

철-크롬 산화환원흐름전지에서 Nafion막의 철-크롬 Crossover

김영숙* · 오소형 · 김은비 · 김다영 · 김성지 · 추천호* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
57922 전라남도 순천시 중앙로 255
*(주)ETIS

10122 경기도 김포시 고촌읍 풍곡리 431-1
(2017년 9월 15일 접수, 2017년 10월 13일 수정본 접수, 2017년 10월 16일 채택)

Iron-Chrome Crossover through Nafion Membrane in Iron-Chrome Redox Flow Battery

Young-Sook Kim*, So-Hyeong Oh, Eunbi Kim, Dayoung Kim, Seongji Kim, Cheun-Ho Chu* and Kwonpil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 255, Jungang-ro, Suncheon-si, Jeollanam-do, 57922, Korea

*ETIS Co, 431-1, Punggok-ri, Gochon-eup, Gimpo-si, Gyeonggi-do, 10122, Korea

(Received 15 September 2017; Received in revised form 13 October 2017; accepted 16 October 2017)

요 약

산화환원흐름전지(Redox Flow Battery, RFB)는 대용량 에너지 저장장치로 바나듐 산화환원흐름전지가 대표적인 RFB인데, VRFB는 고가인 점이 문제다. 철-크롬 RFB는 저가의 활물질을 사용해 경제적인 점이 장점인데, 성능이 낮은 점이 해결해야 할 과제다. 낮은 성능의 한 원인이 활물질의 크로스오버인데, 본 연구에서 철과 크롬 이온의 Nafion 막 크로스오버 및 Nafion 막의 안정성에 대해 실험하였다. 철과 크롬이온의 Nafion 막 투과도는 각각 5.5×10^{-5} , 6.0×10^{-5} cm²/min 이었다. Nafion 막에서 바나듐 이온의 투과도 2.9×10^{-6} cm²/min 보다 18.9~20.7배 높아 철과 크롬 이온의 Nafion 막 크로스오버가 성능 저하의 한 원인임을 보였다. 온도 증가에 따라 크로스오버가 급증(활성화 에너지 38.8 kJ/mol)하므로 낮은 온도에서 구동하는 것이 크로스오버에 의한 성능감소를 저하시키는 방법임을 나타냈다. Nafion막은 3M HCl용액에서 비교적 안정적이었다.

Abstract – The redox flow battery (RFB) is a large-capacity energy storage equipment, and the vanadium redox flow cell is a typical RFB, but VRFB is expensive. Iron-chrome RFBs are economical because they use low-cost active materials, but their low performance is a urgent problem. In this study, the crossover of iron and chromium ion through Nafion membrane and the stability of Nafion membrane in HCl solution were investigated. The permeability of iron and chrome ion through Nafion were 5.5×10^{-5} and 6.0×10^{-5} cm²/min, respectively, which was 18.9~20.7 times higher than that of vanadium ion (2.9×10^{-6} cm²/min). The crossover of iron and chromium ions were shown to be a cause of performance decrease in Iron-chrome RFB. As the temperature increases, the crossover increases rapidly (activation energy 38.8 kJ/mol), indicating that operation at low temperature is a method to reduce the performance loss due to crossover. Nafion membranes were relatively stable in 3 M HCl solution.

Key words: Redox Flow Battery, Iron, Chrome, Crossover, Nafion, Membrane

1. 서 론

최근에 이산화탄소 감축 의무에 따라 태양광, 풍력발전 등 신재생에너지의 보급이 확대되고 있다. 대규모 태양광 발전이나 풍력발전의 경우 환경의 변화에 따라 출력의 변동이 커 전력저장용 대용량 2차 전지가 필요하다. 대용량의 전력저장이 가능한 2차 전지

로는 납축전지, NaS 전지 그리고 레독스 흐름전지(Redox Flow Battery, RFB) 등이 있다. 납축전지는 낮은 에너지 밀도, 짧은 수명, 중금속인 납사용 문제 등이 있고 NaS 전지는 300 °C 이상의 고온에서 작동해야 하고 운전 단가가 높은 점 등이 단점이다. 이에 비해 RFB는 상온 작동형이며 대형화가 편리하며 초기비용이 낮은 점 등이 장점이어서 현재 연구개발이 활발히 진행되고 있다[1].

RFB는 두 활물질(electroactive material)의 산화-환원을 통해 충전되면서 에너지를 저장하는 시스템이다. RFB 구성요소는 2개의 전해질(활물질) 저장탱크와 전해질을 순환시키는 펌프 그리고 이온 교환막과 anode, cathode로 되어 있다. 활물질은 V, Br, Fe, Cr, Zn,

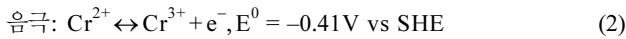
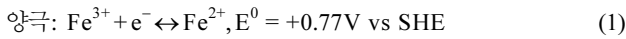
†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Ti 등을 강산수용액에 용해하여 제조한 전해질을 사용한다[1]. 막은 두 활물질의 혼합을 막고 이온 전도의 역할을 한다. 그래서 막은 높은 이온 전도도, 낮은 수분 흡수(water uptake), 높은 화학적, 열적 안정성이 요구된다[2]. 막은 RFB의 성능과 경제성을 좌우하는 중요한 요소다.

대표적인 RFB는 바나듐 RFB(VRFB)인데 전해질이 차지하는 비용이 53%로 경제성에 문제가 있어[3], 지구상에 많이 존재해 저가인 철과 크롬을 전극 활물질로 사용[4,5]하는 철-크롬 RFB (Iron-Chrome Redox Flow Battery, ICRFB)는 전해질이 차지하는 비용이 9%로 낮아 관심을 끌고 있다[3,6-10]. ICRFB의 양쪽 전극에서 반응식은 아래 식과 같다[6].



ICRFB를 VRFB와 비교하면 ICRFB는 VRFB와 높은 전류 밀도에서 비슷한 에너지 효율을 갖지만[6] VRFB에 비해 용량감소 속도가 높다는 단점이 있다[11]. 이와 같은 성능 감소는 전극에 기인하는 바가 크지만 고분자 막에도 영향이 있으므로 본 연구에서는 Nafion막의 철/크롬 이온 Crossover를 측정해 성능감소 영향을 파악하고자 하였다. Crossover 장시간 실험 후 고분자 막 열화에 대해서도 IR 분석 등을 통해 연구하였다.

2. 실험

ICRB 단위전지는 전극으로 카본펠트, 이온교환막, graphite plate, 집전판, 알루미늄 end plate로 구성하였다. 이온교환막은 불소계막으로 Nafion 211 막을 체결해 전해질 용액을 순환시키며 전기를 가지지 않은 상태에서 활물질의 크로스오버만 측정하였다. 이온교환막은 두께 25 μm , 유효면적 25 cm^2 인 막을 사용했다. 활물질 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%) 0.5~2.0 M, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%) 0.5~2.0 M를 HCl(Aldrich, 35%) 1.0~4.0 M에 용해시킨 100 ml 용액을 탱크에 저장시킨 후 20~80 ml/min 유속으로 cell에 순환시키면서 크로스오버된 활물질의 농도를 측정하였다.

철, 크롬 이온의 농도는 UV 분광광도계(Simadzu UV-1650PC)를 이용해 Fig. 1과 같이 나타난 Fe^{2+} 와 Cr^{3+} 각각 332 nm, 617 nm의 흡광도를 측정해 검량곡선으로 환산하였다. 그리고 용액을 순환시키면서 철, 크롬 이온의 농도를 시간에 따라 측정해 투과도를 식(3)에 의해 계산하였다.

$$V \frac{dC_t}{dt} = A \frac{P}{L} (C_0 - C_t) \quad (3)$$

여기서 V는 용액 체적, C_0 는 초기 농도, C_t 는 t 시간에 염산 탱크의 활물질 농도, A는 용액에 접한 막의 면적, P는 활물질 이온 투과도, L은 막의 두께다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 고분자 막의 오염 영향

염산이 철이온 막투과에 미치는 영향을 확인하기 위해 FeCl_2 1 M을 염산 1~3 M에서 용해시킨 후 3시간 동안 철이온 투과농도를 측

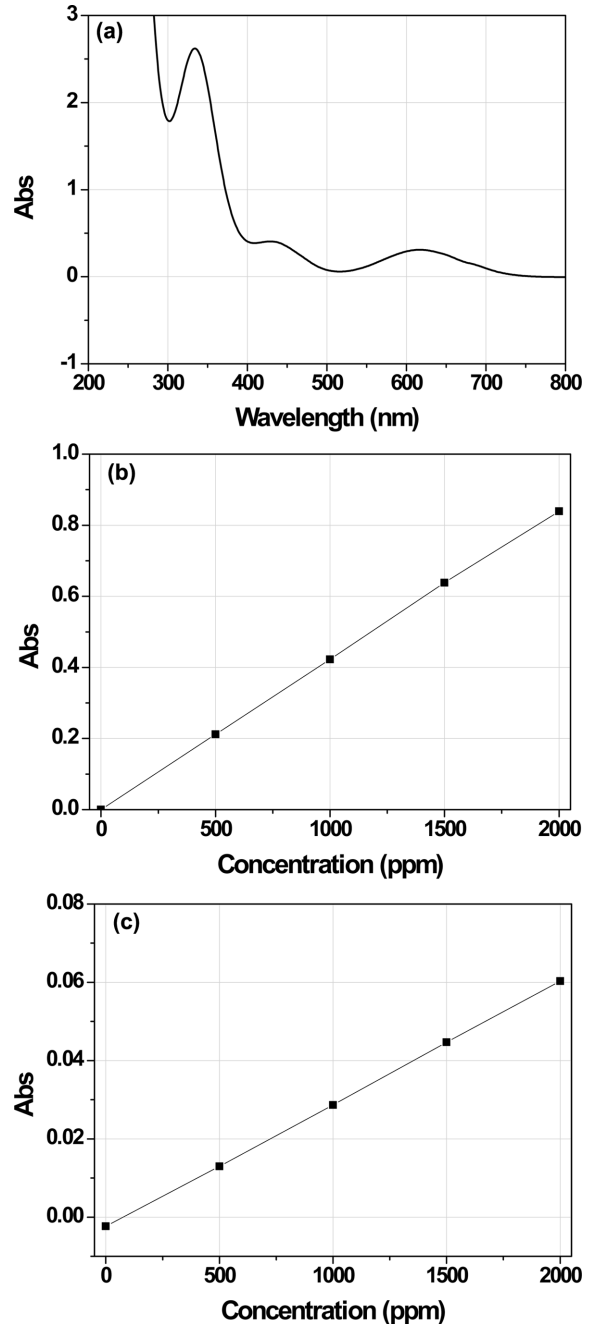


Fig. 1. The UV-vis spectra of Fe and Cr ion solutions (a) and calibration curve of Fe at 332 nm (b), Cr at 617 nm (c).

정한 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 염산 농도가 높을수록 철 이온 투과도가 높을 것이라고 예상했는데 예상과 다르게 염산농도가 낮을수록 철 이온 투과도가 높았다. 막 1개로 연속 실험한 것이어서 실험순서가 영향이 있을 것이라 보고 확인한 결과 1 M, 2 M, 3 M 순서로 실험하였고, 농도가 높더라도 나중에 한 것이 투과도가 낮아 CI이나 불순물에 의한 오염 영향이 있을 것이라 판단하였다. 그래서 투과실험 후 Nafion막을 고분자전해질 연료전지에서 세척하듯이 과산화수소와 황산으로 세척하였다. Fig. 3에 세척 전후 Nafion막의 FT-IR 분석 결과를 나타냈다. 세척한 막의 모든 피크가 세척하지 않은 막보다 전체적으로 크다. 세척하지 않고 나중에 투과도 실험한 경우 FT-IR상에 나타나지는 않지만 막을 오염시킨 물질에

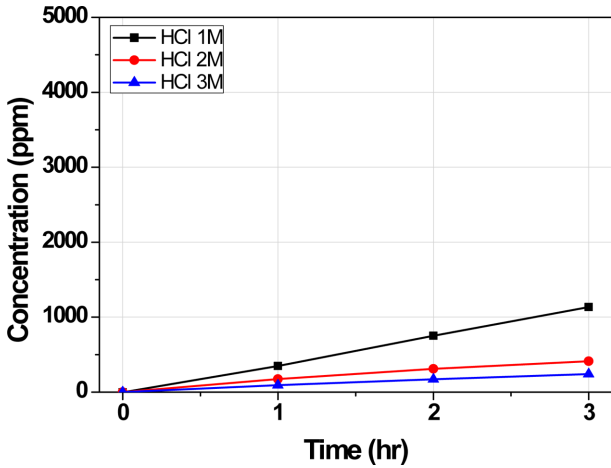


Fig. 2. Fe ion concentration crossover as a function of HCl concentration without membrane washing during crossover experiment.

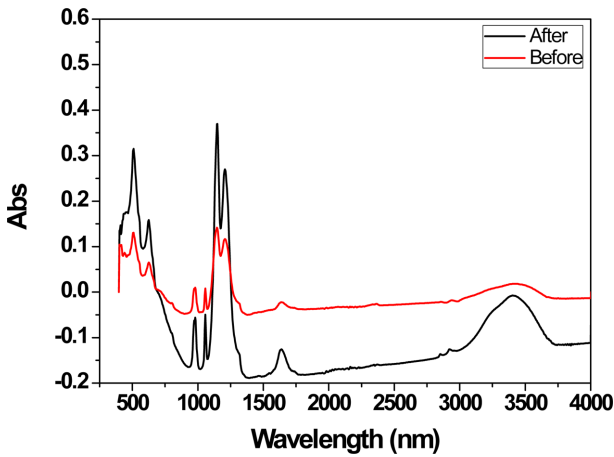


Fig. 3. FT-IR of Nafion membrane before and after washing with H₂O₂ and H₂SO₄.

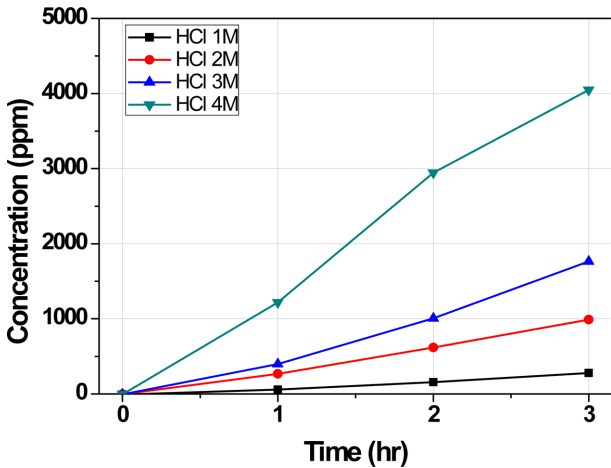


Fig. 4. Fe ion concentration crossover as a function of HCl concentration with membrane washing during crossover experiment.

의해 투과도가 감소함을 보인 것이다.

막을 세척하면서 염산이 철이온의 막투과에 미치는 영향을 확인하기 위해 FeCl₂ 1M을 염산 1~4 M에서 용해시킨 후 3시간 동안 철이온 투과농도를 측정 한 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 세척하지 않

았을 때와 반대로 염산 농도가 높을수록 철 이온 투과도가 높아짐을 확인하였다.

3-2. 철, 크롬 농도의 영향

철과 크롬이온 농도를 변화시키면서 전해질 막 투과도를 비교하였다. 염산 3 M에서 실험한 결과를 Fig. 5, 6에 각각 나타냈는데, 농도가 높을수록 투과가 잘 됨을 보이고 있다. 전체적으로 철 이온 보다 분자량이 작은 크롬이온의 크로스오버가 약간 큼을 보이고 있다. (3)식에 의한 철과 크롬이온 투과도는 각각 5.5×10^{-5} , $6.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{min}$ 으로 Nafion 막에서 바나듐 이온의 투과도 $2.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$ 보다 18.9~20.7배 높다[12]. 그래서 바나듐RFB보다 ICRFB가 활물질 Crossover가 문제가 됨을 확인할 수 있다. 바나듐RFB의 방전 용량 감소(Discharge capacitor decay)는 사이클 당 0.3%인데 ICRFB는 1.2%로[3] 4배 높은 이유 중 하나가 ICRFB의 활물질 Crossover가 높은 것이다.

Crossover에 대한 모델은 crossover 확산 모델이 대표적인데 이 모델은 막을 통한 물질의 플럭스는 농도차가 구동력이고, 투과계수는 확산 계수와 용해도의 곱이라고 하였다[13]. 철과 크롬의 Nafion 막에서 확산계수와 용해도를 곱한 투과계수가 철보다 크롬이 약간 크다고 할 수 있다.

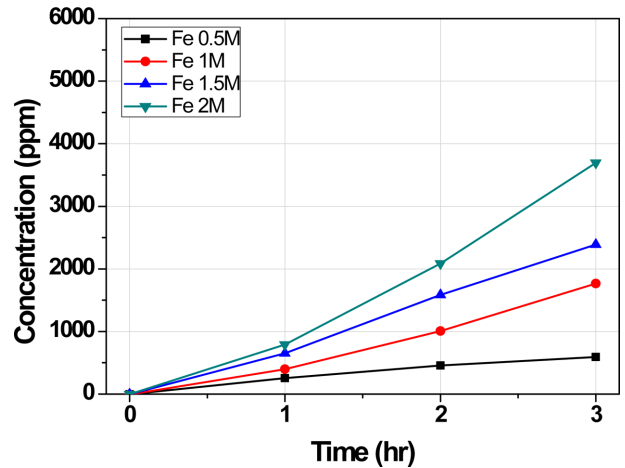


Fig. 5. Fe ion concentration crossover as a function of Fe ion concentration in 3 M HCl solution.

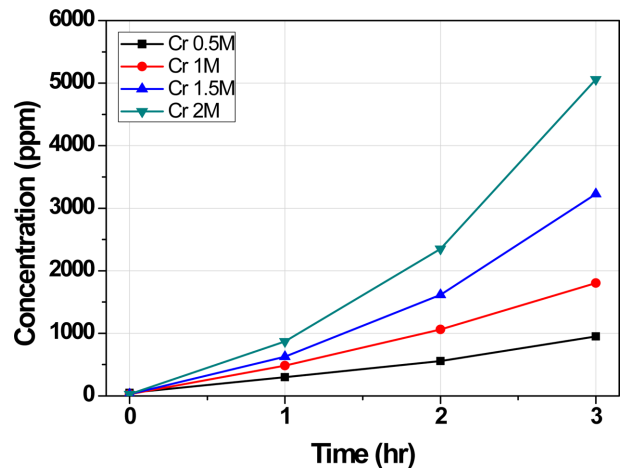


Fig. 6. Cr ion concentration crossover as a function of Cr ion concentration in 3 M HCl solution.

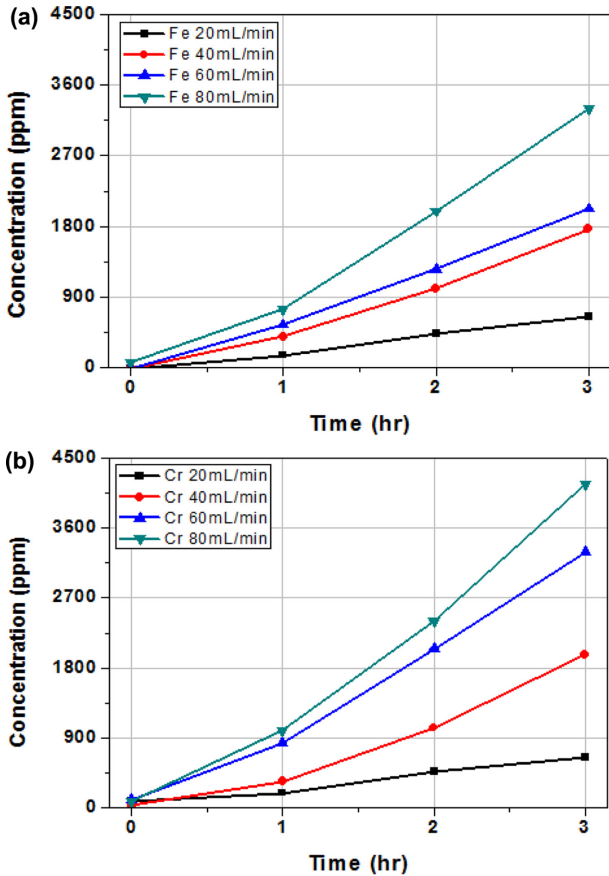


Fig. 7. Ion concentration crossover as a function of circulation rate of solution, (a) Iron, (b) Chrome.

3-3. 순환속도 및 온도의 영향

용액의 순환속도 변화를 주면서 투과된 철, 크롬 이온들의 농도를 측정 한 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 용액순환속도가 20 ml/min에서 80 ml/min으로 증가하면서 철 이온과 크롬이온 모두 투과도가 4~5 배 증가하였다. 순환속도의 증가는 강제 대류에 의한 막 표면의 이온 농도를 향상시키고 이에 따라 양쪽 막의 이온 농도차가 커져 막을 통한 확산속도가 증가한 것이라고 해석할 수 있다. 이온 투과에 따른 철-크롬 RFB의 효율 감소만을 고려한다면 용액 순환속도를 낮추는 것이 유리하다는 것을 보이고 있다.

온도를 20 °C에서 50 °C로 변화시키며 철이온 투과도를 측정하여 Fig. 8에 나타냈다. 온도가 상승하면서 투과한 이온의 농도가 증가하였음을 확인하였다. 물질전달의 온도의존성은 반응속도처럼 아레니우스식 형태를 따르므로 아레니우스 플롯을 Fig. 9에 나타냈다. 기울기로부터 구한 활성화 에너지(Activation Energy)가 38.8 kJ/mol로 비교적 큰 값을 나타내 철이온이 막을 통과하는데 열에 의한 에너지 공급이 많은 영향을 줄을 보인 것이다. 즉 철 이온의 투과도를 낮추기 위해서는 낮은 온도에서 구동하는 것이 유리함을 보였다.

3-4. 염산 용액에서 Nafion막의 내구성

Nafion 막은 내구성이 강한 막이지만 고분자 전해질 연료전지 (PEMFC) 구동조건에서는 열화(degradation) 되므로 고분자 전해질 막의 짧은 수명이 문제가 되고 있다[14,15]. 고농도의 염산을 사용

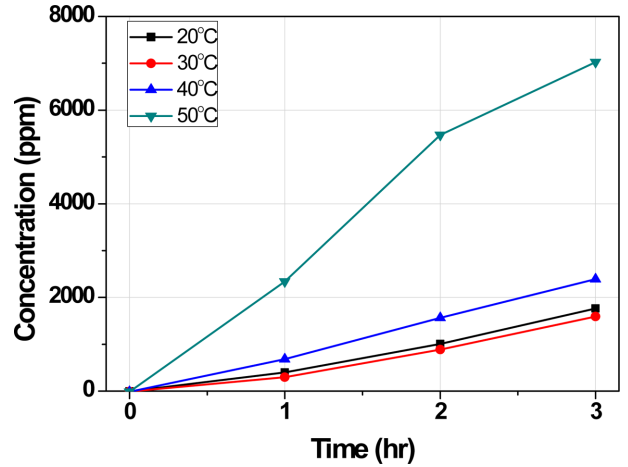


Fig. 8. Variation of Fe ion concentration crossover according to temperature.

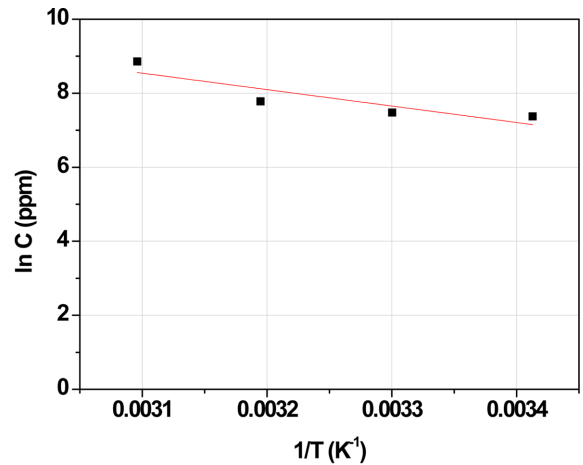


Fig. 9. Arrhenius plot of Fe ion diffusion through Nafion 211 membrane.

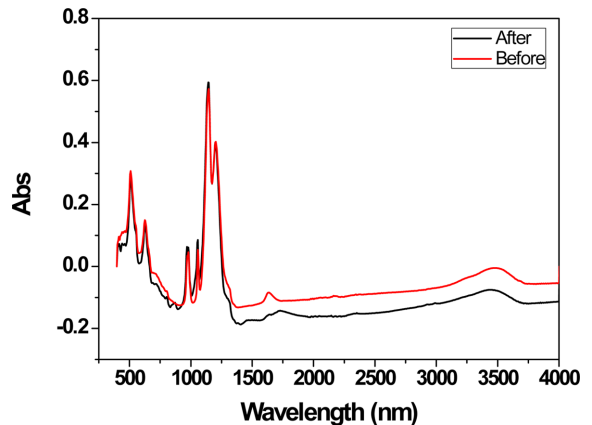


Fig. 10. Comparison of FT-IR of Nafion membrane before and after 7day degradation in 3 M HCl solution at room temperature.

하는 철크롬 RFB에서 Nafion막의 내구성에 대해서 평가하기 위해 7일간 상온에서 3 M 염산에 침지 후 막을 분석했다. 무게 변화가 없었고 FT-IR 분석결과 Fig. 10과 같이 피크 변화가 없어 본 테스트 범위에서 열화는 없었다. 그러므로 본 실험과정에서 막의 열화에 의한 영향은 거의 없었다고 할 수 있다. PEMFC 구동조건에서는 수

소와 산소가 백금 전극 촉매상에서 만나 라디칼이나 과산화수소가 발생하여 막을 열화시키는데, ICRFB 조건에서는 이들 요소들이 없어 PEMFC에서보다 Nafion 막이 내구성이 높았다[16].

4. 결 론

철-크롬 산화환원흐름전지에서 활물질인 철과 크롬 이온의 Nafion 막 크로스오버 및 Nafion 막의 안정성에 대해 실험한 결과를 정리하면 다음과 같다.

철과 크롬 화합물의 음이온 성분들의 표면 흡착에 의해 철과 크롬 이온의 투과도가 방해를 받아 투과도가 감소하였다. 이들 음이온 물질들이 활물질의 크로스오버를 감소시켜 성능 감소를 막는 역할을 할 수 있음을 보인 것이다.

염산, 철과 크롬 이온의 농도가 증가할수록 이온 투과속도는 증가함을 확인하였다. 그리고 용액의 순환속도에 비례하여 철, 크롬 이온의 투과도가 증가하였다. 철과 크롬이온의 Nafion 막 투과도는 각각 5.5×10^{-5} , 6.0×10^{-5} cm²/min이었다. Nafion 막에서 바나듐 이온의 투과도 2.9×10^{-6} cm²/min 보다 18.9~20.7배 높아 철과 크롬 이온의 Nafion 막 크로스오버가 성능 저하의 한 원인을 보였다.

철이온 Nafion 막 확산의 활성화 에너지는 38.8 kJ/mole 로 비교적 큰 값으로 철이온의 crossover가 온도의 영향을 많이 받음을 보여서 이온의 투과도를 낮추기 위해서는 낮은 온도에서 구동하는 것이 좋을 것임을 나타냈다.

Nafion 막을 상온의 3 M HCl 용액에서 7일간 내구성 평가결과 불소계 고분자의 화학적 열화가 없어 고분자전해질 연료전지에서 보다 안정적임을 확인하였다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(과제번호: 20162020107060).

References

- Léon, C. P., Ferrer, A. F., González, J. G., Szanto, D. A. and Walsh, F. C., "Redox Flow Cells for Energy Conversion," *Journal of Power Sources*, **160**, 716-732(2006).
- Prifti, H., Parasuraman, A., Winardi, S., Lim, T. M. and Maria, K. S., "Membranes for Redox Flow Battery Applications," *Membranes*, **2**, 275-306(2012).
- Viswanathan, V., Crawford, A., Stephenson, D., Kim, S., Wang, W., Li, B., Coffey, G., Thomsen, E., Graff, G. and Balducci, P., "Cost and Performance Model for Redox Flow Batteries," *J. Power Sources*, **247**, 1040-1051(2014).
- Wang, W., Luo, Q., Li, B., Wei, X., Li, L. and Yang, Z., "Recent Progress in Redox Flow Battery Research and Development," *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 970-986(2013).
- Thaller, L. H., "Electrically Rechargeable Redox Flow Cells," NASA Lewis Research Centre, TM X-71540(1974).
- Zeng, Y. K., Zhao, T. S., An, L., Zhou, X. L. and Wei, L., "A Comparative Study of All-vanadium and Iron-chromium Redox Flow Batteries for Large-scale Energy Storage," *Journal of Power Sources*, **300**, 438-443(2015).
- Cheng, D. S. and Hollax, E., "The Influence of Thallium on the Redox Reaction $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$," *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 269-273(1985).
- Hollax, E. and Cheng, D. S., "The Influence of Oxidative Pretreatment of Graphite Electrodes on the Catalysis of the $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ Redox Reactions," *Carbon*, **23**, 655-664(1985).
- Johnson, D. A. and Reid, M. A., "Chemical and Electrochemical Behavior of the Cr(III)/Cr(II) Half-cell in the Iron-chromium Redox Energy Storage System," *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1058-1062(1985).
- Wu, C., Scherson, D., Calvo, E., Yeager, E. and Reid, M., "A Bismuth-based Electrocatalyst for the Chromous-chromic Couple in Acid Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2109-2112(1986).
- Gahn, R. F., Hagedorn, N. H. and Ling J. S., "Single Cell Performance Studies on the Fe/Cr Redox Energy Storage System Using Mixed Reactant Solutions at Elevated Temperature," NASA, Lewis Research Centre, TM-83385(1983).
- Oh, S. J., Jeong, J. H., Shin, Y. C., Lee, M. S., Lee, D. H., Chu, C. H., Kim, Y. S. and Park, K. P., "Characteristics of Poly(arylene ether sulfone) Membrane for Vanadium Redox Flow Battery," *Kor. Chem. Eng. Res.* **51**, 671-676(2013).
- Giner-Sanz, J. J. and Ortega, E. M., "Hydrogen Crossover and Internal Short-circuit Currents Experimental Characterization and Modelling in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell," *Inter. J. Hydrogen Energy*, **39**, 13206-13216(2014).
- Kim, T. H., Lee, H., Sim, W. J., Lee, J. H., Kim, S. H., Lim, T. W. and Park, K. P., "Degradation of Proton Exchange Membrane by Pt Dissolved/deposited in Fuel Cells," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**, 1265-1271(2009).
- Song, J., Kim, S., Ahn, B., Ko, J. and Park, K., "Effect of Electrode Degradation on the Membrane Degradation in PEMFC," *Kor. Chem. Eng. Res.*, **51**, 68-72(2013).
- Kim, T. H., Lee, J. H., Cho, G. J. and Park, K. P., "Degradation of Nafion Membrane by Oxygen Radical," *Kor. Chem. Eng. Res.*, **44**, 597-601(2006).