

비수계 바나듐 레독스 흐름 전지를 위한 상용 멤브레인의 특성분석

성기원 · 신성희 · 문승현[†]

광주과학기술원 환경공학부
500-712 광주광역시 북구 첨단과기로 123
(2013년 6월 14일 접수, 2013년 7월 15일 수정본 접수, 2013년 8월 2일 채택)

Characterization of Commercial Membranes for Non-aqueous Vanadium Redox Flow Battery

Ki-Won Sung, Sung-Hee Shin and Seung-Hyeon Moon[†]

School of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST),
123 Cheomdan-Gwagiro, Buk-gu, Gwangju 500-712, Korea
(Received 14 June 2013; Received in revised form 15 July 2013; accepted 2 August 2013)

요 약

본 연구에서는 수계 레독스 흐름전지에서 사용하는 멤브레인 특성분석방법을 개선하여 비수계 레독스 흐름 전지를 위한 멤브레인 특성분석방법을 확립하였다. 비수계 레독스 흐름 전지에 적합한 멤브레인 특성을 확인하기 위해 상용 멤브레인의 이온교환능력, 이동수, 이온 전도도, 활물질 투과도, 전지효율 실험 등 특성분석들을 수행하였다. 상용 음이온 교환 멤브레인의 특성분석 실험을 통해 충·방전 효율 및 에너지효율과 이온 선택성의 상관관계를 조사하였다. Neosepta AHA 음이온 교환 멤브레인은 이동수 측정에서 0.81의 값으로 비수계 전해질에서 비교적 낮은 이온 선택성을 보였지만, 충방전 전지효율 평가에서는 92%의 충·방전효율과 86%의 에너지효율을 각각 나타내었다. 또한 이온의 선택성이 없는 다공성 멤브레인은 높은 전류밀도의 비수계 레독스 흐름 전지에 적절함을 알 수 있었다.

Abstract – Membrane characterization methods for aqueous redox flow batteries aqueous RFBs were modified for non-aqueous RFBs. The modified characterization methods, such as ion exchange capacity, transport number, permeability and single cell test, were carried out to evaluate commercial membranes in non-aqueous electrolyte. It was found that columbic efficiency and energy efficiency in a single cell test were dependent on the ion selectivity of commercial anion exchange membranes. Neosepta AHA anion exchange membrane showed the anion transport number of 0.81, which is a relatively low ion selectivity in non-aqueous electrolyte, however, exhibited 92% of coulombic efficiency and 86% of energy efficiency in a single cell test. It was also found that a porous membrane without ion selectivity is suitable for a non-aqueous redox flow battery at a high current density.

Key words: Non-aqueous Vanadium Redox Flow Battery, Commercial Membrane, Single Cell Test, Ion Selectivity, Ionic Conductivity

1. 서 론

세계적으로 화석연료 중심의 에너지 소비가 증가하면서 이를 대체할 태양광, 풍력, 조력 및 바이오매스 등과 같은 지속 가능한 에너지원의 확보는 우리의 필수적인 과제가 되었다. 이에 대한 노력으로 신재생 에너지의 생산 및 저장기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 그 중에서도 레독스 흐름 전지는 친환경적인 중·대형의 에너지 저장 장치로 각광을 받고 있다[1]. 레독스 흐름 전지는 전해액에 용해되어 있는 활물질의 산화 및 환원 반응을 통해 전기 에너지를 화학 에너지로 저장하며, 충전된 전해액은 분리된 음극 전해액 저장조와 양극 전해액 저장조로 이동하여 보관된다. 특히, 충전된 활물

질을 저장하고 있는 양극 전해액 저장조의 크기를 조절함으로써 원하는 에너지 저장 용량으로 축소 또는 확대가 가능하다는 장점을 가진다.

수계 레독스 흐름전지는 레독스 커플의 종류에 따라 전바나듐계[2-4], 철-크롬계[5-9], 철-티타늄계[10], 브롬-polysulfide계[11], 아연-브롬계[12] 등이 연구 되었다. 이와 같은 레독스 커플을 포함하는 수용성 전해액은 물 분해 반응이 일어나지 않는 낮은 범위로 작동전압을 결정하고, 물의 어는점과 끓는점의 영향으로 0~100 °C로 작동온도를 제한한다[13]. 반면에 acetonitrile과 propylene carbonate와 같은 비수계 용매(또는 유기 용매)는 수계 시스템보다 넓은 범위의 작동전압과 작동온도를 보장한다[14-16].

비수계 레독스 흐름 전지는 리간드와 결합된 전위금속 복합체를 활물질로 주로 사용하며, 루테튬계, 우라늄계, 크롬계, 망간계, 니켈계,

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: shmoon@gist.ac.kr

철계, 바나든허계 등과 같이 큰 전위차를 가지는 레독스 커플을 개발하기 위한 연구가 진행되었다[13,14,16-20]. 비수계 레독스 흐름 전지의 대표적인 바나든허계로 vanadium acetylacetonate ($V(acac)_3$) 활물질은 acetonitrile 용매에서 전해액의 산화·환원 전위차를 이용하여 2.2 V의 작동전압을 얻었고[13], 루테튬계는 ruthenium acetylacetonate ($Ru(acac)_3$) 활물질은 acetonitrile 용매에서 1.77 V의 작동전압을 보였고[16], 크롬계에서는 acetonitrile 용매에서 chromium (III) acetylacetonate ($Cr(acac)_3$) 활물질을 통해 3.4 V의 작동전압을 확인하였고[18], 니켈/철계의 경우 nickel tris (2,2'-bipyridine) complex와 iron tris (2,2'-bipyridine) complex 양쪽 활물질을 이용하여 propylene carbonate 용매에서 2.25 V 이상의 작동 전압을 나타내었다[19]. 지금까지 비수계 레독스 흐름 전지 연구는 크게 두 종류의 리간드 (acetylacetonate와 2,2'-bipyridine)와 결합한 유기-금속복합 활물질을 개발하고, 전극반응을 통해 산화·환원 반응을 확인함으로써 개발된 활물질을 포함하는 전해액의 전위차를 예측하는 방향으로 진행되었다[21]. 그러나 비수계 레독스 흐름 전지를 위한 멤브레인에 대한 연구는 아직 미미한 수준이다. 멤브레인은 시스템 내에서 양극 전해액 (positive electrolyte)과 음극 전해액(negative electrolyte)을 분리하고 충·방전 시 전하수송체(charge carrier)를 이동시키는 중요한 역할을 한다. 전하수송체의 전하와 분자 크기에 따라 이온 교환 멤브레인 또는 다공성 멤브레인이 에너지 저장 시스템에 적용되고 있다[22].

본 연구에서는 새로운 비수계 레독스 흐름 전지용 멤브레인 개발에 앞서 멤브레인 특성분석 방법의 확립과 기존 상용 멤브레인의 적합성을 평가하여 멤브레인 개발의 기초자료로 활용하고자 하였다. 비수계 레독스 흐름 전지에 적합한 멤브레인 특성을 분석하기 위해 수계 레독스 흐름 전지에서 사용되었던 멤브레인 특성분석 방법들을 개선하여 전해질 흡수량, 이온 전도도, 이동수, 활물질 투과도 실험, 전지효율 실험 등 멤브레인 특성분석방법을 확립하고 상용 멤브레인들을 이용하여 비수계 전해질 조건에서 실험을 진행하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 재료

본 실험에서 사용한 vanadium(III) acetylacetonate ($V(acac)_3$, 99%, Aldrich, USA), tetraethylammonium tetrafluoroborate ($TEABF_4$, 97%, Aldrich, USA), acetonitrile (anhydrous 99.8%, Aldrich, USA) 세 개의 시약들은 각각 활물질, 지지 전해질, 용매로 사용하였다. 상용 음이온 교환 멤브레인은 Neosepta AHA (Astom Corporation, Japan), Fumasep FAP-PK (Fumatech GmbH, Germany), AMI-7001 (Membrane International Inc., USA)을, 상용 다공성 멤브레인으로는 폴리에틸렌 재질의 0.2~0.3 μm 기공크기를 가진 마이크로필터(PEMF) (Celgard 2500 또는 Tonen MF)를 사용하였다.

2-2. 전해질 흡수량(electrolyte uptake)과 부피팽창율(swelling ratio) 측정

상용 멤브레인의 전해질 흡수량을 측정하기 위해 건조된 멤브레인을 18 mm 지름의 원형으로 잘라서 질량을 측정하고, 0.01 mol $V(acac)_3$ /0.1 mol $TEABF_4$ 을 1 L의 acetonitrile에 용해시켜 제조된 전해질 용액에 넣고 충분히 함침한 후 질량과 치수를 측정하였다. 다음 식 (1-3)에 의해 상용 멤브레인의 전해질 흡수량과 부피팽창율을 계산하였다.

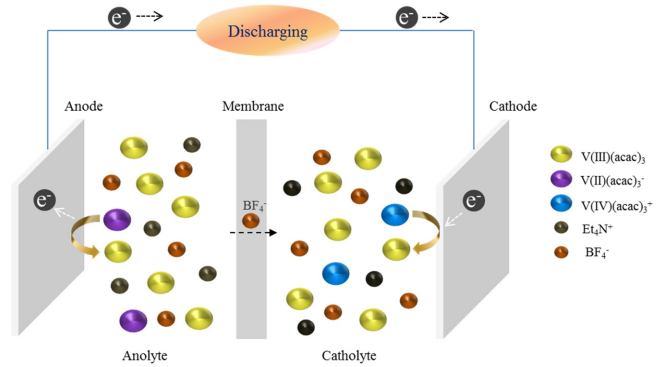


Fig. 1. Schematic of non-aqueous VRFB during discharge process.

$$\text{Electrolyte uptake (\%)} = \frac{(W_{wet} - W_{dry})}{W_{dry}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Swelling ratio (\%, length)} = \frac{(L_{wet} - L_{dry})}{L_{dry}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Swelling ratio (\%, thickness)} = \frac{(H_{wet} - H_{dry})}{H_{dry}} \times 100 \quad (3)$$

위 식에서 W_{wet} , L_{wet} , H_{wet} 은 팽윤된 상용 멤브레인의 질량, 길이, 두께를 W_{dry} , L_{dry} , H_{dry} 은 건조상태의 상용 멤브레인의 질량, 길이, 두께를 뜻한다.

2-3. 이온교환능력 측정(IEC)

상용 음이온 교환 멤브레인의 이온교환능력은 Mohr 적정법에 의하여 측정되었다. 우선 무게를 알고 있는 건조된 상용 멤브레인을 1 M NaCl 용액에 충분히 함침시켜 Cl^- 형태로 치환한 후 증류수를 이용해 표면에 남아있는 NaCl을 제거하였다. 그 다음 1 M $NaNO_3$ 용액에 다시 함침시켜 NO_3^- 형태로 치환하였다. 멤브레인을 함침시켰던 용액에 남아있는 Cl^- 이온을 0.1 N $AgNO_3$ 용액과 5% K_2CrO_4 지시약을 이용하여 적정하였다. 음이온 교환 멤브레인의 이온교환능력은 다음 식 (4)에 의해 확인하였다[23].

$$\text{IEC (meq/g)} = \frac{C_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3}}{W_{dry}} \quad (4)$$

위 식에서 W_{dry} 은 건조된 멤브레인의 질량이고, C_{AgNO_3} 는 적정용액의 농도이고, V_{AgNO_3} 는 적정을 위해 사용된 용액의 부피이다.

2-4. 멤브레인 전기저항(membrane electrical resistance) 및 이온 전도도(ionic conductivity) 측정

상용 멤브레인의 전기저항 및 이온 전도도는 교류 임피던스 측정법을 통하여 결정되었다. 멤브레인을 0.01 M $V(acac)_3$ /0.05 M $TEABF_4$ 전해질 용액에 충분히 함침시킨 후 Fig. 2와 같이 클립셀(clip cell)과 potentiostat/galvanostat (Autolab PGSTAT30, Netherlands)을 연결하여 전기저항을 측정하였고, 다음 식 (5)와 (6)로부터 상용 멤브레인의 전기저항과 이온 전도도를 확인하였다.

$$\text{Membrane electrical resistance } (\Omega \cdot \text{cm}^2) = (R_1 - R_2) \times \text{Area} \quad (5)$$

$$\text{Ionic conductivity (S/cm)} = \frac{L(\text{cm})}{\text{MER}(\Omega \cdot \text{cm}^2)} \quad (6)$$

위 식에서 R_1 는 전해질과 멤브레인의 저항의 합을 R_2 는 전해질 용

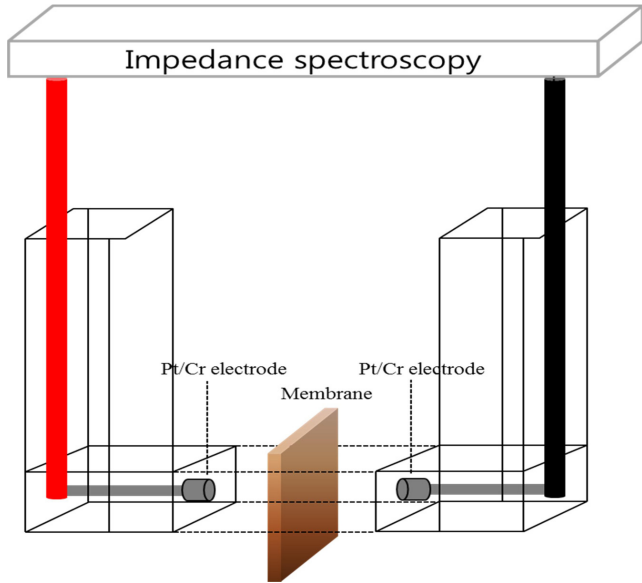


Fig. 2. Configuration of a clip cell for ionic conductivity.

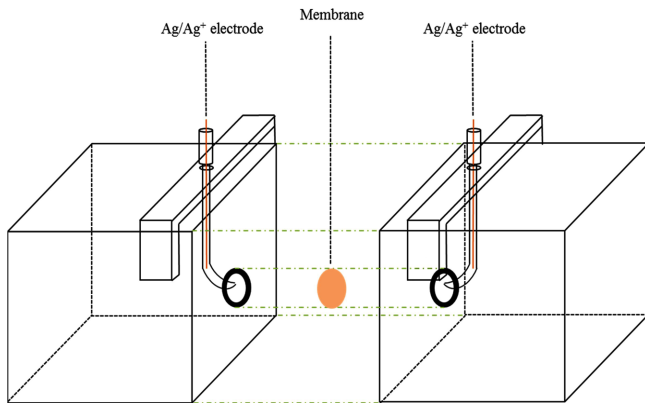


Fig. 3. A cell configuration for measurement of transport number.

액만의 저항을 나타내고 L는 상용 멤브레인의 두께를 나타낸다.

2-5. 이동수 측정(transport number)

상용 이온교환 멤브레인에 대한 전하수송체 이온의 이동수를 측정하기 위하여 0.01 mol과 0.05 mol TEABF₄를 각각 1 L의 acetonitrile에 용해시켜 두 종류의 전해질을 준비하였다. 연구실에서 제작한 이동수 측정셀과 루긴 관(luggin capillary)을 이용해 제작된 Ag/Ag⁺ 전극을 이용하여 Fig. 3처럼 셀을 조립하고 멀티미터(Tektronix DMM4020, USA)로 측정된 전압 값을 이용하여 다음 식 (7)에 의해 전하수송체 음이온의 이동수(t₋)를 확인하였다.

$$E_m = \frac{RT}{F}(1-2t_-)\ln\frac{C_1}{C_2} \quad (7)$$

위 식에서 E_m, R, T는 농도차에 의해 생긴 전압, 기체 상수, 실험실의 절대온도를 각각 나타낸다. 그리고 C₁과 C₂는 0.01 mol TEABF₄과 0.05 mol TEABF₄을 1 L acetonitrile에 각각 용해시킨 전해질을 뜻한다.

2-6. 활물질 투과도 실험

상용 음이온 교환 멤브레인을 이용하여 시간에 따라 투과되는 바

나듐 활물질의 농도를 예측하기 위해 화학적 안정성이 우수한 Polytetrafluoroethylene (PTFE) 재질의 투과도 측정셀을 제작하였다. 왼쪽 용기에는 활물질이 존재하는 0.01 M V(acac)₃/0.05 M TEABF₄의 용액 50 ml를 준비하고, 오른쪽 용기에는 활물질이 부재하는 0.05 M TEABF₄의 용액 50 ml를 준비하였다. 측정하고자 하는 멤브레인을 제작된 셀에 넣고 조립한 후, 두 종류의 용액이 멤브레인의 양쪽으로 흐를 수 있도록 펌프와 연결시켰다. 오른쪽 용기의 용액 샘플을 30분마다 채취한 후 UV/Vis spectrophotometer (OPTIZEN 3220UV, Mecasys, Korea)을 통하여 흡광도를 확인하고, 농도와 흡광도의 선형적인 관계를 이용하여 투과된 활물질 농도를 예측하였다. 투과된 활물질의 농도와 다음 식 (8)을 이용하여 활물질 투과상수(permeability)를 계산하였다[24].

$$V \frac{dc_t}{dt} = S \frac{P}{L} [C_0 - C_t] \quad (8)$$

위 식에서 V는 양쪽 용기에 들어있는 용액의 부피를 C_t는 시간에 따라 오른쪽 용기에 투과된 바나듐 농도를 S는 용액과 접촉하는 멤브레인의 유효 면적을 P는 바나듐 투과도를 L은 멤브레인의 두께를 각각 나타낸다.

2-7. 전지효율 실험

비수계 레독스 흐름 전지에서 상용 멤브레인의 성능을 확인하기 위해 전지효율 실험이 시행되었다. Fig. 4와 같이 단위 셀을 조립하고 배터리 사이클러(WBCS3000, Wonatech co.)와 연결하여 멤브레인의 충·방전 효율을 확인하였다. 전극반응이 일어나는 면적은 25 cm²이고, 40 ml의 0.01 M V(acac)₃/0.1 M TEABF₄ 전해질이 양극 전해액으로 사용되었다. 단위 셀의 충전과 방전은 일정한 전류밀도로 1.7 V와 2.5 V의 차단전압 사이에서 10회 반복하였다. 상용 멤브레인의 충·방전효율(columbic efficiency), 전압효율(voltage efficiency) 및 에너지효율(energy efficiency)은 다음 식 (9-11)에 의하여 각각 확인하였다.

$$\text{충방전효율} = \frac{C_d}{C_c} \times 100\% \quad (9)$$

$$\text{전압효율} = \frac{V_d}{V_c} \times 100\% \quad (10)$$

$$\text{에너지효율} = \text{충방전효율} \times \text{전압효율} \quad (11)$$

위 식에서 C_d와 C_c는 방전용량과 충전용량을 각각 나타내고, V_d와 V_c는 방전전압의 중간 값과 충전전압의 중간 값을 각각 의미한다.

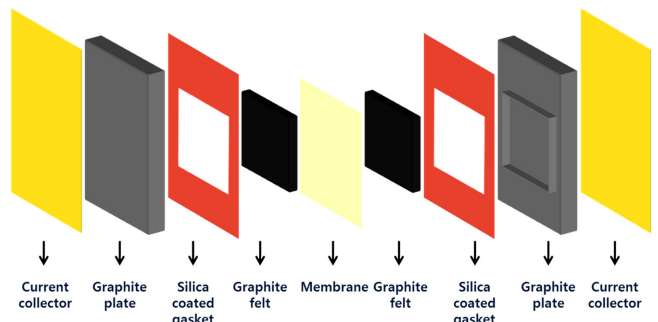


Fig. 4. Configuration of a redox flow cell.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전해질 흡수량(electrolyte uptake)과 부피팽창율(swelling ratio)

수계에서 흡수율(water uptake)과 부피팽창율(swelling ratio)은 이온교환 멤브레인 이온 전도도와 기계적 강도에 영향을 주는 중요한 요소이다[25]. 이에 근거하여 비수계 조건에서 멤브레인의 전해질 흡수량과 부피팽창율을 확인하였다. 상용 음이온 교환 멤브레인인 Fumasep FAP-PK, Neosepta AHA, AMI-7001 멤브레인의 전해질 흡수량은 각각 156%, 28%, 12%였으며, 두께가 증가함에 따라 전해질 흡수량은 감소하는 경향을 보였다. Table 1에 정리된 결과처럼 길이 방향의 부피팽창율은 두께에 비례하여 AMI-7001 멤브레인이 가장 큰 값을 보였지만, 두께방향의 부피팽창율은 전해질 흡수량 실험결과와 같이 두께에 반비례하는 경향을 보여주었다. 상용 다공성 멤브레인인 PEMF의 전해질 흡수량은 201%로 상용 음이온 교환 멤브레인들에 비해 높은 값을 보였다. 지지체가 없는 멤브레인은 전해질 안에서 쉽게 팽윤되고 기공 부피에 의한 흡수 때문에 높은 전해질 흡수량을 보였다. 또한 PEMF 멤브레인의 부피팽창율은 길이방향과 두께방향으로 각각 0%, 4-5%의 값을 나타냈다.

3-2. 이온교환능력(IEC)과 이동수(transport number)

상용 음이온 교환 멤브레인에 고정되어 있는 음이온 작용기의 양을 나타내는 지표로서 각 멤브레인의 이온교환능력이 평가되었다. Neosepta AHA는 1.34 meq/g, AMI-7001은 1.28 meq/g의 이온교환능력을 보였고, Fumasep FAP-PK은 다른 상용 음이온 교환 멤브레인에 비해 상대적으로 1.23 meq/g의 낮은 이온교환 능력을 보였다. 비수계 레독스 흐름 전지에서 원활한 이온의 이동을 통해 내부 전기 회로를 형성하는데 주요한 역할을 하는 지지 전해질(TEABF₄)에 대한 상용 멤브레인의 선택성을 확인하기 위해 이온의 이동수를 확인하였다. Table 2와 같이 상용 음이온 교환 멤브레인의 후보인 Fumasep FAP-PK, Neosepta AHA, AMI-7001 멤브레인들은 전하수송체 이온(BF₄⁻)에 의한 음이온 이동수가 양이온(상대이온, TEA⁺) 이동수보다 높게 나왔다. Neosepta AHA 멤브레인은 0.81의 음이온 이동수 값으로 비수계 용액에서 다른 상용 멤브레인에 비하여 높은 전하수송체 이온에 대한 선택성을 보여주었다. 그러나 모든 음이온 교환 멤브레인에 대하여 일반적으로 수계의 이온교환계에서 나타나는 높은 음이온 선택성이 비수계에서 현저하게 낮아짐을 알 수 있다. 이것은 유

기용매 안에서 멤브레인의 이온교환능력이 수계에 비하여 낮아짐을 의미한다. 작용기가 존재하지 않는 상용 다공성 멤브레인들의 경우 양이온 이동수와 음이온 이동수가 비슷한 결과값을 보여 전하수송체 이온에 대한 선택성이 거의 없는 것으로 확인되었다(Table 1). PEMF의 경우 0.55의 음이온 이동수를 보였는데, 이는 양이온과 음이온의 크기에 따른 유동성의 차이에 의해 음이온 이동수가 약간 높게 측정된 것으로 사료된다.

3-3. 멤브레인 전기저항 및 이온 전도도

충전과 방전과정이 진행되는 동안 양쪽 전해액에서는 활물질이 양이온과 음이온의 형태로 대전되어 전기적 중성이 깨지게 된다. 비수계 레독스 흐름 전지가 운전되는 동안 도난평형(Donnan Equilibrium)을 유지하기 위해서는 멤브레인을 통과하는 전하수송체 이온(BF₄⁻)의 이동이 원활히 이루어져야 한다. Table 2에서 보는 것과 같이 상용 음이온 교환 멤브레인과 상용 다공성 멤브레인을 통과하는 이온의 이동하는 정도가 정량적으로 비교 분석되었다. 상용 음이온 교환 멤브레인의 경우 두께에 비례하여 전기저항이 증가하는 경향을 보였으며, 이에 따라 이온 전도도는 멤브레인의 두께가 얇고 전기저항이 작은 Fumasep FAP-PK가 1.44 mS/cm으로 상대적으로 높은 값을 보였다. 그러나 AMI-7001 멤브레인은 전기저항이 상대적으로 크기 때문에 낮은 이온 전도도가 나올 것으로 예상했지만, 실제로 Neosepta AHA와 비슷한 0.09 mS/cm의 같은 이온 전도도 값을 보였다. 이온 전도도 값은 두께와 멤브레인 전기저항의 비로 계산되기 때문에 AMI-7001의 경우 멤브레인 전기저항이 상당히 크지만 멤브레인 두께 또한 다른 음이온 교환 멤브레인에 비해 두껍기 때문에 Neosepta AHA와 비슷한 이온 전도도를 가지는 것을 확인하였다. 다공성 멤브레인인 PEMF의 경우 멤브레인의 두께가 얇고 유체의 통과가 가능하여 2.86 Ω·cm²의 낮은 전기저항을 나타냈으며, 이에 따라 환산된 이온 전도도는 0.88 mS/cm로 계산되었다. PEMF 멤브레인은 멤브레인 내부에 존재하는 기공으로 인하여 상용 음이온 교환 멤브레인들 보다 높은 이온 전도도를 보였다.

3-4. 활물질 투과도(permeability)

V(III)(acac)₃ 활물질이 멤브레인을 통해 이동하는 활물질 투과현상(crossover)이 일어나면 배터리의 자가방전이 일어나고 낮은 충·방전 효율을 나타낸다[26-28]. 비수계 레독스 흐름전지에서는 V(III)

Table 1. Electrolyte uptake, swelling ratio and IEC according to different commercial membranes

	Membrane thickness (μm)	Electrolyte uptake (%)	Swelling ratio (%)		IEC (meq/g)	
			Length	Thickness		
Commercial AEMs	Fumasep FAP-PK	177	155.58	1.67	36.15	1.23
	Neosepta AHA	203	28.05	3.17	8.56	1.34
	AMI-7001	481	12.20	4.11	4.64	1.28
Commercial porous membrane	PEMF	26	200.93	0.11	4.00	-

Table 2. MER, ion conductivity and transport number according to different commercial membranes

	Membrane Electrical Resistance (Ω·cm ²)	Ionic conductivity (mS/cm)	Transport number		
			t ₊	t ₋	
Commercial AEMs	Fumasep FAP-PK	11.13	1.44	0.39	0.61
	Neosepta AHA	216.45	0.09	0.19	0.81
	AMI-7001	560.65	0.09	0.38	0.62
Commercial porous membrane	PEMF	2.86	0.88	0.45	0.55

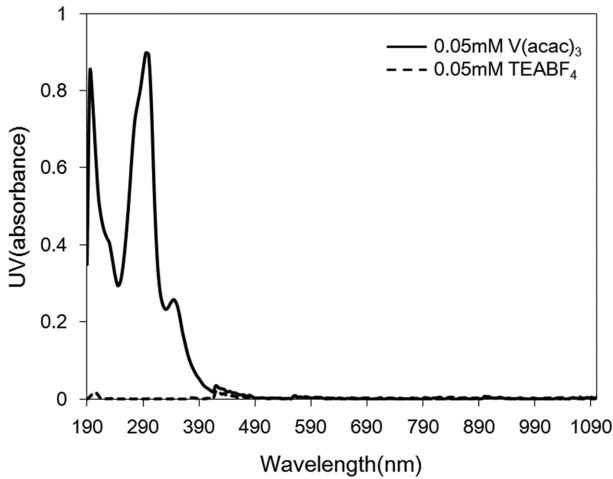


Fig. 5. The UV absorbance for V(acac)₃ and TEABF₄ electrolytes at 0.05 mM.

(acac)₃의 단일 활물질만을 사용하기 때문에 이 활물질과 비수계 레독스 시스템에 적합한 상용 음이온 교환 멤브레인을 이용하여 투과도 실험을 진행하였다. 비수계에서 사용되는 전해질은 활물질인 V(acac)₃와 지지전해질인 TEABF₄이 acetonitrile에 같이 용해되어 있기 때문에 V(acac)₃ 활물질만 흡수하는 파장영역을 흡광도 분석을 통하여 확인하였다. 파장 190~1,100 nm 구간에서 활물질에 대한 흡광도를 관찰하였고, Fig. 5에서와 같이 190 nm와 295 nm 두 지점에서 높은 흡광도를 보였다. 지지전해질(TEABF₄)은 전 구간에서 비교적 낮은 흡광도를 보였지만, 190 nm 근처에서 UV를 흡수하는 것을 확인하여 V(acac)₃ 활물질만 흡수하는 295 nm 파장영역을 선택하여 투과된 활물질의 농도를 측정하였다.

투과도 실험 전에 농도에 따른 흡광도의 선형 관계를 확인하기 위하여 0.001 mM, 0.002 mM, 0.01 mM, 0.02 mM V(acac)₃의 다양한 농도의 활물질 용액에서 흡광도를 측정하여 Fig. 6과 같은 선형 회귀곡선을 그리고 회귀선식($y=20.311x$)을 구하였다. 이를 토대로 투과된 활물질의 농도가 계산되었다.

Fig. 7에서와 같이 시간에 따라 멤브레인을 통해 투과되는 V(acac)₃ 활물질의 양이 증가하는 경향을 확인하였다. 특히, FAP-PK, AHA, AMI-7001 순으로 멤브레인의 두께에 따라 투과되는 V(acac)₃

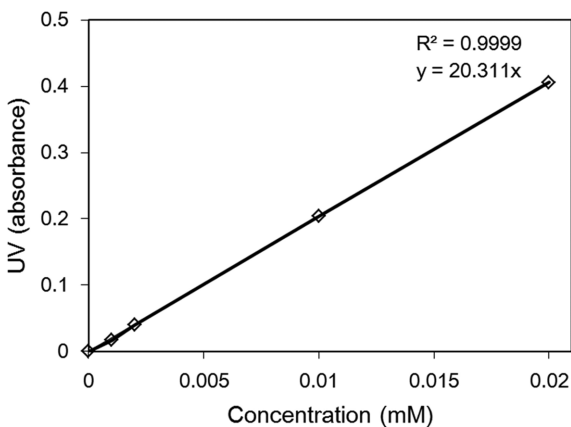


Fig. 6. The calibration curve for V(acac)₃ electrolyte using the absorbance at 295 nm.

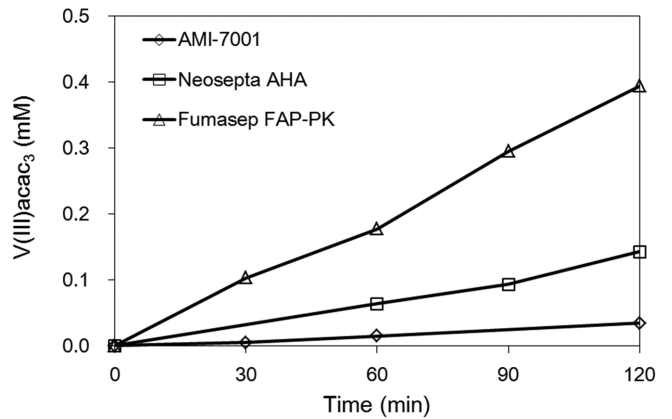


Fig. 7. Permeation of V(acac)₃ electrolyte for commercial AEMs.

활물질의 양이 감소하였다. Fig. 7을 바탕으로 상용 멤브레인을 통해 투과되는 활물질의 농도를 식 (8)을 통해 투과상수(permeability)로 환산한 결과 FAP-PK, Neosepta AHA 및 AMI-7001 멤브레인은 각각 8.521×10^{-5} , 3.177×10^{-5} , 2.227×10^{-5} cm²/min의 값을 보였다. 멤브레인 두께가 가장 얇은 FAP-PK가 Neosepta AHA와 AMI-7001과 비교했을 때 각각 2.7배, 3.8배 높은 투과상수 값을 보였다. 본 연구를 통해 멤브레인의 두께가 두꺼울수록 활물질을 배제하는 능력이 증가함을 확인하였다.

3-5. 전지효율 실험

Fig. 1에서와 같이 비수계 레독스 흐름전지에서는 BF₄⁻ 음이온이 전하수송체의 역할을 하기 때문에 이를 잘 투과시킬 수 있는 상용 음이온 교환 멤브레인들과 다공성 멤브레인을 적용하여 단위 셀의 성능을 평가하였다. Table 3에 상용 음이온 교환 멤브레인들과 상용 다공성 멤브레인의 전지효율 평가에 사용된 각각의 전류밀도, 충·방전 효율, 전압효율, 에너지 효율, 개회로전압(open circuit voltage)을 나타내었다. 멤브레인에 따라 사용된 전류밀도가 다른 이유는 전지 효율실험이 멤브레인의 두께와 이온 전도도에 의해 영향을 받기 때문이다. 멤브레인의 두께가 가장 얇은 Fumasep FAP-PK의 경우에는 0.5 mA/cm²와 1 mA/cm² 두 가지의 전류밀도를 사용하였는데, 이는 다른 상용 음이온 교환 멤브레인들에 비해 높은 전류밀도에서 충전과 방전이 일어났기 때문이다. 충·방전, 전압 및 에너지효율은 1 mA/cm²에서 각각 60%, 93%, 56%로 낮은 값을 보였으며 활물질 투과현상으로 야기되는 자가방전의 정도를 확인하기 위한 OCV 실험에서 약 4시간 동안 전압 평탄구간을 유지하였다. 이는 두께가 얇고 이온 전도도가 다른 상용 음이온 교환 멤브레인들과 비교해 높은 값을 보여 높은 전류밀도에서 전지효율 실험이 가능하였지만 동시에 활물질 투과가 많이 일어나 전체적으로 낮은 효율과 짧은 OCV 시간을 보였다. Neosepta AHA는 0.1 mA/cm²의 전류밀도에서 충·방전, 전압 및 에너지 효율은 각각 92%, 94%, 86%를 보였으며, 약 190시간 동안 전압평탄구간을 유지하였다. 또한 이동수 실험의 결과처럼 이온 선택성이 우수하여 높은 충·방전효율과 에너지효율을 나타냈다. Fumasep FAP-PK과 비교해 두께가 커져서 전압효율은 조금 낮아졌지만 대신 활물질 투과가 적게 일어나서 OCV 시간이 상당히 향상되었다. AMI-7001은 멤브레인의 두께가 480 μm 정도로 상당히 크기 때문에 높은 전류밀도에서 전하수송체가 빨리 이동하지 못해 다

Table 3. The single cell performance results of commercial membranes

Membrane	Current density (mA/cm ²)	Columbic efficiency (%)	Voltage efficiency (%)	Energy efficiency (%)	OCV (hr)
Fumasep FAP-PK	0.5	31	95	29	4
	1	60	93	56	
Neosepta AHA	0.1	92	94	86	190
AMI-7001	0.05	70	91	64	300~
PEMF ^a	5	85	85	73	42

^aThe performance of Celgard PE was evaluated by using non-flow H-type cell which consists of graphite felt for both electrodes (2.5×3.5×0.5 cm³) and graphite rod as current collector with 0.1 M V(acac)₃/1 M TEABF₄ in CH₃CN for analyte and catholyte of 10mL volumes.

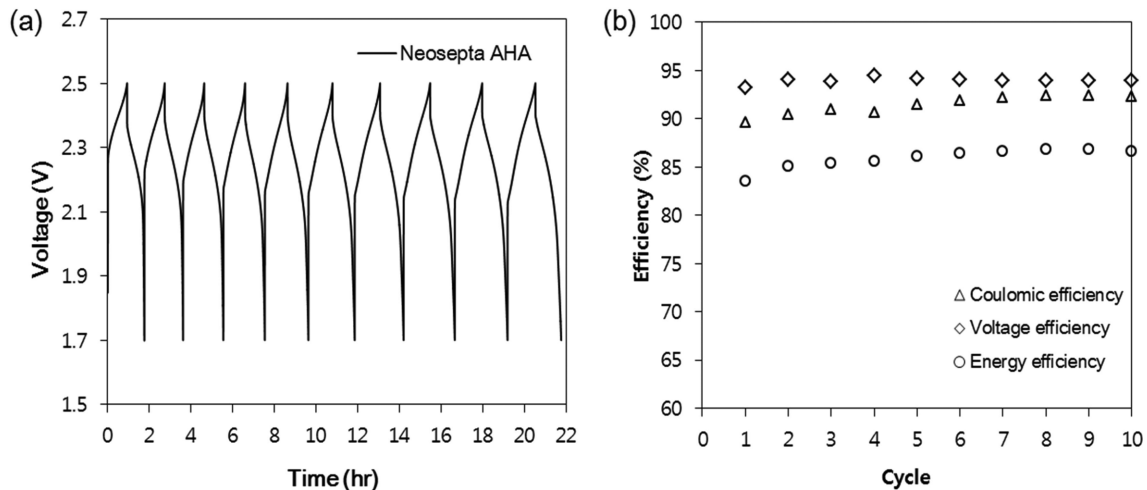


Fig. 8. Non-aqueous vanadium RFB (a) charge-discharge graph and (b) efficiency for Neosepta AHA anion exchange membrane during 10 cycles.

른 상용 음이온 교환 멤브레인들에 비해 낮은 0.05 mA/cm²의 전류 밀도에서 충·방전, 전압 및 에너지효율은 각각 70%, 91%, 64%를 나타내었다. 멤브레인의 두께가 상당히 크기 때문에 다른 상용 음이온 교환 멤브레인에 비해 높은 활물질 배제능력으로 OCV는 300시간 이상 유지되었다. Fig. 8에서 Neosepta AHA가 높은 충·방전 효율과 에너지효율을 보였고 약 200시간 동안 OCV를 유지하는 것으로 보아 비수계 레독스 흐름 전지에 적합한 멤브레인으로 사료된다.

비수계 레독스 흐름전지에서는 이온교환 멤브레인 외에 다공성 멤브레인이 연구되고 있다. 다공성 멤브레인은 이온의 선택성이 없는 대신 낮은 전기 저항으로 고전류밀도의 흐름전지에 사용이 가능하다. 선행연구에서 PE 멤브레인을 0.1 mA/cm²의 낮은 전류밀도에서 전지효율을 실험한 결과, 충·방전과 전압 및 에너지 효율이 각각 1.7%, 18.3%, 0.3%를 보였다. 이는 낮은 전류밀도로 충전 시, 전해액 충전 속도에 비해 빠른 활물질 투과 속도로 인하여 단위 셀의 완전한 충전이 일어날 수 없었기 때문이다[22]. 본 연구에서는 높은 전류밀도에서 단위 셀의 운전 가능성을 확인하기 위해 고농도 전해질(0.1 M V(acac)₃/1 M TEABF₄)을 사용하고 전해액의 흐름이 없는 H-type 셀을 이용하여 1.8 V에서 2.4 V의 차단전압 범위에서 PEMF 다공성 멤브레인의 전지효율을 평가하였다. 높은 전류밀도인 5 mA/cm²의 전류밀도 조건하에서 전지효율 실험한 결과 충·방전, 전압 및 에너지 효율이 각각 85%, 85%, 73%를 보였다. 이 결과로부터 다공성 멤브레인의 전지효율은 높은 전류밀도 운전을 통해서 크게 개선될 수 있음을 확인하였다. 그러나 PEMF 멤브레인은 약 42시간 동안 OCV를 유지하며 Neosepta AHA 멤브레인의 결과에 비해 약 4.5배 자가방

전이 빨리 일어나는 것을 확인하였다. 그러므로 높은 이온 전도도와 저저항 특성을 가진 상용 다공성 멤브레인은 자가방전을 줄이기 위한 다공성 멤브레인의 표면 특성 개질과 높은 전류밀도 운전을 통하여 비수계 레독스 흐름 전지에서 이상적인 성능을 구현할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

이번 연구에서는 상용 음이온 교환 멤브레인들과 다공성 멤브레인을 이용하여 비수계 레독스 흐름전지를 평가하기 위한 멤브레인 특성분석방법을 제시하고 이를 통해 멤브레인의 특성을 확인하였다. Neosepta AHA 멤브레인은 다른 음이온 교환 멤브레인들에 비해 높은 이온 선택성으로 전지효율 실험에서 높은 충·방전효율과 에너지효율을 보였지만, 상용 다공성 멤브레인들과 비교해 낮은 이온 전도도를 보여 낮은 전류밀도에서 실험을 진행하였다. 높은 전류밀도에서 실험을 진행하기 위해서는 멤브레인의 높은 이온 전도도 특성이 필요하다. 다공성 멤브레인의 경우 이온의 선택성이 없지만 높은 전류밀도의 전지 평가에서 높은 효율을 보였다. 일반적으로 비수계 레독스 흐름 전지를 위한 멤브레인은 전하수송체에 대한 높은 이온 선택성, 이온 전도도와 함께 높은 활물질 배제율과 기계적 강도를 갖추어야 한다. 다만 높은 전류밀도의 운전이 필요한 경우, 박막 또는 저저항 다공성 멤브레인이 필요할 것으로 사료되어 전류밀도에 따른 적합한 멤브레인 선정을 위해 추가적인 연구가 필요하다.

감 사

이 논문 또는 저서는 2012년 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(한국연구재단-2011-C1AAA001-0030538).

References

1. Kwak, N.-S., Sim, J. B. and Hwang, T. S., "Synthesis and Characteristics of UV Curable Dimethyl 5-Sulfoisophthalate Sodium Salt-co-diethylene Glycol with Maleic and Phthalic Anhydride Copolymers (DMSIP-co-DEG-co-MA/PA) for Application in Redox Flow Batteries," *Macromol. Res.*, **21**(9), 941-948(2013).
2. Sum, E. and Skylas-Kazacos, M., "A Study of the V(II)/V(III) Redox Couple for Redox Flow Cell Applications," *J. Power Sources*, **15**(2-3), 179-190(1985).
3. Sum, E., Rychcik, M. and Skylas-Kazacos, M., "Investigation of the V(V)-V(IV) System for Use in the Positive Half-cell of a Redox Battery," *J. Power Sources*, **16**(2), 85-95(1985).
4. Mohammadi, T. and Skylas-Kazacos, M., "Modification of Anion-exchange Membranes for Vanadium Redox Flow Battery Applications," *J. Power Sources*, **63**(2), 179-186(1996).
5. Yang, C. Y., "Catalytic Electrodes for the Redox Flow Cell Energy Storage Device," *J. Appl. Electrochem.*, **12**(4), 425-434(1982).
6. Codina, G., Perez, J. R., Lopez-Atalaya, M., Vazquez, J. L. and Aldaz, A., "Development of a 0.1 kW Power Accumulation Pilot Plant Based on an Fe-Cr Redox Flow Battery Part 1. Considerations on Flow-distribution Design," *J. Power Sources*, **48**(3), 293-302 (1994).
7. Bartolozzi, M., "Development of Redox Flow Batteries a Historical Bibliography," *J. Power Sources*, **27**(3), 219-234(1989).
8. Lopez-Atalaya, M., Codina, G., Perez, J. R., Vazquez, J. L. and Aldaz, A., "Optimization Studies on a Fe-Cr Redox Flow Battery," *J. Power Sources*, **39**(2), 147-154(1992).
9. Codina, G. and Aldaz, A., "Scale-up Studies of an Fe-Cr Redox Flow Battery Based on Shunt Current Analysis," *J. Appl. Electrochem.*, **22**(7), 668-674(1992).
10. Savinell, R. F., Liu, C. C., Galasco, R. T. and Chiang, S. H., "Discharge Characteristics of a Soluble Iron-Titanium Battery System," *J. Electrochem. Soc.*, **126**(3), 357-360(1979).
11. Zhao, P., Zhang, H., Zhou, H. and Yi, B., "Nickel Foam and Carbon Felt Applications for Sodium Polysulfide/bromine Redox Flow Battery Electrodes," *Electrochimica Acta*, **51**(6), 1091-1098 (2005).
12. Lim, H. S., Lackner, A. M. and Knechtli, R. C., "Zinc-Bromine Secondary Battery," *J. Electrochem. Soc.*, **124**(8), 1154-1157(1977).
13. Liu, Q., Sleightholme, A. E. S., Shinkle, A. A., Li, Y. and Thompson, L. T., "Non-aqueous Vanadium Acetylacetonate Electrolyte for Redox Flow Batteries," *Electrochem. Commun.*, **11**(12), 2312-2315 (2009).
14. Matsuda, Y., Tanaka, K., Okada, M., Takasu, Y. and Morita, M., "A Rechargeable Redox Battery Utilizing Ruthenium Complexes with Non-aqueous Organic Electrolyte," *J. Appl. Electrochem.*, **18**(6), 909-914(1988).
15. Gupta, K. C., Abdulkadir, H. K. and Chand, S., "Polymer-immobilized N,N'-bis(acetylacetonate)ethylenediamine Cobalt(II) Schiff Base Complex and Its Catalytic Activity in Comparison with That of Its Homogenized Analogue," *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**(5), 1398-1411(2003).
16. Chakrabarti, M. H., Dryfe, R. A. W. and Roberts, E. P. L., "Evaluation of Electrolytes for Redox Flow Battery Applications," *Electrochim. Acta*, **52**(5), 2189-2195(2007).
17. Yamamura, T., Shiokawa, Y., Yamana, H. and Moriyama, H., "Electrochemical Investigation of Uranium β -diketonates for All-uranium Redox Flow Battery," *Electrochim. Acta*, **48**(1), 43-50(2002).
18. Liu, Q., Shinkle, A. A., Li, Y., Monroe, C. W., Thompson, L. T. and Sleightholme, A. E. S., "Non-aqueous Chromium Acetylacetonate Electrolyte for Redox Flow Batteries," *Electrochem. Commun.*, **12**(11), 1634-1637(2010).
19. Mun, J., Lee, M. J., Park, J. W., Oh, D. J., Lee, D. Y. and Doo, S. G., "Non-aqueous Redox Flow Batteries with Nickel and Iron Tris(2,2'-bipyridine) Complex Electrolyte, Electrochem," *Solid State Lett.*, **15**(6), A80-A82(2012).
20. Sleightholme, A. E. S., Shinkle, A. A., Liu, Q., Li, Y., Monroe, C. W. and Thompson, L. T., "Non-aqueous Manganese Acetylacetonate Electrolyte for Redox Flow Batteries," *J. Power Sources*, **196**(13), 5742-5745(2011).
21. Zhang, D., Lan, H. and Li, Y., "The Application of a Non-aqueous bis(acetylacetonate)ethylenediamine Cobalt Electrolyte in Redox Flow Battery," *J. Power Sources*, **217**(1), 199-203(2012).
22. Shin, S.-H., Yun, S.-H. and Moon, S.-H., "A Review of Current Developments in Non-aqueous Redox Flow Batteries: Characterization of Their Membranes for Design Perspective," *RSC Advances*, **3**(24), 9095-9116(2013).
23. Zhang, B., Zhang, S., Xing, D., Han, R., Yin, C. and Jian, X., "Quaternized Poly(phthalazinone ether ketone) Anion Exchange Membrane with Low Permeability of Vanadium Ions for Vanadium Redox Flow Battery Application," *J. Power Sources*, **217**(1), 296-302(2012).
24. Seo, S.-J., Kim, B.-C., Sung, K.-W., Shim, J., Jeon, J.-D., Shin, K.-H., Shin, S.-H., Yun, S.-H., Lee, J.-Y. and Moon, S.-H., "Electrochemical Properties of Pore-filled Anion Exchange Membranes and Their Ionic Transport Phenomena for Vanadium Redox Flow Battery Applications," *J. Membr. Sci.*, **428**(1), 17-23(2013).
25. Qiu, J., Zhang, J., Chen, J., Peng, J., Xu, L., Zhai, M., Li, J. and Wei, G., "Amphoteric Ion Exchange Membrane Synthesized by Radiation-induced Graft Copolymerization of Styrene and Dimethylaminoethyl Methacrylate Into PVDF Film for Vanadium Redox Flow Battery Applications," *J. Membr. Sci.*, **334**(1-2), 9-15(2009).
26. Fang, J., Xu, H., Wei, X., Guo, M., Lu, X., Lan, C., Zhang, Y., Liu, Y. and Peng, T., "Preparation and Characterization of Quaternized Poly(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate-co-N-vinylimidazole) Membrane for Vanadium Redox Flow Battery," *Polym. Adv. Technol.*, **24**(2), 168-173(2013).
27. Teng, X., Zhao, Y., Xi, J., Wu, Z., Qiu, X. and Chen, L., "Nafion/organic Silica Modified TiO₂ Composite Membrane for Vanadium Redox Flow Battery via in situ Sol-gel Reactions," *J. Membr. Sci.*, **341**(1-2), 149-154(2009).
28. Wang, N., Yu, J., Zhou, Z., Fang, D., Liu, S. and Liu, Y., "SPPEK/TPA Composite Membrane as a Separator of Vanadium Redox Flow Battery," *J. Membr. Sci.*, **437**(1), 114-121(2013).