

## 효율적인 전 바나듐 레독스 흐름 전지를 위한 세공충진 음이온교환막의 최적 설계

김 유 진 · 김 도 형 · 강 문 성<sup>†</sup>

상명대학교 그린화학공학과  
(2020년 1월 14일 접수, 2020년 1월 23일 수정, 2020년 1월 27일 채택)

### Optimum Design of Pore-filled Anion-exchange Membranes for Efficient All-vanadium Redox Flow Batteries

Yu-Jin Kim, Do-Hyeong Kim, and Moon-Sung Kang<sup>†</sup>

Department of Green Chemical Engineering, Sangmyung University, 31 Sangmyungdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungnam 31066, Republic of Korea

(Received January 14, 2020, Revised January 23, 2020, Accepted January 27, 2020)

**요 약:** 본 연구에서는 전 바나듐 레독스 흐름전지(VRFB)에 적용하기 위한 세공충진 음이온교환막의 최적 설계 조건을 도출하고자 하였다. 실험결과를 통해 VRFB 충방전 성능에 가장 지대한 영향을 미치는 막 설계인자는 이온교환용량, 지지체의 기공률 및 가교도임을 확인할 수 있었다. 즉, 상기 인자들에 의해 VRFB의 ohmic loss와 활물질의 crossover가 결정되었다. 또한 세공충진 음이온교환막의 제조 시 낮은 가교도에서 이온교환용량을 감소시키는 것과 높은 이온교환용량에서 가교도를 증가시키는 두 가지 방안을 검토하였다. 그 결과 충분히 높은 이온교환용량에서 가교도를 최적화 하는 것이 VRFB 충방전 성능 관점에서 바람직한 것으로 판단되었다.

**Abstract:** In this study, we have established the optimum design condition of pore-filled anion-exchange membrane for all-vanadium redox flow battery (VRFB). From the experimental results, it was proven that the membrane design factors that have the greatest influence on the charge-discharge performance of VRFB are the ion exchange capacity, the porosity of substrate film, and the crosslinking degree. That is, the ohmic loss and the crossover of active materials in VRFB were shown to be determined by the above factors. In addition, two methods, i.e. reducing the ion exchange capacity at low crosslinking degree and increasing the crosslinking degree at high ion exchange capacity, were investigated in the preparation of pore-filled anion-exchange membranes. As a result, it was found that optimizing the crosslinking degree at sufficiently high ion exchange capacity is more desirable to achieving high VRFB charge-discharge performances.

**Keywords:** pore-filled anion-exchange membrane, all-vanadium redox flow battery, ion exchange capacity, porosity, crosslinking degree

#### 1. 서 론

전 세계적으로 환경오염의 가속화와 화석연료의 고갈에 대처하기 위해 친환경 신재생에너지의 개발을 가속화하고 있다. 태양광, 조력, 풍력, 소수력, 지열, 해양 에너지 등의 신재생에너지는 입지조건 등의 영향을 받아 효율적인 공간 활용이 어렵고 비약적인 발전을 이루

지 못하고 있다. 신재생에너지는 에너지의 생산량이 불규칙적이므로 이를 사용하여 발전시스템의 안정적인 전력 공급을 위해 대용량 전력저장장치(energy storage system, ESS)가 개발되고 있다[1-4]. 대용량 전력저장장치란 필요 이상으로 생산된 전력을 발전소, 변전소 등에 저장하였다가 필요한 장소와 시간대에 공급하여 에너지 효율을 증가시키는 종합운영시스템이다. ESS에 사용

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

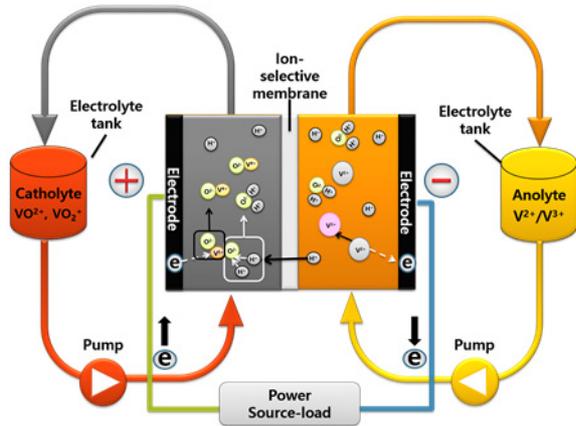


Fig. 1. Schematic drawing of VRFB system.

되는 전지의 종류에는 레독스 흐름 전지, 나트륨황전지, 리튬이온전지, 납축전지 등이 있다. 이 중 레독스 흐름 전지(redox flow battery, RFB)는 용량에 제한이 없고 상온에서 작동이 가능하며 초기 비용이 낮고 모듈 설계가 자유로워 이에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. RFB는 레독스 이온쌍을 포함하는 전해액을 활물질로 이용하고 산화/환원 전위차에 의해 전기 에너지를 화학 에너지로 전환시켜 에너지를 저장시키는 전지이다 [2,5]. 레독스 이온쌍의 종류에 따라 iron/chromium, all vanadium, vanadium/bromide, zinc/bromide, zinc/cerium 등의 다양한 RFB 시스템의 구현이 가능하다. 예를 들어 iron/chromium RFB의 경우 양극의 레독스 이온쌍으로 Fe(III)/Fe(II)를 이용하고 음극의 레독스 이온쌍으로 Cr(III)/Cr(II)를 이용한다. 그런데 Fe(III)/Fe(II)의 경우는 반응 속도가 빠르게 일어나고 Cr(III)/Cr(II)은 반응 속도가 느리기 때문에 두 레독스 이온쌍의 반응 속도 차에 의해 활물질의 혼합(crossover) 문제가 발생한다[1,6]. 이러한 활물질 혼합은 대부분의 RFB에서 발생하며 전지의 충방전 성능을 저하시키는 주요 원인을 제공한다. 한편 all vanadium RFB (VRFB)는 양극과 음극 활물질로써 산화수가 다른 vanadium 이온을 사용한다. 즉, 양극과 음극 활물질로 동종의 레독스 이온을 사용함으로써 활물질의 혼합 문제를 줄일 수 있는 장점을 가지고 있다[7-9]. Fig. 1에 VRFB의 구성 및 작동원리를 도시하였다.

RFB는 전극, 전해액을 순환시키는 펌프, 활물질이 저장되어 있는 전해액 조 및 이온교환막 등으로 구성된다. 이중 이온교환막은 양극과 음극의 활물질 혼합을 방지하며 충전과 방전 시에 전하수송체를 이동시키는 중

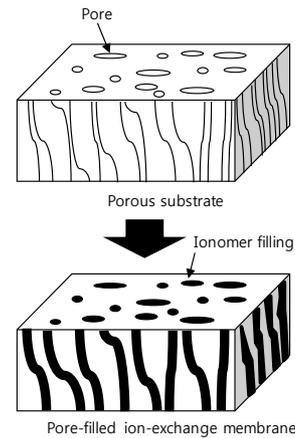


Fig. 2. Concept and preparation of pore-filled ion-exchange membrane.

요한 역할을 한다[2]. 특히, VRFB의 경우 양극 전해액의  $VO_2^+/VO_2^-$  이온쌍과 음극 전해액의  $V^{2+}/V^{3+}$  이온쌍의 crossover를 방지하며 동시에 산화-환원 반응을 유도하기 위해  $H^+$  이온 등이 잘 이동할 수 있는 이온교환막이 요구된다. 또한 VRFB에 사용되는 이온교환막은 강산성 전해액을 사용하는 특성상 내산성 및 내화학적성이 우수해야 하며 적절한 기계적 물성을 갖추어야 한다. 상기의 이유로 수소이온에 대한 전도도가 높으며 화학적 안정성 및 기계적 강도가 우수한 과불화계 양이온교환막인 Nafion 등이 VRFB에 널리 사용되고 있다. 그러나 Nafion의 경우 고가이며 팽윤으로 인해 충방전 사이클 동안 심각한 물 이동이 발생하고 바나듐 이온의 투과도가 높은 단점이 있다[1]. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 상대적으로 저가인 고성능 탄화수소계 양이온교환막을 개발하고 있으며 또한 근본적으로 양이온 활물질의 crossover 문제가 적은 음이온교환막의 적용도 활발히 진행되고 있다[10-17].

본 연구에서는 미세 다공성 폴리올레핀 지지체에 탄화수소계 음이온교환 고분자를 충전한 형태의 세공충진 음이온교환막을 제조하고 다양한 분석 평가를 통해 이를 VRFB에 응용하기 위한 최적 조성을 도출하였다. Fig. 2에 세공충진 멤브레인의 개요도를 나타내었다. 세공충진 이온교환막은 얇으며 기계적 강도가 우수한 다공성 지지체를 사용함으로써 우수한 전기화학적 특성을 갖는 이온교환막을 값싸게 제조할 수 있는 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 특히 다공성 지지체의 특성 및 이온교환용량과 가교도가 VRFB 성능에 미치는 영향을 확인하고 이 결과를 토대로 VRFB 응용을 위한

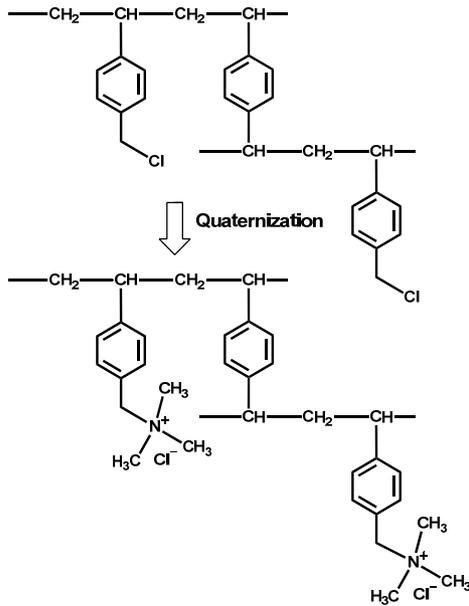


Fig. 3. Reaction scheme of quaternized ionomer.

최적 멤브레인 설계 인자를 도출하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 이온교환막 제조

지지체로 사용된 폴리에틸렌 다공성 분리막(Hipore, 25  $\mu\text{m}$ , Asahi Kasei E-materials Corp.; W-Scope Korea)은 acetone에 세척한 후 1시간 동안 dry oven에서 건조시켰다. 이후 건조시킨 지지체를 모노머 혼합액에 1시간 동안 함침 되도록 하였다. 모노머 혼합액은 4-vinyl benzyl chloride (VBC)와 styrene (Sty)의 몰 비율 별 (VBC : Sty = 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 : 1)로 제조하고 가교제 divinylbenzene (DVB)는 6 wt%로 첨가하였다. 개시제인 benzoyl peroxide (BPO)는 2 wt%를 첨가하여 교반기에서 충분히 혼합시켰다. 그 후 이형필름(PEt, SG05, (주)영테크필름) 2장 사이에 모노머가 충전된 지지체를 위치한 후 표면에 남아있는 모노머를 제거하여 밀착시켰다. 이후 캡톤테이프를 밀봉하여 80°C dry oven에서 3시간 동안 라디칼 중합을 실시하였다. 중합이 완료된 후 이형필름을 제거하고 1.0 M trimethylamine 수용액에 함침 시켜 50°C dry oven에서 5시간 동안 quaternization을 수행하였다. 제조한 이온노머의 화학적 구조 및 반응도를 Fig. 3에 도시하였다. 그 후 제조된 이온교환막을 증류수로 세척하여 0.5 M NaCl

에서 보관하여 막 특성 평가를 진행하였다. 본 실험에서 사용된 시약은 모두 Sigma-Aldrich사에서 구매하였으며 별도의 정제 없이 사용하였다.

### 2.2. 이온교환막 특성 평가

제조된 이온교환막에 대하여 다음과 같은 특성 평가가 이루어졌다. 함수율(water uptake, WU)을 측정하기 위해 시료를  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 의 크기로 절단하여 증류수에 평형 상태가 되도록 담가 놓는다. 그 후에 막 표면의 수분을 제거한 후 젖은 상태의 시료의 무게를 측정( $W_{wet}$ )하고 80°C dry oven에서 12시간 이상 건조시킨다. 건조된 시료의 무게( $W_{dry}$ )를 측정 후 다음 식 (1)에 각각의 값을 대입하여 함수율을 계산하였다[13].

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

이온교환용량(ion-exchange capacity, IEC)을 측정하기 위해 chloride-form의 음이온교환막을  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  용액에 함침 시켜 sulfate-form으로 치환시켰다. 이후에 은법 적정을 통해서 적정부피를 측정하고 마지막으로 막의 건조무게를 측정하여 다음 식 (2)에 대입하여 이온교환용량을 계산하였다.

$$\text{IEC} \left( \frac{\text{meq.}}{\text{g}_{dry \text{ memb.}}} \right) = \frac{V \times C}{W_{dry \text{ memb.}}} \quad (2)$$

위 식에서  $W_{dry \text{ memb.}}$ 은 건조된 이온교환막의 무게이고,  $V$ 는 적정을 위해 사용된  $\text{AgNO}_3$  표준용액의 부피이고  $C$ 는  $\text{AgNO}_3$  표준용액의 노르말 농도이다. 이온 수송수 (transport number,  $t_-$ )는 막의 확산 전위를 측정하는 emf 법을 사용하여 결정하는데 농도가 서로 다른 용액 사이에서의 막전위를 측정하여 실험적인 측정값과 이론적인 값의 차로 구할 수 있다. 2-compartment 셀 중앙에 이온교환막을 위치하고 전해액으로 0.001 M 및 0.005 M NaCl 수용액을 사용하였으며 한 쌍의 Ag/AgCl 전극을 디지털 전압 측정기에 연결하여 막전위를 측정하였다. 측정된 전위값을 식 (3)에 대입하여 이온수송수를 구하였다.

$$E_m = \frac{RT}{F} (1 - 2t_-) \ln \frac{C_1}{C_2} \quad (3)$$

위 식에서  $E_m$ 은 측정된 막전위,  $F$ 는 패러데이 상수,  $T$ 는 용액의 온도,  $C_1$ 과  $C_2$ 는 각각 compartment 1과 2의 NaCl 용액농도,  $R$ 은 이상기체상수이다. 이온교환막의 전기적 저항(electrical resistance)은 clip cell과 임피던스 측정 모듈을 포함한 potentiostat/galvanostat (SP-150, Bio-logic science Instruments)을 이용하여 측정하였다 [17,18]. Lab-made clip cell을 0.5 M NaCl 수용액에 침지시켜 blank 저항( $R_2$ )을 측정하고 이어 이온교환막을 cilp cell 사이에 위치하게 한 후 막 저항을 포함하는 저항( $R_1$ )을 측정하였다. 측정된 저항 값들을 식 (4)에 대입하여 이온교환막의 전기적 저항을 계산하였다.

$$\text{Electrical resistance } (\Omega \cdot \text{cm}^2) = (R_1 - R_2) \times A \quad (4)$$

위 식에서  $A$ 는 clip cell 전극의 유효면적이다.

### 2.3. 바나듐 이온 투과도

이온교환막의 바나듐 이온 투과도는 2-compartment flowing cell을 이용하여 측정하였다. 셀 사이에 측정할 막을 삽입한 후 체결하여 2 M  $\text{VOSO}_4$  (feed) 용액과 2 M  $\text{MgSO}_4$  (permeate) 용액을 각각 순환시키며 투과 실험을 수행하였다. 일정 시간마다 시료를 채취하였으며 UV/vis spectroscopy을 이용하여 vanadium 이온의 농도 변화를 측정하였다. 투과도(permeability,  $P$ ) 계산을 위한 식은 다음과 같다.

$$P = \frac{dC_p}{dt} \frac{\delta V_p}{A(C_f - C_p)} \quad (5)$$

위 식에서  $C_f$ 는 feed compartment의  $\text{VO}^{2+}$  농도,  $C_p$ 는 permeate compartment의  $\text{VO}^{2+}$  농도,  $V_p$ 는 permeate compartment의 부피,  $\delta$ 는 막두께,  $A$ 는 막의 유효면적,  $t$ 는 시간이다.

### 2.4. 레독스 흐름 전지 평가

VRFB의 충방전 성능 평가를 위해 lab-made non-flowing cell을 이용하였으며 음극 전해액으로는 2.0 M  $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3/3.0$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  수용액, 양극 전해액으로는 2.0 M  $\text{VOSO}_4/3.0$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  수용액을 사용하였다. 음극 과양극 전해액은 각각 7 mL씩 주입하였으며 automatic battery cyler (WBCS 3000, Wonatech)를 사용하여 1.9 V까지 충전을 시킨 후 0.8 V까지 방전시켰다. 전극과

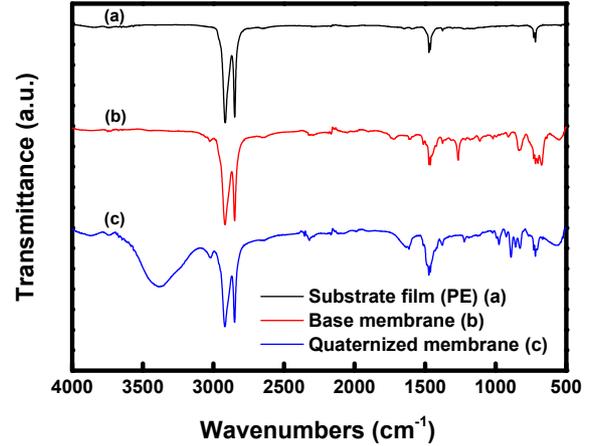


Fig. 4. FT-IR spectra of porous substrate film, base membrane and quaternized membrane.

이온교환막의 유효면적은  $12.5 \text{ cm}^2$ 이었고 전류밀도는  $20 \text{ mA/cm}^2$ 로 고정하였다. 전극으로는 카본 펠트(GF20-3, Nippon Graphite)를 사용하였으며 전극의 젖음성을 향상시키기 위해 실험 전 열풍기를 이용하여  $400^\circ\text{C}$ 에서 20분, 이어서  $500^\circ\text{C}$ 에서 10분 동안 열처리를 하였다. 충방전 성능 평가를 위해 coulombic efficiency (CE), voltage efficiency (VE), energy efficiency (EE)를 각각 다음 식 (6)~(8)을 통해 산출하였다.

$$\text{CE} = \frac{\text{Discharge capacity (Ah)}}{\text{Charge capacity (Ah)}} \times 100\% \quad (6)$$

$$\text{VE} = \frac{\text{Average discharge voltage (V)}}{\text{Average charge voltage (V)}} \times 100\% \quad (7)$$

$$\text{EE} = \text{CE} \times \text{VE} \quad (8)$$

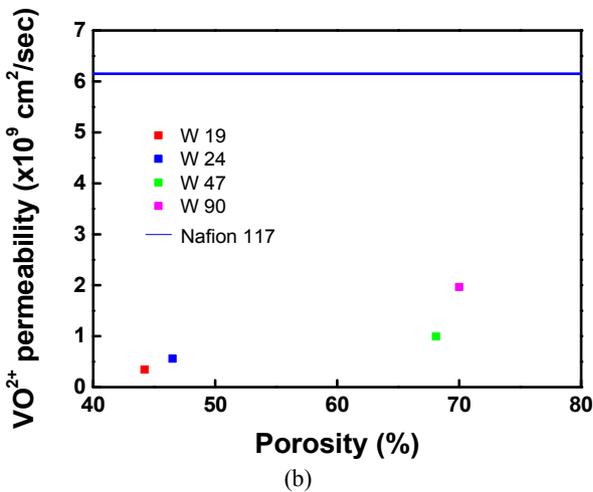
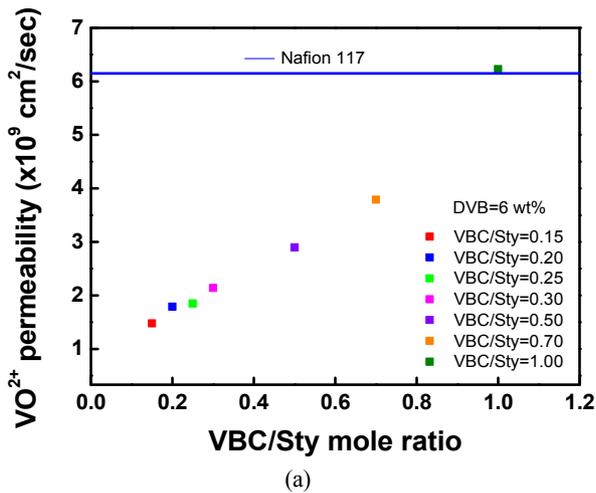
## 3. 결과 및 고찰

제조된 세공충진 음이온교환막의 화학적 구조를 확인하기 위해 FT-IR 분석을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 4에 도시하였다.  $1,600 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 aromatic 그룹의 흡수피크가 관찰되었으며  $980$  및  $890 \text{ cm}^{-1}$  등에서 quaternary ammonium에 해당하는 흡수피크가 관찰되었다 [19]. 상기의 결과로부터 세공충진 음이온교환막이 Fig. 3에 도시된 바와 같이 되었음을 확인할 수 있었다.

먼저 VBC와 Sty의 몰 비율에 따라 막을 제조한 뒤 특성 평가를 진행하였으며 그 결과를 Table 1에 정리하

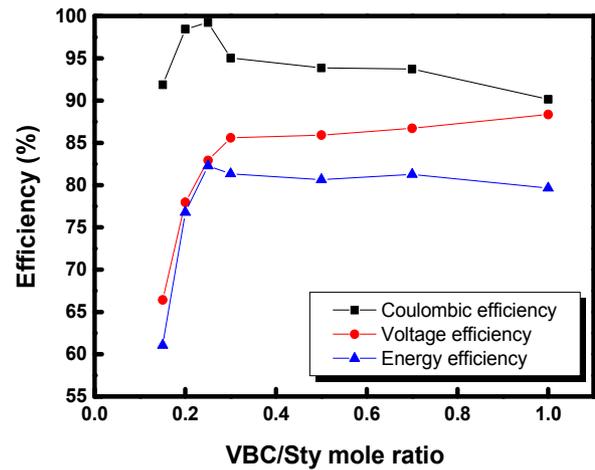
**Table 1.** Physical and Electrochemical Characteristics of Prepared Pore-filled Anion-exchange Membranes

VBC : Sty (mole ratio) (6 wt% DVB)	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	IEC (meq./g)	WU (%)	Conductivity (mS/cm)	Electrical resistance ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
0.15 : 1	26	0.99	4.40	0.44	5.80
0.20 : 1	26	1.12	5.99	1.37	1.88
0.25 : 1	26	1.18	6.95	1.55	1.67
0.30 : 1	26	1.20	8.65	2.22	1.17
0.50 : 1	26	1.51	12.7	3.82	0.68
0.70 : 1	26	1.70	20.0	4.81	0.54
1.00 : 1	26	2.20	26.5	8.97	0.29



**Fig. 5.** Changes in vanadium ion permeability through pore-filled anion-exchange membranes according to (a) VBC : Sty mole ratio and (b) substrate porosity, respectively.

였다. VBC의 비율이 증가될수록 이온교환기가 증가하게 되고 이에 따라 이온교환용량과 함수율 그리고 이온



**Fig. 6.** Variation in battery efficiencies according to VBC/Sty mole ratios.

전도도가 증가되는 것을 확인하였다. 반면 동일한 조건에서 막의 전기적 저항은 감소하는 경향을 나타내었다. 상기와 같이 이온교환용량이 조절된 세공충진 이온교환막의 바나듐 이온( $\text{VO}^{2+}$ ) 투과도를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 5(a)에 나타내었다. 결과로부터 VBC의 비율이 증가할수록 바나듐 이온의 투과도가 비례적으로 증가함을 확인할 수 있다. 즉, 이온교환용량의 증가로 팽윤도가 증가하고 자유체적이 증가함으로 인해 결과적으로 바나듐 활물질의 투과도가 증가되는 것을 알 수 있다. 그러나 양이온 고정전하기를 포함하고 있어 정전기적인 반발력이 작용함으로 얇은 막 두께에도 불구하고 VBC/Sty 몰 비율 1.0 이하의 조건에서 양이온교환막인 Nafion 117보다 낮은 바나듐 이온 투과도를 나타내었다. 또한 상기 세공충진 음이온교환막을 이용하여 증방전 실험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 6에 도시하였다. VBC의 함량이 증가할수록 VRFB의 CE는 초기에

**Table 2.** Physical and Electrochemical Characteristics of Prepared Pore-filled Anion-exchange Membranes

DVB content (wt%) (VBC/Sty = 3/1)	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	IEC (meq./g)	WU (%)	Conductivity (mS/cm)	Electrical resistance ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
6	26	2.62	37.19	11.30	0.23
10	26	2.48	30.19	5.53	0.47
15	26	2.26	21.96	3.94	0.66
20	26	2.18	18.73	3.33	0.78
25	26	2.13	18.26	2.22	1.17

증가하다 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 점진적인 CE의 감소는 바나듐 이온의 투과도와 관련성이 있으며 즉 활물질의 crossover로 인한 충방전 용량의 감소로 해석된다. 반면에 VBC의 함량이 증가할수록 이온교환용량이 증가하여 막의 전기적 저항이 감소하여 VE가 향상됨을 알 수 있었다. 결과적으로 가교도를 6 wt% DVB로 고정된 경우, VBC/Sty = 0.25의 낮은 이온교환용량(1.18 meq./g) 조건에서 가장 높은 에너지 효율을 나타내었다(EE = 82.3%).

또한 VBC/Sty = 0.25로 고정하고 두께가 다른 다공성 지지체를 이용하여 세공충진 이온교환막을 제조하고 분석하였다. Fig. 5(b)에 바나듐 이온의 투과도와 지지체의 기공도와 상관계수를 도시하였다. 그래프에 명시된 시료명의 숫자는 사용된 지지체의 두께를 의미한다(예, W 19 = W-Scope사에서 제조한 19  $\mu\text{m}$  두께의 다공성 지지체). 막의 두께가 증가할수록 활물질의 crossover가 감소할 것으로 예상되었으나[20] 실험결과 본 연구에서 제조한 세공충진 이온교환막의 경우 막의 두께보다 기공률에 의한 영향이 더 큰 것으로 나타났다. 즉, 지지체의 기공률이 증가할수록 멤브레인 내 이오노머 영역의 비율이 증가하고 이로 인해 이오노머를 통한 바나듐 이온의 투과도가 증가하였음을 알 수 있다. 상기 결과는 VRFB 적용을 위한 세공충진 이온교환막의 설계 시 활물질의 crossover를 줄이며 동시에 ohmic loss를 최소화하기 위해 지지체의 두께와 더불어 기공률을 함께 고려해야 함을 의미한다.

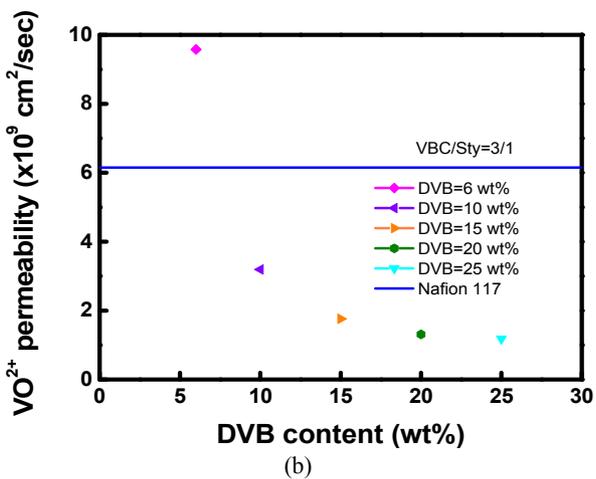
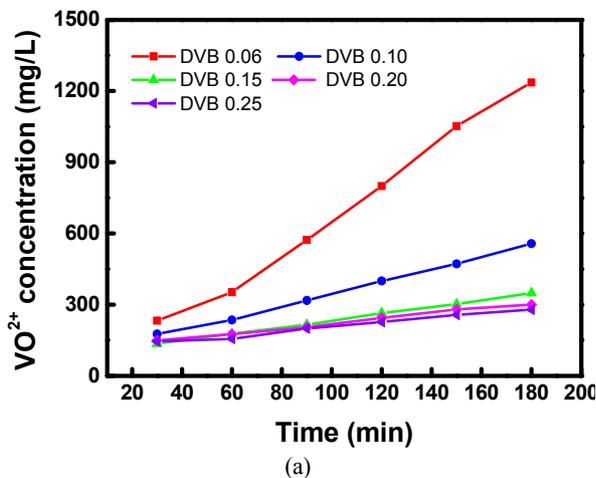
앞서 가교도를 6 wt% DVB로 고정하고 VBC와 Sty의 몰 비율에 따라 막을 제조하여 평가한 결과 활물질의 crossover 및 ohmic loss를 동시에 고려할 때 VBC : Sty = 0.25 : 1일 때 최적의 VRFB 성능을 나타내었다. 이 경우 낮은 활물질의 crossover로 CE는 높았지만 비교적 높은 막 저항으로 인해 낮은 전압 효율을 나타내었으며 그 결과 EE가 82.3%에 그쳤다. 따라서 이번에

는 앞선 경우에 비해 이온교환용량을 크게 높이고 대신 가교도를 증가시키는 방향으로 세공충진 음이온교환막을 제조하고 분석 평가하였다. 본 실험에서는 VBC : Sty 비율을 VBC : Sty = 3 : 1로 고정하였으며 DVB 함량은 6~25 wt% 범위에서 조절하였다. Table 2에 제조된 멤브레인의 기초성능 평가 결과를 정리하였다. DVB의 함량이 증가할수록 이온교환용량은 다소 감소하였으며 자유체적의 감소로 인해 함수율이 감소함을 확인할 있었다. 또한 이에 따라 이온전도도는 감소하고 전기적 저항은 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 앞서 최적의 VRFB 성능을 나타내었던 6 wt% DVB/VBC : Sty = 0.25 : 1 조건에서의 막 저항( $1.67 \Omega \cdot \text{cm}^2$ )보다는 낮은 수치를 나타냄을 확인할 수 있다. Fig. 7에 DVB 함량에 따른  $\text{VO}^{2+}$  이온 투과도 변화 실험 결과를 정리하여 도시하였다. 그 결과, DVB 함량이 증가할수록 즉, 가교도의 증가로 인해  $\text{VO}^{2+}$  이온 투과도가 크게 감소함을 알 수 있으며 20 wt% DVB 함량 이후에는 큰 변화가 없음을 확인하였다. 이는 가교도의 증가로 인해 자유체적의 축소가 발생하고 따라서 활물질의 crossover가 감소한 결과이다. 또한 상기 막을 이용하여 충방전 실험을 수행한 결과를 Fig. 8에 도시하였다. DVB 함량의 증가에 따라 CE는 증가하고 VE는 감소하는 전형적인 trade-off 관계를 나타내었다. 그 결과 종합적인 충방전 성능을 나타내는 EE는 DVB 함량이 20 wt%일 때 가장 높은 수치를 나타내었으며(EE = 85.7%) 이는 앞서 6 wt% DVB/VBC : Sty = 0.25 : 1 조건에서의 수치(EE = 82.3%)보다 증가한 결과이다.

종합적인 분석을 위해 상용막인 Nafion 117과 두 가지 상이한 조건에서 제조된 세공충진 음이온교환막의 기초 성능을 비교하였으며 그 결과를 Table 3에 정리하여 나타내었다. 결과로부터 제조된 세공충진 음이온교환막은 Nafion 117에 비해 3배 이상 낮은 바나듐 이온 투과도를 나타냄을 확인할 수 있다. 이는 상대적으로 얇은

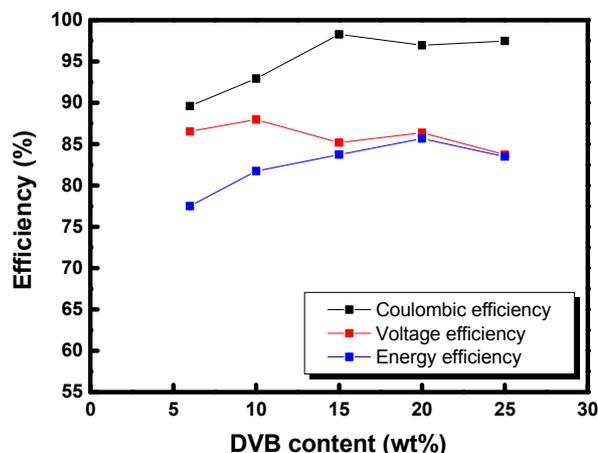
**Table 3.** Physical and Electrochemical Characteristics of Nafion 117 and Prepared Pore-filled Anion-exchange Membranes

Membrane	Thickness (μm)	VO <sup>2+</sup> permeability (cm <sup>2</sup> /sec)	IEC (meq./g)	WU (%)	Conductivity (mS/cm)	Electrical resistance (Ω · cm <sup>2</sup> )	Transport No. (-)
Nafion 117	178	6.16 × 10 <sup>-9</sup>	0.90	37.0	12.4	1.43	0.987
VBC 0.25/Sty 1/DVB 0.06	26	1.31 × 10 <sup>-9</sup>	1.18	6.95	1.55	1.67	0.978
VBC 3.0/Sty 1/DVB 0.20	26	1.85 × 10 <sup>-9</sup>	2.18	18.7	3.33	0.78	0.975



**Fig. 7.** (a) Time-course change in VO<sup>2+</sup> concentration and (b) variation in VO<sup>2+</sup> permeability through pore-filled anion-exchange membrane by changing DVB content.

막 두께에도 불구하고 양이온 고정전하기의 정전기적 반발력과 상대적으로 낮은 함수율 등에 기인한 결과로 판단된다. 반면 이온전도도는 이온전달체널이 잘 발달된 Nafion 117에 비해 열세이지만 얇은 막 두께로 인해 전기적 저항은 동등 내지 우수한 수준임을 확인할 수 있다. 또한 이온수송수는 모든 막이 상용막 기준에 부



**Fig. 8.** Variation in battery efficiencies according to DVB content.

합하는 특성을 나타내었다. 또한 낮은 이온교환용량/낮은 가교도(VBC 0.25/Sty 1/DVB 0.06)와 높은 이온교환용량/높은 가교도(VBC 3.0/Sty 1/DVB 0.20)에서 제조된 세공충진 음이온교환막을 비교하면 높은 이온교환용량/높은 가교도의 막이 낮은 이온교환용량/낮은 가교도의 막에 비해 바나듐 이온 투과도는 다소 높았지만 2배 감소한 전기적 저항을 나타냄을 알 수 있다. 결과적으로 Fig. 9에 나타난 바와 같이 낮은 이온교환용량/낮은 가교도(VBC 0.25/Sty 1/DVB 0.06) 조건에서 가장 우수한 CE를 나타내었으며 높은 이온교환용량/높은 가교도(VBC 3.0/Sty 1/DVB 0.20)의 막은 Nafion 117과 동등 수준의 VE를 나타내었다. 종합적으로 세공충진 음이온교환막이 Nafion 117 대비 동등 이상의 에너지 효율을 나타내었다. 특히 높은 이온교환용량/높은 가교도가 VRFB의 성능을 최대화 할 수 있는 최적 막 설계 조건임을 확인할 수 있었다.

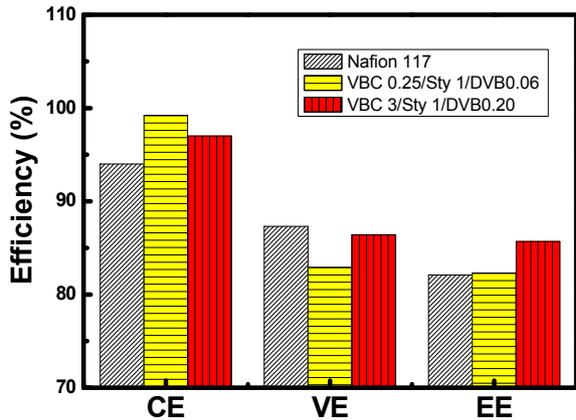


Fig. 9. Comparison of battery efficiencies of Nafion 117 and prepared pore-filled anion-exchange membranes.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 다공성 폴리에틸렌 지지체에 음이온 교환 고분자를 충전한 형태의 세공충진 음이온교환막을 다양한 조성으로 제조하고 VRFB에 응용하기 위한 최적 조성을 확인하고자 하였다. 특히 본 연구에서는 이온교환용량, 다공성 기재의 두께 및 기공도, 가교도가 막 성능 및 VRFB 충방전 성능에 미치는 영향에 대한 실험을 수행하였다. 첫 번째로 가교도를 고정하고 이온교환용량을 조절한 경우, 이온교환용량이 증가할수록 막 저항이 낮아져 ohmic loss가 줄어들지만 반면 자유체적의 증가로 활물질의 crossover는 증가하게 됨을 확인할 수 있었다. 이러한 trade-off 관계로 인해 비교적 낮은 이온교환용량 및 가교도 조건에서는 적절한 이온교환용량(1.18 meq/g @ 6 wt% DVB)에서 최적의 VRFB 성능을 얻을 수 있었다. 두 번째로 이온교환용량을 크게 높이고 대신 가교도를 조절하는 방법을 사용한 경우에는 가교도가 증가함에 따라 막 저항이 높아져 ohmic loss가 증가하고 반면에 활물질의 crossover는 감소하는 trade-off 관계를 나타내었다. 따라서 이 경우에도 적절한 가교도 조건(20 wt% DVB @ VBC/Sty = 3/1)에서 최적의 충방전 성능을 얻을 수 있었다. 낮은 이온교환용량/낮은 가교도 조건은 활물질의 crossover를 감소시키는데 좀 더 유리하고 높은 이온교환용량/높은 가교도의 조건은 막 저항을 낮춰 ohmic loss를 감소시키는데 유리함을 실험을 통해 확인하였다. 종합적으로 본 연구에서 제조한 세공충진 음이온교환막은 Nafion 117 대비 동등 이상의 에너지 효율을 나타내었으며 특

히 높은 이온교환용량/높은 가교도가 VRFB 응용을 위한 최적 막 설계 조건임을 확인할 수 있었다. 이밖에도 세공충진 음이온교환막의 제조할 시 두께와 기공도를 함께 고려하여 다공성 지지체를 선택해야 함을 알 수 있었다.

#### 감 사

이 논문은 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술평가관리원의 지원(No. 10047796) 및 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(No. 2019R1A2C1089286)을 받아 수행된 연구임.

#### Reference

1. C. S. Jin, "Battery for large scale energy storage", *KIC News*, **13**, 23 (2010).
2. M. Bartolozzi, "Development of redox flow batteries. A historical bibliography", *J. Power Sources*, **7**, 219 (1989).
3. K. W. Sung, S. H. Shin, and S. H. Moon, "Characterization of commercial membranes for non-aqueous vanadium redox flow battery", *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 615 (2013).
4. A. Parasuraman, T. M. Lim, C. Menictas, and M. Skyllas-Kazacos, "Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications", *Electrochim. Acta*, **101**, 27 (2013).
5. G. L. Soloveichik, "Flow batteries: Current status and trends", *Chem. Rev.*, **115**, 11533 (2015).
6. H. Prifti, A. Parasuraman, S. Windardi, T. M. Lim, and M. Skyllas-Kazacos, "Membranes for redox flow battery applications", *Membranes*, **2**, 275 (2012).
7. Y. M. Baek, N. S. Kwak, T. S. Hwang, Y. Baek, N.-S. Kwak, and T. S. Hwang, "Synthesis and characterization of vinylbenzyl chloride-co-styrene-co-hydroxyethyl acrylate (VBC-co-St-co-HEA) anion-exchange membrane for all-vanadium redox flow battery", *Polymer Korea*, **35**, 586 (2011).
8. L. Li, S. Kim, G. Xia, and Z. G. Yang, "Advanced redox flow batteries for stationary electrical energy

- storage”, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, 1 (2012).
9. A. Cunha, J. Martins, N. Rodrigues, and F. P. Brito, “Vanadium redox flow batteries: A technology review”, *Int. J. Energy Res.*, **2015**, 889 (2014).
  10. C. H. Bae, E. P. L. Roberts, and R. A. W. Dryfe, “Chromium redox couples for application to redox flow batteries”, *Electrochim. Acta*, **48**, 279 (2002).
  11. M. Skyllas-Kazacos, M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli, and M. Saleem, “Progress in flow battery research and development”, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, 55 (2011).
  12. P. K. Leung, C. Ponce de Leon, and F. C. Walsh, “The influence of operational parameters on the performance of an undivided zinc-cerium flow battery”, *Electrochem. Acta*, **80**, 7 (2012).
  13. H. Vafiadis and M. Skyllas-Kazacos, “Evaluation of membranes for the novel vanadium bromine redox flow cell”, *J. Membr. Sci.*, **279**, 394 (2006).
  14. M. Kazacos, M. Cheng, and M. Skyllas-Kazacos, “Vanadium redox cell electrolyte optimization studies”, *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 463 (1990).
  15. A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. M. Ross, J. T. Gostick, and Q. Liu, “Redox flow batteries: A review”, *J. Appl. Electrochem.*, **41**, 1137 (2011).
  16. D. Y. Ha, S. K. Kim, D. H. Jung, S. Y. Lim, D. H. Baek, B. R. Lee, and G. Y. Lee, “Effect of carbon felt oxidation methods on the electrode performance of vanadium redox flow battery”, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **12**, 263 (2009).
  17. H. S. Choi, Y. H. Oh, C. H. Ryu, and G. J. Hwang, “Characteristics of the all-vanadium redox flow battery using anion exchange membrane”, *J. Taiwan Institute Chem. Eng.*, **45**, 2920 (2014).
  18. 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).
  19. D. H. Kim, S. J. Seo, M. J. Lee, J. S. Park, S. H. Moon, Y. S. Kang, Y. W. Choi, and M. S. Kang, “Pore-filled anion-exchange membranes for non-aqueous redox flow batteries with dual-metal-complex redox shuttles”, *J. Membr. Sci.*, **454**, 44 (2014).
  20. D. Chen, M. A. Hickner, E. Agar, and E. C. Kumbur, “Optimizing membrane thickness for vanadium redox flow batteries”, *J. Membr. Sci.*, **437**, 108 (2013).