

## 이온교환막을 이용한 이온의 분리특성에 관한 연구 - I. 전바나듐계 레독스-흐름 전지의 격막용 이온 교환막의 특성 -

강 안 수

명지대학교 공과대학 화학공학과  
(1993년 2월 24일 접수, 1993년 5월 7일 채택)

### The Study on the Separation Characteristics of Ion with Ion Exchange Membrane - I. The Characteristics of Ion Exchange Membrane with the Separator of All-Vanadium Redox Flow Battery -

An-Soo Kang

Dept. of Chem. Eng., Myong Ji University, Seoul 120-728, Korea  
(Received February 24, 1993, Accepted May 7, 1993)

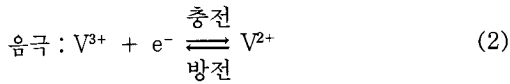
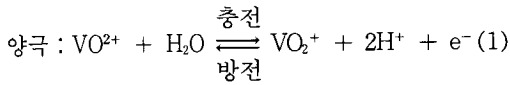
**요 약 :** 레독스-흐름 2차전지는 발전소의 잉여 전력, 태양전지 및 전기자동차 등 응용 분야가 넓은 유망한 에너지 저장 방법의 하나이다. 활성물질로서 바나듐-황산 수용액을 이용하는 전바나듐 레독스-흐름 전지에서 효율적인 이온 선택성막의 개발은 아직도 문제점으로 남아 있다. 전바나듐 레독스-흐름 전지용 격막으로서 기초막에 UV를 조사하면서 30분간 chlorosulfonation시킨 비대칭 양이온 교환막(M-30)이 운반율 0.94, 막저항  $0.5\Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 가장 좋았다. 기초막은 polyolefin막(HIPORE 1200)에  $10\mu\text{m}$  두께의 저밀도 폴리에틸렌 막을 접착시켜 제조되었다. 실제 바나듐-황산 수용액에서의 막저항도  $3.79\Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 Nafion 117막과 비슷하였고 셀저항율도  $6.6\Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 Nafion 117막보다 낮았다. 막의 전기화학적 물성치와 가격 등을 고려할 때 전바나듐 레독스-흐름 전지의 격막으로서 M-30막이 Nafion 117막과 Asahi초자의 CMV막보다 우수하였다.

**Abstract:** Redox flow secondary battery have been studied actively as one of the most promising electrochemical energy storage devices for a wide range of applications, such as electric vehicles, photovoltaic arrays, and excess power generated by electric power plants. In all-vanadium redox flow battery using solution of vanadium-sulfuric acid as a active material, the difficulty in developing an efficient ion selective membrane can still be identified. The asymmetric cation exchange membrane(M-30) as a separator of all-vanadium redox flow battery which were obtained by the reaction of chlorosulfonation for 30 minutes under the irradiation of UV, showed its superiority in the transport number of 0.94 and electrical resistivity of  $0.5\Omega \cdot \text{cm}^2$ . The base membrane were prepared by lamination a low density polyethylene film of  $10\mu\text{m}$  thickness on polyolefin membrane(HIPORE 1200). The electrical resistivity of M-30 membrane in real solution of vanadium-sulfuric acid was  $3.79\Omega \cdot \text{cm}^2$  and it was similar to that of Nafion 117 membrane. Also the cell resistivity was  $6.6\Omega \cdot \text{cm}^2$  and lower than that of Nafion 117. In consideration of electrochemical properties and costs of membranes, M-30 membrane was better than that of Nafion 117 and CMV of Asahi glass Co. as a separator of all-vanadium redox flow battery.

1. 서 론

레독스-흐름(redox flow) 전지는 재생형 연료전지로 발전소의 잉여전력 저장, 태양전지 및 전기자동차 등의 축전지로서 미국의 NASA, 호주의 New South Wales 대학 및 일본의 통산성 산하 전자총합연구소 등 선진국에서 활발히 연구가 진행되고 있는 유망한 에너지 축적 방법의 하나이다[1~4]. 레독스-흐름 전지는 원자가가 변하는 원소 즉 철, 크롬, 바나듐 등 천이원소를 활성물질로서, 이것을 용해시킨 수용액을 탱크에 저장, 펌프로 유통형 전해조에 공급하여 충전과 방전을 반복할 수 있는 전지로 최근 많은 주목을 받고 있다.

전바나듐 레독스-흐름 전지(all-vanadium redox flow battery)의 양, 음극반응은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 식(1), (2)와 같고 기전력은 Fe-Cr계의 1.1V에 비하여 약 1.4V로 높다[2, 5].



전바나듐계 전지에서 순환용액은 황산수용액으로 염산수용액을 사용하는 Fe-Cr계 2차전지와 구조는 같으나 Fe-Cr계에서 문제가 되고 있는 수소가스의 발생이 없고 이온교환막에 의하여 분리되어 있는 양쪽 액의 확산에 의한 혼합으로 전지의 용량이 떨어지

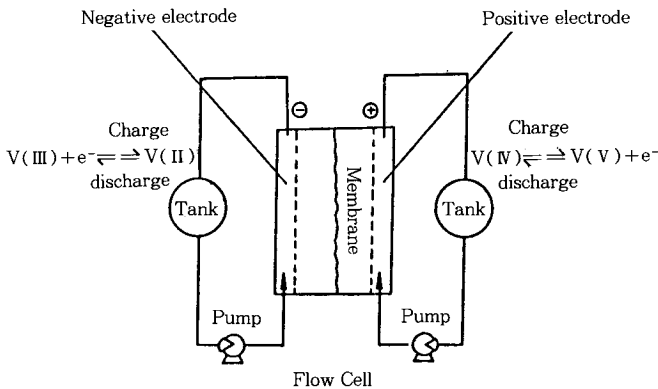


Fig. 1. Schematic view of a single all-vanadium redox-flow cell.

지 않는 등 많은 장점을 가지고 있어 rebalance의 필요가 없고 시스템의 조작이 간단하며 기전력과 에너지 밀도가 높기때문에 compact화가 가능하다[2, 3]. 전바나듐 레독스-흐름 전지의 또다른 장점들은: (1) 바나듐 이온이 양쪽 전극에 공통으로 작용하고, (2) 바나듐 이온은 크롬 이온보다 전극반응이 빠르며, (3) 바나듐 이온의 용해도가 철이나 크롬 이온보다 좋고 개회로전압(open circuit voltage)이 Fe-Cr계 전지보다 크다. 유일한 단점은 바나듐의 가격이 비싸고 산화력이 강하기 때문에 막의 성능이 떨어지는 점이다.

수용액을 순환시키는 레독스-흐름 전지에 관한 연구는 19세기부터 알려져 왔으나 기전력이 낮고 무게와 부피가 크기 때문에 관심을 끌지 못하였다. 그러나 1950년대 태양광발전, 풍력발전 등의 간헐적 전력의 저장과 원자력 발전 등에서 야간의 잉여전력의 저장방법으로 연구가 시작되었다. 레독스-흐름 전지의 본격적인 연구는 미국 NASA에서 Thaller 등[6]에 의하여 주로 Fe-Cr 레독스-흐름전지의 이온교환막과 전극 및 대용량의 경우 경제성에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔고, 활성물질의 확산에 의한 혼합과 선택성이 우수한 막제조의 필요성을 강조하였다. 일본에서는 전자기술총합연구소가 60kW급 Fe-Cr계 레독스-흐름 전지를 실용화하였다[7].

바나듐계 레독스-흐름 전지에 관한 연구는 양극과 음극의 활성물질로서 바나듐을 이용한 전바나듐 전지로서 전기 자동차용 축전지로서 호주에서 Skyllas-Kazacos 등[2, 8, 9]에 의하여 여러 격막과 전극의 특성에 관하여 연구하였고 최적 전극액의 조성, 2M 황산수용액에 1.5M VOSO<sub>4</sub>에서 에너지효율(overall energy efficiency) 81.7%을 얻었고 막으로서 양이온선택성 Nafion 117(Du Pont사)과 Selemion CMV막(Asahi glass)이, 전극으로서는 동양방직(일본)의 graphite felt(BW-309)가 가장 적당하다고 발표하였다. Larsson 등[10]과 Oei 등[11]은 바나듐계 레독스-흐름 전지에서 막의 열화(deterioration)등 막특성에 대하여 연구하였다. 일본에서 연구는 Fe-Cr계와 마찬가지로 전자기술총합연구소의 Kaneko 등[3]을 중심으로 Tasai 등[12]과 Sato[13]가 87.3%의 높은 에너지효율을 나타내는 전극을 개발하였고, Mitsubishi 유화학(주)과 Kazimakita 발전(주)은 공동으로 1991년에 시작하여 5년계획으로 전해액, 전극 및 전지재료 등을 일괄 생

산하여 전기자동차용 전지로서 상품화할 계획을 진행하고 있다[14].

레독스-흐름 2차 전지의 격막에 관한 연구는 NASA의 Lewis연구센터가 중심이 되어왔다. Lacey 등[15]은 여러 가지의 제막법에 관하여 보고하였고 Alexander 등[16]은 vinylpyridine(VP)계통과 divinyl-benzene(DVB)을 공중합 및 4급 알킬화하여 선택 투과성을 높이고 면적 전기저항이  $1\Omega \cdot \text{cm}^2$  이하인 음이온 교환막을 제조하였다. 일본에서 레독스-흐름 2차전지의 격막에 관한 연구는 Ohya연구실에서 1980년도 초부터 Fe-Cr계 2차 전지용 격막으로서 양이온 교환막을 중심으로 10여 편의 연구결과를 발표하였다. 특히 낮은 전기저항과 활성물질의 확산을 억제하기 위하여 기막으로서 양이온 교환막[18], 또는 중성 다공질막[19]을 이용하여 기막의 양면 또는 한면을 자외선을 이용 4-VP과 DVB의 공중합막(얇은 음이온 교환막) 또는 4-VP박막을 코팅한 복합막을 제조, 전기저항  $0.25\Omega \cdot \text{cm}^2$ 의 좋은 결과를 얻었다[4, 17, 18, 19]. 그러나 이와같은 막과 polysulfone계 막은 바나듐과 고농도의 황산 수용액에서 벤젠고리가 파괴되어 격막으로 사용할 수 없다. 위의 단점을 보완하기 위하여 즉, 내산성과 바나듐의 높은 산화력에 견딜 수 있는 막으로 폴리에틸렌막을 기막으로 선택하였다.

이온교환막의 제막방법으로 폴리에틸렌막을 기상반응으로 chlorosulfonation 한 다음 가수분해하여 양이온 교환막을 제조한 연구는 De Korosy 등[20], Bikson 등[21] 및 Krilov 등[22]의 연구가 있으나 실험방법에 대한 자세한 내용은 알 수 없으며 라디칼 반응에서 팽윤제(swelling agent), 개시제, 촉매 및 에너지원으로서 광원 등이 정성적으로 발표되었다. 이외에도 photo-graft중합으로 chlorosulfonation시키는 방법이 알려져 있다[23, 24].

현재 전바나듐 레독스-흐름 전지에서 가장 중요한 것은 격막과 전극이다. 이중 전극은 가스가 발생하지 않는 안정한 전극이 개발되었으나 격막은 Du Pont사의 Nafion 117막과 Ashahi초자의 CMV막이 현재 가장 적절한 막으로 보고되어 있다[2, 3]. 그러나 이중에서도 보다 우수한 Nafion 117막은 막의 열화(deterioration)는 적으나 값이 비싸고 바나듐 전지계에서 바나듐 이온의 투과에 의하여 전류효율이 떨어진다고 보고되었다[12].

본 연구에서는 전바나듐 레독스-흐름 전지용 격

막으로서 막의 전기저항이 낮고 값이 저렴하며 바나듐 이온에 의하여 산화되는 등 막의 열화나 고농도의 황산에 견딜 수 있는 막을 제조하기 위하여 황산기를 갖는 양이온교환막을 제조하여 레독스-흐름 전지에 응용하여 막의 특성을 비교 검토하였다. 양이온교환막은 다공성 polyolefin막에 바나듐의 산화나 강산에 견딜 수 있는 얇은 polyethylene(PE)막을 라미네이트시킨 비대칭막과 순수 PE 대칭막을 chlorosulfonation시킨 다음 가수분해하여 이온교환막을 제조하여 막저항, 수율 등 물성치를 측정하고 레독스-흐름 전지에 응용하여 셀저항률과 바나듐황산 수용액에서 실제 막저항을 측정하였다.

## 2. 실험재료 장치 및 방법

### 2.1. 실험재료

레독스-흐름 전지용 이온교환막의 기막은 Mitsubishi유화학(주)에서 두께  $200\mu\text{m}$  다공성 polyolefin막(HIPORE 1200, Asahi초자공업(주))에 두께  $10\mu\text{m}$  저밀도 polyethylene(PE)막을 polyethyleneimine계통 접착제로  $320^\circ\text{C}$ 에서  $80\text{m}/\text{min}$ 의 속도로 laminate시킨 비대칭막과 순수한 PE대칭막을 사용하였다.

이온교환막의 물성 측정에 사용된 KCl(순도 99.5%)과 전지의 특성 실험에 사용된  $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (순도 99%)와  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 는 Wako순약공업(주)의 특급시약을 사용하였고,  $\text{VOSO}_4$ 는  $100\sim 110^\circ\text{C}$ 에서 24시간 진공 건조하여 황산에 용해하여 사용하였다.  $\text{SO}_2$  가스와 염소가스 및 sufuryl chloride( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , 순도 99.5%)도 Wako사 제품을 이용하였다. 사용된 증류수는 1차 증류한 증류수를 초순수제조장치(Millipore사, Milli-Q)로 전기저항이  $18.3\Omega \cdot \text{cm}$  이상인 증류수를 이용하였다.

### 2.2. 실험장치 및 방법

#### 2.2.1. 이온교환막의 제막

Polyolefin막에 10,  $20\mu\text{m}$ 두께로 PE막을 접착시킨 비대칭 복합막을 기막으로 이용하여 chlorosulfonation시켰다. 제막조건은 상온에서  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 와 캐리어 가스인 질소의 유량을  $100\text{ml}/\text{min}$  및 UV의 수평조사 강도  $100\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 이었다. 자외선의 조사장치는 Ushio사제 500W 고압 수은 등을 이용하였다. 제막방법은 사염화탄소에 2일 이상 팽윤(swelling)시킨 기막을 반응기에 고정시킨 다음에 antioxidant의 영향을 없

에기 위하여 질소로 purging한 다음  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  또는 아황산가스와 염소가스를 50~200ml/min의 유량으로 보내면서 수은램프로 최적조사량  $110\mu\text{W}/\text{cm}^2$ [19]로 조사하면서 15~120분 반응시간을 변화시켜 chlorosulfonation시켰다. 이 막을 사염화탄소로 3회 이상 세척한 후 5wt.% NaOH수용액으로 4시간 가수분해한 다음 2M KCl에 2일 이상 충분히 침적한 다음 진공펌프로 기공 내의 공기를 빼어낸 후 막의 물성치를 측정하였다.

## 2. 2. 2. 이온교환막의 물성 측정

### 가. 막의 전기저항의 측정

막의 물질전달계수와는 별도로 전기투석 또는 전해조에서 전력 소비량, 에너지효율 등에는 이론 전위차(막전위) 외에 막 또는 액의 저항에 의한 전위차가 큰 비중을 차지하고 있다.

전기저항의 측정은 Wheatstone bridge(Ando universal bridge, LCR-6)를 이용하였고 전원으로 1000c/s의 교류를 이용하였다. 막의 전기저항은 0.1과 2N KCl수용액을 이용하여 측정하였다. 측정 셀은 양쪽 극에 백금혹은 도금한 백금전극(면적  $2 \times 2\text{cm}^2$ )을 1cm간격으로 부착한 2개의 아크릴 셀로 셀의 가운데에 막을 끼운 다음 볼트로 고정하였다. 액의 순환은 마이크로 튜빙펌프(Eyela, MP3)를 이용하였다. 막의 면적저항은 식(3)에 의하여 구하였다.

$$R = (r_2 - r_1)S \quad (3)$$

여기서 R은 막의 면적저항 [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ],  $r_2$ 는 막을 삽입하여 측정시의 전기저항,  $r_1$ 은 막이 없을 때의 순수한 KCl수용액의 전기저항 및 S는 막의 면적이다. 측정방법은 막을 2N KCl에 2일 이상 침적한 후 막을 셀에 고정, KCl수용액을 30분간 순환시킨후 Wheatstone bridge와 오실로스코프(Trio Co., CS-1560A)를 이용하여 전류가 최소가 되는 점에서 측정하였다.

### 나. 운반율의 측정

이온의 선택투과성은 운반율(transport number,  $\tau$ )로 나타낼 수 있으며 막전위로 구할 수 있는 정적운반율과 전기투석에서 동적운반율로 구분할 수 있다. 막성능의 상대적 평가에는 정적운반율이 간편한 방법으로 본 연구에서는 정적운반율로 측정하였다. 용액은 양, 음이온의 이동도가 거의 같은 KCl수용액을 0.1 및 0.01N로 조제하여 사용하였고, 막의 농도경계층을 줄이기 위하여 막 근처에서 노즐로 분출

시켰다. 측정된 막전위( $E_M$ ) 값으로 식(4)에 의하여 운반율을 구하였다.

$$E_M = (2\tau_+ - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm 2}}{a_{\pm 1}} \quad (4)$$

여기에서 F는 Faraday 상수,  $a_{\pm 1}$ 와  $a_{\pm 2}$ 는 각 셀에서 이온의 평균활동도이다.

측정은 0.1N KCl수용액에 2일 이상 침적시킨 후 0.1 및 0.01N KCl수용액을 펌프로 30분 이상 순환시킨 후 염다리를 이용하여 Ag/AgCl전극으로 막전위를 측정하였다. 수용액의 활동도는 전기전도도 측정장치(Radiometer, CDM3C)로 전기전도도를 측정하여 보정표에 의하여 환산하였다.

높은 전류밀도로 충방전실험을 하기 위하여 redox-flow cell은 전자총합연구소[3]에서 제작한 Fe-Cr계 미니 셀(mini cell)과 비슷하게 Fig. 2와 같이 제작되었다. 전극은 유효면적을 크게하기 위하여 동양방직(일본)의 graphite섬유(BW-309)를 이용하였고 페놀수지 결합 카본판은 Nippon Carbon사 제품을 이용하였으며 전극의 겉보기 면적은  $10\text{cm}^2$ 이었다.

레독스-흐름 전지의 충방전 실험장치는 전해액을 저장, 공급하는 탱크에서 펌프(micro tube pump, Eyela MP-3)로 4ml/min의 유량으로 Fig. 2의 미니 셀 하부의 구멍으로 공급하여 carbon felt를 따라 액이 상승하여 상부 구멍을 통하여 배출된다. 한편 Fig. 1과 같이 이온교환막의 반대 방향에서도 동일한 유량의 전해액이 하부에서 상부로 흐르게 되어 전극반응이 진행된다. 측정장치는 충방전심도(State of Charge, SOC)를 측정할 수 있는 Coulomb미터(Hokudo, HF-201)와 정전류전압 공급을 위한 Galvanostat(Hokudo, HA-301) 및 다채널 기록계(Rikakuken, TR-2723)를 이용하였다.

전해액은 양극 액은 2M 황산-2M  $\text{VOSO}_4$ 수용액을 이용하였고 음극 액은 양극액을 전해환원하여 사용하였다. 전해 전류밀도는  $38\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 충방전 실험을 하였고 셀의 저항률을 알기 위하여 충전심도 0, 20, 40 및 60%에서 0.5, 1, 3, 7, 14, 21, 28, 38, 41, 55 및  $65\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 전류밀도를 변화시켜 전압을 측정하였다. 사용한 전해액의 양은 음극액 10ml에 대하여 양극액은 11ml로 하여 과충전을 방지하였다. 개회로 전압은 미니셀의 전해액의 입구측에 또 하나의 겉보기 표면적  $1\text{cm}^2(1\text{cm} \times 1\text{cm})$ 의 micro-cell을 설치하여 측정하였다[12].

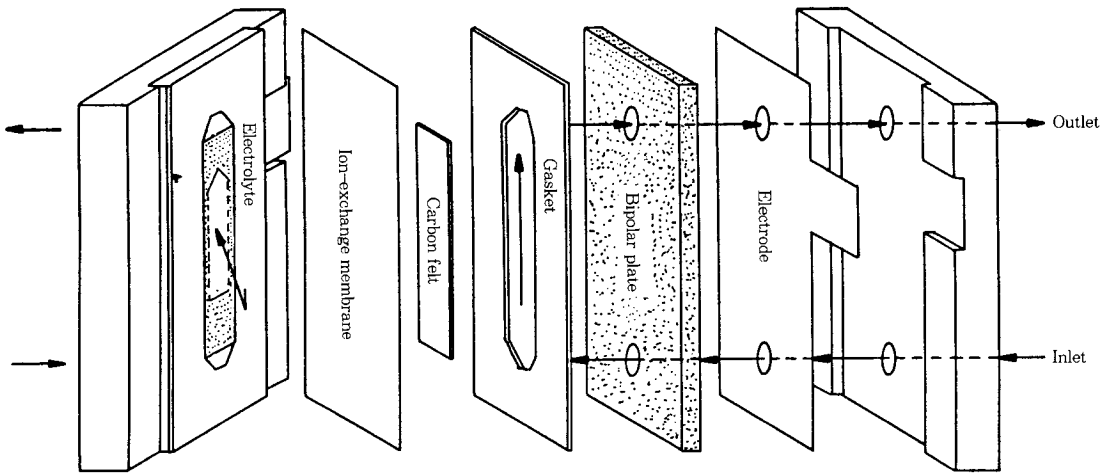


Fig. 2. Expanded view of redox-flow mini cell.

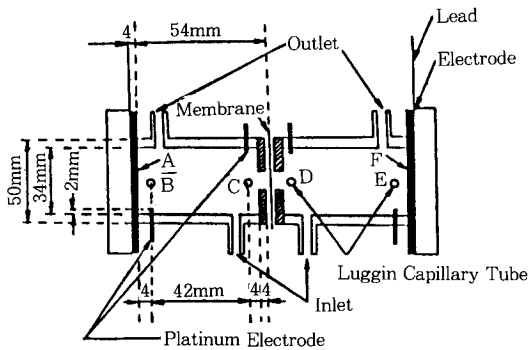


Fig. 3. Voltage measuring cells with membrane.

다. 바나듐 수용액계에서 막저항의 측정  
 실제 레독스-흐름계와 같은 조건에서 막저항과 셀저항을 동시에 측정하기 위하여 Fig. 3의 막저항 측정용 셀과 Fig. 2의 미니셀을 Fig. 4의 측정장치와 같이 연결하여 측정하였다. 측정용 셀은 Berzins[28]의 연구결과를 참고로 직경 1mm, 길이 2mm의 백금전극과 Luggin 모세관이 Fig. 3의 B, C, D 및 E점에 삽입되어 있고, A와 F점에 양극과 음극을 연결하였다. Luggin 모세관은 염다리를 통하여 Ag/AgCl 전극에 접속하였다. 개회로시 전위분포는 Ag/AgCl 전극과 백금전극으로 측정하였고 B와 C점, D와 E점 사이의 개회로 전압은 동일하므로 이전위차가 막전위가 된다. 이때 Ag/AgCl전극과 백금전극 사이의 실질적인 전위차가 없었으므로 이후의 측정은 주로 백

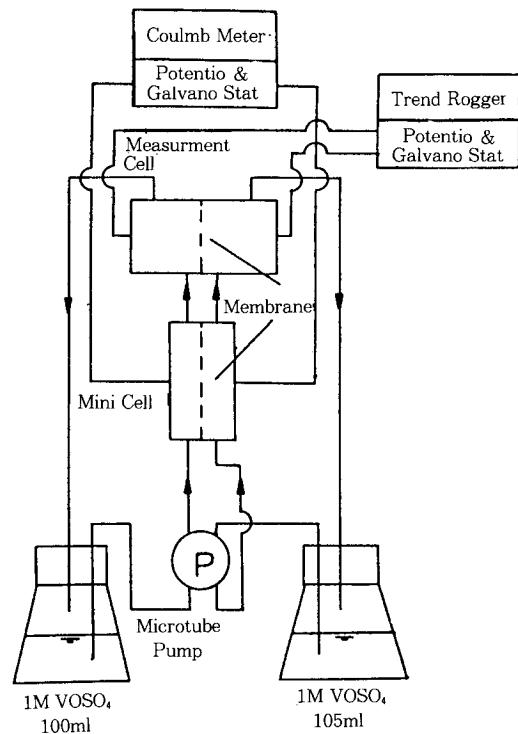


Fig. 4. Experimental set-up with micro cell and measuring cell.

금전극을 이용하였다. 총방전시 전위분포는 각 점에서 선형 전위구배로 가정하여[28] 막면의 전위를 외

삽하여 구하였다. 셀 내의 농도를 일정하게 하기 위하여 자석교반기로 166rpm으로 회전시켰으며 집전체는 두께 4mm의 carbon판을 이용하였고 전류밀도를 높게하기 위하여 Fig. 3의 C와 D 사이의 사선 부분과 같이 두께 4mm의 PVC판을 삽입하여 면적을 0.79cm<sup>2</sup>로 하였다. 측정장치 Fig. 4에 실제 충방전은 미니셀로 하였기 때문에 Coulomb meter를 Fig. 2의 미니셀에 부착하였다. 전해액은 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-1M VOSO<sub>4</sub> 용액으로 양극액은 105ml, 음극액은 100ml를 순환시켰으며, 실제액에서 막의 전기저항은 ±40mA/cm<sup>2</sup>의 높은 전류밀도로 충방전하면서 측정하였고 동시에 전항 “가”에서 측정한 셀저항률을 확인하기 위하여 미니셀은 충전심도 0, 20, 40, 60%에서 1, 3, 5mA/cm<sup>2</sup>로 전류밀도를 변화시켜 측정하였다. 이 때 전항 “가”와 Fig. 4의 측정장치에서 측정된 셀저항률은 일치하였다.

3. 실험결과 및 고찰

바나듐계 레독스-흐름 전지를 실용화하기 위하여 격막은 redox 활성물질의 확산을 억제하고 막의 전기저항이 낮으며 5가 바나듐 이온에 의한 막의 산화(막의 열화), 황산에 대한 내산성이 우수하여야 된다. 본 연구에서는 값이 싸고 위의 단점을 보완할 수 있는 막을 제조하기 위하여 다공성 polyolefin막에 얇은 PE막을 접착시킨 비대칭 복합막과 PE 대칭막의 PE면에 chlorosulfonation시켜 황산기를 갖는 양이온 교환막을 제조한 다음 막의 특성과 전지의 충방전실험을 하였다.

3. 1. 제막조건의 영향(가수분해시간의 영향)

최적 가수분해시간을 알아보기 위하여 90분간 chlorosulfonation한 10 $\mu$ m 두께의 PE막을 1~24시간 5wt.% NaOH수용액에서 가수분해한 후 막의 전기저항을 나타낸 것이 Fig. 5이다. 여기에서 4시간까지 막저항이 감소하다 이후에는 가수분해한 PE막의 전기저항이 거의 일정하였기 때문에 3-2절 이후의 가수분해시간은 4시간으로 일정하게 하였다.

3. 2. Chlorosulfonation 시간과 막저항

Fig. 6은 10 $\mu$ m 두께의 PE 대칭막과 HIPORE 1200막에 10 $\mu$ m 두께의 PE막을 라미네이트시킨 비대칭 복합막을 chlorosulfonation시켜 황산기를 갖는

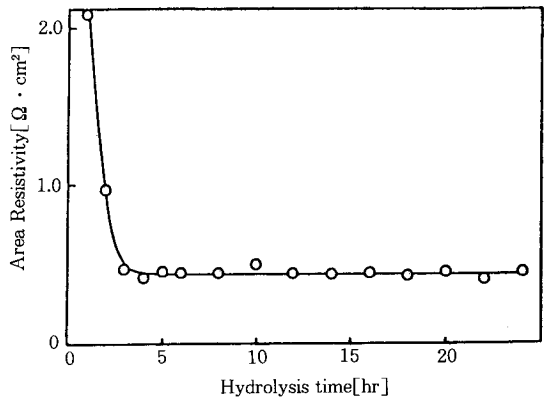


Fig. 5. Relationship between hydrolysis time and membrane resistivity.

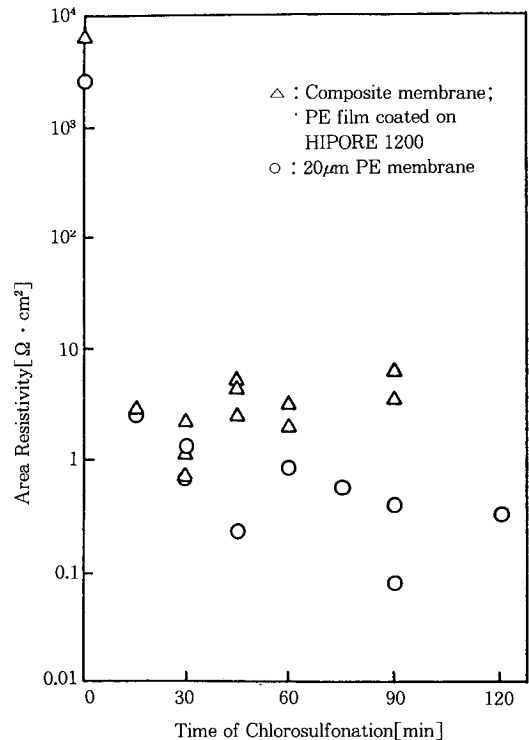


Fig. 6. Effect of chlorosulfonation time on membrane resistivity.

양이온교환막을 제막시 막의 전기저항과 반응시간과의 관계를 나타낸 것이다.

PE 대칭막은 30분까지 막저항이 급격히 감소하나 30분 이후에는 서서히 감소 하였다. 이것은 Jobst 등[29]의 결과에서 반응시간이 길어짐에 따라

chlorosulfonation된 정도는 30분까지는 지수함수적으로 급격히 증가하나 그 이후에는 서서히 증가한 결과와 일치하였다. 그러나 비대칭 복합막의 경우에는 30분까지는 같은 경향이었으나 45분 이후에는 chlorosulfonation시간이 길어짐에 따라 막 저항이 오히려 조금씩 증가하였다. 이것은 반응시간이 길어짐에 따라 polyethyleneimine이  $-SO_2Cl$  group과 반응하여 acid-amide bond를 형성하여 막의 전기저항이 증가하기 때문이다. Sata 등[30]의 여러 아미노산과 여러 분자량의 polyethyleneimine을 반응시켜 막저항은 아미노화합물의 분자량이 커질수록 증가한다는 결과와 일치한다. 그러나 본 실험에 사용된 기막은 Mitsubishi유화학에서 공급된 막으로 접착에 관한 내용이 특허로 되어 있어 분자량, 아미노산의 종류 등 자세한 내용을 알 수 없었다.

이 외에도 접착제를 사용치 않고 HIPORE 1200막에 PE film을 열압착시킨 막, Nitto의 NTU-2120막 및 Celgard 2400막 등과 반응시켰으나 가수분해 후 기막과 PE막이 박리되어 전지의 격막으로 부적당하였다.

### 3.3. 운반율

레독스-흐름 전지용 격막은 전해액중의 활성물질의 확산을 가능한 억제하고 수소이온만 선택적으로 통과시킬 수 있는 막이 이상적이라고 할 수 있다. 즉 이온의 선택투과성은 운반율로 나타낼 수 있다.

Fig. 7은 HIPORE 1200막에  $10\mu m$  PE막을 접착시킨 막을 chlorosulfonation하여 반응시간과 운반율의 관계를 나타낸 것이다. 운반율은 막저항과 반대로 30분까지 급격히 증가하여 0.94로 최대값을 나타낸 후 막저항의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

### 3.4. 충방전시 전지의 특성

#### 가. 셀저항률

Chlorosulfonation시간 30분의 경우 KCl에 의한 막저항  $0.5\Omega \cdot cm^2$ 으로 가장 낮고 운반율 0.94로 가장 높기 때문에 전바나뎀 레독스-흐름 전지의 격막으로 적당하기 때문에 전지의 특성 실험은 이 조건을 중심으로 30분(M-30), 60분(M-60) 및 90분(M-90) 반응시킨 복합막과 Du Pont사의 두께  $178\mu m$ , 0.6M KCl에 의한 막저항  $1.5\Omega \cdot cm^2$ 의 perfluorosulfonate양이온 교환막인 Nafion 117(N117)막, 양극 전해액으로 2M 황산 2-M  $VOSO_4(IV)$ 과 음극 전해액으로 2M 황산-2M  $V^{3+}(III)$  수용액을 이용 충방전 심도 0, 20, 40 및 60%에서 전류밀도가 미니셀의 전압에 미치는 관계에서 셀저항률을 나타낸 것이 Table 1이다. 여기서 chlorosulfonation 반응시간이 30분의 경우 셀저항률이 낮았고 충전시 충전심도 20%에서  $6.6\Omega \cdot cm^2$ 로 가장 낮았다. 즉, 반응시간 30분의 막과 Nafion117막을 충전심도 20%에서 비교할 때 M-30막의 셀저항률이 반정도 낮은 것을 알 수 있었다. 그러나 Nafion 117막은 충전심도가 변하여도 셀저항률이 거의 일정하였다.

Fig. 8은 M-30막에서 전류밀도가 미니셀의 전압에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 여기서 각 충전심도에서 기울기는 최소자승법에 의하여 구하였고 이 기울기는 미니셀의 저항률을 나타내며 충전심도 0%에서는 선형관계가 없었고 60%경우 양극에서 수소가스가 소량 발생하여 셀저항이 커졌고 방전시 선형관계가 성립하지 않았다. 막의 셀저항률은 충전심도(SOC)가 0과 60%에서는 커졌으나 20과 40%에서는 낮은 값을 나타내었다. 결과적으로 KCl에 의한 막의 전기저항이 낮을수록 또한 운반률이 높을수록 셀저항률이 낮은 것을 알 수 있었다.

Table 1. Cell Resistivity at Various State of Charge(SOC) and Membranes

Membranes	Charge				Discharge			
	SOC[%]							
	0	20	40	60	60	40	20	0
M-30	8.76	6.60	7.97	28.38	8.59	8.10	12.26	—
M-60	12.38	9.67	9.18	9.45	12.27	20.38	23.64	—
M-90	17.45	14.57	13.59	13.51	24.74	32.61	39.59	—
N117	17.78	11.49	11.98	11.70	10.08	52.63	43.10	40.86

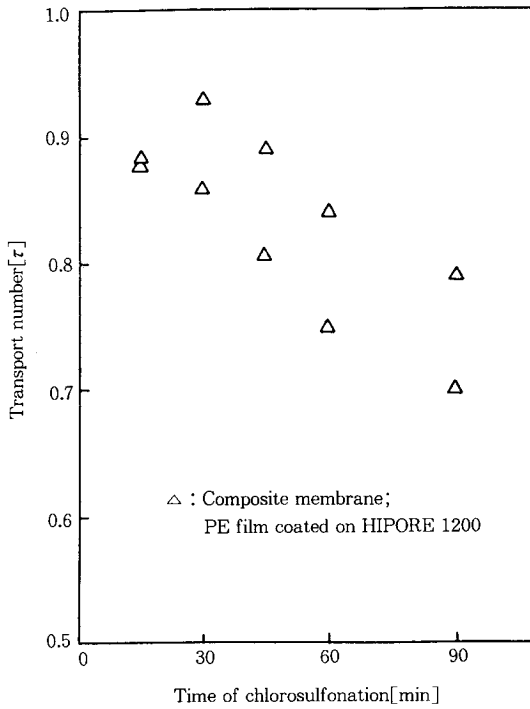


Fig. 7. Relationship between chlorosulfonation time and transport number.

나. 바나듐 수용액계에서 막저항

비대칭 기막과 PE대칭 기막을 chlorosulfonation시킨 막과 Nafion117 및 Asahi초자 CMV막을 1M VOSO<sub>4</sub>-2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액의 전해액으로 ±40mA/cm<sup>2</sup>의 정전류로 충방전시 막저항을 나타낸 것이 Table 2이다.

여기서 PE-30, 45, 90은 순수 PE막을 chlorosulfonation시킨 막이다.

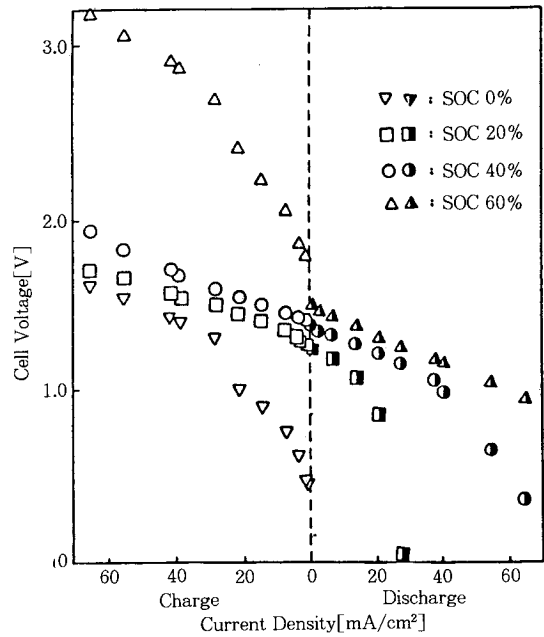


Fig. 8. Effect of current density on cell voltage at various states of charge with M-30 membranes.

셀 내에서 개회로 전압은 전위구배가 없이 일정하였으나 충전과 방전시 셀 내에서 즉, Fig. 3의 각점 A~F에서 전위구배가 거의 선형임으로 다음 식(5)에 의하여 막저항을 구하였다.

$$R_c = \frac{E_{mc} - E_m}{i_c}, R_d = \frac{E_m - E_{md}}{i_d} \quad (5)$$

여기에서 R<sub>c</sub>는 충전시 막저항, R<sub>d</sub>는 방전시 막저항 E<sub>mc</sub>, E<sub>m</sub> 및 E<sub>md</sub>는 각각 충전시, 개회로시 및 방전시 막전위이고, i<sub>c</sub>와 i<sub>d</sub>는 충전시와 방전시의 전류밀도이다.

Table 2. Membrane Resistivity at Various State of Charge(SOC)

Membranes	[Ω · cm <sup>2</sup> ]							
	Charge				Discharge			
	SOC[5]							
	0	20	40	60	60	40	20	0
N117	6.38	3.96	3.75	3.50	3.75	3.92	4.15	3.84
CMV	6.95	6.06	5.14	6.68	7.15	6.64	5.99	6.48
PE-30	1.60	3.64	1.07	3.24	5.22	3.81	3.59	8.85
PE-45	3.66	3.46	2.95	2.86	2.65	3.54	3.5	3.94
PE-90	3.71	3.39	3.18	3.06	3.02	3.32	3.47	4.08
M-30	—	3.94	3.79	3.51	3.82	3.71	4.16	—
M-90	7.05	5.71	5.27	4.93	5.48	5.78	6.39	6.36



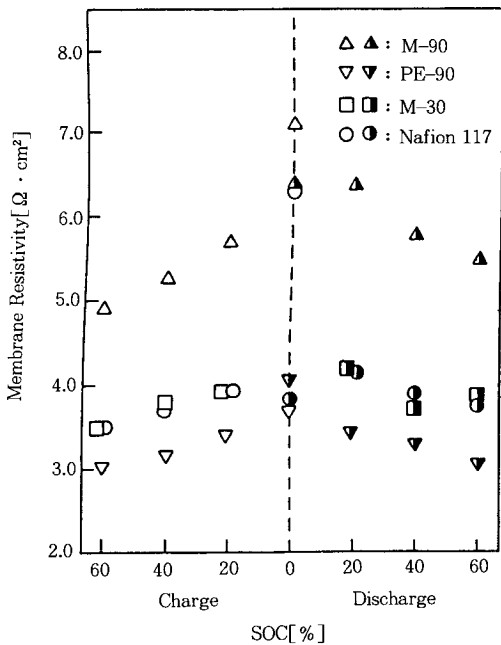


Fig. 9. Effect of SOC on membrane resistivity in 1M  $VSO_4$ -2M  $H_2SO_4$  solution.

Fig. 9는  $10\mu m$  두께의 PE막을 라미네이트시킨 막을 30분과 90분 반응시킨 막과  $20\mu m$  두께의 PE막을 90분 반응시킨 막 및 Nafion117막을 이용하여 충전심도가 막전위에 미치는 영향을 나타낸 것이다.

Table 2와 Fig. 9에서 충전이 진행됨에 따라 막저항은 감소하였으나 다시 방전이 진행됨에 따라 막저항이 증가하는 것을 알 수 있었다. 그리고 방전시의 막저항은 충전시의 막저항보다 큰 것을 알 수 있었고, 비대칭막과 대칭막의 막저항은 막두께의 영향이 큰 것으로 생각되나 비대칭막의 경우 막저항이 더 큰 것을 알 수 있었다. 즉, KCl 수용액을 이용한 막저항 Fig. 6과 셀저항률 Table 1 및 실제액의 충전방전시 막저항 Table 2를 비교할 때 막저항과 셀저항률 및 실제조건에서 막저항은 비슷한 경향을 나타내었으며, 비대칭막의 경우 30분 chlorosulfonation시킨 막의 전기적 특성이 가장 좋았다. Nafion 117막과 비교할 때 실제조건에서 막저항은 비슷하였으나 셀저항률 면에서는 M-30막이 Nafion117막보다 우수하였다. 그러나 PE-30 대칭막의 경우 막저항은 가장 낮았으나 실험에서 음극액이 양극액 쪽으로 이동하였다. 이것은 막의 확산에 의한 투과현상, 막의 열화 또는

pin hole현상에 의한 것으로 생각되며 특히 장시간 반응시킨 막에서 3, 4회 충전방전시 자주 일어났다.

#### 4. 결 론

1. 기막으로 HIPORE 1200에  $10\mu m$  두께의 저밀도 PE film을 polyethyleneimine계 접착제로 라미네이트한 비대칭성 막에 30분간 chlorosulfonation시킨 양이온 교환 막(M-30)이 수율도 0.94로 가장 높았고 막저항도  $0.5\Omega \cdot cm^2$ 로 가장 낮은 값을 나타내었다. 실제 바나듐-황산수용액에서 충전심도 40%의 경우 막저항도  $3.79\Omega \cdot cm^2$ 로 Nafion117막의  $3.75\Omega \cdot cm^2$ 와 비슷하였다.

2. 셀저항률은 충전심도가 0과 60%에서는 비선형 관계로 커졌으나 20과 40%에서는 낮은 값을 나타내었다. M-30막의 경우 충전심도 20%에서 셀저항률은  $6.6\Omega \cdot cm^2$ 로 Nafion117막보다 낮은 값을 나타내었다.

3. 바나듐 레독스-흐름 전지의 충전방전 실험에서 셀저항, 막저항 등 전기화학적 특성과 가격 등을 고려할 때 반응시간 30분의 M-30막이 Nafion117막과 Asahi초자 CMV막보다 우수하였다. 그러므로 장기 안정성만 보장된다면 레독스-흐름전지의 격막으로 적당하다고 사료된다.

#### 감 사

본 연구의 수행을 위하여 지원해 주신 교육부와 일본 Yokohama국립대학 물질공학과 Ohya 교수에게 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. N. Gahn, H. Hagedorn, and J. S. Ling, "Single Cell Performance on the Fe/Cr Redox Energy Storage System Using Mixed Reactant Solutions at Elevated Temperature", NASA TM-83385 (1983).
2. M. Skllas-kazacos, D. Kasherman, D. R. Hong, and M. Kazacos, *J. Power Sources*, **35**, 399 (1991).
3. H. Kaneko, K. Nozaki, Y. Wada, T. Aoki, A. Negish, and M. Kamimoto, *Electrochemical Acta*,

- 36, 1191(1991).
5. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", National Association of Corrosion Engineers, Houston (1982).
  6. L. H. Thaller, "Electrically Rechargeable Redox Flow Cells," Proc. 19th IECEC p. 924(1984).
  7. K. Nozaki, H. Kaneko, A. Negishi, and T. Ozawa, *Denki Kagaku*, **51**, 189(1983).
  8. M. Rychcik, and M. Skyllas, *J. Power Sources*, **22**, 59(1988).
  9. E. Sum, M. Rychik, and M. Skyllas-Kazacos, *J. Power Sources*, **16**, 85(1985).
  10. R. Larsson, and B. Folkesson, *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 737(1990).
  11. D.-G. Oei, *J. Appl. Electrochem.*, **15**, 231(1985).
  12. 太細博利, 野崎健, 黒川浩助, 津田泉, 和田雄高, 日本太陽 Energy協會 風力energy協會 合同研究發表會 講演論文集, 165(1990).
  13. 太細博利, 佐藤完二, 金子浩子, 根岸明, 野崎健, 黒川浩助, 堀米孝, 平成 3年 電氣學會全國大會, 12-187(1991).
  14. The Rare Metal News, "自動車用 電池 企業化に先進争い", No. 1617, 1-2(1991. 11. 24).
  15. R. E. Lacey, and D. R. Cowars, "Development of Anion-Selective Membranes," NASA CR-134 932(1975).
  16. S. S. Alexander, R. B. Hodgedon, and W. A. Waite, "Anion Permselective Membranes," NASA CA-159 599(1977).
  17. H. Ohya, K. Emori, T. Ohto, and Y. Negish, *Denki Kagaku*, **52**, 341(1984).
  18. H. Ohya, T. Ohto, T. Sawamura, H. Honda, K. Matsumoto, and Y. Negish, *Denki Kagaku*, **56**, 34(1988).
  19. H. Ohya, A. Haio, M. Kuromoto, K. Matsumoto, and Y. Negish, *Denki Kagaku*, **58**, 1021(1990).
  20. F. de Korosy, and J. Shorr, "Preparation and Poisoning of Permselective Membranes", *DeChema Mogr.*, **47**, 477-486(1992).
  21. J. Jagu-Grodzinski, B. Bikson, and D., Vofsi, "Ionically Charged Tubular Membranes for Water Softening and Desalination," 4th Inter. Symp. on Fresh Water from the Sea, Vol. 4, 171-180(1973).
  22. A. N. Kirillov et al, *Plast. Massy*, **8**, 54(1997).
  23. Y. Ogiwara, M. kanda, N. Takumi, and H. Kuboa, *J. Polym., Sci., Polym. Lett.*, **19**, 457(1981).
  24. J. Lehoussel, D. Wattiez, and E. Marechal, *Eur. Polym., J.*, **15**, 915(1979).
  25. M. S. Kharasch, T. H. Chad, and H. C. Brown, *J. Am., Chem. Soc.* **61**, 3089(1939).
  26. Y. Oda, "Conductivity of Ion-Exchange Resin Membranes", 旭硝子 研究報告, **13**, 39-63(1963).
  27. V. Subrahmayan, and Lakshminarayanaiah, *J. Phys. Chem.*, **72**, 4314(1968).
  28. T. Berzins, "Electrochemical Characterization of Nafion Membranes in Chlor-Alkali Cells", *Electrochem. Soc. Fall Meeting, Atlanta, U. S. A.* (1977).
  29. K. Jobst, L. Sawtschenko, and L. Wuckel, *Plaste und Kautschuk*, **13**, 579(1966).
  30. T. Sata, R. Izuo, and K. Takata, *J. Memb. Sci.*, **45**, 197(1989).