

전해액과 격막에 따른 Zn-Br 레독스 흐름 전지의 특성

최호상² · 오용환¹ · 유철휘¹ · 황갑진^{1†}

¹호서대학교 일반대학원 그린에너지공학과, ²경일대학교 화학공학과

Characteristics of the Zn-Br Redox Flow Battery using the Different Electrolyte and Membrane

HO-SANG CHOI², YONG-HWAN OH¹, CHEOL-HWI RYU¹, GAB-JIN HWANG^{1†}

¹Grad. School, Dep. Green Energy Eng., Hoseo University, Asan-Si, Chungnam, 314-99, Korea

²Dep. Chemical Engineering, Kyungil University, Gyeongsan-si, 712-701, Korea

Abstract >> Cell performance of the Zn-Br redox flow battery (ZBRFB) using two different type's membrane (Nafion117 and SF-600) was evaluated at 20 mA/cm² of current density in 1M (mol/L) ZnBr₂ + 2M KCl + 0.3M EMPBr(1-ethyl-1-methyl pyrrolidinium bromide) electrolyte. The average energy efficiencies of ZBRFB were 74.9% and 74.7% for Nafion117 and SF-600, respectively. The electrolyte added the 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide (EMICA) as an additive was tested for the electrolyte in ZBRFB using SF-600 at 30 mA/cm² of current density. An average energy efficiency of the ZBRFB was 74.5% and 77.4% for the electrolyte non-added EMICA and added 1wt% of EMICA, respectively. ZBRFB using the electrolyte added EMICA was showed the higher performance than that using the electrolyte non-added EMICA.

Key words : Secondary Battery(이차전지), Redox Flow Battery(레독스 흐름 전지), Zn-Br(아연-브롬), Electrolyte(전해액), Separator(격막)

Nomenclature

CE : Current efficiency, %
VE : Voltage efficiency, %
EE : Energy efficiency, %
Q_C : Quantity of coulomb in charge, C
Q_D : Quantity of coulomb in discharge, C
E_{AC} : Average cell voltage in charge, V
E_{AD} : Average cell voltage in discharge, V

1. 서 론

레독스 흐름 전지는 에너지 저장 기술의 하나로 연구가 진행되고 있으며, 재생에너지의 원활한 전력 공급과 부하 평준화, 주파수 조절, 비상용 전력을 위한 전력저장 시스템으로 연구가 진행되고 있다¹⁻³⁾.

Zn-Br 레독스 흐름 전지(Zn-Br redox flow battery, ZBRFB)는 충전시에는 양극에서 브롬이온(2Br⁻)이 Br₂로, 음극에서는 아연이온(Zn²⁺)이 아연(Zn)으로 변환되어 진행되며, 방전시에는 역으로 반응이 진행된다.

[†]Corresponding author : ghwang@hoseo.edu

Received : 2016.7.27 in revised form : 2016.8.10 Accepted : 2016.8.30

Copyright © 2016 KHNES

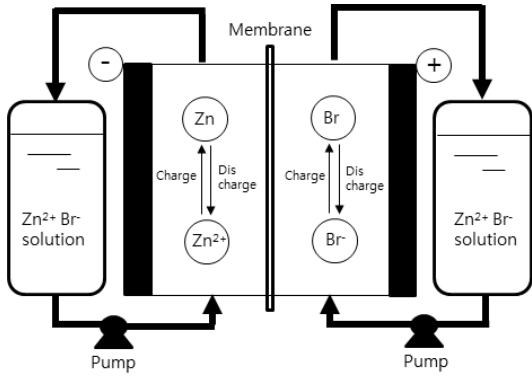
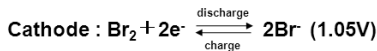
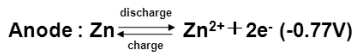


Fig. 1 Concept of the Zn-Br redox flow battery



Zn-Br 레독스 흐름전지는 기전력이 약 1.8 V이고 15.5~39 W/L (34.4~54 Wh/kg)의 에너지밀도를 갖는다^{4,5)}.

Fig. 1은 Zn-Br 레독스 흐름 전지의 개념을 나타낸다.

일반적으로 ZBRFB용 전해액은 ZnBr₂ 외에도 브롬 발생을 억제하기 위한 착화제(complexing agents), 전해액의 전도도를 향상시키기 위한 도전제를 혼합하여 사용한다. 이 중에서도 브롬 발생을 억제하기 위한 착화제로 많이 사용되는 것이 4급 암모늄 브롬 화물(quaternary ammonium bromide, QBr)이다^{6,7)}.

ZBRFB에는 충전하는 동안 양극에서 Zn의 석출이 일어나고, 브롬 음이온이 막을 통해 이동하여 석출된 Zn과 반응하여 ZnBr₂로 자기방전함으로서 효율이 저하된다는 문제점이 있다^{6,11)}. 이러한 문제점 중에 Zn의 석출을 방지하기 위한 방법으로 전해액에 첨가제를 첨가하는 연구가 진행되고 있으며, 연구 결과로 높은 전류밀도가 얻어지고, 사이클 수명도 늘어난다고 보고하고 있다^{12,13)}.

ZBRFB용 전해액에 대한 연구로 ZnBr₂수용액에 착화제와 도전제를 첨가한 전해액을 제조하고, CV(cyclic voltammetry)를 측정하여 전해액 특성을 평가

한 결과, ZnBr₂수용액에 KCl과 1-에틸-1-메틸피롤리디늄 브로마이드(C₇H₁₆BrN, 1-ethyl-1-methyl pyrrolidinium bromide, EMPBr)을 혼합하여 제조한 전해액이 좋은 특성을 나타낸다는 것을 알 수 있었고⁴⁾, 20 mA/cm²의 전류밀도에서 이 전해액을 사용한 ZBRFB의 에너지효율이 약 74%인 것을 확인할 수 있었다⁵⁾.

본 연구에서는 서로 다른 격막을 사용한 Zn-Br 레독스 흐름 전지의 전기화학적 특성과 첨가제를 첨가한 전해액을 사용한 Zn-Br 레독스 흐름 전지의 전기화학적 특성에 대해 평가하였다. 또한 전지의 전기화학적 특성은 충·방전에 따른 전류효율, 전압효율, 에너지효율을 측정함으로써 진행하였다.

2. 실험

2.1 전해액 제조

전해액의 출발물질로 브롬화아연(ZnBr₂, Junsei Co., 98%)을 사용하였다. 브롬의 발생을 억제하기 위한 착화제로는 1-에틸-1-메틸피롤리디늄 브로마이드(C₇H₁₆BrN, 1-ethyl-1-methylpyrrolidinium bromide, EMPBr, Aldrich Co., 99%)를 사용하였고, 전해액의 전도도를 향상시키기 위한 도전제는 Lim⁴⁾등의 연구결과에 따라 염화칼륨(KCl, Yakuri Co., 99%)을 사용하였다. 또한 첨가제로는 이온성 액체인 1-에틸-3-메틸이미다조리움 디시아나미드(C₆H₁₁N₃CN₂, 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide, EMICA, Aldrich Co., 98%)를 사용하였다. 전해액은 1 M (mol/L) ZnBr₂에 2 M KCl과 0.3 M EMPBr을 혼합하여 제조한 수용액을 사용하였으며, EMICA는 1wt%를 첨가하였다.

2.2 ZBRFB의 성능 측정

2.2.1 실험 장치

실험 장치는 측정용 셀, 2개의 수용액 탱크, 펌프로 구성하였다. 양극액과 음극액으로 각각 50 mL의

전해액을 사용하였다.

ZBRFB의 전기화학적 특성을 평가하는 측정용 셀은 Fig. 2와 같이 카본 집전체, 격막, 카본 펠트 전극으로 구성하였다. 집전체는 폴리머 함침형 카본판(8710, Ildo F&C Co.)을, 전극으로는 카본 펠트인 XF30A (Toyobo Co.)를 사용하였다. 격막은 다공성 분리막인 SF-600(Asahi Kasei Co.)와 양이온교환막인 Nafion117(Dupont)을 사용하였다.

측정용 셀의 전극면적은 72 cm^2 ($60 \times 120 \text{ mm}$)이다.

측정용 셀의 충·방전을 위하여 정전류/정전압의 공급이 가능한 ModulLab (Solartron Co.) 장비를 사용하였다. 컴퓨터를 ModulLab에 연결하여 정전류 실험시의 셀 전압 변화를 모니터링하였다.

실험은 실온에서 진행하였다.

2.2.2 ZBRFB의 성능 평가

ZBRFB의 충·방전은 20 mA/cm^2 와 30 mA/cm^2 의 전류밀도에서 진행하였다.

ZBRFB의 충·방전은 cut-off방법¹⁴⁾을 이용하여 진행하였으며, 충전은 2.0 V, 방전은 1.0 V에서 정지하도록 하였다. 충·방전은 정전류로 진행하였다.

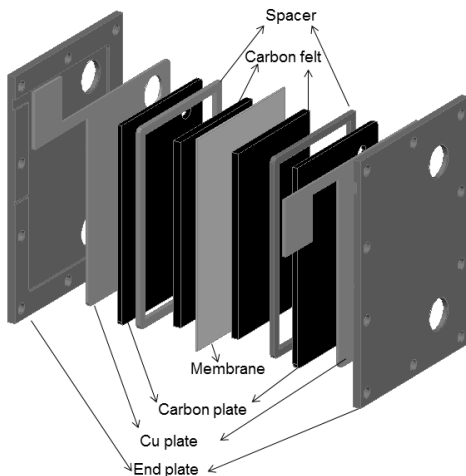


Fig. 2 Schematic diagram of the measuring cell

전지의 전류효율(CE), 전압효율(VE), 에너지효율(EE)는 다음 식을 이용하여 산출하였다.

$$CE = Q_D / Q_C \quad (1)$$

$$VE = E_{AD} / E_{AC} \quad (2)$$

$$EE = CE \times VE \quad (3)$$

여기서 Q_C , Q_D 는 충전, 방전시의 쿨롱의 양 [C], E_{AC} , E_{AD} 는 충전, 방전시의 평균 셀 전압 [V]이다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 무 첨가제 전해액을 활용한 ZBRFB의 전기화학적 특성

20 mA/cm^2 의 전류밀도에서 전해액으로 $1\text{M ZnBr}_2 + 2\text{M KCl} + 0.3\text{M EMPBr}$ 을 사용하고, 격막으로 Nafion117과 SF-600을 사용한 ZBRFB의 충·방전시간과 셀 전압의 관계를 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 나타냈다.

Fig. 3에 나타낸바와 같이 Nafion117을 사용한

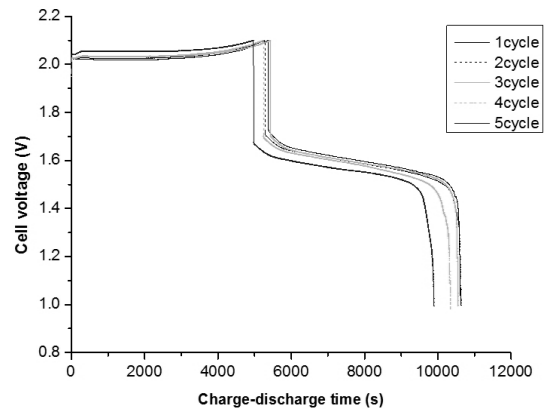


Fig. 3 Relationship between the cell voltage and charge-discharge time of ZBRFB using Nafion117 and $1\text{M ZnBr}_2 + 2\text{M KCl} + 0.3\text{M EMPBr}$ electrolyte at 20 mA/cm^2 of current density

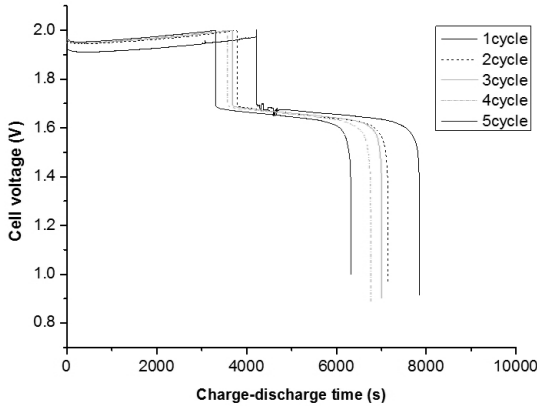


Fig. 4 Relationship between the cell voltage and charge-discharge time of ZBRFB using SF-600 and 1M ZnBr₂ + 2M KCl + 0.3M EMPBr electrolyte at 20 mA/cm² of current density

ZBRFB의 충전시의 셀 전압은 충전시간의 증가와 함께 약 1.9 V에서 2.1 V까지 증가하였으며, 방전시의 셀 전압은 방전시간의 증가와 함께 약 1.7 V에서 약 1.5 V까지 서서히 감소하다가 1.0 V까지 급격히 감소하는 경향을 보였다.

Fig. 4에 나타낸바와 같이 SF-600을 사용한 ZBRFB의 충전시의 셀 전압은 충전시간의 증가와 함께 약 1.9 V에서 2.0 V까지 증가하였으며, 방전시의 셀 전압은 방전시간의 증가와 함께 약 1.7 V에서 약 1.6 V까지 서서히 감소하다가 1.0 V까지 급격히 감소하는 경향을 보였다.

Fig. 4를 보면 알 수 있듯이, SF-600의 격막을 사용하는 ZBRFB는 사이클 횟수가 증가함에 따라 충·방전시간이 줄어드는 경향을 보이려 보이고 있다. 이는 충·방전시 사용하는 전해액이 격막을 통해 이동하여, 자기 방전함으로서 전압변화를 가져와 일어나는 현상으로 판단되며, 실험 중에도 양극에서 음극으로 전해액의 이동이 확인되었다.

Fig. 3과 Fig. 4에서 방전시의 전압은 약 1.5 V에서 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이 결과로부터 ZBRFB의 방전시의 cut-off조건은 1.0 V보다 1.5 V로 하는 것이 전지의 특성 면에서 보다 유리할 것으

Table 1 Relationship between the cell voltage and charge-discharge time of ZBRFB using SF-600 and 1M ZnBr₂ + 2M KCl + 0.3M EMPBr electrolyte at 20 mA/cm² of current density

| Membrae | Cycles | Current efficiency (%) | Voltage efficiency (%) | Energy efficiency (%) |
|-----------|---------|------------------------|------------------------|-----------------------|
| Nafion117 | 1 | 98.1 | 78.2 | 76.7 |
| | 2 | 98.2 | 77.3 | 75.9 |
| | 3 | 94.4 | 77.4 | 73.1 |
| | 4 | 97.8 | 76.7 | 75.0 |
| | 5 | 97.3 | 76.2 | 74.1 |
| | Average | 97.1 | 77.2 | 74.9 |
| SF-600 | 1 | 86.3 | 85.1 | 73.4 |
| | 2 | 89.3 | 83.6 | 74.6 |
| | 3 | 90.5 | 83.7 | 75.7 |
| | 4 | 89.1 | 83.4 | 74.7 |
| | 5 | 91.1 | 82.9 | 75.0 |
| | Average | 89.3 | 83.7 | 74.7 |

로 사료된다.

Table 1에 20 mA/cm²의 전류밀도에서 전해액으로 1M ZnBr₂ + 2M KCl + 0.3M EMPBr를 사용하고, 격막으로 Nafion117과 SF-600을 사용한 ZBRFB의 셀 성능을 나타냈다.

Nafion117을 사용한 ZBRFB의 각 충·방전 사이클에서 전류효율은 98~97%, 전압효율은 76~78%, 에너지효율은 73~77%를 보였다. 또한 평균 전류효율, 평균 전압효율, 평균 에너지효율은 각각 97.1%, 77.2%, 74.9%를 보였다.

SF-600을 사용한 ZBRFB의 각 충·방전 사이클에서 전류효율은 86~91%, 전압효율은 83~85%, 에너지효율은 73~76%를 보였다. 또한 평균 전류효율, 평균 전압효율, 평균 에너지효율은 각각 89.3%, 83.7%, 74.7%를 보였다.

일반적으로 레독스 흐름 전지에서의 전류효율은 격막과 전해액의 막을 통한 투과와 밀접한 관계를 가지며, 전압효율은 사용한 전극, 격막, 전해액, 집전체의 저항과 밀접한 관계를 가진다^{15,14)}.

Table 2를 보면 알 수 있듯이, SF-600을 사용한

Table 2 Cell performance of ZBRFB using SF-600 and 1M ZnBr₂ + 2M KCl + 0.3M EMPBr + 1 wt% EMICA electrolyte at 30 mA/cm² of current density

| Membrae | Cycles | Current efficiency (%) | Voltage efficiency (%) | Energy efficiency (%) |
|------------|---------|------------------------|------------------------|-----------------------|
| Non EMICA | 1 | 86 | 85 | 73 |
| | 2 | 89 | 85 | 76 |
| | Average | 87.5 | 85 | 74.5 |
| With EMICA | 1 | 99.3 | 79 | 78.4 |
| | 2 | 99.1 | 78 | 77.3 |
| | 3 | 98.2 | 78 | 76.6 |
| | Average | 98.9 | 78.3 | 77.4 |

ZBRFB의 전류효율은 Nafion117을 사용한 ZBRFB의 전류효율보다 낮은 값을 보였다. 이는 SF-600에서의 전해액의 투과가 Nafion117보다 높으며, SF-600을 통하여 전해액이 투과하여 투과층에서 자기 방전을 일으킴으로서 전류효율이 저하되는 현상으로 사료된다. 또한 SF-600을 사용한 ZBRFB의 전압효율은 Nafion117을 사용한 ZBRFB의 전압효율보다 높은 값을 보였다. 이는 사용된 전해액에서의 SF-600의 저항 값이 Nafion117보다 낮기 때문에 Nafion117을 사용한 ZBRFB의 전압효율보다 높게 나타난 것으로 사료된다. 따라서 전류효율 면에서는 Nafion117을 사용하는 것이 유리하며, 전압효율 면에서는 SF-600을 사용하는 것이 유리하다고 판단된다.

SF-600과 Nafion117을 사용한 ZBRFB의 평균 에너지효율은 거의 비슷한 값을 보였다.

3.2 첨가제를 첨가한 전해액을 활용한 ZBRFB의 셀 성능

30 mA/cm²의 전류밀도에서 1M ZnBr₂ + 2M KCl + 0.3M EMPBr에 1wt%의 EMICA 첨가제를 첨가한 전해액을 사용하고 격막으로 SF-600을 사용한 ZBRFB의 셀 성능을 평가하였다. ZBRFB의 충·방전의 cut-off 조건으로 충전은 2.0 V, 방전은 1.5 V에서 정지하도록 하여 진행하였다.

Table 2에 30 mA/cm²의 전류밀도에서 전해액으로 1M ZnBr₂ + 2M KCl + 0.3M EMPBr + 1wt% EMICA을 사용하고, 격막으로 SF-600을 사용한 ZBRFB의 셀 성능을 나타냈다.

EMICA를 첨가하지 않은 전해액을 사용한 ZBRFB의 각 충·방전 사이클에서 전류효율은 86~89%, 전압효율은 85%, 에너지효율은 73~76%를 보였다. 또한 평균 전류효율, 평균 전압효율, 평균 에너지효율은 각각 87.5%, 85%, 74.5%를 보였다.

EMICA를 첨가한 전해액을 사용한 ZBRFB의 각 충·방전 사이클에서 전류효율은 98~99%, 전압효율은 78~79%, 에너지효율은 77~78%를 보였다. 또한 평균 전류효율, 평균 전압효율, 평균 에너지효율은 각각 98.9%, 78.3%, 77.4%를 보였다.

Table 2를 보면 알 수 있듯이, EMICA를 첨가한 전해액을 사용한 ZBRFB의 전류효율은 EMICA를 첨가하지 않은 전해액을 사용한 ZBRFB의 전류효율보다 높은 값을 보였다. 이는 EMICA를 첨가함으로써 SF-600에서의 전해액의 투과가 억제되었기 때문에 사료된다. 또한 EMICA를 첨가한 전해액을 사용한 ZBRFB의 전압효율은 EMICA를 첨가하지 않은 전해액을 사용한 ZBRFB의 전압효율보다 낮은 값을 보였다. 이는 EMICA를 첨가함으로써 전해액의 전도도가 낮아져 저항이 높아졌기 때문에 사료된다.

EMICA를 첨가한 전해액을 사용한 ZBRFB의 에너지효율은 EMICA를 첨가하지 않은 전해액을 사용한 ZBRFB의 에너지효율보다 높은 값을 보였다. 따라서 ZBRFB의 전류효율과 에너지효율 면에서, 전해액에 EMICA를 첨가하는 것이 유리하다고 판단된다.

4. 결 론

다공성 격막인 SF-600과 양이온교환막인 Nafion117을 사용한 Zn-Br 레독스 흐름 전지(Zn-Br redox flow battery, ZBRFB)의 전기화학적 특성에 대해 평가하

였다. 또한 이온성 액체인 첨가제를 전해액에 첨가하였을 때 ZBRFB의 전기화학적 특성 변화에 대해 평가하였다. 전지의 전기화학적 특성은 충·방전에 따른 전류효율, 전압효율, 에너지효율을 측정함으로써 진행하였다.

위의 실험으로부터 아래와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) 20 mA/cm²의 전류밀도에서 전해액으로 1M ZnBr₂ + 2M KCl + 0.3M EMPBr를 사용하고, 격막으로 Nafion117과 SF-600을 사용한 ZBRFB의 충·방전 시간과 셀 전압의 관계를 측정된 결과, SF-600을 사용한 ZBRFB의 충·방전시간은 막을 통한 전해액의 투과에 의해 충·방전 횟수가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보임을 알 수 있었다.
- 2) Nafion117을 사용한 ZBRFB의 평균 전류효율, 평균 전압효율, 평균 에너지효율은 각각 97.1%, 77.2%, 74.9%를 보였고, SF-600을 사용한 ZBRFB의 평균 전류효율, 평균 전압효율, 평균 에너지효율은 각각 89.3%, 83.7%, 74.7%를 보였다.
- 3) 격막으로 Nafion117과 SF-600을 사용한 ZBRFB의 경우, 전류효율 면에서는 Nafion117을 사용하는 것이 유리하며, 전압효율 면에서는 SF-600을 사용하는 것이 유리하다는 것을 알 수 있었다.
- 4) 30 mA/cm²의 전류밀도에서 EMICA 첨가제를 첨가한 전해액을 사용하고 격막으로 SF-600을 사용한 ZBRFB의 셀 성능을 평가한 결과, EMICA를 첨가하지 않은 전해액을 사용한 ZBRFB의 평균 에너지효율은 74.5%를 보였으며, EMICA를 첨가한 전해액을 사용한 ZBRFB의 평균 에너지효율은 77.4%를 보였다.
- 5) 따라서 ZBRFB의 전류효율과 에너지효율 면에서, 전해액에 EMICA를 첨가하는 것이 유리하다는 것을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 2015년도 호서대학교의 재원으로 학술연구비 지원을 받아 수행 되었으며 재원지원에 감사드립니다. (2015-0314)

References

1. G-J. Hwang, A-S. Kang, H. Ohya, "Review of the redox-flow secondary battery", Chemical Industry and Technology, Vol. 16, No. 5, 1998, p. 455.
2. H-S. Choi, J-C. Kim, C-H. Ryu, G-J. Hwang, "Research review of the all vanadium redox-flow battery for large scale power storage", Membrane Journal, Vol. 21, No. 2, 2011, p. 107.
3. C. Ponce de Leon, A. Frias-Ferrer, J. Gonzalez-Garcia, D.A. Szanto, F.C. Walsh, "Redox flow cells for energy conversion", J. Power Sources, Vol. 160, 2006, p. 716.
4. H-S. Choi, Y-H. Oh, C-H. Ryu, G-J. Hwang, "Study on the electrolyte for Zn-Br redox flow battery", Trans of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 24, No. 4, 2013, p. 347.
5. I-C. Na, H-S. Jo, C-H. Ryu, G-J. Hwang, "Study on a separator for the Zn-Br redox flow battery", Membrane Journal, Vol. 24, No. 5, 2014, p. 386.
6. P.M. Hoobin, K.J.Cathro, J.O. Niere, "Stability of zinc/bromine battery electrolytes", J. Appl. Electrochem, Vol. 19, 1989, p. 943.
7. Wendy Pell, "Zinc/bromine battery electrolytes: electrochemical, physicochemical and spectroscopic studies", A Thesis of degree of Doctor, University of Ottawa, Canada, 1994.
8. H.S. Lim, A.M. Lackner, R.C. Knechtli, "Zinc-bromine secondary battery", J. Electrochem. Soc.; Electrochemical Science and Technology, Vol. 124, No. 8, 1977, p. 1154.
9. P. Eidler, "Development of zinc/bromine batteries for load-leveling applications; Phase I Final Report",

- SAND99-1853, 1999.
10. N. Clark, P. Eidler, P. Lex, "Development of zinc/bromine batteries for load-leveling applications; Phase2 Final Report", SAND99-2691, 1999.
 11. D. M. Rose, S. R. Ferreira, "Initial test results from the Redflow 5 kW, 10 kWh zinc-bromine module, phase 1", SAND2012-1352, 2012.
 12. T.J. Simons, A.A.J. Torriero, P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, "High current density, efficient cycling of Zn^{2+} in 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide ionic liquid: The effect of Zn^{2+} salt and water concentration", *Electro. Commu.*, Vol. 18, 2012, p. 119.
 13. M. Xu, D.G. Ivey, Z. Xie, W. Qu, E. Dy, "The state of water in 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and its effect on Zn/Zn(II) redox behavior", *Electrochimica Acta*, Vol. 97, 2013, p. 289.
 14. H.-S. Choi, Y.-H. Oh, C.-H. Ryu, G.-J. Hwang, "Characteristics of the all-vanadium redox flow battery using anion exchange membrane", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, Vol. 45, No. 6, 2014, p. 2920.