

가교도가 조절된 세공충진 이온교환막의 제조 및 전기화학적 응용:

Part I. 전 바나듐 레독스 흐름전지

이지은·박예린·김도형·강문성[†]

상명대학교 그린화학공학과

(2017년 10월 23일 접수, 2017년 10월 25일 수정, 2017년 10월 26일 채택)

Preparation and Electrochemical Applications of Pore-filled Ion-exchange Membranes with Well-adjusted Cross-linking Degrees: Part I. All Vanadium Redox Flow Battery

Ji-Eun Lee, Ye-Rin Park, Do-Hyeong Kim, and Moon-Sung Kang[†]

Department of Green Chemical Engineering, Sangmyung University, 300 Anseo-dong, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungnam 31066, Republic of Korea

(Received October 23, 2017, Revised October 25, 2017, Accepted October 26, 2017)

요약: 본 연구에서는 얇은 폴리에틸렌 계 다공성 필름(두께 = 25 μm)에 이오노머를 충전시킨 세공충진 이온교환막을 개발하였으며 이를 적용한 전 바나듐 레독스 흐름전지의 충방전 특성을 고찰하였다. 특히 분자 크기가 다른 가교제를 혼합함으로써 이온교환막의 가교도 및 자유체적을 적절히 제어하여 저저항 및 저 바나듐 투과도를 나타내는 이온교환막을 제조하고자 하였다. 실험 결과, 제조된 세공충진 이온교환막은 상용막 대비하여 동등 수준의 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다. 또한 바나듐 이온 투과도 및 전 바나듐 레독스 흐름전지 성능 평가 실험을 통해 얇은 막 두께에도 불구하고 상용막 대비하여 낮은 바나듐 이온 투과도와 높은 충방전 효율을 나타냄을 확인하였다.

Abstract: In this study, we have developed pore-filled ion-exchange membranes (PFIEMs) filled with ionomer in a thin polyethylene porous film (thickness = 25 μm) and investigated the charge-discharge characteristics of the all vanadium redox flow battery (VRFB) employing them. Especially, the degree of crosslinking and free volume of the PFIEMs were appropriately controlled to produce ion-exchange membranes exhibiting both the low membrane resistance and low vanadium permeability by mixing crosslinking agents having different molecular size. As a result, the prepared PFIEMs exhibited excellent electrochemical properties which are comparable to those of the commercial membranes. Also, it was confirmed through the experiments of vanadium ion permeability and VRFB performance evaluation that the PFIEMs showed low vanadium ion permeability and high charge-discharge efficiency in comparison with the commercial membrane despite their thin film thickness.

Keywords: Pore-filled ion-exchange membranes, all vanadium redox flow battery, degree of crosslinking, free volume, low vanadium permeability

1. 서론

최근 대규모 에너지 저장 시스템(energy storage system, ESS)은 안정적인 전력 공급을 위한 스마트 그리드(smart grid)의 핵심 구성 요소로 큰 주목을 받고 있다.

특히, 레독스 흐름전지(redox flow batteries, RFBs)는 매우 유망한 대규모 에너지 저장 기술 중 하나로 알려져 있다[1-3]. 상기 레독스 흐름전지는 전극 활물질을 용액에 용해시킴으로써 매우 빠른 전극 반응을 일으키고, 높은 전력 및 용량을 위한 시스템 설계가 자유로우

[†]Corresponding author(e-mail: solar@smu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-5210-785X>)

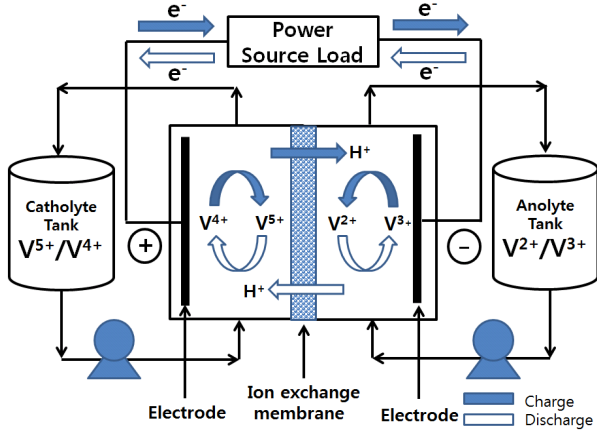


Fig. 1. Schematic drawing of all-vanadium redox flow battery system.

며, 소비 또는 열화된 전해질을 교체하여 신속한 재충전이 가능한 여러 가지 장점들을 가지고 있다[1-3]. 레독스 흐름전지에 활물질로 사용할 수 있는 다양한 전위를 갖는 산화-환원 쌍을 선택할 수 있으며 이 중 바나듐 산화-환원 쌍을 양극 및 음극 활물질로 이용하는 전 바나듐 레독스 흐름전지(all-vanadium redox flow battery, VRFB)가 가장 널리 사용되고 있다[1-5]. VRFB는 단일 활물질로 구성되었으며 높은 에너지 효율과 이온의 crossover 문제가 적은 장점을 가지고 있다[6,7]. Fig. 1에 VRFB 시스템의 구성도를 나타내었다.

한편 양극과 음극액의 혼합을 방지하는 멤브레인은 RFB 시스템의 충방전 성능 및 수명 등을 좌우하는 가장 중요한 구성 요소 중 하나이다. RFB 시스템에 사용되는 멤브레인은 전기적 저항이 낮고, 특정 이온에 대한 선택투과성이 높으며, 용매에 대한 확산계수가 작고, 화학적 및 기계적으로 안정하며, 가격이 저렴해야 한다[8]. 특히, 바나듐 레독스 흐름전지의 경우 전해질이 전이금속 활물질을 포함하고 있으며 강산성이므로 높은 내산성, 내산화성 및 바나듐 양이온 대비 수소이온에 대한 선택투과성이 우수한 멤브레인이 요구된다[9]. 현재 과불화탄소계 Nafion 막이 가장 널리 사용되고 있으나 비싼 멤브레인 비용 및 바나듐 이온의 crossover 문제로 인해 대체 멤브레인에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[4,10,11]. 특히 최근에는 높은 비용 효율성과 상대적으로 낮은 활물질의 crossover 특성을 가진 음이온 교환막을 적용한 VRFB 연구가 활발히 진행되고 있다[12]. 또한, Vijayakumar 등이 제안한 바에 따르면 막의 이온교환 용량을 저하시키는 비가역적 오염(fouling) 현

상은 양이온 교환 멤브레인의 음으로 하전된 술폰산기와 양으로 하전된 활물질 사이의 정전기적 상호 작용에 기인할 수 있다[13]. 이러한 점에서 장기 운전을 고려할 때 양이온 교환막 보다 음이온 교환막을 사용하는 것이 유리한 것으로 판단된다.

다양한 유형의 멤브레인 중에서 세공 충전막(pore-filled membrane, PFM)은 화학적으로 불활성이며 물리적 강도가 우수한 다공성 기재에 기능성 고분자를 충전한 형태의 막이다[14,15]. 전통적인 분류에서 균질 막(homogeneous membrane)과 불균질 막(heterogeneous membrane)의 중간적인 형태로 화학적 및 물리적 안정성이 우수하고 불균질 막처럼 저렴하게 막을 제조할 수 있으며 동시에 전기화학적으로는 균질 막에 가까운 특성을 가지고 있다[16-18]. 또한 바람직하지 않은 과도한 막 팽윤(membrane swelling) 현상은 기계적으로 강한 다공성 기재에 의해 효과적으로 방지될 수 있다. 따라서 최근 RFB 분야에서도 세공 충전막을 격막으로 적용하고자 하는 연구가 시도되어 왔다[19-21].

본 연구에서는 약 25 μm 두께의 다공성 지지체에 스티렌 및 가교제 단량체를 충전하고 *in-situ* 중합 및 후처리를 통해 세공충진 양이온 및 음이온 교환막을 제조하였으며 이들의 전기 화학적 특성 및 VRB 시스템에서의 충방전 성능을 측정하고 이를 상업용 멤브레인의 결과와 비교하였다. 특히, 단일 가교제와 더불어 다양한 조성의 혼합 가교제를 적용함으로써 멤브레인의 가교도 및 자유체적 조건을 조절하였으며 이를 통해 VRB 충방전 성능을 향상시킬 수 있는 최적화된 멤브레인 조건을 도출하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 세공충진 이온교환막 제조

세공충진 이온교환막을 제조하기 위해 이차전지용 분리막으로 사용되고 있는 폴리에틸렌 재질의 다공성 필름을 기재로 사용하였다(Hipore, thickness = 25 μm , porosity = 48.5%, Asahi Kasei E-materials Corp., Japan). 다공성 기재는 전처리를 위해 아세톤에 3시간 동안 함침시키고 세척 후 오븐에서 건조하였다. 음이온 교환 고분자 제조를 위한 단량체로는 styrene (Sty)과 vinylbenzyl chloride (VBC)를 사용하였고 단량체의 몰 비율은 3 : 1로 고정하였다. 양이온 교환 고분자 제조를 위한 단량체로는 Sty만을 사용하였으며 총 단량체 무게

Table 1. Chemical Structure of Crosslinkers Used in this Work

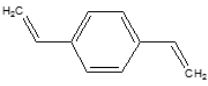
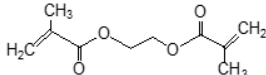
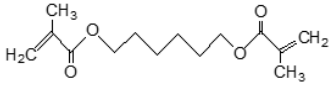
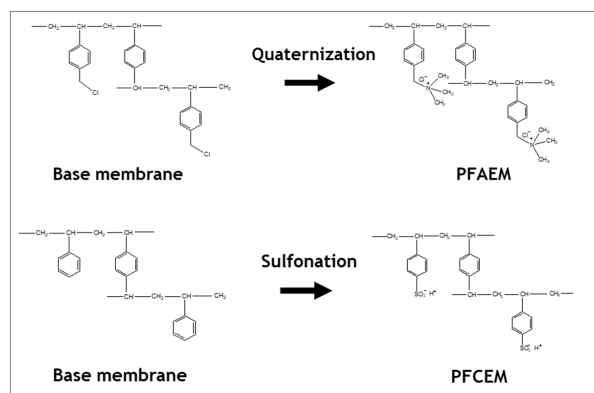
Cross-linker	Structural formula	Mw (g)
Divinylbenzene (DVB)		130.19
Ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA)		198.22
1,6-Hexanediol dimethacrylate (HDDMA)		254.32

Table 2. Monomer Compositions of Cation- and Anion-exchange Membranes which are Studied in this Work

Membrane	Monomer composition			Membrane	Monomer composition					
CEM	Sty (wt%)	Cross-linker (20 wt%)			AEM	VBC	Sty	Cross-linker (20 wt%)		
		DVB	EGDMA	HDDMA				DVB	EGDMA	HDDMA
PFCEM (Sty80/A)	80	18	1	1	PFAEM (VBC3/Sty1/A)	3	1	18	1	1
PFCEM (Sty80/B)	80	16	2	2	PFAEM (VBC3/Sty1/B)	3	1	16	2	2
PFCEM (Sty80/C)	80	14	3	3	PFAEM (VBC3/Sty1/C)	3	1	14	3	3
PFCEM (Sty80/D)	80	12	4	4	PFAEM (VBC3/Sty1/D)	3	1	12	4	4

를 기준으로 하여 80 wt%으로 조절하였다. 가교제로는 분자 크기가 상이한 divinylbenzene (DVB), ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), 1,6-hexanediol dimethacrylate (HDDMA)을 일정 비율로 혼합하여 사용하였다. 사용된 가교제의 상세 구조식 및 분자량을 Table 1에 정리하였다. DVB를 비롯한 가교제의 함량은 총 단량체 무게 기준 20 wt%로 조절하였으며 광중합을 위한 개시제로는 benzophenone (BP)을 선택하였다. 상세 단량체 조성은 Table 2에 정리하여 나타내었다. 상기 단량체 용액에 세척된 다공성 기체를 1시간 동안 상온에서 함침시켜 단량체가 세공에 완전히 충전될 수 있게 하였다. 이어 두 장의 이형필름 사이에 단량체가 충전된 고분자 기체를 삽입하고 롤링을 통해 밀착시킴으로써 잉여의 단량체를 제거하고 다시 두 장의 유리판 사이에 위치한 후 캡톤 테이프를 봉지하여 중합 과정 중 단량체의 유실 및 산소와의 접촉을 방지하였다. 광중합은 1 kW UV lamp를 장착한 챔버에서 약 10분 동안 진행되었다. 이후 음이온 교환막의 경우 4차 암모늄기를 도입하기 위해 1 M trimethylamine (TMA) 수용액에 기저막을 함침 하여 50°C에서 5시간 동안 4차 암모늄화 반응(quaternization)을 진행하였다. 양이온 교환막의 경우, 술폰산기를 도입하기 위하여 진한 황산과

**Fig. 2.** Reaction schemes of anion- and cation-exchange membranes studied in this work.

chlorosulfonic acid가 각각 50 wt%로 혼합된 용액에 함침하여 양이온 교환기를 도입하는 술폰산 화 반응(sulfonation)을 30°C 조건에서 10시간 동안 진행하였다. 상기 제조된 음이온 및 양이온 교환 고분자의 반응 및 화학 구조를 Fig. 2에 도시하였다. 제조된 세공충진 음이온 교환막과 양이온 교환막은 증류수를 이용하여 세척한 후 0.5 M NaCl 수용액에 함침시켜 보관하였다. 상기 멤브레인 제조를 위한 시약들은 모두 Sigma-Aldrich사에서 구입하였으며 별도의 정제 없이 사용하였다.

2.2. 막 특성 평가

제조된 이온교환막의 전기화학적 특성 및 충방전 성능을 비교하기 위한 상용 양이온 교환막과 음이온 교환막으로 Nafion 1135 (DuPont, USA)과 AMX (Astom Corp., Japan)을 각각 선정하였다.

양이온 교환막의 이온교환용량(ion-exchange capacity, IEC)은 전통적인 산-염기 적정을 통해 측정되었고 음이온 교환막의 경우는 Cl^- 이온의 농도를 측정하는 은적정법을 이용하여 결정되었다. 이온교환용량은 다음 식 (1)에 의해 계산되었다[16-18,22].

$$IEC = \frac{C \times V}{W_{dry\ mem}} \quad (1)$$

위 식에서 $W_{dry\ mem}$ 은 건조된 멤브레인의 질량이고, C 는 적정용액의 농도이고 V 는 적정을 위해 사용된 용액의 부피이다.

함수율(water uptake, WU)은 멤브레인의 젖은 무게 (W_{wet})와 건조 무게(W_{dry})를 측정하여 식 (2)에 나타낸 바와 같이 결정되었다.

$$WU = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100\% \quad (2)$$

막 전기저항(membrane electrical resistance, MER) 및 이온전도도(ion conductivity, σ)는 교류 임피던스 측정법을 통하여 결정되었다. 멤브레인을 0.5 M NaCl 전해질 용액에 충분히 함침 시킨 후, 2-point probe 클립 셀(clip cell)과 impedance analyzer가 포함된 potentiostat/galvanostat을 연결하여 전기저항을 측정하고 다음 식 (3)과 (4)로부터 각각 MEA 및 이온전도도를 산출하였다[16-18,22].

$$MER = (R_1 - R_2) \times Area \quad (3)$$

$$\sigma = \frac{L}{MER} \quad (4)$$

위 식에서 R_1 은 전해질과 멤브레인 저항의 합, R_2 는 전해질 용액의 저항을 나타내며 L 은 멤브레인의 두께를 나타낸다.

또한 이온수송수(transport number, \bar{t}_a for anion and

\bar{t}_c for cation)는 2-compartment diffusion cell을 이용한 *emf* 방법으로 측정되며 계산식은 식 (5) 및 (6)과 같다 [16-18,22].

$$E_m = \frac{RT}{F} (1 - 2\bar{t}_a) \ln \frac{C_L}{C_H} \quad (5)$$

$$\bar{t}_a + \bar{t}_c = 1 \quad (6)$$

위 식에서 E_m 은 측정된 셀 전위, R 은 기체상수, T 는 절대온도, F 는 Faraday 상수이며 C_L 과 C_H 는 NaCl 용액의 농도로 각각 1 mM과 5 mM으로 실험하였다. 셀 전위는 한 쌍의 Ag/AgCl 전극을 디지털 전압계에 연결하여 측정되었다.

제조된 이온교환막의 인장강도는 universal testing machine (5567 model, Instron)을 이용하여 dry 및 wet 조건에서 국제규격(ASTM method D-882-79)에 따라 측정되었다.

2.3. 바나듐 이온 투과도

이온교환막의 crossover 특성을 확인하기 위해 2-compartment diffusion cell을 이용하여 바나듐 이온 투과도 실험을 실시하였다. 셀에 측정할 막을 삽입하고 체결한 후 한쪽에는 2.0 M $\text{MgSO}_4/3.0$ M H_2SO_4 수용액 230 mL를 채우고 반대쪽에는 2.0 M $\text{VOSO}_4/3.0$ M H_2SO_4 수용액 230 mL를 채웠다. 이때 막의 유효면적은 16 cm^2 이었다. 마그네틱 교반기를 이용하여 각 compartment를 강하게 교반하였으며 2시간마다 2 mL씩 시료를 채취하여 UV/Vis spectroscopy를 이용한 흡광도 측정을 통해 바나듐 이온의 농도 변화를 모니터링하였다. 측정된 바나듐 이온의 농도와 compartment의 부피를 다음 식 (7)에 대입하여 바나듐 이온의 투과도(diffusion coefficient, D)를 산출하였다.

$$D = \frac{dC_L}{dt} \frac{\delta V_L}{A(C_H - C_L)} \quad (7)$$

상기 식에서 C_H 는 feed compartment의 농도, C_L 은 Uv/vis spectroscopy를 이용하여 측정한 permeate compartment의 농도, A 막의 유효면적, V_L 은 용액의 부피, 그리고 δ 는 막의 두께이다.

Table 3. Physical and Electrochemical Characteristics of Commercial and Prepared Pore-filled Ion-exchange Membranes

Membranes	Thickness (μm)	WU (%)	IEC (meq./g)	Conductivity (mS/cm)	MER ($\Omega \text{ cm}^2$)	Transport no. (-)
Nafion 1135 (Dupont)	95	19.52	0.91	9.31	1.02	0.962
PFCEM (Sty80/DVB20)	25	20.47	2.49	3.35	0.75	0.974
PFCEM (Sty80/A)	26	22.12	2.06	4.80	0.54	0.987
PFCEM (Sty80/B)	26	24.54	2.11	5.39	0.48	0.979
PFCEM (Sty80/C)	26	25.02	2.24	5.62	0.46	0.977
PFCEM (Sty80/D)	26	26.37	2.22	5.90	0.44	0.977
AMX (Astom)	135	22.60	1.42	4.16	3.15	0.970
PFAEM (VBC3/Sty1/DVB20)	26	18.73	2.18	3.33	0.78	0.975
PFAEM (VBC3/Sty1/A)	26	19.24	2.27	3.66	0.71	0.979
PFAEM (VBC3/Sty1/B)	26	19.87	2.26	3.77	0.69	0.978
PFAEM (VBC3/Sty1/C)	26	20.11	2.33	3.88	0.67	0.978
PFAEM (VBC3/Sty1/D)	26	21.36	2.34	3.82	0.68	0.977

2.4. 총방전 성능 평가

전 바나듐 흐름 전지의 총방전 성능 평가를 위해 lab-made non-flowing cell을 이용하였으며 음극 전해액은 2.0 M $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3/3.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 수용액을 사용하였고 양극 전해액으로 2.0 M $\text{VOSO}_4/3.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 수용액을 사용하였다. 음극 전해액과 양극 전해액은 각각 8 mL씩 주입하였고 Automatic battery cyler (WBCS 3000, Wonatech)를 이용하여 1.9 V까지 충전시킨 후 0.8 V까지 방전시켰다. 이때 전극 및 멤브레인의 유효면적은 12.5 cm^2 이었으며 인가된 전류밀도는 20 mA/cm^2 이었다. 총방전 실험에 사용된 carbon felt (GF20-3, Nippon Graphite)는 소수성을 제거하여 전해액에 대한 젖음성을 향상시키기 위해 셀 체결 전에 열풍기를 이용하여 400°C 에서 20분 동안 유지하고 그 후 500°C 에서 10분 동안 열처리하였다. 최종적으로 총방전 성능 평가를 위해 coulombic efficiency (CE), voltage efficiency (VE), energy efficiency (EE)를 각각 다음 식 (8)-(10)을 통해 산출하였다.

$$CE = \frac{\text{Discharge capacity (Ah)}}{\text{Charge capacity (Ah)}} \times 100\% \quad (8)$$

$$VE = \frac{\text{Average discharge voltage (V)}}{\text{Average charge voltage (V)}} \times 100\% \quad (9)$$

$$EE = CE \times VE \quad (10)$$

3. 결과 및 고찰

Table 3에 제조된 양이온 및 음이온 교환막의 기초적 막 특성 평가 결과를 상용막의 결과와 함께 정리하였다. 제조된 세공충진 이온교환막은 상용막과 비교하였을 때 이온교환용량이 현저히 높았으나 그에 비해 함수율은 다소 높거나 낮은 유사한 수준임을 확인할 수 있다. 이는 세공충진 멤브레인의 특징으로 불활성인 다공성 기체가 충전된 이오노머의 과도한 팽윤을 물리적으로 억제시키기 때문으로 사료된다. 또한 이온전도도는 상용막 대비 다소 열세였으나 얇은 막 두께로 인해 막의 전기적 저항(MER)은 상용막 보다 현저히 낮은 결과를 나타내었다. 또한 단일 가교제를 사용한 경우에 비해 분자 크기가 상이한 가교제들을 혼합하여 사용한 경우 상대적으로 낮은 전기적 저항을 나타냄을 확인할 수 있었다. 더욱이 사이즈가 상대적으로 큰 가교제의 함량이 증가할수록(A → D) 함수율이 증가하였고 이를 통해 막의 자유체적이 다소 증가함을 알 수 있으며 이온전도도를 향상시키는데 기여했을 것으로 판단되었다. 그러나 이러한 자유체적의 증가가 가교도의 저하를 의미하는 것은 아니다. 즉, 크기가 상대적으로 큰 가교제의 함량이 증가할수록 상대이온에 대한 이온수송수는 감소하지 않았으며 단일 가교제 사용 시 보다 다소 높은 수준의 수치를 나타내었다. 종합적으로 혼합 가교제를 이용하여 제조된 세공충진 이온교환막은 상용막 대비 동등 수준 이상의 우수한 전기화학적 특성을 나타냄

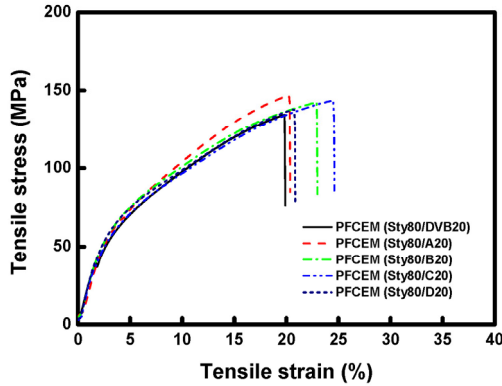


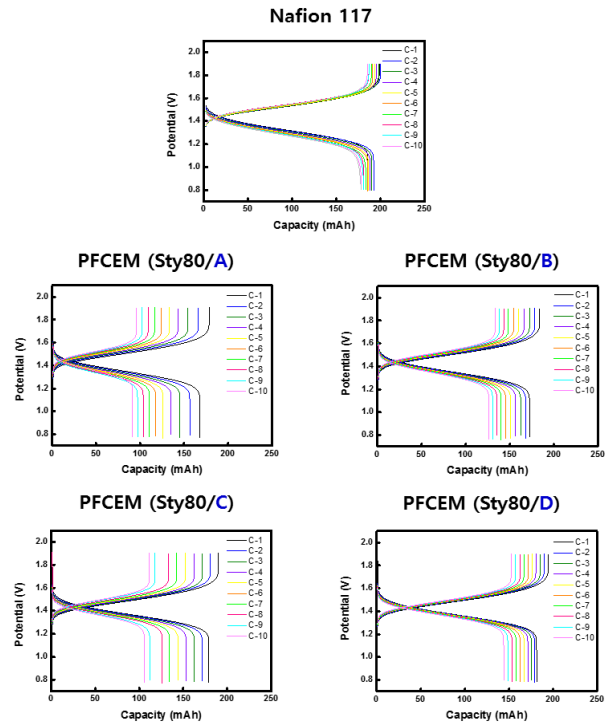
Fig. 3. Stress-strain curves of PFCEMs prepared with different crosslinking conditions, respectively (@ dry state, RT).

을 확인할 수 있었다.

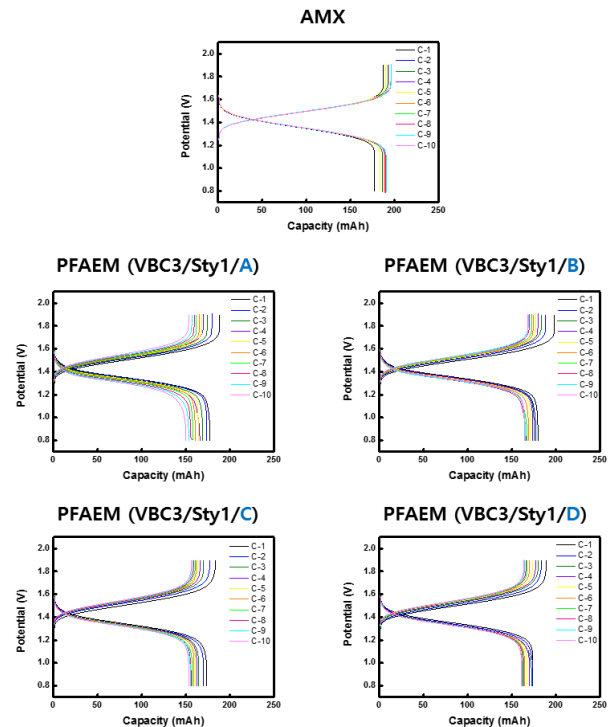
Fig. 3에 상이한 가교조건으로 제조된 PFCEM의 물리적 강도 측정 결과를(stress-strain curve) 도시하였다. 얇은 막 두께에도 불구하고 상용막에 뒤떨어지지 않는 우수한 인장 강도를 나타냄을 확인할 수 있었다(cf. Nafion 117: Tensile strength=27.04 MPa at dry state/RT). 또한 분자 크기가 상대적으로 큰 가교제의 함량이 증가할수록(A → D) 인장 강도가 증가하는 경향성을 나타내었다. 이 결과로부터 앞서 논의된 바와 같이 혼합 가교제를 사용하여 멤브레인의 자유체적을 증가시키며 동시에 가교도를 증가시키는 결과를 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

전 바나듐 레독스 흐름전지의 충방전 특성 평가를 동일한 조건에서 각 멤브레인에 대하여 20 cycle씩 실시하였으며 해당 실험으로부터 얻은 충방전 곡선을 Fig. 4에 비교 도시하였다. 결과로부터 멤브레인에 따라 충방전 특성이 크게 변함을 알 수 있으며 특히 cycle에 따른 용량 변화가 크게 차이남을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 멤브레인의 특성에 따라 상이한 활물질 및 용매의 투과도 등에 의해 충방전 결과가 영향을 받고 있음을 의미한다.

상기 전 바나듐 레독스 흐름전지의 충방전 곡선으로부터 계산된 효율 결과를 Fig. 5에 정리하여 도시하였다. 양이온 교환막(PFCEMs)의 경우 혼합 가교 조건에 상관없이 거의 일정한 전류효율(coulombic efficiency, CE) 결과를 나타내었으며 반면에 전압효율(voltage efficiency, VE)은 이온전도도의 결과와 좋은 상관관계를 나타내었다. 즉, 분자 사이즈가 상대적으로 큰 가교제의 함량이 증가할수록(A → D) 자유체적의 증가로 이온전



(a)



(b)

Fig. 4. Charge-discharge curves of VRFBs utilizing different (a) cation- and (b) anion-exchange membranes, respectively (current density = 20 mA/cm²).

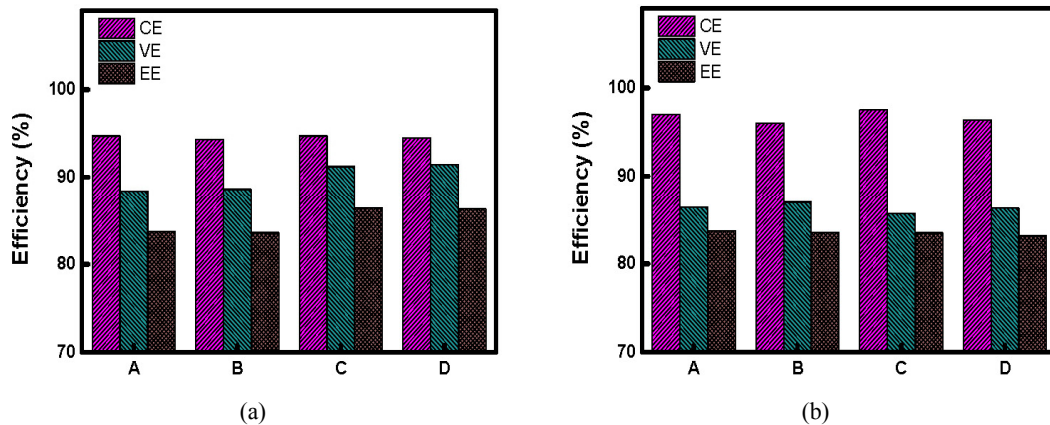


Fig. 5. Charge-discharge efficiencies of VRFBs utilizing (a) PFCEMs and (b) PFAEMs, respectively.

Table 4. Charge-discharge Efficiencies of VRFBs Utilizing Different Cation- and Anion-exchange Membranes

Membranes	CE (%)	VE (%)	EE (%)
Nafion 1135 (DuPont)	94.8	92.0	87.2
AMX (Astom)	96.2	85.3	82.1
PFCEM (Sty80/D)	94.5	91.4	86.3
PFAEM (VBC3/Sty1/A)	97.0	86.4	83.7

도도가 향상되었고 따라서 막의 전기적 저항 감소로 인해 전압효율이 증가한 결과로 해석할 수 있다. 그러나 Table 2의 결과로부터 확인할 수 있는 바와 같이 음이온 교환막(PFAEMs)의 경우에는 비교군 내에서(A~D) PFCEMs에 비해 상대적으로 자유체적 증가 및 전기적 저항 감소 효과가 작았으며 이로 인해 뚜렷한 충방전 성능 변화의 경향성은 관찰하기 어려웠다. 다만 충방전 성능의 관점에서는 혼합 가교조건 A에서 가장 높은 에너지 효율을 나타내었다. 또한 PFAEM의 경우 PFCEM에 비해 CE가 우세함을 확인할 수 있었으며 이는 양이온인 바나듐 활물질의 crossover가 음전하를 띤 4차 압모늄 그룹과의 정전기적 반발력에 의해 감소하였기 때문으로 생각할 수 있다. 반면에 막 저항에 영향을 받는 VE의 경우, 수소이온 전도도가 높은 PFCEM이 PFAEM보다 높은 수치를 나타내었다.

전 바나듐 레독스 흐름전지의 충방전 곡선으로부터 계산된 주요 효율 결과를 Table 4에 정리하였다. 가장 우수한 수소이온 전도도를 가진 Nafion 1135 막을 사용한 경우 높은 VE 특성으로 인해 가장 높은 에너지 효율을 나타내었다. 그러나 본 연구에서 개발한 가교 구조가 조절된 세공충진 양이온 교환막(PFCEM (Sty80/D))의

Table 5. Crossover Rates of Vanadium Redox Ion through Cation- and Anion-exchange Membranes Studied in this Work

Membrane	VO_2^+ permeability (cm^2/sec)
Nafion 1135 (DuPont)	1.303×10^{-5}
AMX (Astom)	7.257×10^{-6}
PFAEM (VBC3/Sty1/DVB20)	1.045×10^{-5}
PFAEM (VBC3/Sty1/A)	6.726×10^{-6}

경우 Nafion 막과 동등 수준의 충방전 성능을 나타내었다. 세공충진 음이온 교환막(PFAEM (VBC3/Sty1/A))의 경우에는 낮은 수소이온 전도도로 인해 양이온 교환막에 비해 상대적으로 낮은 VE를 나타내었으며 이로 인해 다소 낮은 에너지 효율을 나타내었다. 그러나 낮은 바나듐 crossover로 인해 높은 CE 특성을 나타내었으며 결과적으로 상용 음이온 교환막인 AMX에 비해 다소 높은 에너지 효율을 달성할 수 있었다.

Table 5에 바나듐 양이온의 투과 특성을 측정된 결과를 정리하였다. 단일 가교제를 사용한 PFAEM (VBC3/Sty1/DVB20)의 경우 음이온 교환막이지만 얇은 두께로 인해 바나듐 양이온의 투과도가 높음을 알 수 있다. 그러나 혼합 가교제를 도입한 경우 가교도가 향상되어 바나듐 양이온의 투과도가 크게 감소함을 확인할 수 있었다. 결과적으로 얇은 막 두께에도 불구하고 상용막인 AMX 막보다 낮은 바나듐 투과도를 달성할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 전 바나듐 레독스 흐름전지 응용을 위한 세공충진 이온교환막을 제조하고 특성분석을 수행

하였다. 특히 분자 사이즈가 상이한 가교제를 2종 이상 혼합함으로써 이온교환막의 가교도 및 자유체적을 적절히 제어하여 저저항 및 저바나듦 투과도를 나타내는 이온교환막을 제조하는 것을 목표로 하였다. 실험 결과, 분자 크기가 상대적으로 큰 가교제의 함량이 증가할수록 자유체적을 증가하고 막의 전기적 저항은 감소하는 경향성을 나타내었다. 또한 가교도가 증가하여 막의 인장강도도 동시에 향상되는 것을 확인하였다. 제조된 세공충진 이온교환막은 상용막과 비교하여 동등 수준 이상의 우수한 전기화학적 성능을 나타내었다. 또한 전바나듦 레독스 흐름전지 성능 평가를 수행한 결과 상용막 대비 동등 수준의 충방전 성능을 나타냄을 확인할 수 있었다. 특히 혼합 가교제의 적용을 통해 바나듦 활물질의 투과도를 크게 낮추어 전류 효율을 향상시킬 수 있었으며 동시에 자유체적 증가에 따른 이온전도도 향상 효과가 전압 효율 증가에 큰 영향을 미침을 확인할 수 있었다.

감 사

This work was supported in part by the Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Korea government (MSIP) (2015R1A1A1A05001486) and the Technology Innovation Program funded by the Korea government (MOTIE) (No. 10047796).

Reference

1. M. Skyllas-Kazacos and F. Grossmith, "Efficient vanadium redox flow cell", *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2950 (1987).
2. G. J. Hwang and H. Ohya, "Preparation of cation exchange membrane as a separator for the all-vanadium redox flow battery", *J. Membr. Sci.*, **120**, 55 (1996).
3. W. Wang, Q. Luo, B. Li, X. Wei, L. Li, and Z. Yang, "Recent progress in redox flow battery research and development", *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 970 (2013).
4. G. J. Hwang and H. Ohya, "Crosslinking of anion exchange membrane by accelerated electron radiation as a separator for the all-vanadium redox flow battery", *J. Membr. Sci.*, **132**, 55 (1997).
5. Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, and J. Liu, "Electrochemical energy storage for green grid", *Chemical reviews*, **111**, 3021 (2011).
6. C. Ding, H. Zhang, X. Li, T. Liu, and F. Xing, "Vanadium flow battery for energy storage: Prospects and challenges", *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 1281 (2013).
7. B. Jiang, L. Yu, L. Wu, D. Mu, L. Liu, J. Xi, and X. Qiu, "Insights into the impact of the Nafion membrane pretreatment process on vanadium flow battery Performance", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 12228 (2016).
8. S. C. Chieng, M. Kazacos, and M. S. Kazacos, "Preparation and evaluation of composite membrane for vanadium redox battery application", *J. Power Sources*, **39**, 11 (1992).
9. T. Mohammadi, S. C. Chieng, and M. S. Kazacos, "Water transport study across commercial ion exchange membranes in the vanadium redox flow battery", *J. Membr. Sci.*, **133**, 151 (1997).
10. T. Mohammadi and M. S. Kazacos, "Evaluation of the chemical stability of some membranes in vanadium solution", *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 153 (1997).
11. C. Sun, J. Chen, H. Zhang, X. Han, and Q. Luo, "Investigations on transfer of water and vanadium ions across Nafion membrane in an operating vanadium redox flow battery", *J. Power Sources*, **195**, 890 (2010).
12. D. Chen, M. A. Hickner, E. Agar, and E. C. Kumbur, "Optimized anion exchange membranes for vanadium redox flow batteries", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 7559 (2013).
13. M. Vijayakumar, B. Schwenzer, S. Kim, Z. Yang, S. Thevuthasan, J. Liu, G. L. Graff, and J. Hu, "Investigation of local environments in Nafion-SiO₂ composite membranes used in vanadium redox flow batteries", *Solid State Nuclear Magnetic*

- Resonance*, **42**, 71 (2012).
14. T. Yamaguchi, S. Nakao, and S. Kimura, "Plasma-graft filling polymerization: Preparation of a new type of pervaporation membrane for organic liquid mixtures", *Macromolecules*, **24**, 5522 (1991).
 15. T. Yamaguchi, F. Miyata, and S. Nakao, "Pore-filling type polymer electrolyte membranes for a direct methanol fuel cell", *J. Membr. Sci.*, **214**, 283 (2003).
 16. D.-H. Kim, J.-S. Park, M. Choun, J. Lee, and M.-S. Kang, "Pore-filled anion-exchange membranes for electrochemical energy conversion applications", *Electrochim. Acta*, **222**, 212 (2016).
 17. D.-H. Kim and M.-S. Kang, "Preparation and characterizations of ionomer-coated pore-filled ion-exchange membranes for reverse electrodialysis", *Membr. J.*, **26**, 43 (2016).
 18. D.-H. Kim, J.-S. Park, and M.-S. Kang, "Controlling water splitting characteristics of anion-exchange membranes by coating imidazolium polymer", *Membr. J.*, **25**, 152 (2015).
 19. S.-J. Seo, B.-C. Kim, K.-W. Sung, J. Shim, J.-D. Jeon, K.-H. Shin, S.-H. Shin, S.-H. Yun, J.-Y. Lee, and S.-H. Moon, "Electrochemical properties of pore-filled anion exchange membranes and their ionic transport phenomena for vanadium redox flow battery applications", *J. Membr. Sci.*, **428**, 17 (2013).
 20. W. Wei, H. Zhang, X. Li, Z. Mai, and H. Zhang, "Poly(tetrafluoroethylene) reinforced sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for vanadium redox flow battery application", *J. Power Sources*, **208**, 421 (2012).
 21. X. Li, H. Zhang, Z. Mai, H. Zhang, and I. Vankelecom, "Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications", *Energy Environ. Sci.*, **4**, 1147 (2011).
 22. D.-H. Kim, Y.-E. Choi, J.-S. Park, and M.-S. Kang, "Development and application of cation-exchange membranes including chelating resin for efficient heavy-metal ion removal", *Membr. J.*, **27**, 129 (2017).