

## 바나듐 레독스 흐름 전지를 위한 과불소화 술폰산 복합막

조국진 · 박진수\*

상명대학교 공과대학 환경공학과 31066 충청남도 천안시 동남구 상명대길 31번지

(2016년 1월 21일 접수 : 2016년 1월 27일 채택)

## Perfluorinated Sulfonic Acid based Composite Membranes for Vanadium Redox Flow Battery

Kook-Jin Cho and Jin-Soo Park\*

Department of Environmental Engineering, College of Engineering, Sangmyung University, 31 Sangmyungdae-gil,  
Dongnam-gu, Cheonan, Chungnam Province, 31066, South Korea

(Received January 21, 2016 : Accepted January 27, 2016)

### 초 록

바나듐 레독스 흐름 전지는 황산 배양용액 내 바나듐 이온을 함유하는 전해질을 활용하여 충전과 방전을 번갈아 운전하는 에너지 저장 장치 중 하나이다. 양극액엔  $V^{5+}$ 와  $V^{4+}$ 가 음극액엔  $V^{2+}$ 와  $V^{3+}$ 가 충전 또는 방전 모드에 따라 주로 존재하게 된다. 두 종류의 바나듐 용액이 혼합되는 것을 방지하기 위해 주로 수소이온교환막을 활용하여 전체 셀을 완성하게 된다.  $V^{5+}$ 의 높은 산화력으로 현재 듀폰사의 Nafion 117이 유력하나 바나듐 이온의 높은 크로스오버라는 단점을 극복해야 한다. 본 연구에서는 상기 단점을 극복할 뿐만 아니라 고가의 Nafion계 막의 가격을 저감하고 화학적 안정성을 지속적으로 유지하기 위해 다공성 폴리에틸렌 필름에 나뉜 고분자를 함침하여 바나듐 레독스 흐름 전지용 복합막을 제조하였으며, 상용막인 Nafion 117과 성능을 비교 분석하였다. 복합막의 두께가 두꺼워질수록 함수율과 이온전도도가 증가 하였으나 Nafion 117에 비해 다소 낮은 성능을 확인하였으며, 바나듐 이온의 투과성은 현저히 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 충·방전 실험 결과, 190  $\mu\text{m}$  두께의 나뉜 복합막이 가장 좋은 성능을 보였으며, Nafion 117과 비교하여 전압효율은 낮아졌지만, 충·방전 효율이 높아져 전체적인 에너지 효율은 비슷하게 측정되었다. 또한 6.4% 중량비에 해당하는 지지체만큼의 과불소화 술폰산 고분자의 중량이 감소함에 따라 비용을 절감할 수 있었으며, 성능면에서는 바나듐 이온의 투과도를 낮추어 자가 방전 속도를 저하시키면서 충·방전 용량의 감소가 느려지는 것을 알 수 있었다.

**Abstract :** Vanadium redox flow batteries (VRFBs) using the electrolytes containing various vanadium ions in sulfuric acid as supporting solution are one of the energy storage devices in alternatively charging and discharging operation modes. The positive electrolyte contains  $V^{5+}/V^{4+}$  and the negative electrolyte  $V^{2+}/V^{3+}$  depending on the operation mode. To prevent the mixing of two solutions, proton exchange membranes are mainly used in VRFBs. Nafion 117 could be the most promising candidate due to the strong oxidative property of  $V^{5+}$  ion, but causes high crossover of electroactive species to result in a decrease in coulombic efficiency. In this study, the composite membranes using Nafion ionomer and porous polyethylene substrate were prepared to keep good chemical stability and to decrease the cost of membranes, and were compared to the properties and performance of the commercially available electrolyte membrane, Nafion 117. As a result, the water uptake and ionic conductivity of the composite mem-

\*E-mail: energy@smu.ac.kr

branes increased as the thickness of the composite membranes increased, but those of Nafion 117 slightly decreased. The permeability of vanadium ions for the composite membranes significantly decreased compared to that for Nafion 117. In a single cell test for the composite membranes, the voltage efficiency decreased and the coulombic efficiency increased, finally resulting in the similar energy efficiency. In conclusion, the less cost of the composite membranes by decreasing 6.4 wt.% of the amount of perfluorinated sulfonic acid polymer due to the introduction of porous substrate and lower vanadium ion permeability to decrease self-discharge were achieved than Nafion 117.

**Keywords :** Vanadium redox flow battery; Nafion composite membrane; Porous polyethylene substrate

## 1. 서 론

전 세계의 에너지 소비의 증가, 화석연료의 고갈과 이산화탄소의 문제가 대두되면서 풍력, 태양광 등 다양한 신·재생에너지가 관심을 모으고 있다. 이러한 신·재생에너지는 일정하게 출력을 내는 화석연료 에너지에 비교하여 변동성이 큰 자연에너지에 의존하기 때문에 생산하는 전력량이 환경적 영향을 많이 받는다. 따라서 전력의 변동성이 크며 이에 따라 에너지 수요에 대한 능동적 대응이 어렵다. 이러한 문제점을 보완하고자 에너지 저장 시스템 개발에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 에너지 저장 시스템은 외부 환경에 큰 영향을 받는 재생 에너지를 보다 다양하고 폭넓게 적용할 수 있도록 잉여전력의 저장 및 효율적인 전력부하 조절 등의 역할을 할 수 있다. 전력 저장 시스템을 위한 대표적인 기술로는 2차 전지, 슈퍼커패시터, 플라이휠, 압축공기 에너지저장 등 다양한 기술들이 존재한다. 그 중에서도 2차 전지에 속한 레독스 흐름 전지(Redox flow battery, RFB)는 수명이 20 년 정도로 매우 길고, 출력과 에너지를 완벽하게 독립적으로 설계할 수 있어 대용량화가 가능하고 장소에 영향을 적게 받을 수 있다는 장점이 있어 최근 많은 주목을 받고 있다.<sup>1-4)</sup>

RFB에서도 바나듐이온을 전해질로 사용하는 바나듐 레독스 흐름 전지(VRFB, Vanadium redox flow battery)는 다른 레독스 흐름 전지에 비해 높은 개회로 전압, 양극과 음극에 같은 종류의 산화·환원 반응 물질을 사용할 수 있다는 장점이 있다. 또한 전기에너지를 전해질 용액에 용해된 산화·환원 반응 물질의 이온변화를 통하여 화학에너지로 변환하여 저장하는 원리를 이용하기 때문에, 재생에너지의 심한 출력변동성의 단점을 보완하기 위하여 잉여전기를 저장하고 필요 시 고품질의 전력으로 변환하여 제공할 수 있는 가장 상용화에 근접한 에너지 저장 시스템이라고 할 수 있다. 바나듐 이온들 중 전기화학적 활성물질이 산화·환원 반응을 일으키는 전극과 저장 용기를 지속적으로 순환하며 충·방전이 진행된다. 이러한 레독스

흐름 전지 시스템은 산화상태가 다른 각각의 활성물질이 저장된 저장탱크, 충·방전 시 활성물질을 순환시키는 펌프와 활성물질의 산화·환원 반응이 일어나는 셀로 구성되며 셀은 전극, 전해질 및 분리막으로 구성되어 있다. 이러한 바나듐 레독스 흐름 전지는 전기화학적 반응이 일어나는 전극, 분리막, 전해액 등을 중심으로 연구가 진행되고 있다.<sup>5-7)</sup> 이 중 분리막은 충·방전 시 양쪽 전극에서 전해질이 반응하면서 생성되는 이온들을 이동시켜 전류의 흐름을 발생시키는 핵심 요소이다. 이러한 분리막의 중요 요건으로 낮은 가격, 높은 충·방전효율을 유지하면서 바나듐 이온이 투과 시 발생하는 자가 방전을 최소화하여 용량을 증가시킬 수 있어야 하고, 바나듐 이온활물질에 대한 물리화학적 안정성이 우수한 분리막의 개발이 요구되고 있다. 현재 이러한 요건을 만족하면서 바나듐 레독스 흐름 전지에서 가장 많이 사용되고 있는 상용막은 Nafion 117이다. 특히 Nafion 117은 높은 전도도를 가지고 화학적 안정성이 뛰어나다는 장점을 가지고 있다. 하지만 이온전도도가 뛰어난 만큼 크로스오버 현상에 의한 전해액의 혼액이 잘 일어나 낮은 충·방전 효율을 나타내고 있으며, 가격이 비싸다는 단점을 가지고 있다.<sup>8-12)</sup>

본 연구에서는 이러한 단점을 보완하기 위해 다공성 지지체에 과불화 술폰산 고분자를 도입하여 복합막을 제조하였다. 이를 통해 다공성 지지체가 들어간 중량비율만큼 나피온 폴리머의 함량을 감소시켜 분리막 비용절감 효과를 얻고, 지지체의 미세 기공에 의한 전해액 내 바나듐 이온들의 크로스 오버 현상을 낮출 수 있어 충·방전효율을 극대화 할 수 있을 것으로 판단하였다. 제조한 복합막과 Nafion 117의 물성 및 바나듐 레독스 흐름 전지 성능을 비교, 분석해 복합막의 효과를 평가하였다.

## 2. 실험 및 방법

### 2.1. 나피온 복합막의 제조

Isopropyl alcohol(IPA) 기반의 나피온 용액(5 wt%)

을 건조해 과불화 술폰산 고분자를 획득하고, 본 고분자를 유기용매인 *N,N*-dimethylacetamide(DMAc, Sigma-Aldrich)에 함침 후 교반을 통해 DMAc 기반의 5 wt% 나피온 용액을 제조한다. 그 이후 두께 25  $\mu\text{m}$ , 평균 기공 반경 70 nm, 부피 공극율 47%의 특성을 가지는 polyethylene 재질의 다공성 지지체(Asahi Kasei, Japan)를 제조 용액에 12 시간 이상 담가놓는다. 이후 110°C, 100 kPa 이하의 조건에서 건조하여 복합막을 제조한다. 본 연구에서 제조한 복합막의 두께는 30, 110, 190  $\mu\text{m}$ 으로 최초 다공성 지지체를 함침하는 제조 용액의 양을 조절하여 다양한 두께의 나피온 복합막을 제조하였다. 참고로 Nafion 117의 두께는 190  $\mu\text{m}$ 이다. Nafion 117과 두께별 나피온 복합막은 각각 5 개의 시편을 준비하여 이온전도도, 함수율, 이온교환용량, 투과도를 상온에서 측정하였으며, 모든 결과는 평균값과 표준편차를 활용하여 나타내었다.

## 2.2. 이온전도도

나피온 복합막의 이온전도도를 계산하기 위하여 임피던스를 측정하였으며 FRA(Frequency response analyzer)를 지원하는 potentiostat(SP-150, BioLogics, France)를 이용하였다. 임피던스 측정 전 나피온 복합막을 2×2 cm<sup>2</sup>으로 자른 후 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 12 시간 이상 담가 놓았으며, 이후 나피온 복합막을 두 개의 백금 전극 사이에 놓고 상온에서 phase angle이 0°일때의 임피던스를 측정하였다. 최종적으로 측정한 나피온 복합막의 임피던스, 막의 두께, 막의 넓이, 전극 사이의 거리를 이용하여 식 (1)로부터 이온전도도를 계산하였다.<sup>13)</sup>

$$\text{이온 전도도}(S/cm) = \frac{L}{A \times R} \quad (1)$$

여기서,  $L$ 은 막의 두께,  $A$ 는 막의 유효면적  $R$ 은 측정된 임피던스 값이다.

## 2.3. 함수율

함수율이란 막의 중량 대비 물의 함수의 정도를 알아보기 위한 것으로서 측정하기 위한 막을 전해액과 물에 12 시간 이상 담가 놓은 후 측정한 무게와 이후 그 막을 진공 오븐에 80°C에서 12 시간 이상 건조한 무게를 가지고 식 (2)를 이용하여 구한다.

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

여기서,  $W_{dry}$ 는 건조된 막의 무게이고,  $W_{wet}$ 은 수분을 함유한 막의 무게이다.

## 2.4. 이온교환용량

이온교환용량은 막에 고정되어 있는 양이온 작용기의 양으로서, 제조한 복합막을 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에서 24 시간 이상 담가놓아 H<sup>+</sup> 이온으로 치환한 후 NaCl 용액에 담가놓음으로써 양이온의 재 치환반응이 일어나면서 교환되어 나온 H<sup>+</sup> 이온의 양을 (3)의 식을 통해서 이온교환용량을 구한다.

$$\text{이온교환용량}(mmol/g) = \frac{C_{NaOH} \times V_{NaOH}}{W_{dry}} \quad (3)$$

여기서,  $C_{NaOH}$ 는 NaOH의 농도,  $V_{NaOH}$ 는 NaOH의 부피, 그리고  $W_{dry}$ 는 건조된 막의 무게이다.

## 2.5. 투과도

분리막으로 사용하는 이온교환막의 바나듐 이온의 투과도를 확인하기 위해 단위 셀을 이용하여 개별 순환하는 한 쪽에는 전해액(2 M VOSO<sub>4</sub> in 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)을 다른 쪽에는 2 M MgSO<sub>4</sub> in 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하여 이온교환막을 통해 투과하는 바나듐 이온의 농도를 측정하고, 식 (4)를 통해서 투과도를 계산하였다.<sup>14)</sup>

$$\text{투과도}(cm^2/s) = \frac{V_{BL}}{A(C_A - C_{B(t)})} \times \frac{C_{B(t)}}{dt} \quad (4)$$

여기서,  $V_{BL}$ 는 MgSO<sub>4</sub>의 부피,  $L$ 은 막의 두께,  $A$ 는 막의 투과 면적,  $C_A$ 는 전해액의 바나듐 이온의 농도,  $C_{B(t)}$ 는 시간에 따른 MgSO<sub>4</sub> 용액으로 넘어간 바나듐 이온의 농도이다.

## 2.6. 충 · 방전 실험

셀 면적은 30 cm<sup>2</sup>로 전극은 동일 면적의 다공성 탄소전극(FX30A, Nippon Toyobu, Japan)을 사용하였으며, 전해액은 양극액(2 M VOSO<sub>4</sub> in 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)과 음극액 (2 M V<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)을 각각 50 mL씩 제조 후 사용하였으며, 연동펌프(EMP-600, Korea)를 사용하여 유량 50 mL/min로 순환시켰으며, 이 때 충 · 방전기(WBCS 3000, Wonatech)를 사용하여 40 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 충 · 방전을 진행하여 셀 성능을 측정하였다.<sup>15)</sup> 복합막과 Nafion 117의 충 · 방전효율(columbic efficiency), 전압효율(voltage efficiency) 및 에너지효율(energy efficiency)은 다음 식 (5-7)에 의하여 각각 확인하였다.

$$\text{충 · 방전효율} = C_d/C_c \times 100\% \quad (5)$$

$$\text{전압효율} = V_d/V_c \times 100\% \quad (6)$$

$$\text{에너지효율} = \text{충 · 방전효율} \times \text{전압효율} \quad (7)$$

위 식에서  $C_d$  와  $C_c$ 는 방전용량과 충전용량을 각각 나타내고,  $V_d$  와  $V_c$ 는 방전전압의 중간 값과 충전전압의 중간 값을 각각 의미한다.<sup>16)</sup>

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 나피온 복합막과 Nafion 117의 물리화학적 특성 분석 비교

Fig. 1은 Nafion 117과 나피온 복합막의 두께별 이온전도도를 나타낸 그림이다. 나피온 복합막은 35, 110, 190  $\mu\text{m}$  두께로 제조하였으며, 수소이온의 이온전도도를 측정하는 방법인 황산 용액에 함침시켜 그 이온전도도를 측정하였지만, 실제 전해액에 노출 되었을 때의 특성을 알아보기로 양극액과 음극액에도 나피온 복합막을 담가 실험을 진행하였다. 황산 용액에 담근 후 측정한 이온전도도에 비해 전해액에 담근 후 측정한 이온전도도가 바나듐 이온의 영향으로 낮게 측정되었지만, 분리막 간의 경향성은 유지되었다. 일반적으로 동일한 소재에 대한 이온전도도는 소재의 고유 저항인 비저항(Specific resistance)이므로 두께와 상관없이 일정해야 한다. 하지만, Fig. 1에서 관찰할 수 있듯이 두께가 증가할수록 이온전도도가 증가하여 190  $\mu\text{m}$  두께의 나피온 복합막이 0.06 S/cm로 가장 높게 측정되었다. 또한 다공성 지지체가 함유되어 있는 나피온 복합막의 이온전도도가 동일 측정 조건에서 0.09 S/cm로 나타나는 Nafion 117 보다 낮았다. 이는 다공성 지지체를 함유한 나피온 복합막이 두께에 따라 상이한 소재로 인식된다는 것이며, 결과와 같이 나피온의 함량이 증가할수록 이온 전달을 위한 친수·소수기의 상분리가 적절히 구성된다고 할 수 있다. 즉, 복합막 중심에 위치하는 다공성 지지체 자체가 이온 전도에 방해 역할을 한다고 유추할 수 있으며 본 지지체

이외의 이온 전도가 유리한 나피온 층이 많이 존재할 수록 이온 전도 효과가 커지는 것을 알 수 있었다. 이는 추후 레독스 흐름 전지 성능 실험에서 이온전도도 감소에 따른 전압효율의 감소 및 바나듐 이온의 크로스 오버 억제에 의한 충·방전효율을 증가시킬 것으로 예상되었다.

Fig. 2는 Nafion 117과 나피온 복합막의 두께별 흡수율을 나타낸 그림이다. Fig. 1의 이온전도도 결과와 유사한 경향을 나타냈으며, 다공성 지지체를 함유한 나피온 복합막은 두께가 질수록 물을 함유할 수 있는 작용기의 양이 많아지므로 흡수율도 증가하는 경향을 보였다. 또한 다공성 지지체 부피만큼 감소한 이온교환 작용기로 인해 Nafion 117보다 모든 두께에서 적은 흡수율을 보였다. 이러한 결과는 Fig. 1에서 나타난 현상과 동일한 이유로 설명될 수 있었다. 즉, 이온 이동의 주요 경로인 나노 채널의 형성된 곳에만 함수가 될 수 있기 때문에 이온전도도의 경향과 함수율 크기에 대한 경향이 유사하게 나타났다고 사료되었다.

하지만 Nafion 117과 나피온 복합막의 두께별 이온교환용량을 나타낸 Fig. 3의 경우는 이온전도도와 함수율의 경향과는 다소 상이한 결과를 보여주었다. 다시 말해, 나피온 복합막 두께별 이온교환용량이 수치 자체로만 보고 판단하자면 Nafion 117과 모든 두께의 나피온 복합막의 이온교환용량이 거의 비슷하게 0.7~0.85 meq/g 사이에서 나타났으며 오차범위 이내의 수치 범위를 보이고 있다. 이러한 이유는 기존의 이온전도도와 함수율은 고분자 내의 친수기와 소수기의 재배열을 통한 나노 채널 구조의 형성 정도에 따라 차이가 나기 때문에 구조적 형상 차이가 매우 중요하다. 즉, 나피온 복합막의 경우 다공성 지지체가 분리막 중간에 위치함으로써 나노 채널 구조 형성이 기존 단일막과는

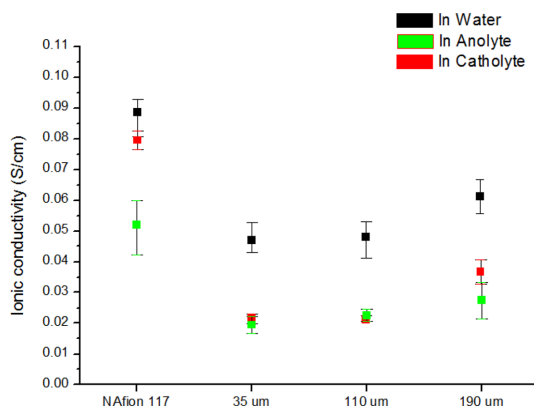


Fig. 1. Ionic conductivity of Nafion composite membrane and Nafion 117.

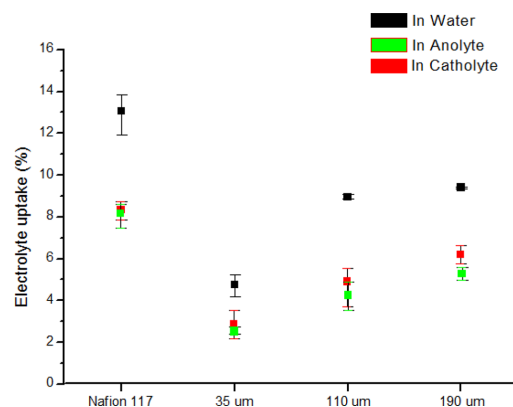


Fig. 2. Electrolyte uptake of Nafion composite membrane and Nafion 117.

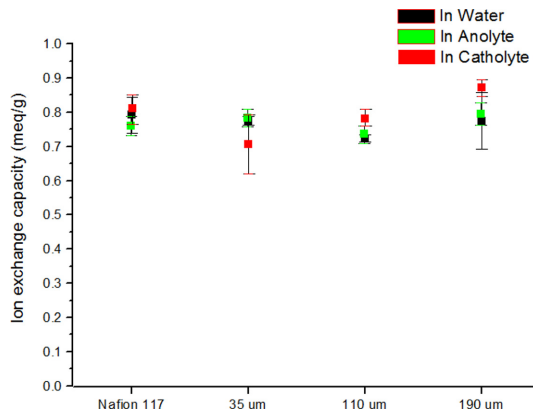


Fig. 3. Ion exchange capacity of Nafion composite membrane and Nafion 117.

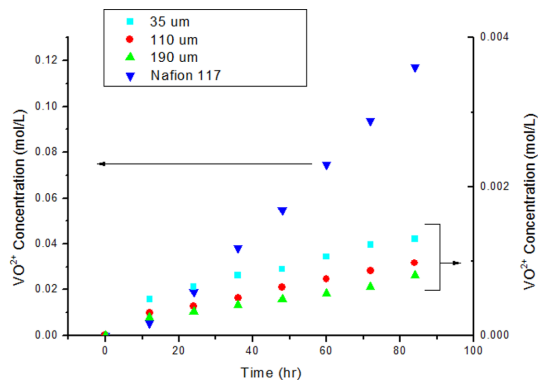


Fig. 4. Concentration of  $\text{VO}^{2+}$  in  $\text{MgSO}_4$  solution across Nafion composite membrane and Nafion 117.

큰 차이가 보이기 때문에 확연한 차이가 나타나지만, 이온교환용량은 고분자 내 이온교환 그룹의 양이 중요하고 다공성 지지체 자체 무게가 크지 않기 때문에 Nafion 117과 두께별 나피온 복합막 간의 이온교환용량 차이가 크게 나지 않았다고 설명할 수 있다.

앞서 설명한 것과 같이 나피온 복합막의 경우 분리막 중간에 다공성 지지체가 위치하고 있어 나노 채널 구조가 기존 Nafion 117과는 크게 상이하다고 판단이 된다. 즉, 이러한 이유로 양극액에서 음극액으로의 바나듐 이온의 크로스 오버, 즉 투과 정도가 현저히 줄어들 것으로 예상하였다. 이를 확인하기 위하여, Nafion 117과 두께별 나피온 복합막의 바나듐 이온에 대한 투과도를 조사하였으며, Fig. 4와 같이 그 결과를 도출하였다. 본 투과도 실험에서 사용한 2 M  $\text{MgSO}_4$  in 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액은 조사 대상 전해액인 2 M  $\text{VOSO}_4$  in 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와 거의 0에 가까운 삼투압을 보여 활용하게 되었으며, 이를 통해 삼투압에 의한 바

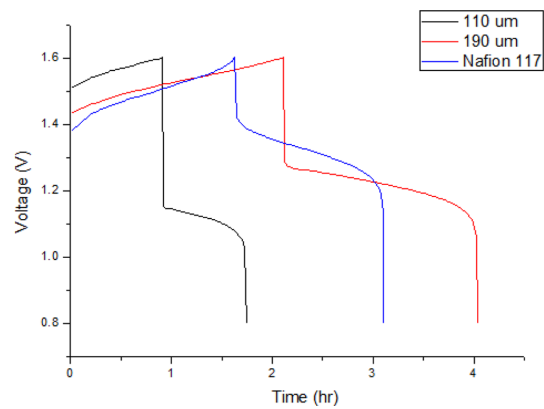


Fig. 5. Charge-discharge curve of Nafion composite membrane and Nafion 117.

나듐 이온의 투과 현상을 최소화하였다. 그 결과  $190\ \mu\text{m} < 110\ \mu\text{m} < 35\ \mu\text{m}$  순서로 투과도가 높게 나왔다. 나피온 복합막의 두께가 얇아질수록 투과도가 더 높게 나와 분리막의 두께가 얇을수록 더 많은 바나듐 이온의 크로스 오버가 발생한다고 설명할 수 있다. Nafion 117과 나피온 복합막을 비교 하였을 때는 Nafion 117이  $190\ \mu\text{m}$  두께의 나피온 복합막보다 120 배 정도 더 높은 크로스 오버율을 보이는 것으로 앞서 설명한 것처럼 기공이 3차원 연결 구조로 연결되어 있는 다공성 지지체에 의해 높은 기공 비틀림(Tortuosity)이 기인되어 낮은 바나듐 이온 투과도를 보이는 것으로 사료되었다. 즉, 이러한 현상이 레독스 흐름 전지의 충·방전효율을 증가시킬 것으로 예상되었다.

### 3.2. 나피온 복합막과 Nafion 117의 레독스 흐름 전지 충·방전 성능 비교

Fig. 5는 충·방전 성능 5 cycle을 진행한 결과를 나타낸 것이다. 본 그림에서 다공성 분리막의 충·방전 실험 결과, 나피온 복합막 중 가장 이온전도도가 낮게 나온  $35\ \mu\text{m}$  두께의 분리막의 저항이 가장 커 충·방전 수행되지 않았지만, 충·방전이 진행된 110,  $190\ \mu\text{m}$  두께의 나피온 복합막과 Nafion 117과의 충·방전 성능은 비교·분석할 수 있었다. Fig. 1에서 나타났듯이  $110\ \mu\text{m}$  두께의 나피온 복합막이  $190\ \mu\text{m}$  두께의 나피온 복합막보다 이온전도도가 낮아 전압효율이 낮게 나타났으며, Fig. 4의 결과대로 투과되는 바나듐 이온의 양이  $110\ \mu\text{m}$  두께의 나피온 복합막이  $190\ \mu\text{m}$  두께의 나피온 복합막보다 많아 충·방전효율도 낮게 나오므로써 전체적으로 에너지효율 역시  $190\ \mu\text{m}$  두께의 나피온 복합막의 성능이 높았다. 나피온 복합막 중 가장 좋은 성능을 보인  $190\ \mu\text{m}$  나피온 복합막과 Nafion 117을 비교해 보았을 때, 나피온 복합막의 전압

**Table 1. Charge-discharge efficiency of the Nafion composite membranes and Nafion 117**

Thickness of Nafion composite membrane	Coulombic efficiency (%)	Voltage efficiency (%)	Energy efficiency (%)
110 $\mu\text{m}$	91.7	71.1	65.2
190 $\mu\text{m}$	97.7	79.4	77.6
Nafion 117	90.4	85.5	77.3

효율이 6% 정도 낮게 측정되었지만, 바나듐 이온의 투과도가 낮아 충·방전효율이 7% 정도 높게 나타났다. 결론적으로 에너지효율을 결정하는 충·방전효율과 전압효율의 상관관계에서 충·방전효율이 상승하였지만 이온전도도의 하락으로 인해 전압효율이 떨어지면서 전체적인 에너지효율이 크게 상승되지는 못함을 확인할 수 있었다. 하지만 에너지효율은 유사하게 나왔으며 바나듐 이온의 투과를 낮춰 자가 방전에 의한 용량손실을 낮추고 동시에 6.4% 중량비에 해당하는 과불화 술폰산 고분자의 함량을 줄일 수 있어 비용 절감 효과를 가지고 있다고 판단할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 바나듐 레독스 흐름 전지의 분리막에 다공성 폴리에틸렌 지지체에 나피온 고분자를 함침하여, 다공성 지지체를 중심으로 나피온 고분자 사이에서 바나듐 이온의 투과를 감소시키는 층을 가질 수 있게 나피온 복합막을 제조하여 기존으로 사용하던 상용막인 Nafion 117과의 전기화학적 특성 및 충·방전 성능을 비교 평가하였다. 이를 통해 나피온 복합막 내 다공성 지지체로 인해 생기는 저항을 두께를 얇게 함으로써 이온 전도 저항을 줄이면서, 바나듐 이온의 투과도를 낮춰 자가 방전을 감소시킴으로써 에너지효율을 증가할 것이라 예상하였다. 하지만, 실제 다공성 지지체가 함유하면서 다공성 지지체를 중심으로 부착된 두 영역의 나피온 고분자의 나노 채널 형성이 균일하지 않게 되어 나피온 복합막의 두께가 증가하여야 이온전도도가 상승하는 결과를 얻게 되었다. 바나듐 이온의 투과도는 예상한 것처럼 다공성 지지체를 함유한 나피온 복합막이 Nafion 117 보다 120 배정도 감소하였으며, 두께가 두꺼운 나피온 복합막일수록 낮은 투과도를 보였다. 이렇게 상반된 두 현상이 실제 에너지효율에서는 Nafion 117과 190  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가진 나피온 복합막이 유사하게 나타났다. 그럼에도 불구하고 나피온 복합막이 Nafion 117보다 함침된 지지체만큼의 양을 적게 사용함으로써 비용 절감이 가능하였다. 또한 이를 통해 충·방전 용량의 감소율이 보다 낮아져 자가 방전에 의한 전력 손실을 줄일 수 있음을 입증할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 논문은 상명대학교 2014학년도 교내연구비에 의하여 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. W. Dai, L. Yu, Z. Li, J. Yan, L. Liu, J. Xi, and X. Qiu, 'Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone)/Graphene Composite Membrane for Vanadium Redox Flow Battery', *Electrochim. Acta*, **132**, 200 (2014).
2. X. Teng, J. Dai, F. Bi, and G. Yin, 'Ultra-Thin Polytetrafluoroethylene/Nafion/Silica Composite Membrane with High Performance for Vanadium Redox Flow Battery', *J. Power Sources*, **272**, 113 (2014).
3. B. Yin, Z. Li, W. Dai, L. Wang, L. Yu, and J. Xi, 'Highly Branched Sulfonated Poly (Fluorenyl Ether Ketone Sulfone)s Membrane for Energy Efficient Vanadium Redox Flow Battery', *J. Power Sources*, **285**, 109 (2015).
4. B. Hwang and K. Kim, 'Redox Pairs in Redox Flow Batteries', *J. Korean Electrochem. Soc.*, **16**, 99 (2013).
5. S. Liu, L. Wang, Y. Ding, B. Liu, X. Han, and Y. Song, 'Novel Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone)/Polyetherimide Acid-Base Blend Membranes for Vanadium Redox Flow Battery Applications', *Electrochim. Acta*, **130**, 90 (2014).
6. Y. Li, H. Zhang, H. Zhang, J. Cao, W. Xu, and X. Li, 'Hydrophilic Porous Poly (sulfone) Membranes Modified by UV-Initiated Polymerization for Vanadium Flow Battery Application', *J. Membr. Sci.*, **454**, 478 (2014).
7. S. K. Park, J. Shim, J. H. Yang, C. S. Jin, B. S. Lee, and J. D. Jeon, 'The Influence of Compressed Carbon Felt Electrodes on the Performance of a Vanadium Redox Flow Battery', *Electrochim. Acta*, **116**, 447 (2014).
8. A. Chromik, A. R. dos Santos, T. Turek, U. Kunz, T. Häring, and J. Kerres, 'Stability of Acid-Excess Acid-Base Blend Membranes in All-Vanadium Redox-Flow Batteries', *J. Membr. Sci.*, **476**, 148 (2015).
9. X. Wu, H. Xu, L. Lu, H. Zhao, J. Fu, Y. Shen, and Y. Dong, 'PbO 2-Modified Graphite Felt as the Positive Electrode for an All-Vanadium Redox Flow Battery', *J. Power Sources*, **250**, 274 (2014).
10. Z. Li, W. Dai, L. Yu, J. Xi, X. Qiu, and L. Chen, 'Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone)/Mesoporous Silica Hybrid Membrane for High Performance Vanadium Redox Flow Battery', *J. Power Sources*, **257**, 221 (2014).

11. J. Xi, Z. Wu, X. Qiu, and L. Chen, 'Nafion/SiO<sub>2</sub> Hybrid Membrane for Vanadium Redox Flow Battery', *J. Power Sources*, **166**, 531 (2007).
12. J. Kim, J. D. Jeon, and S. Y. Kwak, 'Nafion-Based Composite Membrane with a Permselective Layered Silicate Layer for Vanadium Redox Flow Battery', *Electrochem. Comm.*, **38**, 68 (2014).
13. S. S. Sekhon, J.-S. Park, and Y.-W. Choi, 'A SAXS Study on Nanostructure Evolution in Water Free Membranes Containing Ionic Liquid: from Dry Membrane to Saturation', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 13763 (2010).
14. Y. Wang, S. Wang, M. Xiao, S. Song, D. Han, M. A. Hickner, Y. Meng, 'Amphoteric Ion Exchange Membrane Synthesized by Direct Polymerization for Vanadium Redox Flow Battery Application', *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 16123 (2014).
15. B. Zhang, E. Zhang, G. Wang, P. Yu, Q. Zhao, and F. Yao, 'Poly(Phenyl Sulfone) Anion Exchange Membranes with Pyridinium Groups for Vanadium Redox Flow Battery Applications', *J. Power Sources*, **282**, 328 (2015).
16. 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).