Zn-Br 레독스 흐름 전지용 전해액에 관한 연구

최호상² · 오용환¹ · 유철휘¹ · 황갑진^{1†}

¹호서대학교 일반대학원 그린에너지공학과, ²경일대학교 화학공학과

Study on the Electrolyte for Zn-Br Redox Flow Battery

HO-SANG CHOI², YONG-HWAN OH¹, CHEOL-HWI RYU¹, GAB-JIN HWANG^{1†}

¹Grad. School, Dep. Green Energy Eng., Hoseo Univ., 165Sechulri, Baebang-eup, Asan City, Chungnam, 336-795, Korea

²Dep. Chemical Engineering, Kyungil University, Gyeongsan-si, 712-701, Korea

Abstract >> Four types of electrolyte were tested for the application as an electrolyte in the Zn-Br redox flow battery. Electrolyte was consist of ZnBr₂ (electrolyte number 1), ZnBr₂+KCl (electrolyte number 2), ZnBr₂+KCl+NH₄Br (electrolyte number 3) and ZnBr₂+KCl+EMPBr(C₇H₁₆BF₄N) (electrolyte number 4). The each electrolyte property was measured by CV (cyclic voltammetry) method. The different between the potential of anodic and cathodic maximum current density in a CV experiment (ΔE_p) was 0.89V, 0.89V, 1.06V and 0.61V for the electrolyte number 1, 2, 3 and 4, respectively. The electrolyte involved KCl increased conductivity which was appeared by anodic and cathodic maximum current density in a CV experiment. It was estimated that the electrolyte of number 3 (ZnBr₂+KCl+NH₄Br) and number 4 (ZnBr₂+KCl+EMPBr) could be suitable as an electrolyte in the Zn-Br redox flow battery with non-appeared bubble, non-Br formation and high anodic-cathodic maximum current density.

Key words : Energy Storage(에너지 저장), Secondary Battery(2차 전지), Redox flow battery(레독스 흐름 전지), Zn-Br(아연-브롬), Electrolyte(전해질)

Nomenclature

E_C : Potential of cathodic maximum current density in a CV experiment, V

E_A : Potential of anodic maximum current density in a CV experiment, V

ΔE_p : Different between potential of the anodic and cathodic maximum current density in a CV experiment, V

I_{PA} : Peak of anodic maximum current density in a CV experiment, A/cm²

I_{PC} : Peak of cathodic maximum current density in a CV experiment, A/cm²

1. 서 론

지구규모의 환경문제, 특히 지구온난화 가스(CO₂)의 발생 억제에 관심이 모아지면서 태양광, 풍력 등 재생에너지를 이용하는 발전시스템에 관한 연구 및 보급이 전 세계적으로 활발히 이루어지고 있다.

그러나 태양광, 풍력 등에 의한 재생에너지는 변동성이 높은 자연에너지에 의존하기 때문에 전력의 변동성에 대응하기 어렵고, 전력 공급의 안정성을 확보하기 어렵다. 따라서 재생에너지의 변동성을 수용

[†]Corresponding author : gjhwang@hoseo.edu

[접수일 : 2013.7.29 수정일 : 2013.8.20 게재확정일 : 2013.8.31]

Copyright © 2013 KHNES

Table 1 Characteristics of some redox flow battery

System	Reactions	E_{cell}^0 (V)	Electrolyte(Anode/Cathode)
All Vanadium	A: $\text{V}^{2+} \leftrightarrow \text{V}^{3+} + \text{e}^-$ C: $\text{VO}_2^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{VO}^{2+}$	1.4	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$
Vanadium-Polyhalide	A: $\text{V}^{2+} \leftrightarrow \text{V}^{3+} + \text{e}^-$ C: $1/2\text{Br}_2 + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Br}^-$	1.3	$\text{VCl}_3\text{-HCl}/\text{NaBr-HCl}$
Bromine-Polysulfide	A: $2\text{S}_2^{2-} \leftrightarrow \text{S}_4^{2-} + 2\text{e}^-$ C: $\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	1.5	$\text{Na}_2\text{S}_2/\text{NaBr}$
Iron-Chromium	A: $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ C: $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}^{2+}$	1.2	HCl/HCl
$\text{H}_2\text{-Br}_2$	A: $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ C: $\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	1.1	PEM/HBR
Zinc-Bromine	A: $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ C: $\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	1.8	$\text{ZnBr}_2/\text{ZnBr}_2$
Zinc-Cerium	A: $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ C: $2\text{Ce}^{4+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Ce}^{3+}$	2.4	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$

하고, 원활한 전력의 공급 및 발전설비의 효율적인 활용을 위해 대용량 전력저장 기술이 필요하다. 대용량 전력저장 기술은 기계적인 방법, 전기적인 방법, 전기화학적 방법으로 나눌 수 있다. 기계적인 방법으로는 양수발전(pumping-up power generation), 압축공기 저장(compressed air energy storage), 플라이휠(fly wheel) 기술, 전기적인 방법으로는 초전도 에너지 저장(superconducting magnetic energy storage), 슈퍼커패시터(super capacitor) 기술, 전기화학적 방법으로는 납축전지(Lead acid battery), 리튬이온전지(Li ion battery), 나트륨-황전지(NaS battery), 레독스 흐름 전지(redox flow battery) 기술이 있다¹⁾. 이 중에서도 전기화학적 방법은 단중기적인 관점에서 대용량 전력저장에 알맞기 때문에 전 세계적으로 많은 연구가 진행되고 있다²⁾.

레독스 흐름 전지는 수용액 중에 서로 다른 산화수를 갖는 2종류의 화학종 레독스 쌍을 전극(양, 음극) 반응시킴으로서 충방전하는 전지이다. 이 전지는 레독스 쌍의 조성이 충방전에 따라 가역적으로 변화하는 것과는 대조적으로 전극에서는 단순히 전자의 주고받음만 행해지기 때문에 전극 자체의 변화가 거의 없고, 전극과 활물질이 분리되어 있어 복잡한 전극반응은 일어나지 않으며, 전지의 수명이 길고, 스케일-업이 비교적 용이하다는 장점이 있다¹⁾. 또한 양쪽 전극 액이 탱크에 의해 분리 저장되기 때문에 유입 액량에 의해 전지의 출력 제어가 가능하고, 전지 보수, 관리가 용이하며, 탱크의 용량을 변경하는 것만으로도 전력 저장량의 추정이 가능하다.

레독스 흐름 전지용 레독스 쌍으로는 많은 화학종이 검토되었으며, 대표적인 화학종은 Table 1과 같다³⁾.

Zn-Br 레독스 흐름 전지는 표1에서 볼 수 있듯이 셀 전압(open circuit voltage)이 약 1.8V로 높고 15.7~39Wh/L(34.4~54Wh/kg)의 에너지 밀도를 갖는다.

Zn-Br 레독스 흐름 전지의 단점으로는 충전하는 동안 양극에서 Zn의 석출이 일어나며, 브롬 음이온이 막을 통해 이동하여 석출된 Zn과 반응하여 ZnBr_2 로 자기방전함으로서 효율이 저하된다는 것이다⁴⁻⁸⁾. 이러한 문제점을 해결하기 위해 다공성 분리막 또는 이온교환막에 대한 연구가 진행되고 있다^{7, 9)}.

일반적으로 Zn-Br 레독스 흐름 전지용 전해액은 Zn의 석출을 방지하기 위한 첨가제, 브롬의 발생을 억제하기 위한 착화제 (complexing agents), 전해액의 전도도를 향상시키기 위한 도전제를 사용한다. 따라서 Zn-Br 레독스 흐름 전지는 전도도가 높고, 브롬의 발생 및 Zn이 석출되지 않는 전해액 구성에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 Zn-Br 레독스 흐름 전지용으로 사용하기 위해 ZnBr_2 수용액에 착화제, 도전제 등을 첨가한 전해액의 특성을 평가하였다. 전해액 특성은 CV (cyclic voltammetry)를 측정함으로써 진행하였다.

2. 실험

2.1 Zn-Br 레독스 흐름 전지용 전해액

전해액의 출발물질로 브롬화아연 (ZnBr_2 , Junsei Co., 98%)를 사용하였다. 브롬의 발생을 억제하기 위한 착화제로는 취화암모늄(NH_4Br , Junsei Co., 98%)과 1-에틸-1-메틸 피롤리디늄($\text{C}_7\text{H}_{16}\text{BF}_4\text{N}$, 1-ethyl-1-methylpyrrolidinium, EMPBr, Aldrich Co., 99%)를 사용하였다. 전해액의 전도도를 향상시키기 위한 도전제는 Lim⁴⁾등의 연구결과를 인용하여 염화칼륨(KCl, Yakuri Co., 99%)을 사용하였다.

2.2 CV (cyclic voltammetry) 측정

Fig. 1은 CV (cyclic voltammetry) 측정 장비를 나타낸다.

백금 메쉬를 비교전극(counter electrode)으로 사용하였고, 작동전극(working electrode)으로는 카본 펠트(carbon felt, Toyobo Co.)를 사용하였다. 비교전극과 작동전극은 측정하고자 하는 전해액이 담겨 있는 비커에 설치하였다. 작동전극의 면적은 1cm^2 이었다. 전위를 측정하기 위해 다른 쪽 비커에 같은 전해액을 주입하고, 염교로 연결한 뒤 기준전극(SCE, saturated calomel electrode)을 이용하였다. 기준전극, 비교전극과 작동전극은 정전류/정전압계측기에 연결하였다.

전해액의 CV특성은 $-2.5\text{V} \sim 2.5\text{V}$ 의 전압범위에서

Fig. 1 Experimental set-up for the cyclic voltammetry measurement apparatus for electrolyte

10mV/s 의 스캔속도로 전위를 측정함으로써 진행하였다. CV특성은 각 전해액 마다 4회 반복하여 측정하였다.

이외에도 전해액의 현상을 파악하기 위해 CV측정 중 기포발생 여부, CV측정 전후의 전해액 색깔변형(흰색→갈색 또는 노란 색)과 Br생성 여부 등을 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Table 2는 본 실험에서 사용한 Zn-Br 레독스 흐름 전지용 전해액 조성을 나타낸다.

Lim⁴⁾등은 실온에서 $\text{ZnBr}_2\text{:KCl}$ 의 조성이 1:2일 때 전해액의 저항이 낮다는 결과를 보고하고 있다. 본 연구에서도 $\text{ZnBr}_2\text{:KCl}$ 의 조성을 1:2로 하여 2, 3, 4번의 전해액을 제조하였다.

Eidler⁵⁾는 $\text{ZnBr}_2\text{:EMPBr}$ 의 조성을 1:0.3으로 하였을 때 브롬이 많은 폴리브롬 상(bromine-rich polybromide phase)을 용액 중에 형성함으로써 충전시 브롬의 발생이 억제된다고 보고하고 있다. 본 연구에서도 $\text{ZnBr}_2\text{:EMPBr}$ 의 조성을 1:0.3으로 하여 4, 6번의 전해액을 제조하였다.

Fig. 2는 각 전해액의 CV (cyclic voltammetry) 곡선을 나타낸다.

Fig. 2를 보면 알 수 있듯이, CV곡선 피크는 음전위와 양전위에서 나타나고 있다. 이는 음전위의 경우 Zn의 산화/환원 반응, 양전위의 경우 브롬의 환원/산화 반응이 일어남을 의미한다.

1번(ZnBr_2)과 2번($\text{ZnBr}_2\text{+KCl}$) 전해액의 경우, Zn/Zn^{2+}

Table 2 Electrolyte composition for the Zn-Br redox flow battery

Electrolyte number	Concentration of ZnBr_2 (mol/L)	Complexing agent		KCl (mol)
		NH_4Br (mol)	EMPBr (mol)	
1	1			
2	1			2
3	1	0.1		2
4	1		0.3	2

Fig. 2 CV (cyclic voltammetry) curve of each electrolyte

의 반응과 관련된 피크는 약 -0.48V 에서 나타나며 $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ 와 관련된 피크는 약 0.41V 에서 나타났다. 3번 전해액($\text{ZnBr}_2+\text{KCl}+\text{NH}_4\text{Br}$)의 경우, Zn/Zn^{2+} 의 반응과 관련된 피크는 약 -0.42V 에서 나타나며 $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ 와 관련된 피크는 약 0.64V 에서 나타났다. 4번 전해액($\text{ZnBr}_2+\text{KCl}+\text{EMPBr}$)의 경우, Zn/Zn^{2+} 의 반응과 관련된 피크는 약 -0.55V 에서 나타나며 $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ 와 관련된 피크는 약 0.06V 에서 나타났다.

각 전해액의 최대 전류밀도 피크에서 나타나는 전위차 ($\Delta E_P = E_C - E_A$)는 Table 3에 나타났다.

Table 3을 보면 알 수 있듯이, 3번 전해액의 전위차가 가장 높은 것을 알 수 있고, 다음으로 1번과 2

Table 3 The different between the potential of anodic and cathodic maximum current density in a CV experiment (ΔE_P)

Electrolyte number	Composition of solution	ΔE_P (V)
1	ZnBr ₂	0.89
2	ZnBr ₂ +KCl	0.89
3	ZnBr ₂ +KCl+NH ₄ Br	1.06
4	ZnBr ₂ +KCl+EMPBr	0.61

번, 그 다음으로 4번 전해액 순으로 전위차가 낮았다.

Table 4는 Fig. 2에서 얻어진 CV곡선으로부터 계산한 각 전해액의 양극과 음극의 피크 전류비(I_{PA}/I_{PC})

Table 4 Values of anodic : cathodic peak current density ratio (I_{PA}/I_{PC}) calculated from CV curve of Fig. 2 for each electrolyte

Electrolyte number	IPA	IPC	Peak current density ratio (I_{PA}/I_{PC})
1	0.29	0.07	4.14
2	0.58	0.12	4.83
3	0.66	0.06	11.00
4	0.38	0.32	1.19

Table 5 Appearances during CV measurement for each electrolyte

Electrolyte number	Appearance of bubble	Appearance of oily bromide after CV measurement	Change of solution color after CV measurement
1	○	○	×
2	×	×	○ (brown)
3	×	×	×
4	×	×	○ (yellow)

를 나타낸다.

Table 4를 보면 알 수 있듯이, 각 전해액에서의 양극과 음극의 피크 전류비(I_{PA}/I_{PC})는 1보다 높은 값을 가졌다. 일반적으로 양극과 음극의 전류비의 값이 1보다 클 경우, 반응메커니즘은 가역적으로 진행되는 것을 의미한다. 따라서 본 연구에서 실험한 4가지 전해액의 전극반응은 가역적으로 진행됨을 알 수 있다.

2번 ($ZnBr_2+KCl$), 3번 ($ZnBr_2+KCl+NH_4Br$)과 4번 전해액($ZnBr_2+KCl+EMPBr$)의 양극과 음극의 최대 전류밀도 피크 값은 $ZnBr_2$ 만 사용한 1번 전해액과 비교하여 높게 나타났다. 이는 도전제인 KCl 을 전해액에 첨가함으로써 전도도가 높아졌기 때문이라 판단된다.

Table 5는 CV 측정 실험을 진행하면서 관찰된 CV측정 중 기포발생, CV측정 전후의 전해액 색깔변형 (흰색→ 갈색 또는 노란 색)과 Br 생성 여부를 나타낸다.

1번($ZnBr_2$) 전해액의 경우, CV 측정 중에 기포가 발생과 갈색의 브롬 층이 형성되었다. 이는 전극반응에 의해 브롬가스가 발생하고, 브롬이 형성된다는 것

을 나타낸다. 2번($ZnBr_2+KCl$) 전해액의 경우, CV측정 중에 기포발생은 없었으나, 측정 후에 용액 색깔이 갈색으로 변하였다. 이는 브롬이 형성된다는 것을 의미한다.

3번 전해액 ($ZnBr_2+KCl+NH_4Br$)의 경우, 기포발생이나 용액색깔 변화, 브롬의 형성은 관찰되지 않았다. 4번 전해액($ZnBr_2+KCl+EMPBr$)의 경우, 기포발생이나 브롬의 형성은 관찰되지 않았으나, 용액의 색깔이 노란 색으로 변화하였다. 이는 착화제인 $EMPBr$ 을 첨가함으로써 브롬의 발생을 억제하고 착화제가 브롬을 흡수하여 브롬이 많은 폴리브롬 상(bromine-rich polybromide phase)을 형성하기 때문이라고 판단된다.

이상의 결과로부터, 브롬의 발생이 없고, 전도도(전류밀도)가 높은 3번($ZnBr_2+KCl+NH_4Br$)과 4번 전해액($ZnBr_2+KCl+EMPBr$)이 $Zn-Br$ 레독스 흐름 전지용 전해액으로 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

$Zn-Br$ 레독스 흐름 전지용으로 사용하기 위해 $ZnBr_2$ 수용액에 착화제, 도전제 등을 첨가한 전해액의 특성을 평가하였다. 전해액 특성은 CV (cyclic voltammetry)를 측정함으로써 진행하였다.

위의 실험으로부터 아래와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) $ZnBr_2$ 만을 사용하는 전해액의 경우 브롬 가스의 발생과 브롬이 생성됨을 확인하였다.
- 2) 도전제로 KCl 을 사용한 전해액의 경우 $ZnBr_2$ 만을 사용하는 전해액과 비교하여 전도도의 향상에 의해 양극과 음극의 최대 피크 전류밀도가 높아짐을 알 수 있었다.
- 3) 착화제로 NH_4Br 또는 $EMPBr$ 을 사용한 전해액의 경우 브롬가스의 발생과 브롬이 형성되지 않음을 알 수 있었다.
- 4) 본 연구에서 실험한 3번($ZnBr_2+KCl+NH_4Br$)과 4번 전해액($ZnBr_2+KCl+EMPBr$)이 브롬의 발생이

없고, 높은 양극과 음극의 최대 피크 전류밀도를 가짐으로서 Zn-Br 레독스 흐름 전지용 전해액으로 충분히 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 2012년도 호서대학교의 재원으로 학술연구비 지원을 받아 수행 되었으며 재원지원에 감사드립니다.(2012-0231)

References

1. Gab-Jin Hwang, An-Soo Kang, Haruhiko Ohya, "Review for the redox flow secondary battery", Chemical. Industry and Technology, Vol. 16, No. 5, 1998, pp. 455-464.
2. Ho-Sang Choi, Jae-Chul Kim, Cheol-Hwi Ryu, Gab-Jin Hwang, "Research review of the all vanadium redox-flow battery for large scale power storage", Membrane J., Vol. 21, No. 2, 2011, pp. 107-117.
3. T. Nguyen, R.F. Savinell, "Flow batteries", The Electrochemical Society Interface, Fall 2010, pp. 54-56.
4. H. S. Lim, A. M. Lackner, R. C. Knechtli "Zinc-bromine secondary battery", J. Electrochem. Soc.; Electrochemical Science and Technology, Vol. 124, No. 8, August, 1977, pp. 1154-1157.
5. P. Eidler, "Development of zinc/bromine batteries for load-leveling applications; Phase1 Final Report", SAND99-1853, 1999.
6. P. M. Hoobin, K. J. Cathro, J. O. Niere, "Stability of zinc/bromine battery electrolytes", J. Appl. Electrochem., Vol. 19, 1989, pp. 943-945.
7. N. Clark, P. Eidler, P. Lex, "Development of zinc/bromine batteries for load-leveling applications; Phase2 Final Report", SAND99-2691, 1999.
8. D. M. Rose, S. R. Ferreira, "Initial test results from the Redflow 5kW, 10kWh zinc-bromine module, phase 1", SAND2012-1352, 2012.
9. F. G. Will, "Bromine diffusion through Nafion perfluorinated ion exchange membrane", J. Electrochem. Soc.; Electrochemical Science and Technology, Vol. 126, No. 1, January, 1979, pp. 36-43.