

레독스-흐름 전지용 이온교환막에 관한 연구(II) -상용 이온교환막의 전지특성을 중심으로-

이 용 옥 · 김 용 열 · 강 현 춘 · 신 석 재 · 이 병 철* · 강 안 수†

명지대학교 공과대학 화학공학과

*홍익대학교 과학기술대학 공업화학과

(1994년 6월 15일 접수, 1995년 9월 1일 채택)

A Study on Ion-exchange Membranes in Redox-flow Battery(II) -Battery Characteristics in Commercial Ion-exchange Membranes-

Yong-Wook Lee, Yong-Yul Kim, Hyun-Chun Kang, Suk-Jae Shin, Byoung-Chul Lee*, and An-Soo Kang†

Dept. of Chem. Eng., Myong-Ji University, Seoul 120-728, Korea

*Dept. of Ind. Chem., Hongik University, Seoul 121-791, Korea

(Received June 15, 1995, Accepted September 1, 1995)

요 약 : 본 연구에서는 복합막의 합성을 위한 기초연구로 상용막에 대한 전기화학적 물성과 레독스-흐름전지의 충방 전실험을 통해 셀저항과 막저항을 측정하였다. 셀저항과 막저항은 충전할 때보다 방전할 때가 더 높았으며 동일한 막에 서는 충전심도가 커질수록 저항율이 커짐을 알 수 있었다. hydrocarbon type인 Selemion CMV막이 perfluoro type인 nafion 117, 551 막보다 저항율이 작음을 알 수 있었으며 2N 염산수용액에서 충전심도가 0%일 때 셀 저항율과 막저항율이 각각 $12.864\Omega\text{cm}^2$, $8.751\Omega\text{cm}^2$ 였다.

Abstract: In this study, cell resistivity and membrane resistivity were measured in Fe-Cr redox-flow battery system using commercial ion-exchange membranes. Cell resistivity and membrane resistivity at charging periods are higher than at discharging periods. And at the same membrane the resistivity were increased with increasing SOC. The resistivity of hydrocarbon type Selemion CMV membrane was smaller than perfluoro type Nafion 117 and Nafion 551. The cell resistivity and membrane resistivity of CMV membrane at 0% SOC was $12.864\Omega\text{cm}^2$ and $8.751\Omega\text{cm}^2$, respectively.

1. 서 론

레독스-흐름전지(redox-flow battery)는 이온교환막을 사이에 두고 원자가가 변하는 이온들, 즉 철, 크롬, 바나듐 등의 천이원소를 활성물질로한 수용액을 산화·환원시킴으로써 산화·환원 전위차를 얻어 내는 재생형 2차전지이다[2]. 수용액의 농도를 조절하므로써 전류의 세기를 조절할 수 있고 단위셀(unit

cell)의 적층 정도에 따라 전압을 조절할 수 있으며 또한 다른 2차전지들에 비해 비교적 부피가 작고 가벼우며 원격제어가 가능하다는 장점을 갖고 있다 [32]. 따라서 충전과 방전이 용이하고 경량화가 요구되는 전기자동차용 전지, 풍력이나 태양광을 이용한 발전 및 발전소의 잉여전력과 연계하여 많은 연구가 이루어지고 있다[28].

레독스-흐름전지에 대한 연구는 미국의 NASA

[5, 18, 22], 일본의 전자총합연구소[8], 호주의 New South Wales대학 연구소[19, 20, 21] 등에서 많은 연구가 진행되어지고 있는 바 NASA의 Lewis 연구센터[17]에서는 $Fe^{2+/3+}-Cr^{3+/2+}$ 또는 $Fe^{2+/3+}-Ti^{4+/3+}$ 계를 연구하여 왔고, Battle Institute에서는 $Cr^{6+/3+}-Cr^{3+/2+}$ 계를 이용하여 전지를 개발하였다[7]. 1980년에 일본 전자기술총합연구소에서는 $Fe^{2+/3+}-Cr^{3+/2+}$ 계를 이용하여 레독스-흐름형 2차전지를 연구 개발하였다[29]. 1983년에 전자기술총합연구소에서는 출력 1kW의 pilot plant를 건설하여 시험운전을 시작하였고[8, 3], 현재도 전국, 격막 및 시스템 해석 등의 연구가 진행되고 있다[10, 29, 31]. 1989년도에는 關西電力과 住友電工에서 공동으로 60kW급 레독스-흐름 2차전지를 이용한 전력저장 시스템을 개발하여, 일본에서 최초로 전력계통과 접속하여 성능시험을 한 바 있다[34].

레독스-흐름전지에 대한 연구는 크게 세 부분을 나누어서 생각할 수 있다. 첫째 활성물질의 확산에 의한 혼합이 작아야 하며 선택 투과성이 우수한 막의 제조에 대한 부분, 둘째 수용액과 접촉하는 면적이 넓고 가스의 발생이 작은 에너지 효율이 높은 전극의 개발부분, 셋째 활성물질의 개발 등을 들 수 있다[2, 5, 6]. 특히 에너지 효율에 가장 영향을 미치는 이온교환막에 대한 연구는 대단히 큰 부분을 차지하고 있다. 레독스-흐름전지용 이온교환막은 전기저항이 작은 동시에 막을 사이에 두고 있는 양쪽의 레독스들의 혼합을 억제시켜야 하는데 이러한 두 가지 성질을 동시에 만족시키는 막의 연구는 필수적인 것이다[12-15, 23]. Battle에서는 수소이온 투과막을 중심으로 연구하였고 NASA에서는 음이온교환막을 중심으로 연구하였고 일본의 전자기술총합연구소에서는 양이온교환막을 중심으로 연구하여 왔다. 음이온교환막을 사용하면 양이온 레독스의 이동을 억제하므로 양이온교환막을 사용하였을 때보다 전기저항이 2~3배정도 크게 되며 또한 전하운반체로 사용하는 염산의 농도가 3N 이상이 되면 전기저항은 전하의 이동량에 따라 증가한다는 것이 밝혀졌고[8, 12] 양이온교환막을 사용하면 전기저항이 작고 음이온교환막에서 관측된 전하이동에 따른 저항의 증가는 없으나 양이온 레독스의 이동이 대단히 크게 된다[2, 5, 6, 26]. 그러므로 전기저항이 작고 양이온 레독스의 이동이 작은 복합막의 설계가 요구되어 진다. 식염의 전해공정에서는 이미 복합막이 사용되고 있는 바 최근에 나온

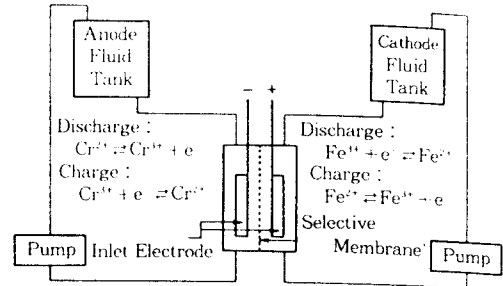


Fig. 1. Schematic view of single Fe-Cr redox cell.

Dupont사의 Nafion막과 旭硝子の Flemion CMV 旭化成의 Aciplex막 등은 숯분자와 카르복실기를 함께 갖도록 설계되어 전기저항이 작고 1가이온의 선택성을 향상시켰다. 또한 사용하고자 하는 응용분야에 따라 막의 재질과 구조가 다르게 설계되어야 한다. 예를 들어 확산투석, 전기투석, 전해 등에는 hydrocarbon type의 이온교환막이 사용되며 강산 강염기에 대한 응용분야에서는 perfluoro type의 이온교환막이 사용되고 있다.

레독스-흐름 전지용 이온교환막은 염산이나 황산과 같은 고 농도의 강산을 사용하기 때문에 perfluoro type의 이온교환막이 바람직하나 다른 한편으로는 함수율과 이온의 이동도 그리고 전기적 저항이 작아야 하는 특성을 가져야 한다. 그러므로 본 연구에서는 레독스-흐름 전지용 이온교환복합막의 합성을 위한 기초연구로 hydrocarbon type과 perfluoro type의 상용막에 대한 기초적인 전기화학적 물성을 측정하고 레독스-흐름전지의 충방전 특성과 전지특성을 비교, 검토하고자 하였다.

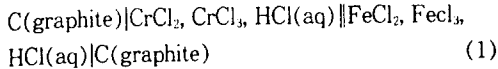
2. 이론적 배경

2. 1. Fe-Cr계 레독스-흐름 2차전지

레독스-흐름 2차전지는 탱크에 저장한 2종류의 레독스 수용액을 Fig. 1과 같이 유통형 전해셀에 공급하여 충·방전시키는 장치이다. 레독스 수용액을 저장하는 방법에는 크게 4탱크 방법과 2탱크 방법으로 분류되는데, 4탱크 방법은 충전상태와 방전상태의 양극과 음극용액을 각각 별도의 탱크에 저장하는 방법이고, 2탱크 방법은 Fig. 1과 같이 충·방전 상태의 전해액을 탱크의 양·음이온 용액 각각을 혼합하

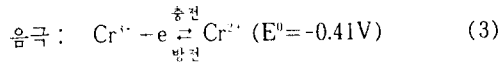
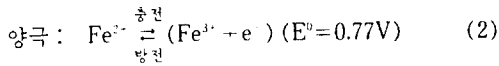
여 저장하는 방법이다[2]. 전지에 사용하는 레독스 수용액은 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 와 같이 용액 중에서 서로 다른 산화상태를 갖는다. 현재 Fe, Cr, V 및 Ti 등의 레독스 이온의 염소, 불소 등의 할로젠 원소가 레독스-흐름전지에 연구되고 있으나 Fe-Cr과 전바나듐계가 현재 가장 많이 이용되고 있다[2, 9, 11, 32].

Fe-Cr계 레독스-흐름전지의 전지식은 다음과 같다[16].



여기서 C(graphite)는 탄소 felt전극을 나타낸다.

전해액은 염산 수용액이 사용되고 있고 양극과 음극반응은 다음과 같고 기전력은 1.18V이다[16].



여기서 E^0 는 표준 산화·환원전위이다.

양·음극의 전극전위는 4M HCl, 40℃에서 각각 0.77V, -0.41V이고 이 전지의 기전력은 1.18V이다. 여기서 양쪽액의 혼합에 의한 자기방전을 방지하기 위하여 양·음극의 사이에는 격막으로서 수소이온만 투과하는 양이온교환막이 사용되고 있기 때문에 레독스 이온에 비하여 과잉의 염산농도가 필요하다. 그리고 양·음극액의 레독스 이온농도는 $CrCl_2$ 와 $FeCl_2$ 의 용해도에 의하여 제약을 받기때문에 1.5~2.5M HCl을 일반적으로 사용한다.

Fe-Cr계 2차전지에서 순환용액은 염산 수용액을 사용하며 황산 수용액을 사용하는 전바나듐계 레독스-흐름전지보다는 안정하지만 기전력이 낮고 수소가 발생하는 등의 단점이 있다[9, 11, 20, 32]. 또한 이온교환막에 의하여 분리되어 있는 양쪽액의 확산에 의한 혼합으로 전지의 용량이 떨어지는 단점이 있기 때문에 격막으로 사용되는 이온교환막을 보완, 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

3. 실험재료, 실험장치 및 방법

3.1. 실험재료 및 측정기기

레독스-흐름전지용 이온교환막으로 hydrocarbon

type 상용막인 Selemion CMV(旭硝子)와 perfluoro type 상용막인 Nafion 551, 117(Dupont)막을 사용하였다.

이온교환막의 물성실험에서 사용된 KCl(Junsei Pure공업(주), 99.5%)과 전지의 응용실험에 사용된 $FeCl_2$ (Junsei Pure공업(주), 99%), $CrCl_3$ (Junsei Pure공업(주), 99%), HCl(Yakuri Pure공업(주), 30wt%)은 특급시약을 사용하였다.

사용된 증류수는 1차 증류한 증류수를 초순수 제조장치(Millipore사, Milli Q)로 비전기저항이 18.3MΩ·cm 이상인 증류수를 사용했다.

전지의 응용 실험은 Arbin(주)의 전지 충·방전실험기(battery test system, ABTS, 2 channel, BT2030-94-10)를 computer에 연결하여 사용하였다. 막저항 측정에는 전기저항측정기(LCR meter, Stanford Co., STR SR-715), 운반율 측정시 막저항은 디지털전압계(digital multimeter, Kikushi, DEM1400)를 각각 사용하였다.

3.2. 실험방법

3.2.1. 이온교환막의 물성 측정

3.2.1.1. 전기저항의 측정

막의 물질전달계수와의 별도로 전기투석 또는 전해조에서 전력 소비량, 에너지 효율 등에는 이론 전위차(막전위) 외에 막 또는 액의 저항에 의한 전위차가 큰 비중을 차지하고 있다[24].

전기저항의 측정은 $10^{-3}\Omega$ 까지 측정 가능한 LCR meter를 이용하였고 막의 전기저항은 포화 KCl수용액을 이용하여 25℃에서 측정하였다. 측정 셀은 양쪽극에 은선과 연결된 은판($2 \times 2\text{cm}$)을 1cm 간격으로 부착한 2개의 아크릴 셀로 셀의 가운데에 막을 끼운 다음 볼트로 고정하였다. 액의 순환은 마이크로 튜빙 펌프(micro tubing pump, Eyela, MP3)를 이용 20ml/min로 순환시켰다. 막의 면적 저항은 식(4)에 의하여 구하였다[24, 27].

$$R = (r_2 - r_1) \cdot S \quad (4)$$

여기서 R은 막의 면적저항 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$], r_2 는 막을 삽입하여 측정시의 전기저항, r_1 은 막이 없을 때의 순수한 포화 KCl수용액의 전기저항 및 S는 막의 면적이다. 측정방법은 막을 포화 KCl수용액에 2일 이상 침지한 후 셀에 고정시킨 다음 KCl수용액을 30분간 순환시킨후 LCR meter를 이용하여 측정하였다.

3.2.1.2. 운반율의 측정

막을 전해질 수용액에 침지할 경우 막 내의 상대이온(counter-ion)의 양은 공통이온(co-ion)에 비교하여 상대적으로 많아지므로 막을 통하여 전류를 통하게 하는 전류의 대부분은 상대이온에 의하여 운반된다. 운반율(transport number, τ)은 막을 통하여 흐르는 전체 전류(I)에 대하여 특정 이온 i 가 운반하는 전류(I_i)의 비율로 다음과 같이 정의된다[2].

$$\tau_i = I_i / I \quad (5)$$

이온교환막의 서로 다른 부호 사이의 선택투과성을 나타내기 위하여 양이온교환막에 대한 양이온의 운반율은 막 내를 이동하는 상대이온(양이온)과 공통이온(음이온)의 합계량에 대한 상대이온의 이동도 비율(당량비)로 정의된다.

정적 운반율은 막의 양면에 서로 다른농도의 전해질 수용액과 접촉하여 막에 대한 상대이온과 공통이온의 투과성이 다르기 때문에 막의 양면에 막전위(농담전위)가 생긴다. 이 전위차는 1가-1가 전해질의 경우 다음 식과 같이 된다.

$$E_M = (\tau_+ - \tau_-) \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{\pm,2}}{a_{\pm,1}} \quad (6)$$

여기에서 τ_+ , τ_- 는 각각 양이온과 음이온의 정적 운반율이고, F는 Faraday상수이고, $a_{\pm,1}$, $a_{\pm,2}$ 는 각 셀에서 이온의 평균활동도이다. $\tau_+ + \tau_- = 1$ 이므로 식(6)은 다음과 같이 된다.

$$E_M = (2\tau_+ - 1) \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{\pm,2}}{a_{\pm,1}} \quad (7)$$

이상과 같이 이온의 선택투과성은 운반율로 나타낼 수 있으며 막전위의 측정에서 구할 수 있는 정적운반율과 전기투석에서 이용되고 있는 동적운반율로 구분할 수 있다. 정적운반율이 막성능의 상대적 평가에 간편한 방법으로서 본 연구에서는 정적운반율로 측정하였다.

측정방법은 양, 음이온의 이동도가 거의 같은 KCl 수용액을 이용하였고, 시료막을 0.1N KCl수용액에 2일 이상 침지시킨 후 진공펌프로 기공 내의 공기를 빼어 낸 다음 막의 농도 경계층을 줄이기 위하여 액을 막 근처에서 노즐로 분출시키면서 0.1 및 0.01N KCl수용액을 펌프로 30분 이상 순환시켜 정상상태를 만든 후 염교(salt bridge)를 이용하여 Ag/AgCl전극

으로 막전위를 측정하여 식(7)에 의하여 운반율을 구하였다. 이 때 수용액의 활동도는 전기전도도 측정장치(conductivity meter, Jemway, PCM-3)로 전기전도도를 측정하여 보정표에 의하여 환산하였다.

3.2.1.3. 이온교환 용량의 측정

막의 이온교환 용량(ion exchange capacity, A_R)은 건조중량과 습윤중량 기준으로 나눌 수 있는데 본 실험에서는 습윤중량을 기준으로 이온교환 용량을 측정하였다. 습윤중량 기준은 습윤막 1g중에 포함된 이온교환기의 밀리당량[meq/g wet membrane]으로 나타낸다[30].

먼저 막의 습윤중량은 막표면의 물방울을 제거한 후 가벼운 바람으로 막의 표면의 물을 제거한 후 측정하였다.

양이온교환막의 이온교환 용량(A_R)은 다음과 같은 식(5)로 산출한다[4].

$$A_R = \frac{\text{meq. cation exchange capacity}}{\text{gram of wet H-form resin}} \\ = \frac{N_{\text{NaOH}} \times f_{\text{NaOH}} \times \frac{V_{\text{NaOH}}}{1000} \times \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{SAMPLE}}} \times N_{\text{HCl}} \times f_{\text{HCl}} \times \frac{V_{\text{HCl}}}{1000}}{\text{g wet membrane}} \times 1000 \quad (5)$$

여기에서 f는 factor, N은 노르말 농도 및 V는 부피이다.

이온교환 용량 실험은 먼저 전처리 과정으로 약 2~3g의 시료막을 증류수로 충분히 세척한 후 비이커에 막과 증류수를 넣고 shaker를 사용해 약 24시간 교반해 주었다. 그 후 시료막을 1N HCl수용액에 넣고 3~4회 용액을 교환해 주면서 48시간 교반하여 완전히 H형으로 바꾼다. 이 시료막을 다시 1시간마다 증류수로 교환하여 주면서 4시간 동안 교반하여 메틸레드 지시약으로 산성이 나타나지 않게 하였다. 이상 과정의 전처리 과정이 끝나면 이 시료막을 0.01N NaOH수용액 100ml에 넣고 밀폐시킨 후 8시간 고속으로 교반하여 준다. 교반 후 용액을 피펫으로 20ml(V_{sample}) 채취하여 0.01N HCl 수용액으로 자석교반기를 이용하여 교반하면서 페놀프탈레인을 지시약으로 역적정(back titration)하였고 pH미터(pH meter, Toyo, PT-5D)를 사용하여 종말점(pH 7)을 구하였다. 적정은 3회 반복하여 평균값을 적정값으로 하였다.

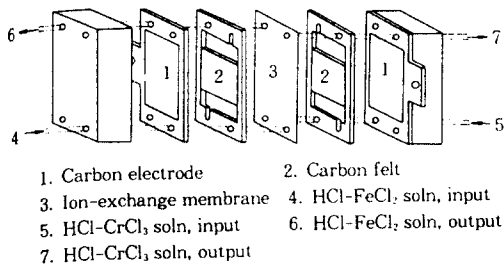


Fig. 2. Expanded view of redox-flow mini-cell.

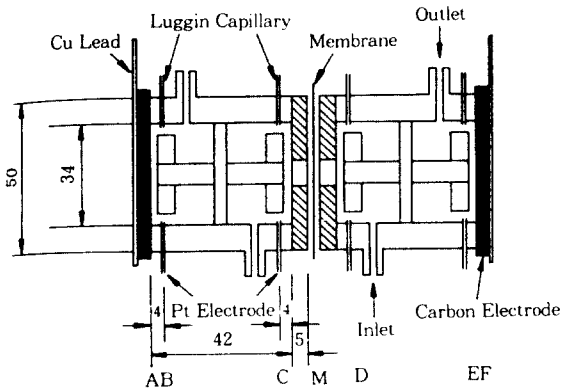


Fig. 3. Voltage measuring cells with membrane.

3. 2. 2. 레독스-흐름 전지실험

3. 2. 2. 1. 셀저항률

높은 전류밀도로 충·방전실험을 하기 위하여 레독스-흐름 미니셀(redox-flow mini cell(Arbin(주), AB-1014)은 Fig. 2와 같이 구입, 개조하여 사용하였다. 이 셀의 전극의 겉보기 면적은 10cm^2 이었고 탄소전극과 레독스 수용액의 접촉을 좋게 하기 위하여 탄소 felt(일본 동양방직(주)BW-309)를 이용하였다.

레독스-흐름전지의 충·방전 실험장치는 전해액을 저장, 공급하는 탱크에서 마이크로 튜빙펌프로 $4\text{ml}/\text{min}$ 의 유량으로 Fig. 2의 미니 셀 하부의 구멍(4,5번)으로 공급하여 탄소 felt를 따라 액이 상승하여 상부 구멍(6,7번)을 통하여 배출된다. 한편 이온교환막의 반대 방향에서도 동일한 유량의 전해액이 하부에서 상부로 흐르게 되어 전극반응이 진행된다.

측정장치는 충·방전심도(state of charge : SOC, state of discharge : SOD)에 따라 전압, 전류 및 전력 등을 측정할 수 있는 2channel 전지충방전실험기를 사용하였다.

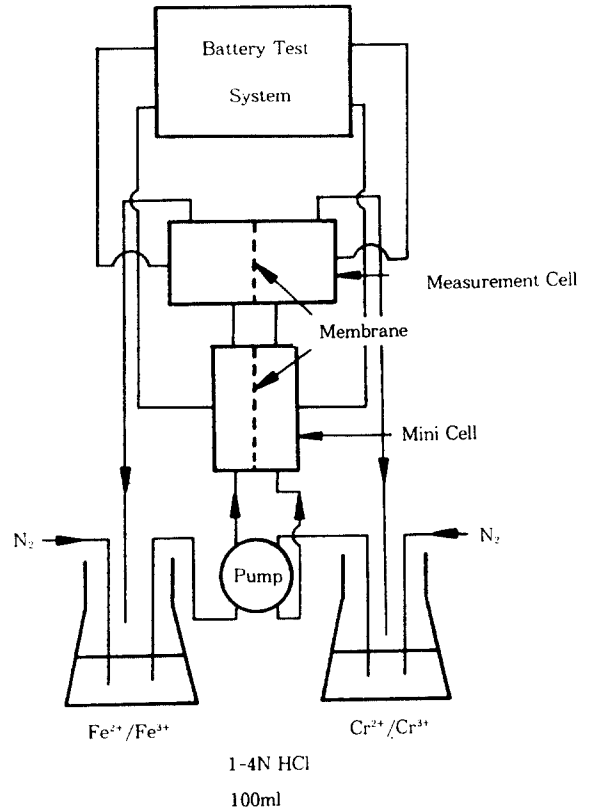


Fig. 4. Experimental set-up with mini cell and measuring cell.

전해액은 양극액으로 $\text{HCl}-0.1\text{N FeCl}_2$ 용액을 이용하였고 음극액은 $\text{HCl}-0.1\text{N CrCl}_3$ 용액을 사용하였다. 염산 수용액의 농도는 1, 2 및 4N로 실험을 하였다. 사용한 전해액의 양은 100ml 로 양극액, 음극액 같은 양을 사용하였다. 셀의 저항률을 알기 위하여 충전심도 0, 20, 40 및 60%에서 0.5, 1, 3, 7, 14, 21, 28, 38, 41, 55 및 $65\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 전류밀도를 변화시켜 전압을 측정하였고 다음 충전심도로 변하기 전까지 전류밀도 $38\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 충·방전하였다. 본 실험의 충·방전 실험은 모두 본 실험실 computer에서 프로그램하였다.

3. 2. 2. 2. Fe-Cr 수용액계에서 막저항의 측정

실제 레독스-흐름계와 같은 조건에서 막저항과 셀저항률을 동시에 측정하기 위하여 Fig. 2의 미니셀과 Fig. 3의 전압 측정장치를 Fig. 4와 같이 연결하여 측정하였다. 측정용 셀은 Berzins[3]와 Kang[26]의

Table 1. Characteristic Values of Ion-exchange Membranes

Membrane	Area Resistance [Ω · cm ²]	Thickness [mm]	Ion Exchange Capacity [meq/gwet memb.]	Transport number	Moisture Content*	Fixed Ion Conc. [meq/g H ₂ O]
Nafion 117	2.96	0.187	0.6831	0.97	0.1188	5.750
Nafion 551	2.78	0.237	0.7035	0.1547	4.547	
Selemion CMV	2.20	0.124	1.1623	0.97	0.1690	6.877

* water content(gH₂O/g wet membrane)

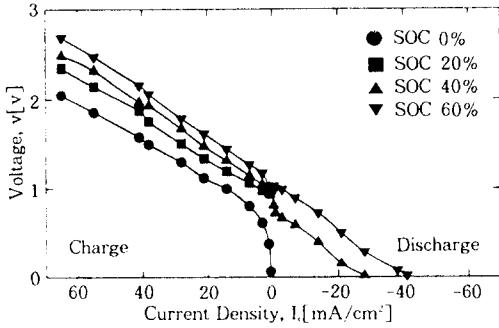


Fig. 5. Effect of current density on cell voltage at various states of charge with Nafion 117 membrane(1N HCl).

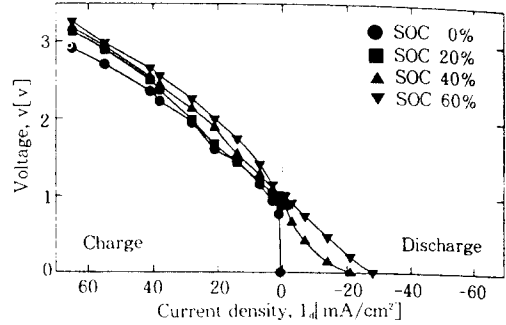


Fig. 6. Effect of current density on cell voltage at various states of charge with Nafion 117 membrane(2N HCl).

연구결과를 참고로 하여 본 연구실에서 제작하였다. 백금전극은 직경 1mm, 길이 2mm의 백금선으로 제조하였고, Luggin 모세관[25]을 Fig. 3의 B, C, D 및 E점에 삽입하여 백금전극과의 거리를 2~3mm로 접근시켰다[25]. 집전체인 탄소전극은 두께 4mm의 탄소판(Nippon carbon사제)을 폐놀수지에 함침시켜 사용하였고 탄소판과 구리판(두께 : 0.2mm)을 silver paste로 접착하여 사용하였다. 실험은 A와 F점에 각각 양극과 음극을 연결하였다. Luggin 모세관은 염다리를 통하여 Ag/AgCl전극에 접속하였다. 개회로시 전위분포는 Ag/AgCl전극과 백금전극으로 측정하였고 B와 C점, D와 E점 사이의 개회로 전압은 다채널 기록계(Yokokawa, type 3063-22/REMC)로 측정하였으며 이 때 전압은 전위구배가 없이 거의 일정하였으므로 C와 D사이의 전위차가 막전위가 된다. 충방전시 전위분포는 각 점에서 선형 전위구배로 가정하여 막면의 전위를 내삽하여 구하였다. 셀 내의 농도를 일정하게 하기 위하여 자석식 교반기로 166 rpm으로 교반시켰으며 전류밀도를 높게 하기 위하여 Fig. 3의 C와 D점 사이에 PVC판을 삽입하여 면적을 0.79cm²로 하였다. 이하 실험은 셀저항률의 측정

방법과 같다.

개회로시의 전위분포는 Ag/AgCl전극과 Pt전극을 사용하여 측정한 전위분포를 A점을 기준으로서 나타내었다. 셀 내에서 개회로 전압은 전위구배가 없이 일정하였으나 충전과 방전시 셀 내에서 즉, Fig. 3의 각점 A~F에서 전위구배가 거의 선형이므로 다음 식(6), (7)에 의하여 막저항을 구하였다[25, 26].

$$R_c = \frac{E_{mc} - E_m}{i_c} \tag{6}$$

$$R_d = \frac{E_m - E_{md}}{i_d} \tag{7}$$

여기에서 R_c는 충전시 막저항, R_d는 방전시 막저항 E_{mc}, E_m 및 E_{md}는 각각 충전시, 개회로시 및 방전시 막전위이고 i_c와 i_d는 충전시와 방전시의 전류밀도이다.

4. 실험결과 및 고찰

4. 1. 이온교환막의 물성치

본 실험에서 사용한 상용막인 Nafion 117, Nafion

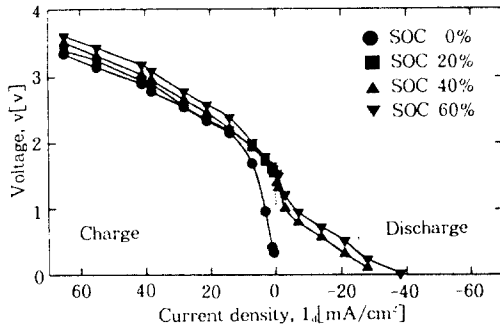


Fig. 7. Effect of current density on cell voltage at various states of charge with Nafion 561 membrane(1N HCl).

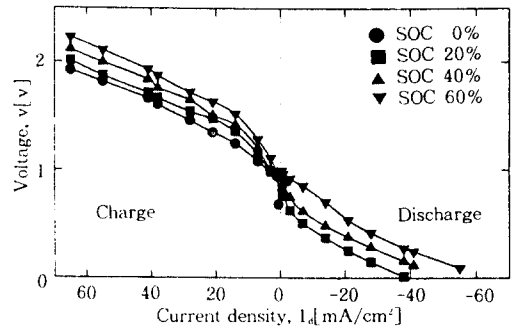


Fig. 9. Effect of current density on cell voltage at various states of charge with CMV membrane(2N HCl).

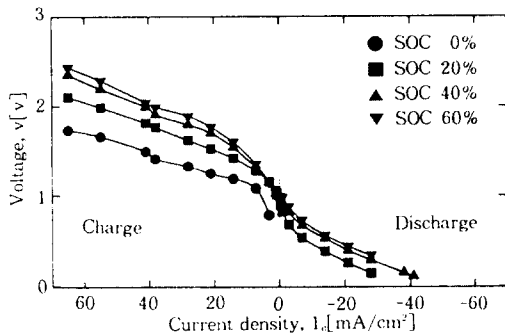


Fig. 8. Effect of current density on cell voltage at various states of charge with Nafion 561 membrane(4N HCl).

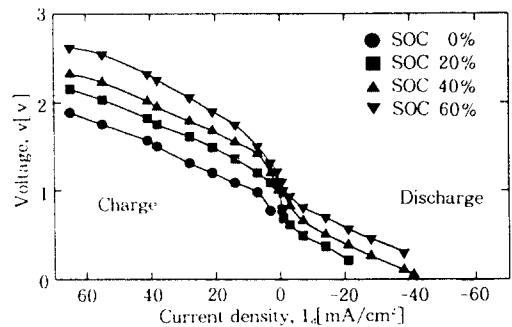


Fig. 10. Effect of current density on cell voltage at various states of charge with CMV membrane(3N HCl).

551, 및 CMV막(복합막)의 면적저항, 두께, 이온교환용량, 함수율은 Table 1과 같다. 표에서 보는 바와 같이 hydrocarbon type의 CMV막이 perfluoro type의 Nafion막보다 이온교환용량과 함수율이 크고 또한 면적저항이 작은 것을 알 수 있었다. 막저항과 이온교환용량은 불소계 이온교환막은 불소원자의 크기가 수소원자에 비해 그다지 크지 않는데 비해 원자량은 대단히 크기 때문에 상대적으로 밀도가 크고 또한 단위질량당의 이온교환용량이 작아지므로 따라서 면적저항이 커지게 되기 때문인 것으로 유추할 수 있다. Nafion의 경우 함수율도 또한 이온교환용량에 따라 커지는 것은 sulfonic group이 많을수록 친수성이 커지기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

4.2. 셀저항률과 실제액에서 막저항

4.2.1. 셀저항률

Fig. 5와 6은 미니셀에서 1N HCl-Nafion 117과

2N HCl-Nafion 117막의 충전과 방전시의 저항률(전압/전류밀도)을 충전심도에 따라서 나타낸 것이다. 이때 사용한 막의 물성치는 Table 1과 같다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 충전심도 0%의 방전의 경우를 제외하면 거의 직선이 되므로 Fe-Cr계 레독스-흐름 전지에 응용할 수 있었다.

Fig. 7, 8, 9 및 10은 각각 1N HCl-Nafion 551, 4N HCl-Nafion 551, 2N HCl-Selemion CMV 및 3N HCl-Selemion CMV막의 충·방전시 저항률을 충전심도에 따라 나타낸 것이다. 직선의 기울기로부터 셀저항을 계산하여 Table 2에 정리하였다. 여기서 각 충전심도에서 기울기는 최소자승법에 의하여 구하였고 이 기울기는 미니셀에서 저항률을 나타내며 충전심도 0%에서는 선형관계가 없었고 60% 경우 양극에서 수소가스가 소량 발생하여 셀저항이 커졌고 방전시 선형관계가 성립하지 않았다.

Table 2에서 보는 바와 같이 각 막의 경우 충전시

Table 2. Cell Resistivity During Charge and Discharge for CMV, Nafion 117 and 551 Membranes

Membranes	Charge				Discharge			
	SOC [%]							
	0	20	40	60	60	40	20	0
CMV(2N HCl)	12.864	13.405	15.464	17.372	13.878	14.874	16.356	-
CMV(3N HCl)	15.517	17.062	17.879	20.320	16.496	18.086	23.380	-
N117(1N HCl)	22.363	23.027	23.676	24.995	25.252	26.652	-	-
N117(2N HCl)	27.878	30.124	30.446	31.103	35.200	39.719	-	-
N551(1N HCl)	16.619	17.733	18.853	20.558	20.500	23.633	-	-
N551(4N HCl)	15.736	16.856	20.080	21.146	17.817	20.752	23.138	-

Table 3. Membrane Resistivity at Various State of Charge(SOC)

Membranes	Charge				Discharge			
	SOC [%]							
	0	20	40	60	60	40	20	0
CMV(2N HCl)	8.751	9.390	10.211	12.300	9.355	10.637	11.912	-
CMV(3N HCl)	9.430	10.231	12.119	13.775	11.372	12.351	14.209	-
N117(1N HCl)	18.352	19.127	20.001	21.044	20.232	22.432	-	-
N117(2N HCl)	23.189	24.659	25.554	27.359	25.321	26.889	-	-
N551(4N HCl)	10.202	11.231	12.983	14.908	11.230	13.693	15.870	-
N551(1N HCl)	11.321	12.454	13.845	15.568	13.533	15.610	-	-

보다는 방전시에 셀저항률이 높았고, 방전시 충전심도 0%에서는 거의 방전이 되지 않았으며 동일한 막에서 충전시 충전심도가 커질수록 셀저항률이 커지는 것을 알 수 있었다. Selemion CMV, Nafion 117 및 Nafion 551막을 비교할 때 Selemion CMV막의 셀저항률이 가장 낮음을 알 수 있었다. 특히 2N의 염산 수용액에서 충전심도 0%에서 충전시 셀저항률은 12.864cm^2 로 가장 작음을 알 수 있었다. 이 결과는 동일한 CMV막을 사용한 Nozaki 등[9]과 Ohya 등[12]의 연구 결과와 일치하였다.

또한 염산 수용액의 농도와 셀저항과의 관계를 보면 농도가 증가할수록 셀 저항이 증가하는 것을 알 수 있는데 충전심도가 작을수록 그 변화가 작아지는 경향을 보인다. 막의 종류에 따른 셀저항률을 보면 함수율과 이온교환용량이 클수록 셀저항률도 작아짐을 알 수 있었다.

4.2.2. Fe-Cr 수용액계에서 막저항

Fig. 5, 6과 같은 조건에서 Nafion 117, Nafion 551

및 Selemion CMV막을 $38\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 정전류로 충·방전시켰을 때 실제액에서의 막저항을 Table 3에 나타내었다.

셀 내에서 개회로 전압은 전위구배가 없이 일정하였으나 충전과 방전시 셀 내에서 즉, Fig. 3의 각점 A~F에서 전위구배가 거의 선형이므로 식(14)와 (15)에 의하여 막저항을 구하였다.

방전시의 막저항이 충전시의 막저항보다 큰 것을 알 수 있었는데 이는 레독스이온의 반응속도차에 의한 것으로 볼 수 있다. 또한 CMV막이 Nafion 117막과 Nafion 551막의 막저항보다 작음을 알 수 있었다.

KCl수용액을 이용한 막의 면적저항 Table 1과 셀저항률 Table 2 및 실제액의 충·방전시 막저항 Table 3을 비교할 때 막의 면적저항과 셀저항률 및 실제 조건에서 막저항은 비슷한 경향을 나타냄을 알 수 있었다. 따라서 막저항이 작아야 하는 레독스-흐름전지용 이온교환막의 설계에 있어서 고정이온농도가 크게 설계되어야 하며 또한 레독스들의 이동이 작은 이온선택성이 뛰어난 막으로 설계되어야 한다.

5. 결 론

Hydrocarbon type인 Selemion CMV(복합막)과 perfluoro type인 Nafion 117 및 Nafion 551막으로 Fe-Cr계 레독스-흐름전지에서 충 방전실험하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 실제액에서의 셀저항률과 막저항률은 충전할 때 보다 방전할 때에 더 높았고, 동일한 막에서 충전시 충전심도가 커질수록 저항률이 커짐을 알 수 있었다. Selemion CMV, Nafion 117 및 Nafion 551막을 비교할 때 2N HCl-CMV막의 저항률이 가장 낮았고 특히 충전심도 0%에서 충전시 셀저항률과 막저항률은 각각 $12.864 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 과 $8.751 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 가장 작았다. 충전심도가 0과 60%에서는 비선형관계로 셀저항률이 커졌으며 20과 40%에서는 상대적으로 낮은 값을 나타내었다.

2. Fe-Cr계 레독스-흐름 전지의 충방전 실험에서 셀저항, 막저항 등 전기화학적 특성 결과를 고려할 때 hydrocarbon type인 Selemion CMV막이 perfluoro type인 Nafion 117, Nafion 551막보다 우수함을 알 수 있었다. 따라서 레독스-흐름전지에서 사용되는 이온교환막은 막저항이 작고, 함수율과 이온교환용량이 크며 레독스들의 투과성이 작고 가격이 상대적으로 저렴한 hydrocarbon type의 이온교환막의 특성과 일반적으로 밀도가 크고 내산성과 내알카리성이 뛰어난 perfluoro type의 이온교환막의 특성을 동시에 가질 수 있는 막의 설계가 바람직하다고 생각 된다.

기호설명

Symbol	Definition	Typical Unit
AR	ion exchange capacity	[meq/g wet membrane]
E_{vt}	potential difference	[V]
E_m	membrane potential in open circuit	[V]
E_{mc}	membrane potential in charging	[V]
E_{md}	membrane potential in discharging	[V]
F	Faraday constant	[J/mol equiv]
I	current	[mA]
I_i	current of component i ion	[mA]
R	areal resistivity	$[\Omega \cdot \text{cm}^2]$
R	gas constant	[-]
R_c	resistivity of membrane in charging	$[\Omega \cdot \text{cm}^2]$

R_d	resistivity of membrane in discharging	$[\Omega \cdot \text{cm}^2]$
S	area of membrane	$[\text{cm}^2]$
T	absolute temperature	[oK]
V	voltage	[V]
a_{-1}	average activity in each cell	[g eq/ℓ]
a_{-2}	average activity in each cell	[g eq/ℓ]
f	factor	[-]
i_c	current density in charging	$[\text{mA}/\text{cm}^2]$
i_d	current density in discharging	$[\text{mA}/\text{cm}^2]$
r_1	electrical resistance of KCl without membrane	$[\Omega]$
r_2	electrical resistance of KCl with membrane	$[\Omega]$
t_c	time of chlorosulfonation	[min]
t_h	hydrolysis time	[hr]

참고 문헌

1. S. Alexander S., R. B. Hodgdon, and W. A. Waite "Anion Permselective Membranes", NASA CR-159599, National Aeronautics and Space Administration, U. S. Dept. of Energy (1979).
2. M. Bartolozzi, *J. Power Sourcs*, **27**, 219(1989).
3. T. Berzins, "Electrochemical Characterization of Nafion Membranes in Chloro-Alkali Cells", Electrochem. Soc. Fall Meeting, Atlanta, U.S.A. (1977).
4. S. Fisher and R. Kunin, *Anal. Chem.*, **27**, 1191 (1955).
5. N. Gahn, H. Hagedorn, and J. S. Ling, "Single Cell Performance on the Fe/Cr Redox Energy Storage System Using Mixed Reactant Solutions at Elevated Temperature", NASA TM-83385, National Aeronautics and Space Administration, U. S. Dept. of Energy(1983).
6. N. H. Hagedorr and L. H. Thaller, "Redox Storage Systems for Solar Applications", NASA TM -81464, National Aeronautics and Space Administration, U. S. Dept. of Energy(1980).
7. H. Kaneko, K. Nozaki, Y. Wada, T. Aoki, A. Negish, and M. Kamimoto, *Electrochimica Acta*, **36**, 1191(1991).
8. R. Larsson and B. Folkesson, *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 737(1990).

9. K. Nozaki, H. Kaneko, A. Negishi, and T., *Denki Kagaku*, **51**, 189(1983).
10. D. G. Oei, *J. Appl. Electrochem.*, **15**, 231(1985).
11. H. Ohya, A. Haio, M. Kuromoto, K. Matsumoto, and Y. Negish, *Denki Kagaku*, **58**, 1021(1990).
12. H. Ohya, K. Emori, T. Ohto, and Y. Negish, *ibid*, **52**, 341(1984).
13. H. Ohya, M. Kuromoto, H. Matsumoto, K. Matsumoto, and Y. Negish, *J. Memb. Sci.*, **51**, 201(1990).
14. H. Ohya, T. Ohto, T. Sawamura, H. Honda, K. Matsumoto, and Y. Negish, *Denki Kagaku*, **56**, 34(1988).
15. M. Pourbbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press, Oxford(1966).
16. M. A. Reid, R. F. Gahn, J. S. Ling, and J. Charleston, "Preparation and Characterization of Electrodes for the NASA Redox Storage System", NASA TM-82702, National Aeronautics and Space Administration, U. S. Dept. of Energy(1980).
17. M. Rychcik and M. Skyllas-Kazacos, *J. Power Sources*, **22**, 59(1988).
18. T. Sata, R. Izuo, and K. Takata, *J. Memb. Sci.*, **45**, 197(1989).
19. M. Skyllas-Kazacos, D. Kasherman, D. R. Hong, and M. Kazaos, *J. Power Sources*, **35**, 399(1991).
20. E. Sum, M. Rychcik, and M. Skyllas-Kazacos, *ibid*, **16**, 85(1985).
21. L. H. Thaller, "Electrically Rechargeable Redox Flow Cells", NASA TM X-71540, National Aeronautics and Space Administration, U. S. Dept. of Energy(1974).
22. W. Vielsyich, "Fuel Cells", John Wiley & Sons, New York(1970).
23. 絲井 滋, "交換樹脂膜の性能評價法(人工膜性能評價法, 日本膜學會編)", 喜多見書房, 東京(1981).
24. 逢坂哲彌, 小山 昇, 大坂武男, "電氣化學法-基礎測定 Manual", 講談社, 東京(1991).
25. 大矢晴彦, 川原 崇, 姜 安洙, 相原 雅彦, 根岸洋一, *電氣化學*, **62**, 863(1994).
26. 木村尚史, 中尾眞一, 大矢晴彦, 仲川勤, "膜學實驗", 第三卷, 人工膜編(日本膜學會編), 共立出版社(1993).
27. 太細博利, 野崎健, 黒川浩助, 津田泉, 和田雄高, 堀米孝, "バナチウム系レドックスフロー電池の太陽光発電システムへの適應性", 日本太陽 Energy協會 風力energy協會 合同研究發表會 講演論文集, 73(1989).
28. 太細博利, 金子浩子, 根岸明, 野崎健, 黒川浩助, 堀米孝, "1 kW級バナチウム系レドックスフロー電池の運轉性能", 日本太陽 Energy協會 風力energy協會 合同研究發表會 講演論文集, 平成3年 電氣學會全國大會, 12-187(1991).
29. 中恒正幸, "膜學實驗法", 喜多見書房, 東京(1984).
30. 野崎健, 本修, 三根孝一, 小澤文夫, *電氣化學*, **55**, 229(1987).
31. 松田好晴, 竹原善一郎編, "電池便覽", 文善株式會社, 東京(1990).
32. The Rare Metal News, "自動車用電池 企業化に先進争い", No. 1617, 1-2(1991. 11. 24).
33. N. Tokuda, "Development of a Redox Flow Battery", 35th Battery Symposium(Japan), 2E 11, 347-8 (1994)