

레독스 플로우 전지의 레독스 쌍

황병현 · 김기택*

상명대학교 화학과

(2013년 5월 28일 접수 : 2013년 7월 31일 채택)

Redox Pairs in Redox Flow Batteries

Byunghyun Hwang and Ketack Kim*

Department of chemistry, Sangmyung University, Seoul 110-743, Korea

(Received May 28, 2013 : Accepted July 31, 2013)

초 록

레독스 플로우 전지(RFB)는 대형에너지 장치로서 신재생 에너지와 같은 전력발생이 일정하지 못한 상황이나 전력수요가 급증감하여 효율적인 에너지의 운용이 요구될 때 효과적으로 사용할 수 있는 전지모델이다. 일부 상용화된 종류도 있지만 다양한 레독스 쌍과 소재가 연구됨에 따라 개선의 여지가 많은 전지이다. 본 총설에서는 전지의 레독스 쌍(redox pair)의 종류들에 대한 설명을 통하여 레독스 플로우 전지의 전반적인 이해를 돕고자 한다. 레독스 쌍의 혼합오염, cross-over, 이온 선택성, 용해도 등의 개선을 통해서 새로운 레독스 플로우 전지의 탄생에 기대할 수 있다. 용량의 개선을 위해서 다양한 수계 및 비수계 레독스 쌍의 연구가 되고 있는데 cross-over에 의해 다소의 용량손실이 있다고 하더라도 혼합오염이 없는 전지라면 레독스 플로우 전지의 내구성의 장점을 살릴 수 있을 것이라 기대한다. 혼합오염이 없는 레독스 플로우 전지 중에는 멤브레인이 필요 없는 전지도 새로운 연구방향으로 모색되고 있다.

Abstract : Redox flow batteries are attractive energy-storage devices for renewable energy and peak-power energy control. Even though some prototypes are available already, many new materials are under development for new battery systems. In this reports, redox pairs and their properties are explained, by which one can understand issues with redox pairs, such as contaminations, cross-over, ionic selectivity, and solubility. Batteries that have the same redox pairs in both electrode compartments can be operated longer than those with different redox pairs due to the prevention from the cross-contamination. There are undivided redox flow batteries that have no membrane, which is another direction improving cycle life of the batteries.

Keywords : Redox flow batteries, Redox pairs, Secondary batteries

1. 서 론

최근 화석연료의 고갈 및 지구 온난화로 인해 태양광, 풍력, 연료전지 등의 신 재생 에너지가 주목 받고 있다. 그러나 신 재생 에너지는 입지환경과 자연조건에 크게 영향을 받으므로 에너지의 생산량이 일정하지 않

고 연속적인 생산이 불가능하다. 따라서 생산 시점과 수요 시점의 시간차가 발생하게 되어 에너지 저장 시스템의 필요성이 제기된다. 이러한 에너지 저장 시스템은 불연속적인 신 재생 에너지의 저장뿐만 아니라, 잉여전력의 발생이 되는 시간에 저장하여 전력 수요가 높은 시간에 공급하는 에너지의 효율적 활용에 이용된다.¹⁻⁴⁾

전력 저장은 compressed air, pumped hydro, superconducting magnetic energy, fly wheels, redox

*E-mail: ketack.kim@smu.ac.kr

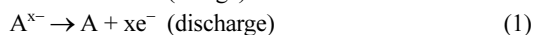
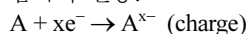
systems battery 등이 제안되고 있다. 이러한 에너지 저장 시스템은 장기간의 운영기간 동안 내구성 및 높은 에너지 효율성을 가지고 있어야 하며 요구 출력 및 에너지 양에 대한 즉각적인 변화능력이 필요하다.^{5,6)}

본 논문에서는 에너지 저장 역할에서 주목 받고 있는 레독스 플로우 전지에 대해서 논의하고자 한다. 특히 에너지 저장 물질인 레독스 쌍에 대해서 그 특징을 중심으로 설명하고자 한다. Lithium ion batteries의 비용은 850~5000 \$/kWh이고 fly wheels, pumped hydro, sodium sulphur batteries, lead-acid batteries의 비용은 각각 300~5000, 80~200, 300~950, 350~1500 \$/kWh이다. 이에 비해 RFB는 180~250 \$/kWh의 비용이 예측된다.^{2,4,7)} 그 외의 작동의 장점으로서는 안정성 및 모듈화에 의한 확장성 등의 특징을 갖는다.^{1,3)} 또한, 전기적인 반응은 lithium ion 배터리와 같이 전극에서의 host-guest 반응이 아니라 액체 레독스 쌍의 산화와 환원 반응에 의해 일어나므로 전극 구조에 부담을 주지 않기 때문에 Na-S전지나 lithium ion 전지에 비해 수명이 유리한 구조적 장점이 있다.^{2,5,8,9)}

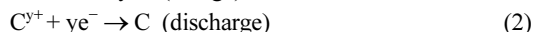
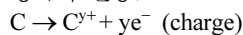
RFB의 기본구조는 Fig. 1과 같다. 기본 구성 요소에는 레독스 쌍, 전극, 저장용기, 멤브레인 및 펌프 등이 있다. RFB는 에너지를 저장하기 위해서 전압이 높은 물질을 양극으로, 전압이 낮은 물질을 음극으로 활용하여 산화 환원 쌍을 이룬다. 이들은 Fig. 1과 같이 순환하기 위해 용액인 상태로 제조하며 양극 및 음극 쌍을 산화 환원 쌍이라 하여 레독스 쌍이라 일컫는다. 레독스 쌍은 집전체에 해당하는 전극으로부터 전자를 주고 받으며, 양극 및 음극 반쪽 cell은 멤브레인으로 중심으로 나뉘어져 있다. 레독스 쌍을 포함한 전해질은 외부 저장용기에 저장한다. 전극과 멤브레인을 포함하는 단위 cell은 루프를 통해서 저장용기와 펌프에 연결되어 있다. 용량을 저장용기의 크기에

의해 결정이되고 출력은 당하는 단위셀의 크기에 의해 결정되므로 단위 cell을 반복 결합하여 출력을 쉽게 증대할 수 있으며 저장탱크의 크기를 변화시켜서 에너지의 증대를 쉽게 달성할 수 있다.^{1,3,10)} 예를 들면, Fig. 1에 표현되어 있는 단위 cell의 면적을 크게 하면 전류를 증대시킬 수 있고 단위 cell을 직렬로 반복하면 전압을 크게 할 수도 있다. 단위 cell을 구조 및 반복의 방식의 변화를 통해서 출력을 조정할 수 있고, 저장용기의 크기를 늘려서 저장용량도 함께 증대시킬 수 있다. 일반적인 반응은 아래와 같이 표현 될 수 있다.³⁾

음극의 반응:



양극의 반응:



위의 식에서 A는 음극의 레독스 쌍이고 C는 양극의 레독스 쌍을 지칭한다. 음극 및 양극이 산화 또는 환원을 할 때 전하중성을 이루기 위해 전해질의 음이온 또는 양이온과 이온쌍을 이룬다. 이때 레독스 쌍의 고유성질에 의해 수용되는 이온이 음이온인지 양이온인지가 결정 되지만 레독스 쌍이 일방적인 이온 선택성만 보이는 것이 아니므로 멤브레인의 이온 선택성을 이용하여 음이온 또는 양이온 중 하나만 선택하도록 한다.

용매에 의해 분류하면 물을 용매로 하는 수계 전지와 물이 아닌 용매를 사용하는 비수계 전지로 구분된다. 대부분의 레독스 쌍은 해리도가 주요한 선별 조건 중에 하나이기 때문에 용매에 따라 다양한 레독스 쌍이 연구되고 있다. 본 총설에서는 RFB의 구성 요소 중에서 특히 레독스 쌍 종류에 따라 세분하여 논의하고자 한다.

2. 본 론

전해질의 대표적 구성 요소로는 용매, 지지전해질, 레독스 쌍이 있다. 전해질은 균일한 용액을 기본으로 사용하지만 최근에는 용액에 고형물이 분산된 유동형 혼합물을 사용하는 예가 보고 되기도 하였다.¹¹⁾ 펌프를 사용하기 때문에 균일한 액체 용액보다는 순환력이 약하지만 고형 유동성 물질 등도 순환시킬 수 있다. 이를 이용하면 고체 첨가물이 부가할 수 있는 촉매 특성 등으로 전지의 성능을 향상시킬 수도 있다.

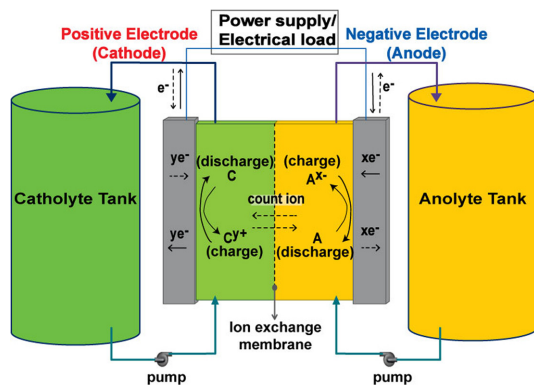


Fig. 1. Redox flow battery.

2.1. 용매

상업화되어 사용되고 있는 전지에서 물은 높은 유전율을 가지고 있어서 이온과 레독스 쌍의 해리에 유리한 점이 있고 높은 농도의 레독스 쌍의 구현이 가능하여 저장용량을 크게 할 수 있다. 아울러 용액의 낮은 저항에 기인한 좋은 출력의 장점을 지니고 있다.

비수계 용매 중에는 높은 유전율을 가지는 acetonitrile(ACN)^{12,13)}이나 propylene carbonate(PC)¹⁴⁾ 등이 용매로 사용된다. 물에 비해 potential window가 넓기 때문에 수계 RFB보다 더 높은 전압을 구현하도록 한다.³⁾ 하지만 비수계 용매는 수계 용매 보다 레독스 쌍과 전해질의 해리도를 떨어지게 하는 약점이 있다. 아울러 환경유해성이나 가연성에 대한 주의가 필요하다.

2.2. 지지전해질

지지전해질은 레독스 쌍의 산화 환원 반응을 원활하게 도울뿐더러 레독스 쌍이 산화 상태가 변할 때 반쪽 이온(count ion)으로도 레독스 쌍과 이온 쌍(ion pair)을 이루는 역할을 한다. 지지전해질의 반쪽 이온에 따라 산화와 환원 상태의 레독스 쌍의 용해도 및 해리도가 상이하고, 특히 비수계 RFB인 경우는 산화 상태에 따라 침전물 형성의 가능성도 있으므로 예측하지 못한 비가역성이 관찰되기도 한다.¹⁵⁾ 이와 같이 RFB에서의 지지전해질은 Li-ion 전지의 Li이온처럼 산화 환원 반응에 참여하므로 이들의 적절한 선택은 전지의 성패를 좌우한다. 아울러 지지전해질에 사용되는 이온은 RFB의 중요한 구성 요소 중의 하나인 멤브레인의 이온 선택성과 연관되어 있어서 이온과 멤브레인의 조화가 잘 이루어져야 기대하는 전지의 성능을 얻을 수 있다.

2.3. 수계 레독스 쌍

2.3.1. Iron/chromium 쌍

현대 RFB의 시초인 iron/chromium(Fe/Cr) RFB는 1970년에 NASA에서 개발되었다.¹⁶⁾ Fe/Cr 레독스 쌍은 가격이 합리적인 장점이 있다. 양극 레독스 쌍은 Fe(III)/Fe(II) 이온 용액이고 음극 레독스 쌍은 Cr(III)/Cr(II) 이온 용액이다. 두 레독스 쌍은 염산 수용액에 해리되어 있다.¹⁷⁾

양극에서는 Fe(III) 이온이 Fe(II) 이온 상태로 변한다.

$$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \text{ (charge)}$$

$$\text{Fe}^{2+} \leftarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \text{ (discharge)}$$
 (3)

음극에서는 Cr(II) 이온이 Cr(III) 이온 상태로 변한다.

$$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+} \text{ (charge)}$$

$$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \leftarrow \text{Cr}^{2+} \text{ (discharge)}$$
 (4)

양극과 음극의 레독스 쌍은 이온 교환 멤브레인에 의해 양쪽으로 분리된다. 전극은 carbon-felt 전극을 사용하고 멤브레인은 양이온 교환 멤브레인 또는 음이온 교환 멤브레인을 둘 다 사용할 수 있다.¹⁾ 이상적인 상황에서는 멤브레인은 Fe(III)/Fe(II)와 Cr(III)/Cr(II) 이온의 확산을 막고, 전기적 중성을 위한 수소 이온 또는 염소이온의 확산만을 허용해야 한다.^{1,18,19)}

두 반응은 한 개의 전자만 이용되기 때문에 대전자 반응에 비해 속도가 빨라서 촉매 없는 반응과 overpotential을 최소화 할 수 있는 반응을 기대할 수 있다. 하지만 멤브레인이 전해질의 혼합오염 문제를 극복하지 못하여 자가 방전을 막지 못하고 Fe(III)/Fe(II) 레독스 쌍은 반응속도가 빠르는데 비해 Cr(III)/Cr(II) 레독스 쌍은 느리기 때문에 촉매가 필요하다. 이에 대한 문제점 때문에 에너지 밀도를 낮게 하고 상업화가 지연되고 있다.^{20,21)} Fe/Cr RFB에서는 Nafion-117을 멤브레인으로 사용하고 1.5~3.0 M HCl을 지지전해질로 사용한다. 충전전압은 1.2 V이며 방전전압은 0.9 V로 상대적으로 낮은 전위차를 보인다.²²⁻²⁶⁾ Table 1에 다양한 레독스 쌍의 반응식 및 특징을 요약하였다. Table 1에 요약되었듯이 모든 전지는 유사한 멤브레인을 사용하고 있으므로 공통적으로 전해질의 혼합오염 문제를 가지고 있다. 혼합오염 문제는 상이한 양극과 음극의 레독스 쌍이 서로 섞이는 것을 말하며 레독스 쌍을 포함하는 두 전해질이 두 전극 사이에서 단락이 일어나는 것을 의미한다. 멤브레인은 전기화학반응에서의 저항을 낮추기 위해서 충분히 젖은 상태를 유지해야 하는 특성이 있는 반면에 높은 젖음성은 양쪽 전극의 용액이 멤브레인을 통과하여 혼합되는 단점을 함께 가지고 있다. 멤브레인의 기공도가 아주 낮은 소재라고 하더라도 멤브레인이 서로 젖은 상태에서 용액이 양방향으로 이동하는 것은 아직까지 막지 못하고 있다. 위의 예에서 Fe(III)/Fe(II) 이온만 존재하는 양극에 Cr(III)/Cr(II) 이온이 넘어오고 Cr(III)/Cr(II) 이온이 넘어오는 음극에 Fe(III)/Fe(II) 이온이 넘어와서 장시간이 지난 후에는 양쪽 전극의 물질 구성이 같아지도록 확산될 것이며 혼합된 Fe(III)/Fe(II) 이온과 Cr(III)/Cr(II) 이온의 분리에 의한 전지의 재생은 전지 내에서는 불가능하다. 이러한 혼합에 의한 전지 작동능력의 소실을 방지하기 위해서 양쪽 전극에 같은 이온을 사용하되 상이한 산화 상태에 의한 전압차를 이용하는 전지가 비교적 긴 수명을 보장할 수 있다. 그 예로는 뒤에 소개될 수계 All-vanadium 쌍과 비수계 M(acac)₃ 쌍 등이 있다. 또 하나 소개되는 전지에는 레독스 쌍이 각각의 전극에 고정형태로 석출되어 충전된 상태에서 두 레독스쌍이 접촉이 되는 것을 방지하는 전지이다. 이는 단락의 문제를 원천적으로 제거하고, 전지 내에 두 전극이 동일한 용액을 공유하므로 멤브레인이 필요가 없는 구조가 되기도 한다.

Table 1. Redox reactions of redox pairs^{1,2)}

Redox systems	Electrolytes		Charge/discharge reactions		Membranes	Ref
	Catholytes	Anolytes	Positive electrode (E ⁰ vs SHE)	Negative electrode (E ⁰ vs SHE)		
Iron/chromium	1 M CrCl ₃ in 2 M HCl	1 M FeCl ₂ in 2 M HCl	Fe ²⁺ → Fe ³⁺ + e ⁻ (E ⁰ =0.77 V)	Cr ³⁺ + e ⁻ → Cr ²⁺ (E ⁰ =-0.41 V)	Nafion 117 (proton exchange membrane)	1,2)
Bromine/ polysulfide	5 M NaBr saturated with Br ₂	1.2 M Na ₂ S	3Br ⁻ → Br ₃ ⁻ + 2e ⁻ (E ⁰ =+1.09 V)	S ₄ ²⁻ + 2e ⁻ → 2S ₂ ²⁻ (E ⁰ =-0.265 V)	Nafion 115 or 117 (sodium exchange membrane)	37)
All vanadium	1.5 M VOSO ₄ in 3~4 M H ₂ SO ₄	1.5 M VOSO ₄ in 3~4 M H ₂ SO ₄	VO ²⁺ + H ₂ O → VO ₂ ⁺ + 2H ⁺ + e ⁻ (E ⁰ =+1.00 V)	V ³⁺ + e ⁻ → V ²⁺ (E ⁰ =-0.26 V)	Nafion 115 (proton exchange membrane)	32, 39, 58)
Zinc/bromine	1~7.7 M ZnBr ₂ with an excess of Br ₂	Zn excess of 0.05 M Br ₂	2Br ⁻ → Br ₂ + 2e ⁻ (E ⁰ =+1.09 V)	Zn ²⁺ + 2e ⁻ → Zn (E ⁰ =-0.76 V)	Nafion 125 or polypropylene microporous membrane (bromide exchange membrane)	1,10)
Vanadium/ bromide	2 M Vanadium bromide in 7~9 M HBr + 1.5 M~2 M HCl	2M Vanadium bromide in 7~9 M HBr + 1.5 M~2 M HCl	2Br ⁻ + Cl ⁻ → ClBr ₂ ⁻ + 2e ⁻ (E ⁰ =+0.85 V)	VCl ₃ + e ⁻ → VCl ₂ + Cl ⁻ (E ⁰ =-0.58 V)	Nafion 112 (proton exchange membrane)	37, 47, 48)
Soluble lead-acid	Soluble(II) speices in methanesulfonic acid	Soluble(II) speices in methanesulfonic acid	Pb ²⁺ + 2H ₂ O → PbO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ (E ⁰ =+1.49 V)	Pb ²⁺ + 2e ⁻ → Pb (E ⁰ =-0.13 V)		2, 50, 59)
Zinc-nickel	Highly concentrated solution of ZnO in aqueous KOH	Highly concentrated solution of ZnO in aqueous KOH	2Ni(OH) ₂ + OH ⁻ → 2NiOOH + 2H ₂ O + 2e ⁻ (E ⁰ =+0.490 V)	Zn(OH) ₄ ²⁻ + 2OH ⁻ + 2e ⁻ → Zn + 4OH ⁻ (E ⁰ =-1.215 V)		2, 55, 56)
Zinc/cerium	2 M cerium methanesulfonates	2 M zinc methanesulfonate	2Ce ⁴⁺ → 2Ce ³⁺ + 2e ⁻ (E ⁰ =+1.28 V)	Zn ²⁺ + 2e ⁻ → Zn (E ⁰ =-0.76 V)	Nafion NF117 (proton exchange membrane)	60, 61)
Ru(bpy) ₃ (BF ₄) ₂	0.02 M [Ru(bpy) ₃](BF ₄) ₂ / 0.1 M TEA BF ₄ in acetonitrile	0.02 M [Ru(bpy) ₃](BF ₄) ₂ / 0.1 M TEA BF ₄ in acetonitrile	[Ru(bpy) ₃] ²⁺ → [Ru(bpy) ₃] ³⁺ + e ⁻	[Ru(bpy) ₃] ²⁺ + e ⁻ → [Ru(bpy) ₃] ⁺	Neoccepta ACH-45T (anion exchange membrane)	12)
Ni(bpy) ₃ / Fe(bpy) ₃	0.2 M Fe(bpy) ₃ / 0.5 M TEA BF ₄ in propylene carbonate	0.1 M Ni(bpy) ₃ / 0.5 M TEA BF ₄ in propylene carbonate	[Fe(bpy) ₃] ²⁺ → [Fe(bpy) ₃] ³⁺ + e ⁻	[Ni(bpy) ₃] ²⁺ + e ⁻ → [Ni(bpy) ₃] ⁺	FAP4 (anion exchange membrane)	14)
V(acac) ₃	0.01 M V(acac) ₃ / 0.5 M TEA BF ₄ in acetonitrile	0.01 M V(acac) ₃ / 0.5 M TEA BF ₄ in acetonitrile	[V(acac) ₃] → [V(acac) ₃] ⁺ + e ⁻	[V(acac) ₃] + e ⁻ → [V(acac) ₃] ⁻	AMI-7001 (anion exchange membrane)	13)
All-uranium	U(IV)/U(V) β- diketonate solution	U(IV)/U(III) β- diketonate solution	U(IV) → U(V) + e ⁻	U(IV) + e ⁻ → U(III)		2,62)
All-neptunium	1M nitric acidic solution of 0.05 M neptunium	1M nitric acidic solution of 0.05 M neptunium	Np ³⁺ → Np ⁴⁺ + e ⁻	NpO ₂ ²⁺ + e ⁻ → NpO ₂ ⁺	A-511 (anion exchange membrane)	2,63)

2.3.2. Bromine/polysulfide 쌍

Bromine/polysulfide RFB는 Regenesys Technology 사에 의해서 1993년부터 2006년까지 광범위하게 연구 되었다. Bromine/polysulfide RFB는 5, 20, 100 kW의 규모로 개발에 성공하였다. 상업적으로는 15 MW 시스템까지 성공적으로 개발하였다고 보고하고 있다.^{27,28)}

템까지 성공적으로 개발하였다고 보고하고 있다.^{27,28)}

Bromine/polysulfide RFB에서 양극 전해질은 브롬화 나트륨(sodium bromide)이고 음극 전해질은 다황화나트륨(sodium polysulfide)이다. 나트륨 이온이 양이온 교환 멤브레인을 통과하여 전기적 중성을 만든

다. 이 전지에서의 장점은 가격이 합리적이며 높은 농도의 레독스 쌍의 제조가 가능하므로 에너지 밀도가 높다는 점이다.³⁾ 이 RFB에서 OCV는 1.5 V이고 에너지 효율성은 60~65% 정도를 제공한다.¹⁾ 이 전지는 멤브레인 상에서의 sulfur침전, H₂S와 Br₂ 가스 생성과 같은 반응 부산물이 형성되는 단점 때문에 효율을 낮게 한다.^{2,29)}

2.3.3. All-vanadium 쌍

Fe/Cr RFB에서 Fe(III)/Fe(II) 이온은 좋은 가역성을 가지지만 Cr(III)/Cr(II) 이온은 상당히 비가역적인 레독스 쌍이므로 전극 표면에 Cr(III)/(II)을 위한 촉매가 사용되어야 한다. 또한 이온 쌍들의 해결하기 어려운 혼합오염 문제가 있으며, 이 문제를 해결하기 위해서는 선택도가 높은 이온 교환 멤브레인을 사용해야 하는데 아직은 만족할만한 멤브레인이 존재하지 않는다. 따라서 All-vanadium RFB에서는 양극/음극에서 같은 물질이지만 산화수가 다른 vanadium 이온을 사용하기 때문에, 만약 전해질의 혼합오염 현상이 발생한다면 레독스 쌍은 에너지를 잃은 방전상태로 돌아가서 에너지 효율에 손실을 보지만 레독스 쌍이 혼합되는 오염은 방지할 수 있다. 즉, 어떤 레독스 쌍도 분리가 어렵게 이중의 혼합물질로 존재하지 않고 혼합되어도 다시 충전 할 수 있으며 다만 혼합 시에 효율성의 손실만을 가져온다.³⁰⁻³³⁾ All vanadium RFB에서 양극 레독스 쌍으로 2 M V(V)/V(IV) 레독스 쌍을 사용하고 음극 레독스 쌍으로 2 M V(III)/(II) 레독스 쌍을 사용하며, 표준 open circuit voltage(OCV)는 약 1.26 V이다.³⁴⁾ All-vanadium 레독스 쌍에 대한 조사는 NASA에서 먼저 시작하였다.³⁰⁾ All-vanadium RFB는 University of New South Wales(UNSW)의 Maria Skyllas-Kazacos에 의해 디자인 되었고^{30,33,35)} MW급 범위의 에너지 저장 능력을 가진 All-vanadium battery까지 개발되었다.²⁸⁾

Maria Skyllas-Kazacos 연구팀에 의한 초기 연구에서 에너지 효율성은 71%으로 보고 되었다. 소재와 cell 디자인을 발전시켜서 1 kW VRB 시스템에서 약 90% 정도의 효율성을 보고하였다. 멤브레인에서 저항을 줄이고 vanadium 레독스 쌍의 낮은 투과도로 향상시켜 효율성을 최대화 만들었다.^{32,36)}

All-vanadium 레독스 쌍은 넓은 온도 범위에서 2 M 이하의 용해도를 보인다. 황산 지지전해질 안에서 vanadium 레독스 쌍은 40°C이상에서 침전물을 만들고 5°C이하에서는 낮은 용해도를 보인다. 15~40°C 온도 범위에서 1.5~2 M의 용해도를 갖고 양이온 교환 멤브레인(VF11)를 사용하여 15~25 Wh/kg의 에너지를 보고하였다.³⁷⁾ 에너지 밀도는 레독스 쌍의 용해도에 영향을 받는

다.^{38,39)} 또한 멤브레인에서 용매의 투과로 인해 양극 또는 음극의 활물질의 농도가 변하고 부피가 변하는 현상으로 인해 에너지 밀도에 직접적인 영향을 준다. 상용화된 New Selemion cation exchange membrane (Asahi glass japan), Nafion cation exchange membrane은 좋은 안정성을 제공한다. 하지만, 비싼 가격 때문에 UNSW 그룹에서는 Daramic separator를 기반으로 한 복합 멤브레인을 연구하였다.⁴⁰⁻⁴²⁾ Divinylbenzene (DVB)과 같은 cross-linking 물질을 사용하여 다공성 멤브레인에 특성개질을 하여 높은 이온 선택성, 낮은 가격, 안정성을 보고하였다. 또한, 2009년에는 Nafion/organically modified silicate (ORMOSIL) hybrids 멤브레인 연구를 진행하였다.⁴³⁾ Nafion/ORMOSIL hybrids 멤브레인은 tetraethoxysilane (TEOS)와 diethoxydimethyl-silane(DEDMS)의 혼합 조성을 이용하여 연구 진행된 결과물이다. Nafion/ORMOSIL hybrids 멤브레인은 Nafion 117와 Nafion/SiO₂에 비해 높은 이온 선택성을 보고하였다. Nafion 117과 Nafion/SiO₂를 이용한 VRB의 에너지 효율성은 73.8%, 79.9%이지만 Nafion/ORMOSIL hybride 멤브레인은 87.4%의 에너지 효율을 보고하였다. 2010년에는 sandwich-type sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK)/tungstophosphoric acid(TPA)/polypropylene (PP) 복합 멤브레인을 이용한 연구를 진행하였다.⁴⁴⁾ SPEEK/TPA/PP 복합 멤브레인은 Nafion 212 멤브레인에 비해서 vanadium 이온 확산계수가 더 낮음을 보고하였다. 결론적으로 용매의 투과성은 레독스 쌍의 농도를 변화하게 하고, 이온 선택성은 레독스 쌍에 해당하는 금속이온 뿐만 아니라, 지지전해질 이온의 선택성에 영향을 주기 때문에 혼합오염을 방지하는 주요한 요구특성이 된다. All-vanadium 쌍과 같이 동일한 이온이지만 다른 산화 상태를 이용하는 레독스 쌍의 혼합오염은 에너지 저장상태에서 전압의 손실을 주므로 에너지 전지의 에너지 효율에 영향을 주지만, 동일한 금속이온의 혼합이므로 전지를 다시 충전 및 방전하는 데에는 문제가 없다.

여전히 고가의 멤브레인 및 vanadium 가격 때문에 상업화에 걸림돌이 되고 있지만 기술적으로는 가장 성숙한 전지이다. Fig. 2는 Gildemeister사의 All-vanadium RFB인 cellcube FB 200-400이다. 200은 200 kW 출력을 의미하고 400은 400 kWh 용량을 의미하며, 크기는 6,000 mm × 2,438 mm × 5,792 mm이다.⁴⁵⁾

2.3.4. Zinc/bromine 쌍

Zinc/bromine RFB는 에너지밀도, 높은 전압, 좋은 가역성, 저렴한 가격 때문에 이상적인 RFB조건을 가지고 있다.^{1,10)} Zinc/bromine RFB는 일반적으로 15~30 mA/cm²의 전류밀도를 사용한다. 전지의 용량은

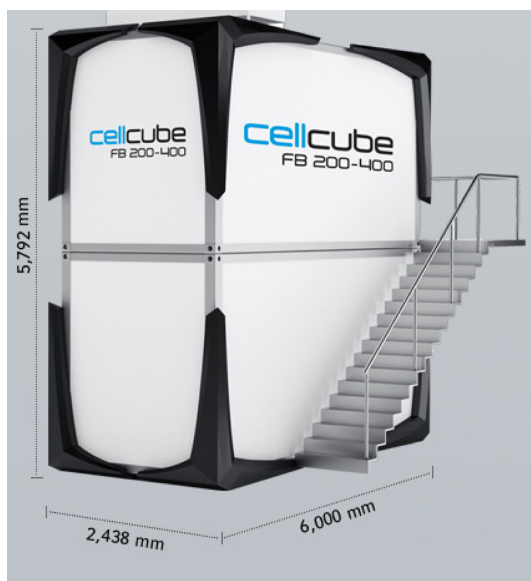


Fig. 2. Cellcube FB 200-400 battery.⁴⁵⁾

음극에서 석출되는 zinc의 양과 관련이 있으므로 zinc plating의 밀도에 따라서 전지의 용량이 좌우될 수 있다. Zinc/bromine RFB는 Zn의 부식, Zn dendrite의 형성, 높은 자가 방전, 불안정한 에너지 효율성과 낮은 수명의 문제를 가지고 있다.²⁾ Zn의 dendrite는 cell에서 단락을 일으킬 수 있고, bromine(Br_2)의 높은 용해도는 zinc 전극 반쪽전지로 확산이 일어나 자가 방전을 일으키게 할 수 있다.¹⁰⁾ 게다가 bromine/bromide 레독스 쌍의 느린 반응 속도에 의한 편극으로 인해 전압 효율성의 손실을 초래한다. 이러한 문제를 극복하기 위해 표면적이 큰 carbon전극을 사용하지만 지속적인 사용으로 carbon의 표면적 감소가 유발된다.²⁾

전해질의 순환은 zinc dendrites의 발생을 감소시킨다. 전류밀도, zinc bromide 농도, 첨가제와 작동 온도에 대한 연구는 zinc 석출에 영향을 준다.⁵⁾ 전극에서 carbon plastic의 활용은 zinc 석출을 균일하게 하고 방전할 때에 zinc를 100% 활용하게 하여 zinc 석출의 문제를 개선할 수 있으므로 알려졌다. 이 때 전지에서 100% 방전은 zinc의 활용을 의미하며 다행히도 전극 구조에 큰 부담을 주지 않는다. 이는 전극에서 host-guest 구조를 이용하는 lithium 이차전지에 비해 수명이 긴 장점을 유도할 수 있다.^{5,10)}

Zinc/bromine RFB는 일반적으로 20~50°C에서 운영된다. 낮은 온도에서는 전해질의 저항이 증가하여 전압 효율성이 낮지만 bromine cross-over가 느려져 쿨롱 효율성이 증가한다. 높은 온도에서는 전해질의 저항이 감소하고 bromine 확산이 빨라져서 전압 효율성

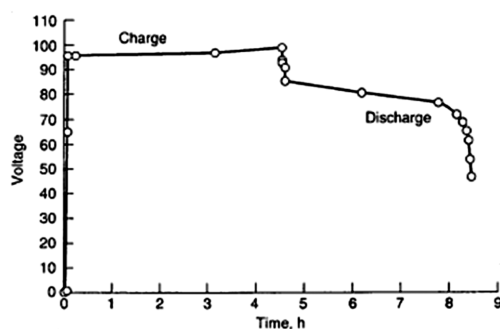


Fig. 3. Charge-discharge profile for a 50-cell stack cell. 80% electrolytes utilization; 30°C; 90 mAh/cm² zinc loading; 20 mA/cm² or C/4.5 charge rate.⁵⁾

은 높지만 쿨롱 효율성이 낮아진다.^{5,10)}

멤브레인으로 사용되는 다공성 멤브레인은 Br_2 의 cross-over를 완벽히 제지하지 못한다. 멤브레인을 통과해서 음극에 도달한 Br_2 는 음극의 부식을 초래하므로 Br_2 의 cross-over를 방지하는 것은 중요한 문제이다. 전해질 첨가제로 사용되는 4차 암모늄 염은 멤브레인을 통해 음극으로 넘어간 bromine을 침전시키는 데 사용되어서 부식을 막아주며^{1,46)} 비저항, bromine의 농도 및 확산과 관련이 있고 낮은 온도에서 고체 침전물의 생성을 막아준다.¹⁰⁾

최근에는 Australia의 Queensland주에 있는 RedFlow사가 1.8 V의 단위 전위를 만들었고, 이 전지는 5 kW-21.2 Wh/kg, 10 kW-42.4 Wh/kg급으로 배터리의 용량을 증가되었다. 전류 효율성, 전압 효율성, 에너지 효율성은 각각 93.4%, 93.3%, 78.5%까지 도달되었다.^{5,8)} Fig. 3은 RedFlow사의 zinc/bromine modules (ZBMs)의 충전 및 방전 시에 전압-시간 그래프이다. 비교적 순수한 평탄 전압을 제공하고 있으며, 충전과 방전 사이에 존재하는 전압의 차이는 전지에 존재하는 각종 저항성분의 합에 대한 과전위이다. 50개의 전지에 존재하는 각종 저항이 표현된 모습이며, 앞에서 설명한 cross-over 뿐만 아니라 멤브레인 저항, 전극에서의 활성화 에너지, 확산 저항 등이 이에 속한다. 단위 cell 전지의 전압을 1.8 V라고 할 때 50개를 직렬로 하면 90 V이므로 Fig. 3은 50전지가 직렬 연결된 모듈의 충전과 방전의 그래프로 추정된다. Fig. 4는 RedFlow사의 zinc/bromine modules (ZBMs)의 사진이며 이 모형은 3 kW의 출력을 가지며 10 kWh의 에너지를 저장한다고 소개되고 있다.⁵⁾

2.3.5. Vanadium/bromide 쌍

All-vanadium RFB의 가장 큰 장점은 양극과 음극에서 동일 종류의 레독스 쌍을 사용하여 두 전극 사이에서의 cross-over에 의한 비가역적 오염을 극복한 것이

다. 하지만 15~25 Wh/kg의 상대적으로 낮은 에너지 밀도를 보이므로 높은 에너지 밀도의 수요에는 불리한 점이 있다. 연구자들은 더 높은 용해도를 얻기 위해서 염산 지지전해질을 사용하여 4 M의 vanadium 용액을 디자인하였다. 하지만 지지전해질이 불안정하여 염소 이온에 의해 vanadium 이온이 환원되고 염소기체를 발생시킨다. 그래서 vanadyl sulfate(VOSO_4) 대신에 vanadium oxide(V_2O_3 , V_2O_5)와 HBr/HCl 을 혼합하여 제조한 $\text{VCl}_2/\text{VCl}_3$ 레독스 쌍을 고안하였다. Br_3^- 이나 I_3^- 와 동등한 Br_2Cl^- 또는 Cl_2Br^- 와 같은 다양한 polyhalide의 적용이 시도되었으며^{2,3,47} vanadium/bromine(V/Br) RFB에서는 음극에서 V(II)/V(III) 레독스 쌍을 이용하고 양극에서는 $\text{ClBr}_2^-/\text{Br}^-$ 를 사용한다. V/Br RFB는 UNSW의 Maria Skyllas-Kaszacos 연구팀에서 2001년에 보고하였다.⁴⁷ 초기 연구에서는 음극에서 3~4 M vanadium bromide 용액을 사용하고 양극에서 8~10 M HBr용액을 사용하였다. 레독스 쌍의 높은 농도 때문에 50 Wh/kg의 에너지 밀도가 보고되었지만 두 전극간에 큰 이온강도로 인하여 전해질 혼합 오염을 만든다.^{2,47,48} 전해질 혼합오염 문제를 극복하기 위해 두 반쪽 cell에 2 M vanadium bromide, 1.5 M HCl과 7.5 M HBr의 동일한 혼합 용액을 이용하여 전해질 혼합오염을 극복하였다. 게다가 vanadium bromide는 vanadium sulfate염에 비해 높은 용해도를 가지기 때문에 높은 에너지 밀도를 제공한다.^{37,49} V/Br RFB에서는 충전하는 동안 bromine 기체가 발생하는 문제가 있다. Maria Skyllas-Kaszacos 연구팀은 tet-

rabutylammonium bromine, N-methyl-N-ethyl morpholinium bromide, N-methyl-N-ethyl pyrrolidinium bromide와 같은 bromide 화합물을 이용하여 충전하는 동안 bromine 기체의 방출을 감소시켰다. 이러한 단점을 극복한 V/Br전지는 기존에 All-vanadium 전지의 에너지 밀도(20~33 Wh/L)에 비해 35~70 Wh/L의 높은 에너지 밀도를 제공한다고 보고하였다.³⁷

2.3.6. Soluble lead acid 쌍

Soluble lead acid RFB는 methanesulfonic acid ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$)하에서 높은 용해도를 가지는 lead(II) 이온을 사용하는 형태이므로 기존에 lead acid battery와는 다르다. 게다가 두 개의 전해질을 사용하는 기존의 RFB와는 다르게 하나의 전해질만을 사용하기 때문에 멤브레인이 없다. Fig. 5는 멤브레인을 사용하지 않는 undivided RFB인 lead-acid RFB와 zinc-nickel RFB의 모습이다. Soluble lead acid RFB는 두 반쪽 cell에 1.5 M lead methanesulfonate ($\text{Pb}[\text{CH}_3\text{SO}_3]_2$), 0.9 M methanesulfonic acid($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$)를 동일한 전해질로 사용한다.⁵⁰ 멤브레인이 없으므로 cell의 디자인, 전해질의 혼합오염, 멤브레인 문제, 가격적인 면에서 장점이 있다. 또한, 이전에 보고된 Fe/Cr, V/V, Zn/ Br_2 에 비해



Fig. 4. Zinc/bromine modules(ZBMs) made by Redflow Limited.^{5,8)}

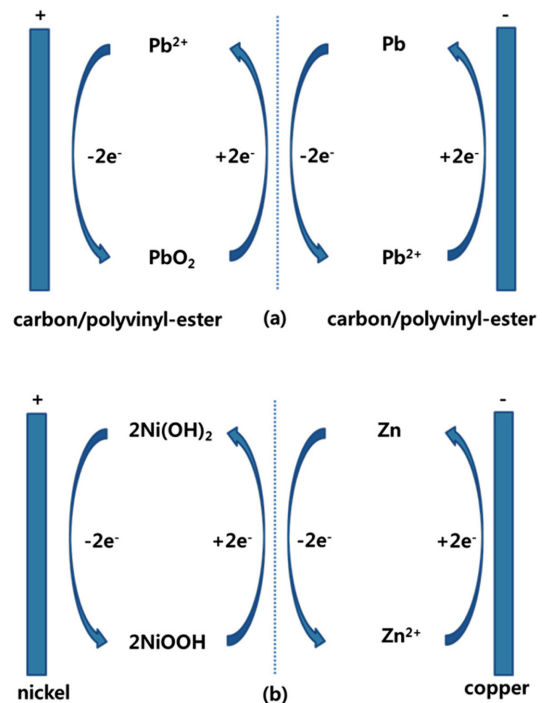


Fig. 5. Undivided RFBs : (a) lead-acid RFB and (b) zinc-nickel RFB.

potential에서 장점이 있다. 전기화학 반응은 Table 1에 요약되었다. 충전할 때에는 Pb/PbO₂가 침전되며 방전할 때에는 Pb(II)로 해리된다.⁵⁰⁾ 충전하는 중에는 Pb(II)/PbO₂이 전극에서 침착되어 Pb/PbO₂가 수지상으로 성장하면서 전지의 단락을 일을 킬 수도 있다. Hexadecyltrimethylammonium cation (C₁₆H₃₃(CH₃)₃N⁺), sodium ligninsulfonate와 같은 첨가제를 사용하면 Pb 침전의 roughness(조도)와 Pb(II)/PbO₂ 레독스 쌍의 반응속도를 개선한다는 보고를 하였다.^{51, 52)}

Extensive 사이클 테스트에서 방전하는 중에 양극에서 PbO₂의 감소가 보고되었다.⁵³⁾ 상의 구성성분과 침전구조의 변화는 전류밀도, Pb(II) 및 H⁺의 농도, 온도, 충전 방전 사이클 결과의 함수로 정의되었고 이러한 현상은 방전 후에 생긴 어떤 침전특성으로 인해 더 음전위화한 상태로 변화했기 때문이라고 보고되었다. 이러한 형태의 전지는 고온 및 0.3 M Pb(II) 이하에서의 cell 작동을 피한다면 PbO₂의 감소 없이 사용 가능하다고 보고하고 있다.⁵³⁾ Hydrogen peroxide(H₂O₂)의 첨가는 전극에서의 불안정한 침전을 개선하여 사이클 수명을 개선하였고 77~91%의 쿨롱 효율성 및 54~66%의 에너지 효율성을 보고하였다.⁵⁴⁾

2.3.7. Zinc/nickel 쌍

Zinc-nickel RFB는 음극에서 Zn/Zn(II) 쌍과 양극에서 Ni(III)/Ni(II) 쌍을 이용한다. Zinc-nickel RFB는 전해질로 11.7 M KOH 용액에 0.6 M ZnO를 사용한다.⁵⁵⁾ 집전체는 Ni인데 집전체가 Ni이온을 공급하는 역할을 할 뿐더러, 침전형태의 산화 환원 쌍을 붙잡아두는 역할을 한다. 방전할 때에 nickel(III) oxyhydroxide는 nickel(II) hydroxide로 환원되고 zinc metal은 zinc(II) oxide/hydroxide로 산화된다.^{10,56)} Zinc-nickel RFB는 에너지용량, 사이클 수명 및 가격에서 장점이 있고 하나의 전해질을 사용하며 멤브레인을 필요로 하지 않는다. Soluble lead acid battery 처럼 난용성 금속 산화물의 형성으로 인해서 충전된 상태의 레독스 쌍이 용액 중에서 접촉하여 급속한 자가방전을 하지 않는다. 따라서 멤브레인과 관련된 문제들을 극복할 수 있고 간단한 cell 디자인을 할 수 있다. 1.6 V의 OCV를 가지고 있으며 cell에서는 85 Wh/kg의 용량을 갖고 86%의 에너지 효율성을 보인다.⁵⁶⁾ 하지만 cell의 장기적인 수명을 고려할 때 zinc dendrites와 산소 발생 문제를 해결해야 한다. 이러한 문제는 KOH 전해질에 ZnO 첨가제를 사용하여 개선됨을 관찰하였다.⁵⁷⁾ 또한, 2011년에는 전류 세기와 흐름 속도를 조절하여 zinc의 dendrites 성장을 관찰하였다. 전지가 100%방전이 아닌 상태에서 충전이 된다면 zinc dendrites의 작은 표면적으로 인해 높은 전류밀도를 가지게 하고 이를 통하여

dendrites가 성장을 하게 된다. C/15의 방전 속도와 1.6 cm/s 흐름 속도에서 100% 방전이 가능함을 보고하였다. 100% 방전 상태로 만든 후 15 cm/s의 높은 흐름 속도로 충전을 하면 shear stress (전단응력)에 의하여 dendrites에 의한 단락을 감소시키며 zinc의 deposition이 균일하게 됨을 관찰하였다. 이를 통하여 1500 cycle 성능을 보고하였다.⁵⁵⁾

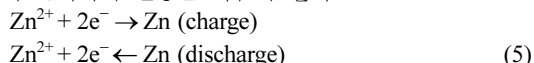
2.4. 비수계 레독스 쌍

수용성 전해질에서는 일정 전위 이상일 때 물의 전기분해로 인해 수소와 산소가 발생하므로 가용한 전위차가 좁다. 비 수용성 전해질의 사용은 수용액에서 보다 높은 작업 전위차를 제공하므로 높은 전압 또는 높은 에너지 저장의 가능성이 장점이다. 높은 출력 전압을 통해서 에너지 밀도를 개선하려는 것이 비수계 물질을 사용하는 주 목적이다.³⁾

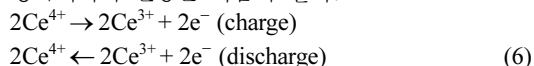
2.4.1. Zinc/cerium 쌍

Zinc/cerium RFB는 plurion 사에 의해 개발되었으며 충전 및 방전 평탄 전압은 각각 시에 2.7와 2.0 V를 나타낸다. 쿨롱 효율성은 약 92%에 달한다고 한다.^{2,61,64)} Zinc/cerium RFB는 273~343 K 온도에서 2.4 V의 OCV를 갖고 방전 시 350 Wh/kg의 에너지 밀도를 갖는다.⁶⁵⁾

음극에서의 반응은 다음과 같다.



양극에서의 반응은 다음과 같다.



Methanesulfonic acid를 용매로 사용하였으며 Ce(IV)/Ce(III) 레독스 쌍은 1 M, Zn(II) 이온은 2.16 M의 높은 용해도를 갖는다. 이 용매는 HCl과 유사한 전도도를 가지며 황산 등의 다른 산보다 낮은 부식성을 갖고 있다.^{61,65,66)} 이와 비슷한 레독스 쌍을 갖는 시스템으로는 zinc/chlorine⁶⁷⁾, vanadium/cerium⁶⁸⁾등이 있다.

2.4.2. Ru(bpy)₃ 쌍

양극 전해질로는 [Ru(bpy)₃]²⁺/[Ru(bpy)₃]³⁺ (bpy는 bipyridine이다.) 레독스 쌍을 사용하고 음극 전해질로는 [Ru(bpy)₃]²⁺/[Ru(bpy)₃]²⁺ 레독스 쌍으로 사용한다. 동일한 종류의 물질을 사용하는 All-vanadium RFB와 유사하게 같은 종류의 레독스 쌍에 다른 산화 상태를 이용하는 방법을 사용하는 전지이다. 멤브레인은 sintered glass filter(

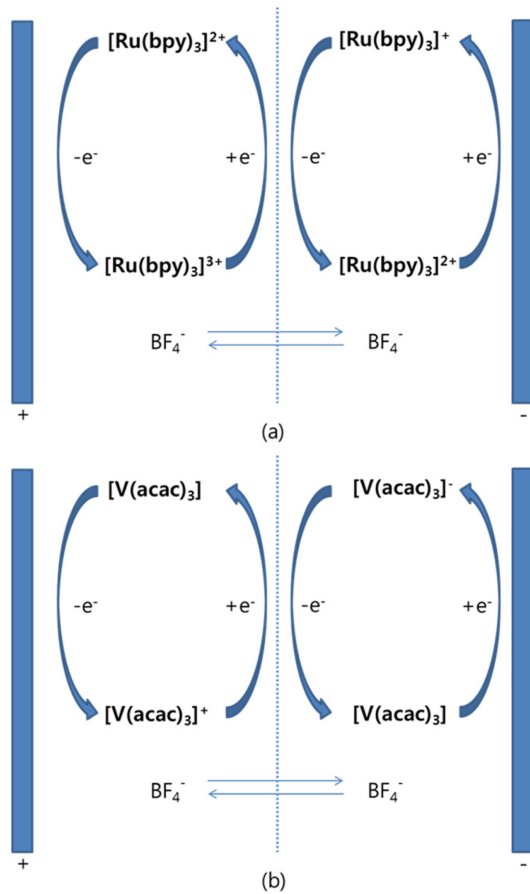


Fig. 6. Nonaqueous RFBs: (a) $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ RFB and (b) $\text{V}(\text{acac})_3$ RFB.

유리 필터), an anion exchange membrane (AEM) (Neosepta ACH-45T, Tokuyama Soda), porous polymer-hybrid membrane (MF-2508 or YS-UE02-4B, Yuasa Battery), porous fluorocarbon resin filter (Polyflon PF-1 or PF-3, Toyo Roshi)를 사용할 수 있다. 가장 좋은 성능을 보이는 것은 polyflon filter이다. 지지 전해질로는 tetraethylammonium tetrafluoroborate (TEA BF_4)/acetonitrile (ACN)을 사용한다.¹²⁾ 이 전지에서는 2.6 V의 OCV를 보이고 효율성은 40%로 보고되었다. 작은 pore size 멤브레인 또는 이온 교환 멤브레인을 사용하면 더 좋은 효율성을 얻을 수 있다고 보고되어 있다.¹²⁾

유사한 RFB로서 0.2 M $[\text{Ni}(\text{bpy})_3] (\text{BF}_4)_2$ 와 0.4 M $[\text{Fe}(\text{bpy})_3] (\text{BF}_4)_2$ 를 각각 음극과 양극 전해질로 이용하여 약 2.25 V를 얻었다. 지지전해질로 0.5 M $\text{TEA BF}_4/\text{ACN}$ 를 사용하였다. 에너지 효율성은 81.8%로 보고하였다.^{14,69)} Fig. 6는 비수계 RFB 중에 양극 및 음

극 소재가 동일한 물질이 사용되어 전해질 혼합 문제를 해결하는 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 과 $\text{V}(\text{acac})_3$ RFB의 모식도이다.

2.4.3. $\text{M}(\text{acac})_3$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$), ($\text{acac}=\text{acetylacetonate}$) 쌍

$\text{M}(\text{acac})_3$ 는 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 의 사용의 예를 응용한 전지의 형태이다. $\text{V}(\text{acac})_3$, $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 을 이용한 레독스 쌍은 0.5 M $\text{TEA BF}_4/\text{ACN}$ 를 지지전해질로 이용하였다. $\text{M}(\text{acac})_3$ 레독스 쌍은 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 와 마찬가지로 양극과 음극에 같은 레독스 쌍을 이용한다. $\text{M}(\text{acac})_3$ 에서 양극 레독스 쌍은 $[\text{M}(\text{acac})_3]/[\text{M}(\text{acac})_3]^+$ 을 사용하고 음극 레독스 쌍은 $[\text{M}(\text{acac})_3]/[\text{M}(\text{acac})_3]^-$ 을 사용한다. 보고되어 있는 $\text{M}(\text{acac})_3$ 레독스 쌍은 50% 정도의 쿨롱 효율과 20% 정도의 에너지 효율을 보이는데 낮은 효율은 레독스 쌍의 산화환원의 비가역성에 기인한다.^{13,70,71)}

2.4.4. All-uranium 쌍

음극과 양극에 uranium 레독스 쌍을 이용하는 non aqueous RFB는 T. Yamamura 연구팀에서 보고하였다.^{62,72-74)} Uranium 화합물은 β -diketonates를 결합하여 만들었다. PC, ACN과 같은 polar aprotic solvent를 이용하였을 경우 U(VI) complex의 용해도는 0.8 M 이상이고 U(IV) complex는 0.4 M 이상으로 보고하였다. OCV는 약 1 V로 보고되었지만 충전 방전 테스트 결과가 보고되지 않았다.⁶²⁾ 따라서, 향후 연구에서는 레독스 쌍, 전해질, 멤브레인에 관한 자세한 조사 후에 충전 방전 결과가 있어야 할 것이다.⁷⁵⁾

이와 비슷한 actinide 족을 사용하는 RFB로는 All-neptunium RFB가 있다. 수용액 전해질을 사용하는 All-neptunium RFB는 Np(III)/Np(IV) 와 $\text{NpO}_2(\text{I})/\text{NpO}_2(\text{II})$ 레독스 쌍을 이용한다.^{76,77)} All-neptunium RFB는 1.3 V의 OCV를 보이며 99.1%의 에너지 효율성을 보고하였다.⁷⁶⁾ Actinide based RFB는 방사능 레독스 쌍을 사용한다는 점에서 상업화에 어려움이 있다. 레독스 쌍에 대한 안정성 및 환경오염에 대한 평가가 이루어져야 할 것이다.

일반적으로 수계 레독스 쌍이 비수계 레독스 쌍보다 높은 용해도(해리도)를 가지고 있는 반면에 방전 전압이 낮고 비수계 레독스 쌍은 높은 충전 전압을 제공하지만 아주 낮은 용해도의 문제를 가지고 있으며 이를 극복하려고 한다. 비수계 레독스 쌍의 개선된 특성이 지속적으로 보고되고 있으므로, 지금의 발전 추세로는 두 종류의 레독스 쌍 중에 우열을 판단하기는 아직까지 이르다고 판단된다. 대규모의 전지로서 레독스 플로우 전지는 에너지 밀도, 운용 기간뿐 아니라 재활용과 환경문제도 중요한 요인이므로 전지의 개발, 운용, 재활용 등의 기술들도 함께 발전되어야 할 것이다.

3. 결 론

RFB는 가격, 용량, 출력 등의 요구조건에 따라서 전지의 형태가 수계 및 비수계 레독스 쌍으로 그 발전방향이 분화되고 있다. 세부 기술적인 문제들로서 cross-over, 용해도, 혼합오염, 비가역성 등의 문제들이 전지의 성능을 좌우한다. 레독스 쌍이 잠재적인 출력과 용량을 제시하는 소재라고 한다면, 또 다른 주요 소재로서 멤브레인은 전지의 내구성에 큰 영향을 주는 소재이다. 만약에 멤브레인의 cross-over 문제가 완전히 해결되지 못한다고 할 때 cross-over에 의한 에너지 손실이 다소 발생한다고 해도 레독스 쌍의 혼합오염이 없는 전지들은 장기간 운용될 수 있는 조건을 가지고 있다. All-vanadium, Ru(bpy)₃, 그리고 M(acac)₃과 같은 동종의 레독스 쌍을 양극 및 음극에 사용하는 전지는 전지의 내구성 장점에 의해 앞으로도 그 활용성이 증대될 것이라 기대된다. 아울러 몇 가지 종류가 소개되고 있는 멤브레인 없는 종류의 RFB도 cross-over 문제뿐 아니라 멤브레인 저항, 이온 선택성 등의 문제에서 자유롭기 때문에 효율성이 개선을 줄 수 있는 새로운 후보라고 여겨진다.

감사의 글

본 논문은 상명대학교 교내연구비(2011-A000-0074)의 지원에 의해 수행된 연구임.

References

1. C. Ponce de Len, A. Fras-Ferrer, J. Gonzalez-Garcia, D. A. Sznto and F. C. Walsh, 'Redox flow cells for energy conversion', *Journal of Power Sources*, **160**, 716 (2006).
2. M. Skyllas-Kazacos, M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli and M. Saleem, 'Progress in Flow Battery Research and Development', *Journal of The Electrochemical Society*, **158**, R55, (2011).
3. A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick and Q. Liu, 'Redox flow batteries: a review', *Journal of Applied Electrochemistry*, **41**, 1137 (2011).
4. H. Chen, T. N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li and Y. Ding, 'Progress in electrical energy storage system: A critical review', *Progress in Natural Science*, **19**, 291 (2009).
5. <http://www.sandia.gov>.
6. N. A. Chaniotakis, S. B. Park and M. E. Meyerhoff, 'Salicylate-selective membrane electrode based on tin(IV)-tetraphenylporphyrin', *Analytical Chemistry*, **61**, 566 (1989).
7. 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**, 3577 (2011).
8. <http://redflow.com>.
9. G. Moritz, C. Muehle, M. Anerella, A. Ghosh, W. Sampson, P. Wanderer, E. Willen, N. Agapov, H. Khodzhbagiyani, A. Kovalenko, W. V. Hassenzahl and M. N. Wilson, 'Towards fast-pulsed superconducting synchrotron magnets', *Particle Accelerator Conference*, 2001. PAC 2001. *Proceedings of the 2001*, **1**, 211 vol.1, (2001).
10. D. L. a. T. B. Reddt, 'handbook of batteries 3th', McGraw-Hill companies, Inc, 1454, (2001).
11. V. E. Brunini, Y.-M. Chiang and W. C. Carter, 'Modeling the hydrodynamic and electrochemical efficiency of semi-solid flow batteries', *Electrochimica Acta*, **69**, 301 (2012).
12. Y. Matsuda, K. Tanaka, M. Okada, Y. Takasu, M. Morita and T. Matsumura-Inoue, 'A rechargeable redox battery utilizing ruthenium complexes with non-aqueous organic electrolyte', *Journal of Applied Electrochemistry*, **18**, 909 (1988).
13. Q. Liu, A. E. S. Sleightholme, A. A. Shinkle, Y. Li and L. T. Thompson, 'Non-aqueous vanadium acetylacetonate electrolyte for redox flow batteries', *Electrochem. Commun.*, **11**, 2312 (2009).
14. J. Mun, M.-J. Lee, J.-W. Park, D.-J. Oh, D.-Y. Lee and S.-G. Doo, 'Non-Aqueous Redox Flow Batteries with Nickel and Iron Tris(2,2'-bipyridine) Complex Electrolyte', *Electrochemical and Solid-State Letters*, **15**, A80 (2012).
15. A. A. Shinkle, A. E. S. Sleightholme, L. D. Griffith, L. T. Thompson and C. W. Monroe, 'Degradation mechanisms in the non-aqueous vanadium acetylacetonate redox flow battery', *Journal of Power Sources*, **206**, 490 (2012).
16. L. H. Thaller, 'Redox flow cell energy storage systems', Medium: X; Size: Pages: 12, (1979).
17. M. A. Hoberecht and L. H. Thaller, 'Performance mapping studies in Redox flow cells', Medium: X; Size: Pages: 12, (1981).
18. W. A. W. Russell B. Hodgdon, 'Anion permselective membrane', *NASA-CR-167872*, (1982).
19. R. B. H. Samuel S. Alexander, Warren A. Waite, 'Anion permselective membrane', *NASA-CR-159599*, (1979).
20. C. H. Bae, E. P. L. Roberts and R. A. W. Dryfe, 'Chromium redox couples for application to redox flow batteries', *Electrochimica Acta*, **48**, 279 (2002).
21. M. Bartolozzi, 'Development of redox flow batteries. A historical bibliography', *Journal of Power Sources*, **27**, 219 (1989).
22. G. Codina, G. Sanchez and A. Aldaz, 'Digital simulation of cyclic voltammetry on heterogeneous electrodes', *Electrochimica Acta*, **36**, 1129 (1991).
23. G. Codina and A. Aldaz, 'Scale-up studies of an Fe/Cr redox flow battery based on shunt current analysis', *Journal of Applied Electrochemistry*, **22**, 668 (1992).
24. G. Codina, J. R. Perez, M. Lopez-Atalaya, J. L. Vasquez and A. Aldaz, 'Development of a 0.1 kW power

- accumulation pilot plant based on an Fe/Cr redox flow battery Part I. Considerations on flow-distribution design', *Journal of Power Sources*, **48**, 293 (1994).
25. M. Lopez-Atalaya, G. Codina, J. R. Perez, J. L. Vazquez and A. Aldaz, 'Optimization studies on a Fe/Cr redox flow battery', *Journal of Power Sources*, **39**, 147 (1992).
 26. M. Lopez-Atalaya, G. Codina, J. R. Perez, J. L. Vazquez, A. Aldaz and M. A. Climent, 'Behaviour of the Cr(III)/Cr(II) reaction on gold-graphite electrodes. Application to redox flow storage cell', *Journal of Power Sources*, **35**, 225 (1991).
 27. F. C. Walsh, 'Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion', *Pure and Applied Chemistry*, **73**, 1819 (2001).
 28. A. Price, S. Bartley, S. Male and G. Cooley, 'Novel approach to utility scale energy storage', *Power Engineering Journal*, **13**, 122 (1999).
 29. S. Licht and J. Davis, 'Disproportionation of aqueous sulfur and sulfide: Kinetics of polysulfide decomposition', *Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 2540 (1997).
 30. E. Sum and M. Skyllas-Kazacos, 'A study of the V(II)/V(III) redox couple for redox flow cell applications', *Journal of Power Sources*, **15**, 179 (1985).
 31. M. Skyllas-Kazacos, M. Rychcik, R. G. Robins, A. G. Fane and M. A. Green, 'New all-vanadium redox flow cell', *Journal Name: J. Electrochem. Soc.; (United States); Journal Volume: 133, Medium: X; Size: Pages: 1057* (1986).
 32. M. Skyllas-Kazacos and F. Grossmith, 'Efficient Vanadium Redox Flow Cell', *Journal of The Electrochemical Society*, **134**, 2950 (1987).
 33. M. S.-K. a. R. Robins, 'All-vanadium redox battery', *U.S. Pat.* **4**, 786, 567 (1986).
 34. M. Skyllas-Kazacos, C. Peng and M. Cheng, 'Evaluation of Precipitation Inhibitors for Supersaturated Vanadyl Electrolytes for the Vanadium Redox Battery', *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2**, 121 (1999).
 35. G. Oriji, Y. Katayama and T. Miura, 'Investigation on V(IV)/V(V) species in a vanadium redox flow battery', *Electrochimica Acta*, **49**, 3091 (2004).
 36. M. Skyllas-Kazacos, D. Kasherman, D. R. Hong and M. Kazacos, 'Characteristics and performance of 1 kW UNSW vanadium redox battery', *Journal of Power Sources*, **35**, 399 (1991).
 37. M. Skyllas-Kazacos, G. Kazacos, G. Poon and H. Verseema, 'Recent advances with UNSW vanadium-based redox flow batteries', *International Journal of Energy Research*, **34**, 182 (2010).
 38. M. Skyllas-Kazacos, C. Menictas and M. Kazacos, 'Thermal Stability of Concentrated V(V) Electrolytes in the Vanadium Redox Cell', *Journal of The Electrochemical Society*, **143**, L86 (1996).
 39. M. Kazacos, M. Cheng and M. Skyllas-Kazacos, 'Vanadium redox cell electrolyte optimization studies', *Journal of Applied Electrochemistry*, **20**, 463 (1990).
 40. T. Mohammadi and M. Skyllas-Kazacos, 'Preparation of sulfonated composite membrane for vanadium redox flow battery applications', *Journal of Membrane Science*, **107**, 35 (1995).
 41. T. Mohammadi and M. Skyllas-Kazacos, 'Characterisation of novel composite membrane for redox flow battery applications', *Journal of Membrane Science*, **98**, 77 (1995).
 42. T. Mohammadi and M. S. Kazacos, 'Evaluation of the chemical stability of some membranes in vanadium solution', *Journal of Applied Electrochemistry*, **27**, 153 (1997).
 43. X. Teng, Y. Zhao, J. Xi, Z. Wu, X. Qiu and L. Chen, 'Nafion/organically modified silicate hybrids membrane for vanadium redox flow battery', *Journal of Power Sources*, **189**, 1240 (2009).
 44. C. Jia, J. Liu and C. Yan, 'A significantly improved membrane for vanadium redox flow battery', *Journal of Power Sources*, **195**, 4380 (2010).
 45. <http://www.gildemeister.com>.
 46. D. J. Eustace, 'Bromine Complexation in Zinc-Bromine Circulating Batteries', *Journal of The Electrochemical Society*, **127**, 528 (1980).
 47. M. Skyllas-Kazacos, 'Novel vanadium chloride/polyhalide redox flow battery', *Journal of Power Sources*, **124**, 299 (2003).
 48. H. Vafiadis and M. Skyllas-Kazacos, 'Evaluation of membranes for the novel vanadium bromine redox flow cell', *Journal of Membrane Science*, **279**, 394 (2006).
 49. M. Skyllas-Kazacos, US 2004/020234843 A1, (2004).
 50. D. Pletcher and R. Wills, 'A novel flow battery—A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): III. The influence of conditions on battery performance', *Journal of Power Sources*, **149**, 96 (2005).
 51. D. Pletcher, H. Zhou, G. Kear, C. T. J. Low, F. C. Walsh and R. G. A. Wills, 'A novel flow battery—A lead-acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): Part VI. Studies of the lead dioxide positive electrode', *Journal of Power Sources*, **180**, 630 (2008).
 52. A. Hazza, D. Pletcher and R. Wills, 'A novel flow battery—A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): IV. The influence of additives', *Journal of Power Sources*, **149**, 103 (2005).
 53. X. Li, D. Pletcher and F. C. Walsh, 'A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): Part VII. Further studies of the lead dioxide positive electrode', *Electrochimica Acta*, **54**, 4688 (2009).
 54. J. Collins, X. Li, D. Pletcher, R. Tangirala, D. Stratton-Campbell, F. C. Walsh and C. Zhang, 'A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). Part IX: Electrode and electrolyte conditioning with hydrogen peroxide', *Journal of Power Sources*, **195**, 2975 (2010).
 55. Y. Ito, M. Nyce, R. Plivelich, M. Klein, D. Steingart and S. Banerjee, 'Zinc morphology in zinc-nickel flow assisted batteries and impact on performance', *Journal of Power Sources*, **196**, 2340 (2011).

56. J. Cheng, L. Zhang, Y.-S. Yang, Y.-H. Wen, G.-P. Cao and X.-D. Wang, 'Preliminary study of single flow zinc - nickel battery', *Electrochem. Commun.*, **9**, 2639 (2007).
57. J. Cheng, Y.-H. Wen, G.-P. Cao and Y.-S. Yang, 'Influence of zinc ions in electrolytes on the stability of nickel oxide electrodes for single flow zinc - nickel batteries', *Journal of Power Sources*, **196**, 1589 (2011).
58. D. You, H. Zhang and J. Chen, 'A simple model for the vanadium redox battery', *Electrochimica Acta*, **54**, 6827 (2009).
59. C. P. Zhang, S. M. Sharkh, X. Li, F. C. Walsh, C. N. Zhang and J. C. Jiang, 'The performance of a soluble lead-acid flow battery and its comparison to a static lead-acid battery', *Energy Conversion and Management*, **52**, 3391 (2011).
60. 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', *Electrochimica Acta*, **80**, 7 (2012).
61. P. K. Leung, C. Ponce-de-Len, C. T. J. Low, A. A. Shah and F. C. Walsh, 'Characterization of a zinc - cerium flow battery', *Journal of Power Sources*, **196**, 5174 (2011).
62. T. Yamamura, Y. Shiokawa, H. Yamana and H. Moriyama, 'Electrochemical investigation of uranium β -diketonates for all-uranium redox flow battery', *Electrochimica Acta*, **48**, 43 (2002).
63. T. Yamamura, N. Watanabe and Y. Shiokawa, 'Energy efficiency of neptunium redox battery in comparison with vanadium battery', *Journal of Alloys and Compounds*, **408**, 1260 (2006).
64. R. L. Clarke, US 2004/0202925 A1, (2004).
65. P. K. Leung, C. Ponce de Len, C. T. J. Low and F. C. Walsh, 'Ce(III)/Ce(IV) in methanesulfonic acid as the positive half cell of a redox flow battery', *Electrochimica Acta*, **56**, 2145 (2011).
66. R. P. Kreh, R. M. Spotnitz and J. T. Lundquist, 'Mediated electrochemical synthesis of aromatic aldehydes, ketones, and quinones using ceric methanesulfonate', *The Journal of Organic Chemistry*, **54**, 1526 (1989).
67. J. Jom, J. T. Kim and D. Kralik, 'The zinc-chlorine battery: half-cell overpotential measurements', *Journal of Applied Electrochemistry*, **9**, 573 (1979).
68. A. Paulenova, S. E. Creager, J. D. Navratil and Y. Wei, 'Redox potentials and kinetics of the Ce^{3+}/Ce^{4+} redox reaction and solubility of cerium sulfates in sulfuric acid solutions', *Journal of Power Sources*, **109**, 431 (2002).
69. J.-H. Kim, K. J. Kim, M.-S. Park, N. J. Lee, U. Hwang, H. Kim and Y.-J. Kim, 'Development of metal-based electrodes for non-aqueous redox flow batteries', *Electrochem. Commun.*, **13**, 997 (2011).
70. Q. Liu, A. A. Shinkle, Y. Li, C. W. Monroe, L. T. Thompson and A. E. S. Sleightholme, 'Non-aqueous chromium acetylacetonate electrolyte for redox flow batteries', *Electrochem. Commun.*, **12**, 1634 (2010).
71. A. E. S. Sleightholme, A. A. Shinkle, Q. Liu, Y. Li, C. W. Monroe and L. T. Thompson, 'Non-aqueous manganese acetylacetonate electrolyte for redox flow batteries', *Journal of Power Sources*, **196**, 5742 (2011).
72. T. Yamamura, K. Shirasaki, Y. Shiokawa, Y. Nakamura and S. Y. Kim, 'Characterization of tetraketone ligands for active materials of all-uranium redox flow battery', *Journal of Alloys and Compounds*, **374**, 349 (2004).
73. K. Shirasaki, T. Yamamura and Y. Shiokawa, 'Electrolytic preparation, redox titration and stability of pentavalent state of uranyl tetraketone in dimethyl sulfoxide', *Journal of Alloys and Compounds*, **408**, 1296 (2006).
74. T. Yamamura, K. Shirasaki, D. X. Li and Y. Shiokawa, 'Electrochemical and spectroscopic investigations of uranium(III) with N,N,N',N'-tetramethylmalonamide in DMF', *Journal of Alloys and Compounds*, **418**, 139 (2006).
75. S.-H. Shin, S.-H. Yun and S.-H. Moon, 'A review of current developments in non-aqueous redox flow batteries: characterization of their membranes for design perspective', *RSC Advances*, **3**, 9095 (2013).
76. K. Hasegawa, A. Kimura, T. Yamamura and Y. Shiokawa, 'Estimation of energy efficiency in neptunium redox flow batteries by the standard rate constants', *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **66**, 593 (2005).
77. Y. Shiokawa, H. Yamana and H. Moriyama, 'An Application of Actinide Elements for a Redox Flow Battery', *Journal of Nuclear Science and Technology*, **37**, 253 (2000).