 때 98% 이상의 전류 효율로 작동할 수 있다. 따라서, 적합한 세퍼레이터는 플로우 배터리가 100mA/cm²의 전류 밀도로 60% 이상의 전압 효율에서 작동할 수 있는 세퍼레이터를 포함한다. 추가의 양태에서, 적절한 세퍼레이터는 플로우 배터리가 70% 이상, 80% 이상 또는 90% 이상의 전압 효율로 작동할 수 있는 세퍼레이터를 포함할 수 있다.

[0094] 세퍼레이터를 통한 제1 및 제2 활성 물질의 확산 속도는 약 $1 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 이하, 약 $1 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 이하, 약 $1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 이하, 약 $1 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 이하, 약 $1 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 이하, 약 $1 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 이하, 약 $1 \times 10^{-13} \text{ mol cm}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 이하, 또는 약 $1 \times 10^{-15} \text{ mol cm}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 이하일 수 있다.

[0095] 플로우 배터리는 제1 및 제2 전극과 전기 통신하는 외부 전기 회로를 포함할 수 있다. 회로는 작동 동안 플로우 배터리를 충전 및 방전할 수 있다. 제1 활성 물질, 제2 활성 물질 또는 이들 둘 다의 순 이온 전하의 부호에 대한 언급은, 플로우 배터리 작동의 조건 하에서 산화환원 활성 물질의 산화된 형태 및 환원된 형태 둘 다에서의 순 이온 전하의 부호와 관련된다. 플로우 배터리의 추가의 예시적인 양태는, (a) 제1 활성 물질이 관련된 총 양전하 또는 음전하를 가지며 시스템의 음의 작동 전위의 범위에서 전위에 대한 산화되거나 환원된 형태를 제공할 수 있어서, 생성되는 산화되거나 환원된 형태의 제1 활성 물질이 상기 제1 활성 물질과 동일한 전하 부호(양의 또는 음의 부호)를 가지며, 아이오노머 멤브레인도 동일한 부호의 총 이온 전하를 가짐; 및 (b) 제2 활성 물질은 관련된 총 양전하 또는 음전하를 가지며 시스템의 양의 작동 전위의 범위에서 전위에 대한 산화되거나 환원된 형태를 제공할 수 있어서, 생성되는 산화되거나 환원된 형태의 제2 활성 물질이 상기 제2 활성 물질과 동일한 전하 부호(양의 또는 음의 부호)를 가지며, 아이오노머 멤브레인도 동일한 부호의 총 이온 전하를 가짐; 또는 (a)와 (b) 둘 다를 제공한다. 일부 양태에서, 산화된 형태 및 환원된 형태 둘 다에서의 순 이온 전하는 음의 값일 수 있다. 제1 및/또는 제2 활성 물질 및 아이오노머 멤브레인의 매칭 전하(matching charge)는 높은 선택성을 제공할 수 있다. 보다 구체적으로는, 전하 매칭은, 제1 또는 제2 활성 물질에 기인하는 아이오노머 멤브레인을 통과하는 약 3mol% 이하, 약 2mol% 이하, 약 1mol% 이하, 약 0.5mol% 이하, 약 0.2mol% 이하 또는 약 0.1mol% 이하의 이온 플럭스를 제공할 수 있다. 용어 "몰 이온 플럭스(molar flux of ion)"는 아이오노머 멤브레인을 통과하는 이온의 양을 나타낼 것이며, 외부 전기/전자의 흐름과 관련된 전하의 균형을 맞춘다. 즉, 플로우 배터리는 아이오노머 멤브레인에 의한 활성 물질의 실질적인 배제로 작동할 수 있거나 작동하며, 이러한 배제는 전하 매칭을 통해 촉진될 수 있다.

[0096] 본 발명의 전해질 용액을 포함하는 플로우 배터리는 하기 작동 특징들 중 하나 이상을 가질 수 있다: (a) 플로우 배터리의 작동 동안 제1 또는 제2 활성 물질이 아이오노머 멤브레인을 통과하는 약 3mol% 이하의 이온 플럭스를 포함함; (b) 왕복 전류 효율이 약 70% 이상, 약 80% 이상, 또는 약 90% 이상임; (c) 왕복 전류 효율이 약 90% 이상임; (d) 제1 활성 물질, 제2 활성 물질 또는 둘 다의 순 이온 전하의 부호가, 활성 물질의 산화된 형태 및 환원된 형태 둘 다에서 동일하고 아이오노머 멤브레인의 것과 일치함; (e) 아이오노머 멤브레인이 약 100 μm 이하, 약 75 μm 이하, 약 50 μm 이하, 또는 약 250 μm 이하의 두께를 가짐; (f) 플로우 배터리가 약 60% 이상의 왕복 전압 효율로 약 100mA/cm² 이상의 전류 밀도에서 작동할 수 있음; 및 (g) 전해질 용액의 에너지 밀도가 약 10Wh/L 이상, 약 20Wh/L 이상 또는 약 30Wh/L 이상임.

[0097] 일부 경우, 사용자는 단일 배터리 셀로부터 사용가능한 것보다 더 높은 충전 또는 방전 전압을 제공하기를 원할 수 있다. 이러한 경우에, 각각의 셀의 전압이 부가되도록 몇몇 배터리 셀이 직렬로 연결될 수 있다. 이는 쌍극성 스택(bipolar stack)을 형성한다. 전기전도성이지만 비다공성인 재료(예를 들어, 쌍극판(bipolar plate))는 양극성 스택 내의 인접한 배터리 셀들을 연결하는데 사용될 수 있으며, 이는 인접한 셀들 사이의 전자는 이송되게 하지만 유체 또는 기체 이송을 방지한다. 개별 셀의 양극 전극 구획 및 음극 전극 구획은 스택의 공통 양성 및 음성 유체 매니폴드를 통해 유체 연결될 수 있다. 이러한 방식으로, 개별 셀들을 연속하여 스택킹하여(stacked) DC 적용 분야 전환 또는 AC 적용 분야에 대해 적합한 전압을 생성할 수 있다.

- [0098] 추가의 양태에서, 셀, 셀 스택 또는 배터리는 이러한 대형 유닛의 작동에 대해 유용한 파이핑(piping) 및 제어를 적절하게 포함하는 보다 큰 에너지 저장 시스템 내에 포함될 수 있다. 이러한 시스템에 적합한 파이핑, 제어 및 다른 장치는 당업계에 공지되어 있으며, 예를 들어 전해질 용액을 각각의 챔버 내외로 이동시키기 위한 각각의 챔버와 유체 통신하는 파이핑 및 펌프, 및 충전 및 방전된 전해질을 보유하기 위한 저장 탱크를 포함할 수 있다. 본 발명의 셀, 셀 스택 및 배터리는 작동 관리 시스템을 포함할 수도 있다. 작동 관리 시스템은 임의의 적합한 제어기 디바이스, 예를 들어 컴퓨터 또는 마이크로프로세서일 수 있으며, 다양한 밸브, 펌프, 순환 루프 등 중 임의의 동작을 설정하는 논리 회로를 포함할 수 있다.
- [0099] 보다 구체적인 양태에서, 플로우 배터리 시스템은, 플로우 배터리(셀 또는 셀 스택을 포함함); 전해질 용액을 포함 및 이송하기 위한 저장 탱크 및 파이핑; 제어 하드웨어 및 소프트웨어(안전 시스템을 포함할 수 있음); 및 전력 제어 유닛을 포함할 수 있다. 플로우 배터리 셀 스택은 충전 및 방전 사이클의 전환을 달성하고 피크 전력을 한정한다. 저장 탱크는 양성 및 음성 활성 물질, 예를 들어 본 발명에 개시된 배위 착체를 포함하며, 탱크 용적은 시스템에 저장되는 에너지의 양을 결정한다. 제어 소프트웨어, 하드웨어 및 임의의 안전 시스템은, 플로우 배터리 시스템의 안전하고 자율적이며 효율적인 작동을 보장하기 위한 센서, 완화 장비 및 기타 전자/하드웨어 제어부 및 안전부를 적절하게 포함한다. 전력 제어 유닛을 에너지 저장 시스템의 프론트 엔드에서 사용하여, 유입되고 유출되는 전력을 에너지 저장 시스템 또는 적용 분야에 대해 적합한 전압 및 전류로 전환할 수 있다. 전기 그리드에 연결된 에너지 저장 시스템의 예로서, 충전 사이클에서 전력 조절 유닛은 유입되는 AC 전기를 셀 스택에 적절한 전압 및 전류의 DC 전기로 전환할 수 있다. 방전 사이클에서, 스택은 DC 전력을 생산하고, 전력 조절 장치는 이를 그리드 적용 분야에 적합한 전압 및 주파수의 AC 전력으로 전환시킨다.
- [0100] 본원에서 달리 정의되지 않거나 당업자에 의해 이해되는 경우, 다음 단락의 정의는 본 발명에 적용가능할 것이다.
- [0101] 본원에서 사용되는 용어 "에너지 밀도"는 활성 물질에서 단위 용적당 저장될 수 있는 에너지의 양을 나타낼 것이다. 에너지 밀도는 에너지 저장의 이론적인 에너지 밀도를 나타내며, 식 1에 의해 계산될 수 있다.
- [0102] [식 1]
- [0103] **에너지 밀도 = (26.8 A-h/mol) x OCV x [e⁻]**
- [0104] 상기 식에서, OCV는 50% 충전 상태에서의 개방 회로 전위이고, (26.8A-h/mol)는 페러데이 상수이고, [e⁻]는 99% 충전 상태에서 활성 물질에 저장된 전자의 농도이다.
- [0105] 대부분의 활성 물질이 양성 및 음성 전해질 둘 다에 대한 원자 또는 분자 화학종인 경우, [e⁻]는 식 2에 의해 계산될 수 있다.
- [0106] [식 2]
- [0107] **[e⁻] = [활성 물질] x N / 2**
- [0108] 상기 식에서, [활성 물질]은 음성 또는 양성 전해질 중 더 낮은 어느 하나의 활성 물질의 몰 농도이고, N은 활성 물질의 분자당 전달된 전자의 수이다.
- [0109] 관련 용어 "전하 밀도"는 각각의 전해질이 포함하는 총 전하량을 나타내 것이다. 주어진 전해질에 대해, 전하 밀도는 식 3에 의해 계산될 수 있다.
- [0110] [식 3]
- [0111] **충전 밀도 = (26.8 A-h/mol) x [활성 물질] x N**
- [0112] 상기 식에서, [활성 물질] 및 N은 상기 정의된 바와 같다.
- [0113] 본원에서 사용되는 용어 "전류 밀도"는 전기화학 셀을 통과한 전체 전류를 상기 셀의 전극의 기하학적 영역으로 나눈 값을 나타낼 것이며, 일반적으로는 mA/cm²의 단위로 보고된다.
- [0114] 본원에서 사용되는 용어 "전류 효율"(I_{eff})은 셀의 방전시 생성되는 총 전하 대 충전 동안 전달된 총 전하의 비로 설명될 수 있다. 전류 효율은 플로우 배터리의 충전 상태의 함수일 수 있다. 일부 비제한적인 양태에서,

전류 효율은 약 35 내지 약 60% 범위의 충전 상태에 걸쳐 평가될 수 있다.

[0115] 본원에서 사용되는 용어 "전압 효율"은 주어진 전류 밀도에서, 관측된 전극 전위 대 그 전극에 대한 하프-셀 전위의 비($\times 100\%$)로 기재될 수 있다. 전압 효율은 배터리 충전 단계, 방전 단계 또는 "왕복 전압 효율"에 대해 설명될 수 있다. 주어진 전류 밀도에서의 왕복 전압 효율($V_{eff,rt}$)은 식 4를 사용하여 방전시 셀 전압 ($V_{discharge}$) 및 충전시 전압(V_{charge})으로부터 계산될 수 있다.

[0116] [식 4]

$$V_{eff,RT} = V_{discharge} / V_{charge} \times 100\%$$

[0117] 본원에서 사용되는 용어 "음극 전극" 및 "양극 전극"은, 충전 및 방전 사이클 둘 다에서 작동하는 실제 전위와는 관계없이, 음극 전극이 작동하거나 양극 전극보다 더 음의 전위에서 작동하도록 설계되거나 의도되도록(그 반대의 경우도 마찬가지이다) 서로에 대해 한정된 전극이다. 음극 전극은 가역 수소 전극에 대해 음의 전위에서 실제로 작동할 수 있거나, 작동하지 않을 수 있거나, 작동하도록 설계되거나, 작동할 것이 의도될 수 있다. 본원에 기재된 바와 같이, 음극 전극은 제1 전해질 용액과 관련되며, 양극 전극은 제2 전해질 용액과 관련된다. 음극 전극 및 양성 극과 관련된 전해질 용액은 각각 네골라이트(negolyte) 및 포졸라이트(posolyte)로 개시될 수 있다.

[0119] 실시예

[0120] 주위 대기를 배제시키기 위한 표준 실험 절차가 본 발명에 기재된 합성에 이어졌다.

[0121] **실시예 1: NaKTi(카테콜)₃의 합성.** 오븐 건조된 5L 둥근바닥 플라스크에 오버헤드 교반기, 응축기, 및 격막을 장착했다. 이후, 플라스크 내의 환경을 퍼징하기 위해 시스템을 통해 적당한 흐름의 질소 기체를 유동시켰다. 질소 유출구를 응축기의 상단에 배치하고, 물 1L 중 NaOH 150g을 포함하는 염기 트랩에 연결시켰다.

[0122] 이어서, 플라스크에 600mL의 o-자일렌을 첨가한 후, 298.25g의 카테콜(2.708mol, 2.97몰 당량)을 첨가했다. 교반을 개시하고 추가로 100mL의 o-자일렌을 첨가했다. 이후, 카테콜이 약 75 내지 80°C의 온도에서 용해될 때까지 상기 혼합물을 가열했다. $TiCl_4$ 를 첨가하면서 반응을 상기 온도로 유지했다.

[0123] 별도의 플라스크에서, 100mL의 o-자일렌을 질소 기체로 스파징(sparging)하여 탈기시켰다. 격벽이 피팅된 칭량되고(tared) 오븐 건조된 500mL 갈색병에 173g의 $TiCl_4$ (100mL, 0.912mol, 1.0몰 당량)를 옮기고, 탈기된 o-자일렌을 캐놀러를 통해 갈색병으로 옮겼다. $TiCl_4$ 를 o-자일렌에 용해시켜서 어두운 용액을 제조했다. $TiCl_4$ 용액을 캐놀러를 통해 가열된 카테콜 용액에 적가했다. 일부 경우, $TiCl_4$ 용액의 초기 액적이 첨가될 때 격렬한 반응이 일어났다. 약 2시간에 걸쳐 첨가하는 동안, 반응 혼합물은 암적색에서 이후 암갈색으로 변했고, HCl은 반응 혼합물로부터 방출되었다. 고체는 $TiCl_4$ 용액을 첨가하는 동안 반응 혼합물에 형성되었다.

[0124] $TiCl_4$ 용액의 첨가가 완료된 후, 온도를 120°C로 상승시킨 뒤, 17시간 동안 교반을 유지했다. 질소 유동을, 실질적으로 o-자일렌 용매를 제거하지 않고 플라스크로부터 HCl 증기를 운반하기에 충분한 속도로 유지했다.

[0125] 17시간의 가열 기간이 완료된 후, 질소 유출구에서 습윤 pH 종이로 HCl 발생에 대한 확인을 실시했다. HCl 방출이 완료되었음에 대한 두 번째 확인으로서, 질소 유출구 튜브를 소량의 탈이온수 내로 버블링시키고, pH를 확인하여 물이 비-산성인 것을 확인했다.

[0126] HCl의 방출이 완료된 것을 확인한 후, 알칼리성 수용액을 반응 혼합물에 첨가했다. 구체적으로는, 상기 알칼리성 수용액은 35.57g의 NaOH(0.889mol, 0.975몰 당량) 및 58.7g의 KOH(0.889mol, 0.975몰 당량)를 600mL의 탈이온수에 용해시킨 뒤, 적어도 1시간 동안 질소 스파징으로 탈기시킴으로써 제조했다. 상기 알칼리성 수용액을, 1시간에 걸쳐 캐놀러를 통해 상기 가열된 반응물에 적가했다. 전달 후에 교반을 유지한 뒤, 조합된 반응 혼합물을 추가로 3시간 동안 환류시켰다.

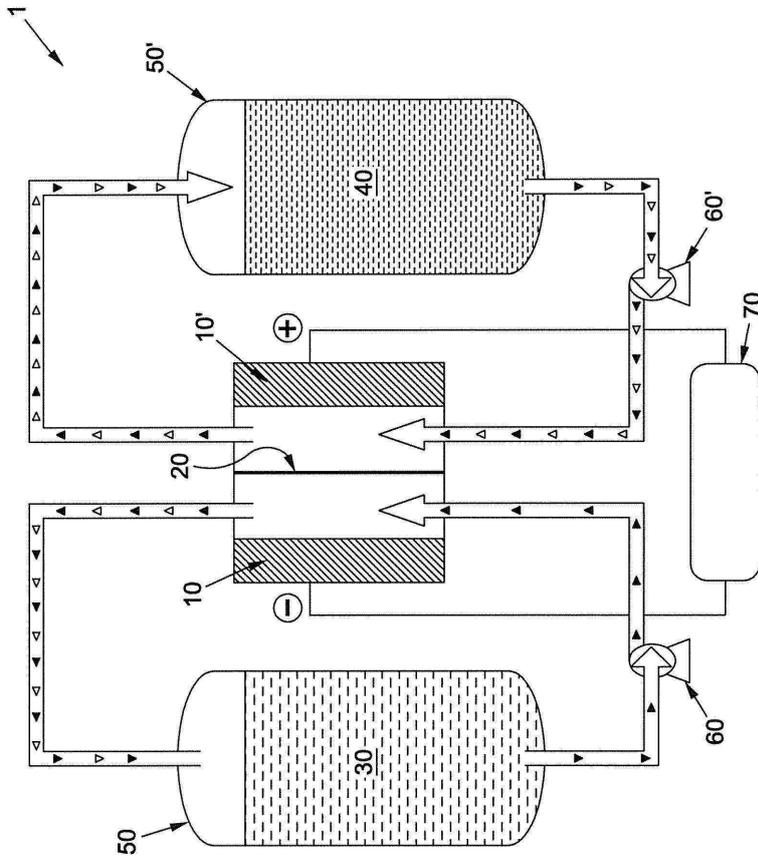
[0127] 3시간 환류시킨 후, 생성되는 수성 상의 분취액을 회수하고, 이의 pH를 7.52로 측정했다. 100mL의 탈이온수에 용해시킨 4.33g의 Na_4EDTA (0.0114mol, 0.0125몰 당량), 5.04g의 K_3EDTA (0.0114mol, 0.0125몰 당량), 0.46g의 NaOH(0.0114mol, 0.0125몰 당량) 및 1.51g의 KOH(0.0228mol, 0.0250몰 당량)를 함유하는 용액을 1시간에 걸쳐 상기 반응에 적가했다. 반응 혼합물을 추가로 일정 시간 동안 환류시키고, 수성 상의 분취액을 다시 회수했다.

이어서 추가의 염기의 혼입 후, 수성 상의 pH를 10.10으로 측정했다.

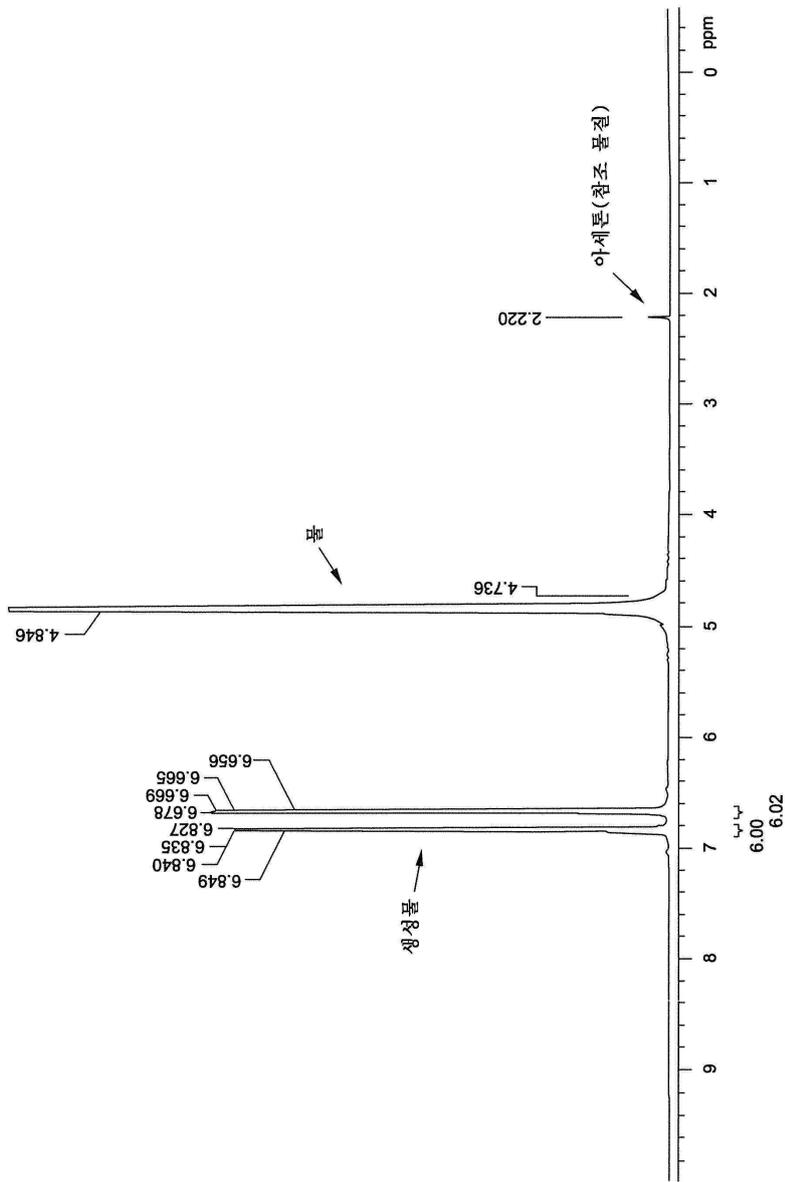
- [0128] 이어서, 반응 혼합물을 약 60°C로 냉각시키고, 조질 소결 유리 깔때기(coarse fritted glass funnel)를 통해 고온 여과했다. 이후, 여과물을 수집하고 중간 소결 유리 깔때기를 통해 재여과시켰다. 이어서, 여과물 층을 실온으로 냉각시키면서 분별 깔대기에서 분배시켰다. 이어서, 아래쪽의 수성 상을 수집하고 추가의 분석을 실시했다. 알칼리 금속염 형태 티탄 카테콜 착체에 대해 실험적으로 결정된 농도는 0.87M이었고, 92%의 수율을 제공했다. 상기 착체를 함유하는 수성 상에 대한 실험 데이터는 보다 큰 규모의 합성을 위해 하기에 제시될 것이다.
- [0129] **실시예 2: 72L 규모에서의 NaKTi(카테콜)₃의 합성.** 72L 둥근 바닥 유리 반응기에 기계식 교반기, 응축기 및 1L 첨가 깔때기를 장착했다. 이후, 시스템을 통해 적당한 흐름(7L/분)의 질소 기체를 유동시켰다. 질소 유출구를 염기 트랩에 연결시켰다.
- [0130] 이어서, 플라스크에 8.621kg의 카테콜(78.290mol, 2.95몰 당량) 및 20L의 자일렌을 첨가했다. 교반을 개시하고, 추가로 5L의 자일렌을 첨가했다. 상기 혼합물을, 카테콜이 약 75 내지 80°C의 온도에서 용해될 때까지 가열했다. TiCl₄를 첨가하면서 상기 온도에서 반응을 유지했다.
- [0131] 첨가 깔때기에 5.041kg의 무수 TiCl₄(2.914L; 26.576mol, 1.00몰 당량)을 캐놀라를 통해 첨가했다. 이후, TiCl₄ 용액을 약 8시간에 걸쳐 약 6mL/분의 속도로 상기 가열된 카테콜 용액에 적가했다. 반응 혼합물을 질소 유동 하에 12시간 동안 60°C에서 가열한 다음, 120torr의 압력에서 60°C에서 추가로 12시간 동안 가열했다. 질소 퍼징을 진공 가열 단계 동안 중단시켰다. 염기 트랩을 적정하여 방출되는 HCl 기체의 양을 측정하여, 상기 양이 이론적 수준(방출되는 이론적 HCl의 >99%)에 가까웠음을 보장하고, HCl 방출이 완료되었음을 보장하기 위해 상기와 같이 추가의 모니터링을 실시했다. 진공 가열 단계가 완료된 후, 질소 퍼징을 재개했다.
- [0132] 반응기를 80°C로 가열하고 유동하는 질소 퍼지 하에 배치했다. 이어서, 반응 혼합물에, 등몰량의 NaOH 및 KOH(1.03kg의 NaOH 및 1.579kg의 KOH, 각각 25.701mol, 0.975몰 당량)를 함유하는 18.75L의 3M 알칼리성 수용액을 2.5시간의 첨가 시간에 걸쳐 첨가했다. NaOH/KOH 용액을 사용하기 전에 질소로 스파징했다. 이어서, 생성되는 수성 상의 pH를, 추가의 0.12당량의 NaOH 및 KOH를 반응 혼합물(등몰의 NaOH 및 KOH 3M 용액)에 첨가함으로써 조정했다. 9 내지 10의 안정한 pH에 도달하면, 교반을 정지하여 상들이 분리되게 했다. 수성 상의 실제 최종 pH는 9.87이었다. 하부 수성 상을 반응기로부터 사이펀하고, 262g의 여과제를 포함하는 수성 셀라이트 577 케이크를 통한 원심세퍼레이터를 통해 고온 여과시켰다. 반응기 내의 잔류 유기 상 중의 에멀전도 이 시간 동안 침전되게 하고, 추가의 원심분리를 실시하여 추가량의 수성 상을 수득하고, 이를 초기에 분리된 수성 상과 조합했다.
- [0133] 여과 후 수집된 수성 상의 총 용적은 25.5L였고, 알칼리 금속 염 형태 티탄 카테콜 착체의 농도는 UV-VIS 분광학을 사용하여 0.84M로 측정되었다. 측정된 농도 및 수집된 용적에 따라, 수율은 82%였다. 유리 카테콜은 ¹H NMR로는 검출할 수 없었다. 수성 상은 암적색이며, 단리 후 투명했다. 도 2a 및 도 2b는, 아세톤 참조 물질에 대한 D₂O 중의 NaKTi(카테콜)₃ 착체에 대한 예시적인 ¹H NMR 스펙트럼을 도시한다. 도 3a 및 도 3b는, D₂O 중의 NaKTi(카테콜)₃ 착체에 대한 예시적인 ¹³C NMR 스펙트럼을 도시한다. 도 4는, 물 중의 NaKTi(카테콜)₃ 착체의 예시적인 UV-VIS 스펙트럼을 도시한다.
- [0134] 본 발명이 개시된 양태들을 참조하여 설명되었더라도, 당업자는 이들이 본 발명의 예시일 뿐인 것을 쉽게 알 수 있을 것이다. 본 발명의 사상을 벗어나지 않으면서 다양한 변형이 이루어질 수 있음을 이해해야 한다. 본 발명은 본 발명에 개시되지는 않았지만 본 발명의 사상 및 범위에 상응하는 임의의 수의 변형, 변경, 대체 또는 균등한 구성(arrangement)을 포함하도록 변형될 수 있다. 또한, 본 발명의 다양한 양태가 개시되었지만, 본 발명의 양태들은 개시된 양태들 중 일부만을 포함할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 본 발명은 상기 설명에 의해 제한되는 것으로 이해되지 않아야 한다.

도면

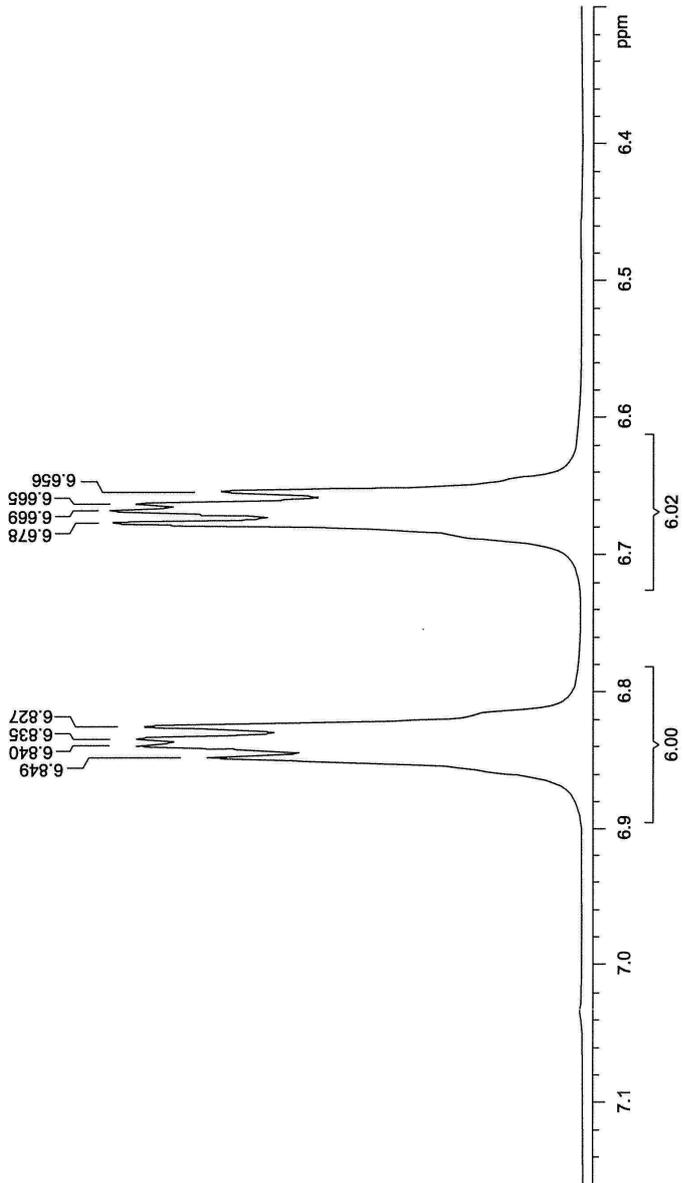
도면1



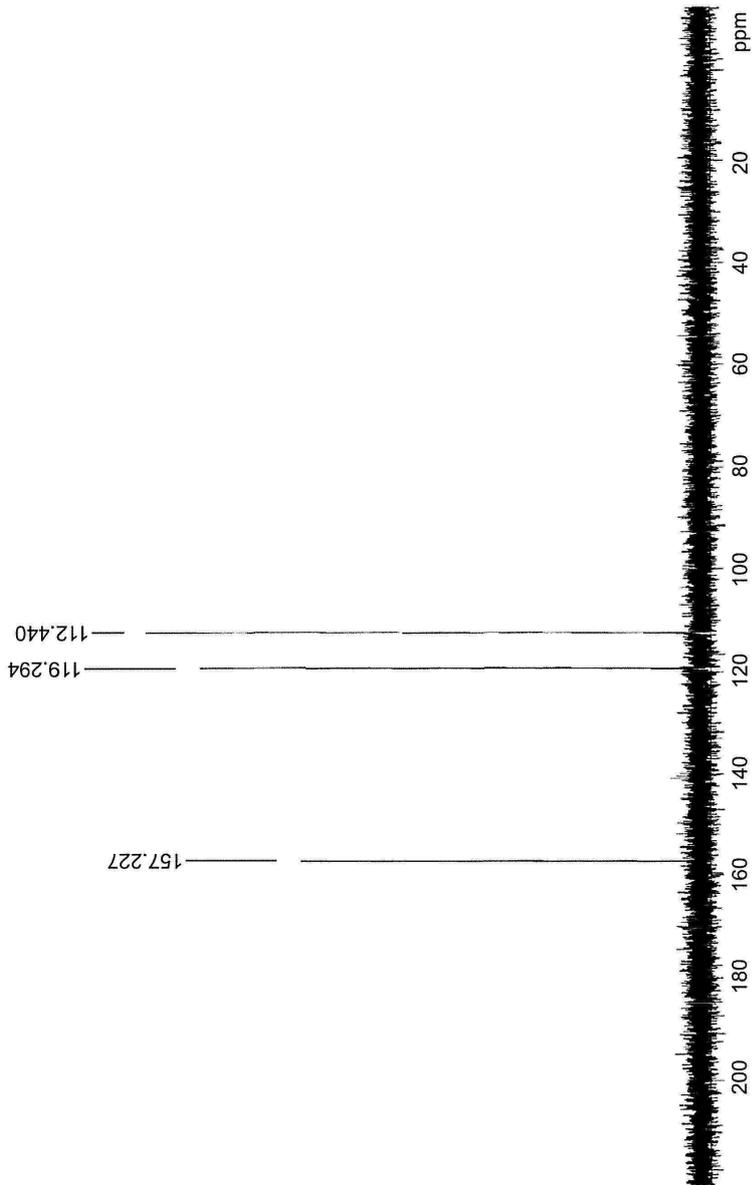
도면2a



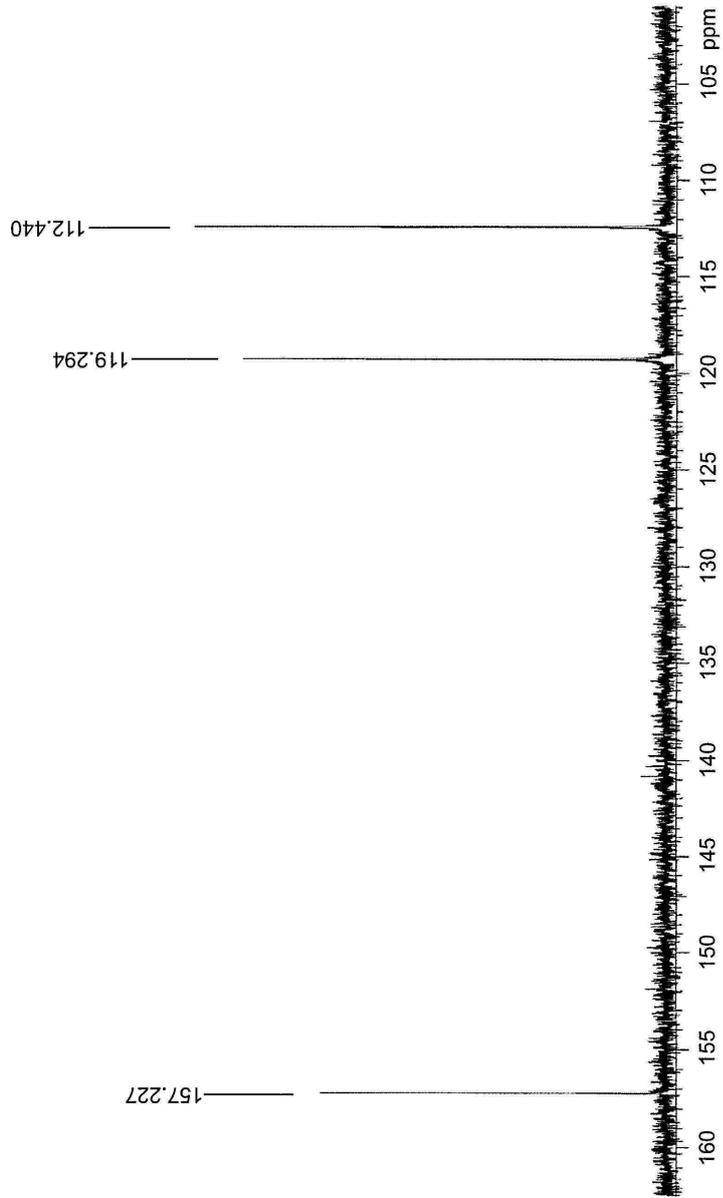
도면2b



도면3a



도면3b



도면4

