KRISS/TR--2021-024

유기 활성 물질 기반 비수계 레독스 흐름 전지 성능 평가 측정가이드

Performance Evaluation of Organic Active Materials Based Non-aqueous Redox Flow Battery

2021. 11.

한 국 표 준 과 학 연 구 원

이 측정가이드는 측정·시험 절차가 없는 신제품(기술)에 대한 신뢰성 제고를 위해 개발되었습니다. 현재까지의 축적된 경험과 과학적 사실에 근거해 해당분야 전문가에 의해 작성되었고 새로운 과학적 타당성이 확인될 경우 언제든지 개정될 수 있습니다.

또한, 이 측정가이드에 기술된 내용은 권고사항으로 법적인 구속력을 갖지 않습니다. 제시된 방법은 최신의 규정과 과학적 근거를 바탕으로 기술한 것으로 추후 관련 규정 개정 및 과학의 발전으로 수정 될 수 있습니다.

이 측정가이드에 대한 의견이나 문의사항이 있을 경우 한국표준과학연구원 중소기업협력그룹으로 연락주시기 바랍니다.

전화번호: (042) 868-5411

측정가이드 제·개정 이력

개정 번호	일 시	개정사유	작 성 자	
			소 속	성 명
0	2021. 11. 04.	최초 제정	한 국 표 준 과 학 연 구 원	신 호 선
최종 제·개정 심의위원			충 남 대 학 교 한 국 표 준 과 학 연 구 원 한 국 표 준 과 학 연 구 원 한 국 에 너 지 기 술 연 구 원 한 국 과 학 기 술 연 구 원	김 천 중 박 선 화 박 혁 준 양 정 훈 홍 지 현

※ 심의위원 명단은 '가나다' 순서임.

목 차

1. 요약문 ····· 1

2. 적용 범위 ····· 2

3. 인용표준 및 참고문헌 ····· 2

4. 용어의 정의 ····· 3

5. 시험내용 ····· 5

6. 필요 장비명세 ····· 9

7. 시험방법 ····· 10

8. 분석 절차 및 해석 방법 ····· 12

유기 활성 물질 기반 비수계 레독스 흐름 전지 성능 평가 측정가이드

Performance Evaluation of Organic Active Materials Based Non-aqueous Redox Flow Battery

1. 요약문

이 측정가이드는 유기 활성 물질 기반 비수계 레독스 흐름 전지의 성능 (충전 및 방전용량, 쿨롱 효율 그리고 에너지 효율)에 대한 측정 방법을 기술한 내용의 가이드이다.

2차 전지 셀이란 전기적으로 재충전이 가능하게 설계된 단위로서 전극, 전해질, 전조(container), 단자 및 분리막으로 구성되어 화학적 에너지를 직접 변환하여 전기적 에너지를 생산하는 셀소자이다. 레독스 흐름 전지는 전해질에 녹아 있는 활성 물질이 셀 내로 유입되어 발생하는 산화/환원 반응에 의해 충전 및 방전이 이루어지는 2차 전지의 한 종류이다. 현재 레독스 흐름 전지의 경우, 높은 용해성과 이동성을 지니는 무기 활성 물질을 물에 용해시킨 전해질을 사용하는 수계형 무기 레독스 흐름 전지가 주를 이루고 있다. 전해질 탱크 내에 활성 물질을 따로 저장할 수 있기에 전지의 용량을 전해질 탱크 크기에 비례하여 높일 수 있을 뿐 만 아니라 안전성에서 장점을 가지고 있다. 하지만 이러한 수계형 무기 레독스 흐름 전지의 경우, 수용액 전해질을 사용하기 때문에 상대적으로 수용액의 좁은 전기화학 안전창으로 인해 가용 전압 범위가 제한적이며 에너지 밀도 개선에 명확한 한계점을 지닌다. 수용액의 기본 용매인 물은 환원 및 산화 반응 전압 범위가 표준수소전극 (SHE) 대비 −0.83 V (pH 14) / 0 V (pH 0) 와 0.40 V (pH14) / 1.23 V (pH0)로 각각 정의되어 있고, 실제 대표적인 수계 레독스 흐름 전지인 바나듐 레독스 흐름 전지의 경우, 표준 작동 전압을 약 1.25 V로 설정하고 있다. 또한, 대표 무기 활성 물질인 바나듐 이온/화합물은 순도를 높이는데 비용이 많이 들고, 독성을 지니는 등 친환경적이지 않은 문제점을 안고 있다. 이에 대한 대안으로, 수용액 보다 넓은 전기화학 안전창을 가지고 있어 높은 전압 설정이 가능한 유기 전해질(예) 아세토나이트릴 6.1 V)을 사용하는 비수계/유기계 레독스 흐름 전지에 대한 관심이 증가하고 있다. 이러한 비수계 레독스 흐름 전지에는 높은 용해성을 가지면서 상대적으로 비용이 저렴하고 우수한 전기화학 활성 및 가역성을 나타내는 유기 화합물 기반의 활성 물질이 제시되고 있다. 비수계 전해질에 유기계 활성 물질을 녹여 사용하는 비수계 레독스 흐름 전지는 기존 레독스 흐름 전지가 가지는 장점에 더불어, 높은 전압과 에너지 밀도 구현이 가능해 레독스 흐름 전지에 새로운 패러다임을 제시하며 차세대 미래형 대용량 에너지 저장 장치의 핵심 후보군으로 여겨지고 있다. 유기화합물 기반의 전해질과 활성 물질은 일반 대기 환경 또는 수분 등에 취약하거나 작동 환경에 민감한 특징이 있어 기존 수계형 레독스 흐름 전지와는 달리 전지 구성 시 적합한 환경제어를 필요로 한다. 본 측정 가이드는 비수계 레독스 흐름 전지 내 유기계 활성 물질의 성능 측정 절차를 제시하며 비수계 레독스 흐름 전지의

성능 (충전 및 방전용량, 쿨롱 효율 그리고 에너지 효율) 평가에 적용 가능하다.

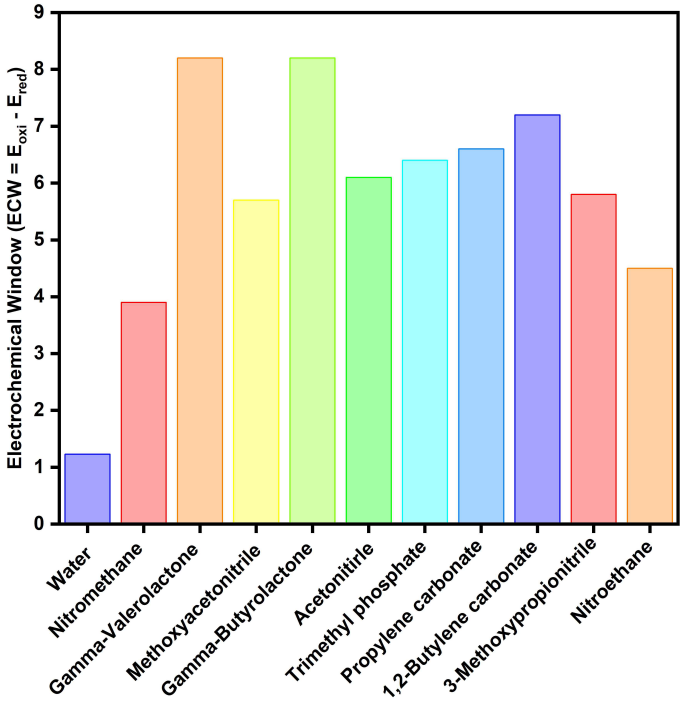


그림 1. 수계/비수계 용매에 따른 한계 전압 범위 변화

2. 적용 범위

이 측정가이드는 유기 활성 물질 기반 비수계 레독스 흐름 전지의 단위 부피당 충전/방전용량 측정시험에 적용한다. 전해액 내 유기 활성 물질은 측정 준비 과정의 이력이 측정값에 영향을 줄 수 있어, 유기 활성 물질 및 지지전해질로 구성된 전해액 제조 과정과 레독스 흐름 전지 셀 조립 과정 그리고 분석절차 방법과 해석으로 나누어 상세 기술하였다. 또한 준비된 전해액이 완성된 셀 내부에서 레독스 반응을 통해 나타내는 충/방전 용량과 쿨롱 효율을 측정하는 유기 활성 물질 기반 비수계 레독스 흐름 전지의 성능평가 절차를 수록하고 있다.

3. 인용표준 및 참고문헌

3.1 IEC 62932-1:2020, “Flow battery energy systems for stationary applications - Part 1: Terminology and general aspects”, 2020

3.2 IEC 62932-2-1:2020 “Flow battery energy systems for stationary applications - Part 2-1 : Performance general requirements and test methods”, 2020

3.3 KS C IEC 60050-482, 국제 전기 용어 - 제 482부: 1차 및 2차 단전지와 전지

3.4 KS C IEC 62660-1:2016, “전기자동차용 리튬이차전지셀 - 제1부 : 성능평가”, 2016

3.5 SPS-C KBIA-10304-02-7386 “배터리에너지저장장치용 흐름 전지 시스템 - 성능 및 안전 요구사항”, 2020

3.6 “Nonaqueous redox-flow batteries: organic solvents, supporting electrolytes, and

redox pairs", Energy & Environmental Science, 2015
3.7 "A Stable Vanadium Redox-Flow Battery with High Energy Density for Large-Scale Energy Storage", Advanced Energy Materials, 2011
3.8 "차세대 이차전지용 유기전극소재 개발을 위한 전기화학적 특성분석법 소개", 고분자 과학과 기술, 2020
3.9 "High current density, long duration cycling of soluble organic active species for non-aqueous redox flow batteries", Energy & Enviromental Science, 2016
3.10 "Bio-inspired Molecular Redesign of a Multi-redox Catholyte for High-Energy Non-aqueous Organic Redox Flow Batteries", Chem, 2019

4. 용어의 정의

4.1 셀 (Cell)
전극, 전해질, 전조(container), 단자 및 분리막 같은 조립체를 구성하는 기초적인 기능 단위로서 화학적 에너지의 직접 변환을 통해 얻어지는 전기적인 에너지원

4.2 이차전지 (Secondary Cell)
화학적 가역 반응에 의한 전기적으로 재충전이 되도록 설계된 셀

4.3 레독스 흐름 전지 (Redox Flow battery)
기존 2차 전지와는 달리 전해액 (Electrolyte) 내에 녹아있는 활성 물질 (Active material)이 셀 내 전극에 공급되면 산화/환원 반응이 일어나 충전 및 방전이 되는 시스템으로 전기에너지를 전해액의 화학적 에너지로 저장시키는 전기화학적 축전 장치

4.4 유기 물질(Organic material)
무기 물질과 달리 탄소 화합물로 이루어진 물질

4.5 활성 물질(active material)
셀 방전 시 전기적 에너지를 발생하기 위한 화학적 (가역적인 산화/환원) 반응 물질

4.6 유기 전지(Organic battery)
산화/환원 반응에 대해 활성이 있는 유기물을 전극으로 활용한 전지

4.7 전해질(electrolyte)
이온적으로 전도할 수 있는 이동 이온(mobile ions)을 함유한 액체, gel, 고체 물질

4.8 전해질 탱크(Electrolyte Tank)
2차전지 시스템과 분리되어 양의 활물질 및 음극 화물질이 용해되어 있는 전해질 (양극 전해질, 음극 전해질) 이 저장되어 있는 저장소

4.9 양극 전해질(catholyte)
양극 활물질이 용해되어 있는 전해액으로서 펌프를 통하여 셀에 전달되어 환원 반응을 통하여 자발적 반응 (방전) 이 진행되어 전기를 생산

4.10 음극 전해질(anolyte)

음극 활물질이 용해되어 있는 전해액으로서 펌프를 통하여 셀에 전달되어 산화 반응을 통하여 자발적 반응 (반응) 이 진행되어 전기를 생산

4.11 비수계 전해질(non-aqueous electrolyte)

반응성 양자(H+)나 물(water)을 포함하지 않는 액체 전해질

4.12 사전 혼합(Pre-mixed)

양극 전해질과 음극 전해질의 활성 물질 균형을 맞추기 위해서, 두 전해질을 사전에 혼합해서 반으로 나누어 주는 것

4.13 분리막(Separator/Membrane)

양극과 음극의 물리적 접촉에 의한 전기 단락과 양극 전해질과 음극 전해질의 물리적 혼합을 막고, 전지 반응에 필요한 이온은 투과시키는 물질

4.14 기준 시험전류(reference test current)

기준이 되는 충방전 전류는 다음 식으로부터 구한다.

$$I_t(A) = \frac{C_n[Ah]}{1[h]}$$

여기에서 Cn :셀의 정격 용량, n : 정격 용량을 규정할 때 근거가 된 시간(h)

4.15 체적당 용량(volumetric capacity, Ah/L)

용량을 전해액의 체적으로 나눈 값

4.16 p형 유기 활성 물질(p-type organic redox active material)

충전시 전자를 잃으면서 산화되고, 방전시 전자를 얻으면서 환원됨으로써 반응에 참여하며, 음극 유기 활물질보다 산화/환원 전위가 높은 것을 특징으로 하는 물질

4.17 n형 유기 활성 물질(n-type organic redox active material)

충전시 전자를 얻으면서 환원되고, 방전시 전자를 잃으면서 산화됨으로써 반응에 참여하며, 양극 유기 활물질보다 산화/환원 전위가 낮은 것을 특징으로 하는 물질

4.18 지지전해질(Supporting electrolyte)

유기 용매의 이온 전도성을 개선 시키는 역할을 하며, 지지 양이온과 지지 음이온으로 구성

4.19 유기 전해질의 이론용량(theoretical volumetric capacity, Ct)

유기활성 물질의 전기에너지 저장능력으로 단위부피당 방전용량의 이론값

$$C_t\ [\mathrm{Ah/L}] = \frac{N \times C_a \times F}{n}$$

(N: number of electrons involved in the redox reaction, Ca: saturated molar concentration of redox active species, F: Faraday constant (26.8 Ah/mol), n: number of electrolyte volumes contributing to redox reactions)

4.20 정전류(constant current)

전지의 전압과 상관없이 일정한 값으로 유지되는 전류

4.21 충전(charge)

외부 회로로부터 전기적 에너지를 공급받아 셀 내부에 화학적 에너지로 변환 또는 저장하는 전지의 동작

4.22 방전(discharge)

규정된 조건 하에서 셀의 전기적 에너지를 외부 전기 회로로 이동시키는 전지의 동작

4.23 사이클 수명(Cycle life)

충전/방전 사이클에서 매 사이클 정격 출력으로 방전하여 초기 에너지 용량 대비 일정 수준 이상을 유지할 수 있는 사이클 수

4.24 크로스 오버 (Cross-over)

양극과 음극 전해질이 분리막을 사이에 두고 반대 전극으로 각각 이동하는 현상

5. 시험내용

5.1 측정항목

5.1.1 충/방전 체적당 용량 (Charge/Discharge volumetric capacity)

유기물 전해질의 단위 부피당 충전/방전용량 Cd [Ah/L]

$$C_d = \frac{i \times t}{v}$$

이 식을 구성하는 물리량은 부피 (v, [L]), 전류 (i, [Ah]), 시간 (t, [h])이다. 시험 전류는 측정하고자 하는 전류 밀도 (Current Density)의 값에 전극 면적을 곱하여 구할 수 있으며, 측정 조건에 따라 달라질 수 있으며, 셀 인가 전압 범위의 경우, 유기 레독스 활물질의 종류에 따라 해당 값이 달라질 수 있다. 본 측정 실험에서는 시험전류 20 mA/cm2 를 셀에 인가할 때, 0.5 V에서 2.3 V 전압 범위 내에서 산화/환원 반응이 일어나는 시간을 측정한다.

5.1.2 쿨롱 효율 (Coulombic Efficiency)

충전 대비 방전 효율이라고도 불리우며, 충전 전기 용량에 대한 방전 전기 용량에 대한 비율

$$\text{쿨롱 효율}(\%) = \frac{\text{방전용량}\,(Ah\,\text{혹은}\,mAh)}{\text{충전용량}\,(Ah\,\text{혹은}\,mAh)} \times 100$$

5.1.3 에너지 효율 (Energy Efficiency)

전지의 충전/방전 사이클에서 방전된 에너지 총량 [Wh]에 대한 충전된 에너지 총량 [Wh]의 백분율 비

$$\text{에너지 효율}(\%) = \frac{\text{방전 에너지 용량}\,(Wh)}{\text{충전 에너지 용량}\,(Wh)} \times 100$$

5.1.4 방전 용량 유지율 (Discharge Capacity Retention)

전지의 충전/방전 사이클에에서 마지막 사이클 후 방전 용량에 대한 첫 번째 사이클 후 방전 용량의 백분율 비

$$\text{방전용량유지율}(\%) = \frac{(\text{방전용량}(Ah\text{또는}mAh))_{\text{마지막사이클}}}{(\text{방전용량}(Ah\text{또는}mAh))_{\text{첫번째사이클}}} \times 100$$

5.2 측정원리

레독스 흐름 전지는 전해액 탱크에 저장된 양극 및 음극 활성 물질을 용매에 녹인 전해액을 펌프를 통해 셀 내 전극에 공급하면 해당 전극 표면에서 공급된 전해액 내 활성물질의 산화 및 환원 반응을 이용하여 에너지를 저장한다. 이때, 전지 내에 저장할 수 있는 전하량을 전지의 용량으로 나타내며 통상적으로 Ah/L 단위를 갖는다. 유기 활성 물질 기반 레독스 흐름 전지를 구성 하는 경우에는 산화환원 반응이 가능한 유기 물질을 활용해야 한다. 본 측정 가이드에서는 양극 활성 물질 MEEPT (10-[2-(Methoxyethoxy)ethyl]-10H-phenothiazine)와 음극 활성 물질 9-FL (9-Fluorenone)이 각각 사용되었다. 위 두 활성 물질의 선정 이유는 모두 추가적인 합성이나 개질이 필요 없이 상업구매가 가능한 것이 특징이며, 특히 P-형인 MEEPT의 경우, 낮은 녹는점 및 유기용매에 양극 활성 물질 기준 0.5 M의 높은 용해성을 가지며 안정적인 양이온 염 형태를 나타낸다. 또한 9-FL의 경우, N-형으로서 높은 용해성 (2.0 M, 아세토나이트릴)을 나타내며, 유기용매 내에서 뛰어난 가역 반응을 보여준다. 이때 활성 물질 농도의 경우, 산화/환원 반응비에 따라 Molar 농도가 결정된다. 예를 들면 MEEPT와 9-FL의 경우, 산화/환원 1차 반응으로만 이루어져 있어 1 대 1 반응비를 갖기 때문에 동일한 Molar 농도로 선택 할 수 있다. (본 측정 가이드에서는 p형과 n형을 양극과 음극 활성 물질로 사용하였지만 활물질 활용 방법에 따라서 양극과 음극 활성 물질 모두 동일한 물질 (p형으로만 구성되거나 p형과 n형의 특성을 모두 나타내는 양극성 (bipolar) 활성물질)로만 구성된 대칭형 (Symmetrical) 레독스 흐름 전지도 존재한다.) MEEPT와 9-FL이 각각 산화/환원되면서 전지의 충전이 이루어지고, 역으로 산화된 MEEPT와 환원된 9-FL이 다시 환원/산화되면서 방전반응이 진행된다. 지지전해질인 Lithium bis(tri9-FLuoro methanesulfonyl)imide (LiTFSI)을 통해 음이온(TFSI-)와 양이온(Li+)은 유기 활물질의 산환/환원 반응시 전하의 균형을 맞춰주는 역할을 하게 된다. 그림 2와 3은 활성 물질의 구조 및 MEEPT와 9-FL의 산화/환원 메커니즘을 나타낸다.

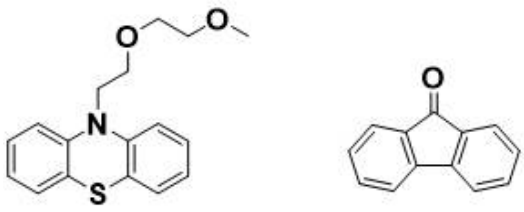


그림 2. 양극 활성 물질 MEEPT(오른쪽) 와 음극 확물질 9-FL(왼쪽)의 구조

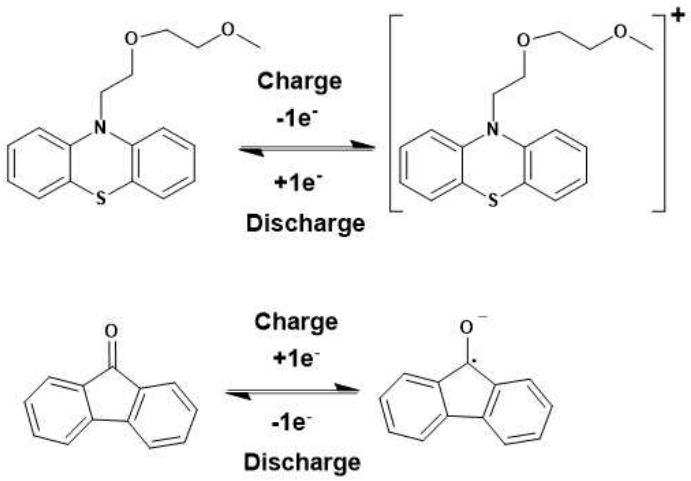


그림 3. MEEPT (위) 및 9-FL (아래) 산화/환원 메커니즘

5.3 측정방법

그림 4의 모식도와 같이 레독스 흐름 전지 셀에 펌프를 이용하여 외부에 설치한 전해질을 공급하여 전기화학적 성능을 측정할 수 있다. 이때 산소 및 수분에 민감한 재료를 사용함에 따라 관련 농도 제어 및 성능 최적화를 위해 샘플 준비 및 성능 평가는 모두 고순도 아르곤 충전 글러브 박스 내에서 진행되어야 한다. 측정 방법에는 수계 전해질과 달리 비수계 전해질의 경우, 전해질의 종류에 따라 용매 내 용해 되어 있는 유기 활성 물질의 가역적인 산화/환원 반응이 장시간 활성 및 유지되는 전위를 측정하는 것이 필요하여 순환 전압전류법이 도입되었다. 그리고 충전/방전 용량 및 특정 전압에서의 전기화학적 거동을 확인하기 위해 정전류 시험법이 유기 활성 물질 기반 비수계 레독스 흐름 전지의 성능을 평가하는데 적용될 수 있다.

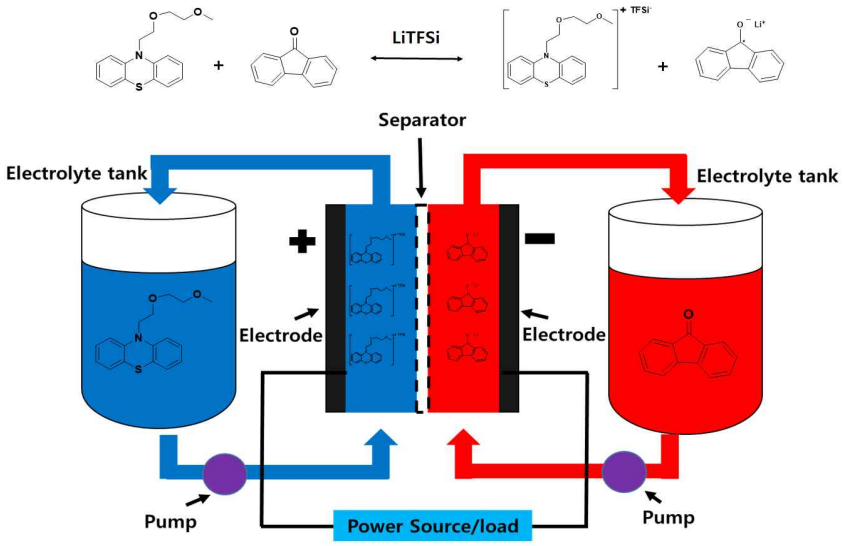


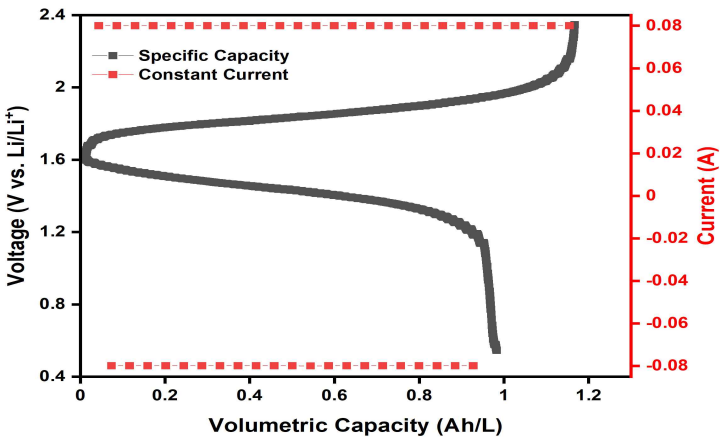
그림 4. MEEPT / 9-FL 기반 레독스 흐름 전지 설치 모식도

5.3.1 순환 전압전류법 (Cyclic Voltammetry, CV)

일정한 속도로 전극 전위를 변화시켜 해당 전류를 측정하여 전압과 전류의 관계를 측정하는 것으로 전기화학적 활성을 보이는 산화/환원 특성을 분석하는 방법

5.3.2 정전류 시험법 (Constant Current Test)

그림 5와 같이 전류를 일정하게 인가하여 시간에 따라 변화하는 전압을 측정하여 전기화학적 거동을 확인하는 방법



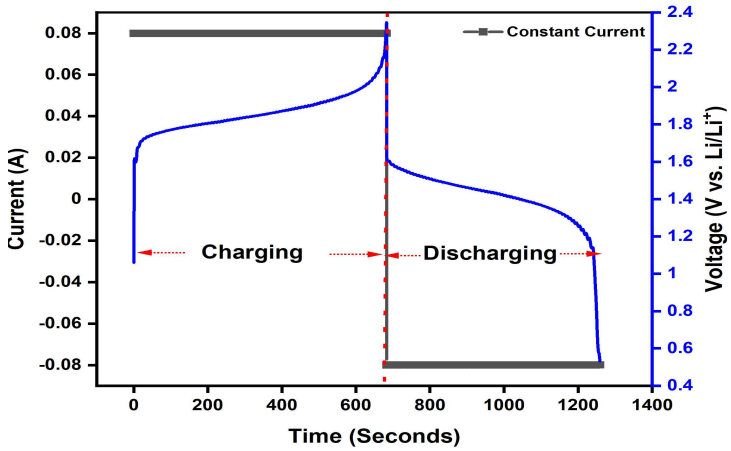


그림 5. 정전류 실험을 통한 MEEPT/9-FL 기반 레독스 흐름 전지의 첫 번째 사이클 충전/방전 전기화학적 거동

5.3.3 사이클 수명 시험법 (Cycle life Test)

그림 6에서 보이듯이 일정한 조건에서 충전/방전을 일정 횟수 반복하여 용량 및 에너지 효율 (E.E) 그리고 쿨롱 효율 (C.E)의 변화를 통해 레독스 흐름 전지의 수명을 확인하는 방법

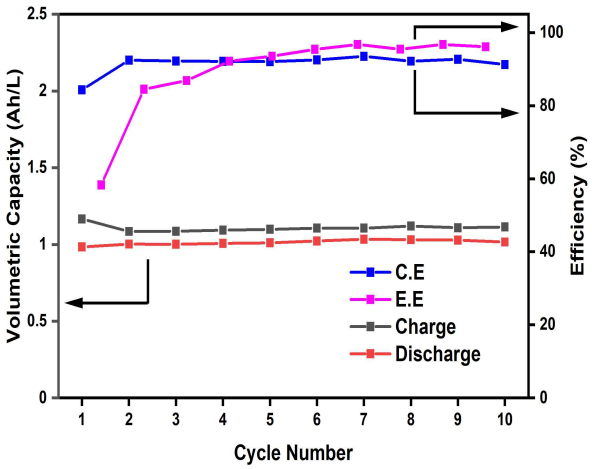


그림 6. 충전/방전 용량 반복 측정을 통한 MEEPT/9-FL 기반 레독스 흐름 전지 사이클 시험 결과

6. 필요 장비명세

- 레독스 흐름 전지 셀의 정확한 성능 평가를 목적으로 일정한 전류 밀도 설정을 위한 Potentiostat (전압 범위±30V, 전류범위 ±1A)은 정전류 시험법 평가를 위한 도입
- 펌프 (유량: 1-100mL/min, 작동 압력 : 최대 6bar (rel.))의 경우, 외부 유기 활성 물질이 녹아있는 전해질 용매를 일정한 유속으로 레독스 흐름 전지 셀 내부에 공급하는 역할
- 글러브 박스 (산소 농도 : 0 ppm / 수분 농도 : 0 ppm) 내에서 전해질 준비 및 전기화학

적 성능 평가 수행이 이루어지는데 이는 산소 및 수분에 민감한 재료를 사용함에 따라 관련 농도 제어 및 레독스 흐름 전지 성능 최적화를 목적

- 전자저울 (최대 용량 220g, 해독도 0.1mg) 측정을 통한 레독스 흐름 전지 충/방전 용량의 중요 영향 인자인 전해질 내 유기 활성 물질 Molar 농도의 정확한 측정

7. 시험방법

7.1 시험순서

7.1.1 환경조건은 산소 및 수분에 민감한 재료들을 사용하기 때문에 고순도 아르곤 충전 글러브 박스 내부 조건 (산소: 0 ppm / 수분: 0 ppm) 으로 설정한다.

7.1.2 Potentiostat과 연결된 컴퓨터의 작동상태를 확인하고, 정전류/정전압 인가 프로그램을 실행하여 레독스 흐름전지의 전기화학적 반응 키네틱 및 메커니즘을 파악 할수 있는 정전류 시험법을 실행한다.

7.1.3 레독스 흐름 전지 성능 평가를 위한 전해질 준비는 사용 재료가 습기 및 산소에 민감하기 때문에 모두 고순도 아르곤 충전 글러브 박스에서 진행한다.

7.1.4 장비 유효성을 검증하고 저울로 유기 활성 물질 (0.05M) 및 지지전해질 (Supporting electrolyte) (0.5M)의 질량을 측정한다.

7.1.5 유기활성 물질 (MEETPT와 9-FL) 및 지지전해질 (LiTFSi)을 30mL 부피의 유기용매 (Acetonitrile)에 녹인 후 24시간 교반 (390RPM)을 통해 완전히 용해시켜 사전 혼합된 전해액을 제조한다.

7.1.6 준비된 전해액을 13mL씩 15mL 크기의 바이알 2개에 각각 저장한 후 조립된 레독스 흐름 전지 셀의 inlet과 outlet에 튜브로 양극과 음극에 연결하여 그림 7과 같이 글러브 박스 내에 설치한다.

그림. 7 글러브 박스 내 레독스 흐름 전지 설치 모습 가) 상면도, 나) 정면도

※ 레독스 흐름 전지 셀 조립 과정

- 그림 8에 볼 수 있듯이 레독스 흐름 전지 셀은 크게 구조체와 핵심 소재로 나눌 수 있다. 구조체의 경우, 핵심 소재와 다른 구조체를 지지해주는 Backing plate (4번), 전해액이 셀 내부로 흐를 수 있게 하는 통로인 Flow field (1번) 그리고 전자 전달 역할을 하는 Current collector (5번)로 구성되어 있고, 핵심 소재는 산화/환원 반응이 일어나는 Carbon felt 전극, Gasket (3번), 양극과 음극 전해질을 분리하는 분리막, 스택을 쌓을 수 있는 Bipolar plate (2번) 이다.

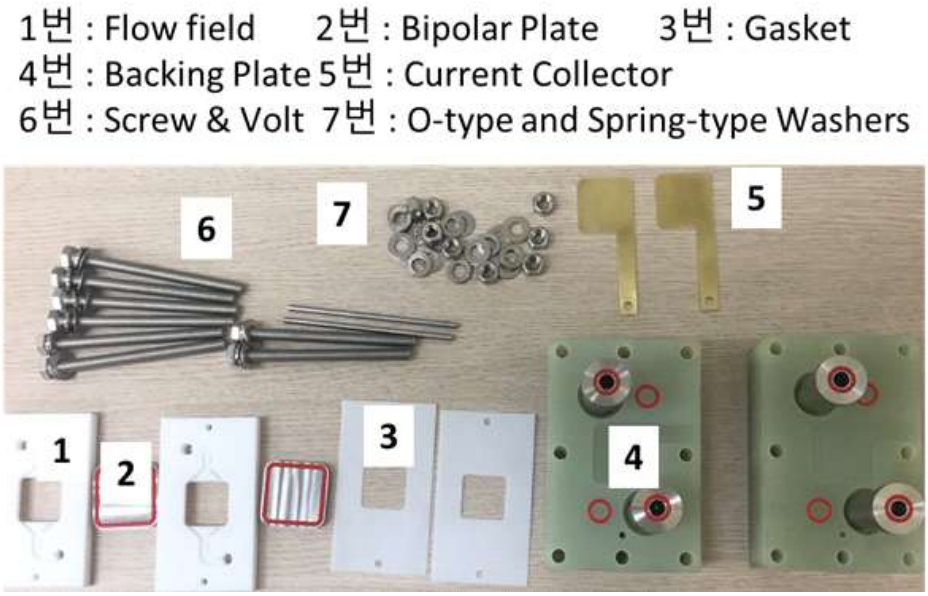


그림. 8 레독스 흐름 전지 셀 구성 소재

- 먼저 핵심 소재 조립에 앞서 Carbon felt 및 Membrane을 2 cm x 2 cm 와 2.5 cm x 2.5 cm 크기 사이즈로 각각 잘라 2장씩 준비한다.
- Backing plate (4번)에 Current collector (5번)를 장착한다.
- 양극을 기준으로 FLow field (1번)에 Bipolar plate (2번)를 장착한 후 준비된 Carbon felt, Gasket (3번), Membrane 순으로 조립하여, 앞서 조립된 Current collector (5번)가 장착된 Backing plate (4번)에 고정한다.
- 그림 9에서 조립된 양극과 같이 음극도 같은 순으로 조립한다.
- 앞서 조립된 양극과 음극의 구조 및 핵심 소재를 합친 후, Screw (6번), Volt (6번), Spring-type과 O-type의 Washer (7번)를 사용하여 고정한다.

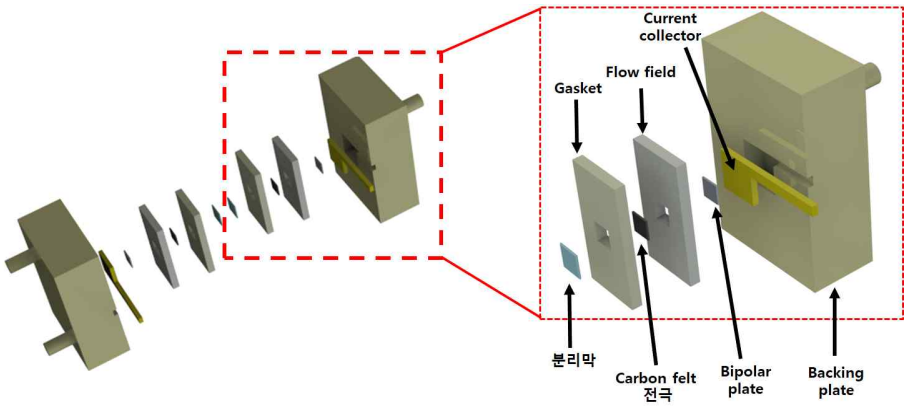


그림. 9 레독스 흐름 전지 셀 조립 모식도 예시

8. 분석 절차 및 해석 방법

8.1.1 펌프를 이용하여 80 mL/min의 Flow rate로 양극 전해질과 음극 전해질이 연결된 레독스 흐름 전지 셀에 동시에 흘려 준다.

8.1.2 레독스 흐름 전지 셀 내부에 전해액을 충분히 공급하기 위해 측정 시작 전 양극과 음극 전해질의 양을 각각 전류 인가 없이 80 mL/min의 Flow rate 기준으로 3분동안 셀 내부에 흘려 순환 시킨다.

8.1.3 측정에 필요한 정보를 다음과 같은 정보를 입력한다. 충전 전압 범위 (≥2.3 V), 방전 전압 (≤0.5 V) 그리고 전극 면적 및 정전류 값을 4 cm2과 80 mA로 각각 입력한다.

8.1.4 시험 전류 20 mA/cm2를 인가하여, 평가를 시작한다.

8.1.5 성능 평가 결과는 정전류 시험법으로 그림 10과 같이 X축은 시간 (Elapsed time), Y축은 전압 (Voltage)으로 도식화한다.

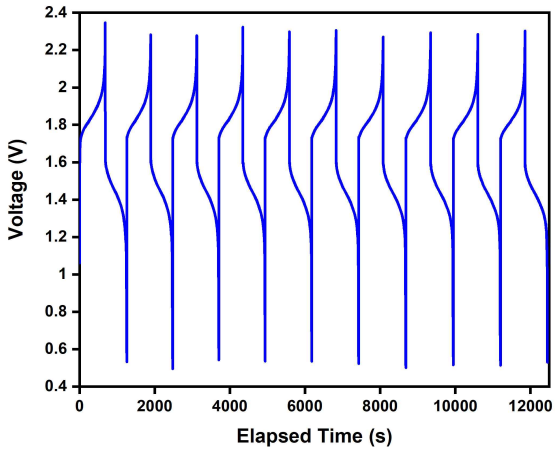


그림. 10 정전류 시험법을 통해 얻어진 MEEPT/9-FL의 Elapsed time 기준 전기화학적 거동 (10 사이클 기준)

※ 그림 10 그래프의 해석

- 사이클에 따라 반복적으로 나타나는 전압 평탄 구간을 통해 레독스 흐름 전지 내 산화/환원 반응이 충/방전시 1.74 V 및 1.60 V 부근에서 각각 발생함을 확인할 수 있으며, 각 사이클의 반응 시간 비교를 통해 충전/방전 용량 변화를 파악할 수 있다. 예를 들면 그림 10과 같이 사이클 증가에 따라 Elapsed time (전기화학반응 시간)이 거의 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있다. 이는 충전/방전 용량이 사이클 증가에 따른 감소 없이 일정하게 유지 된다는 것을 뜻하는데 이러한 현상은 정전류 시험의 경우, 식 4.1.2와 같이 전기화학 반응 시간이 충전/방전 용량에 비례하게 되기 때문이다.

8.1.6 성능 평가 결과는 같은 정전류 시험법으로 그림 11과 같이 X축은 용량 (Volumetric capacity (Ah/L), Y축은 전압 (Voltage (V vs Li/Li+)) 으로 도식화 한다.

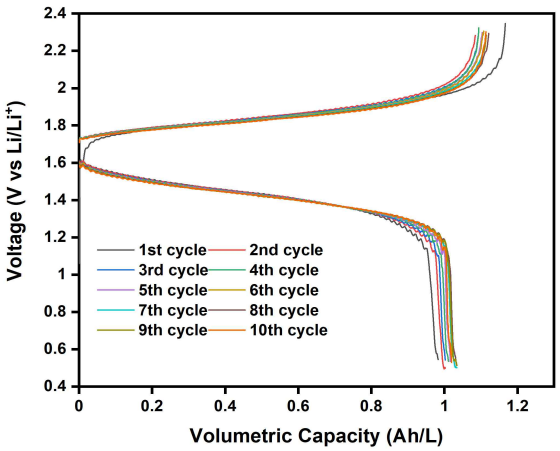


그림. 11 정전류 시험법을 통해 얻어진 MEEPT/9-FL 기반 레독스 흐름 전지의 Volumetric capacity 기준 전기화학적 거동 (10회 사이클 기준)

※ 그림 11 그래프의 해석

10회의 충전/방전을 반복한 결과, 그림 11과 같이 최초 사이클에서 평가된 충전 (1.17Ah/L) 및 방전 용량 (0.98 Ah/L)이 10회 사이클 동안 거의 동일하게 유지됨과 동시에 그래프 개형 또한 새로운 전기화학 반응 없이 동일한 전압 평탄 구간을 형성하였다. 이는 MEEPT의 전기화학 반응 시 뛰어난 안정성을 가짐을 나타낸다.

8.1.7 반복적인 충/방전 사이클 동안 레독스 흐름 전지 셀의 안정성 및 효율성을 평가 결과를 그림 6과 같이 기록한다.

※ 그림 6 그래프의 해석

해당 결과에서는 사이클 횟수 증가에 따른 레독스 흐름 전지 셀의 용량 (혹은 방전 용량 유지율) 및 에너지 효율 변화와 크로스 오버 현상을 확인할 수 있는 쿨롱 효율 값을 알 수 있다. 각 사이클별 특성별 수치는 표 1에 정리하였다. 그림 6와 같이 충전/방전 10회 사이클을 반복한 결과 방전 용량의 경우, 100 % 유지 되었고, 에너지 효율 (약 96 %)과 쿨롱 효율 (약 91 %) 역시 최초 사이클 이후 일정하게 증가 및 유지되는 것을 확인 할 수 있다. 이를 통해 크로스 오버 현상이 거의 없는 안정적인 사이클 특성으로 평가할 수 있다.

표 1. 정전류 시험법을 통해 얻어진 MEEPT/9-FL 기반 레독스 흐름 전지 사이클별 성능 수치

사이클 횟수	충전 용량	방전 용량	에너지 효율	쿨롱 효율
1	1.16654 Ah/L	0.98369 Ah/L	84.32575 %	58.27112 %
2	1.08454 Ah/L	1.00246 Ah/L	92.43209 %	84.49275 %
3	1.08623 Ah/L	1.00162 Ah/L	92.21018 %	86.84224 %
4	1.09308 Ah/L	1.00677 Ah/L	92.10415 %	92.15769 %
5	1.09823 Ah/L	1.011 Ah/L	92.05715 %	93.53077 %
6	1.10592 Ah/L	1.023 Ah/L	92.50191 %	95.38584 %
7	1.10592 Ah/L	1.03408 Ah/L	93.50351 %	96.73705 %
8	1.11954 Ah/L	1.03154 Ah/L	92.13962 %	95.46051 %
9	1.10931 Ah/L	1.02808 Ah/L	92.67735 %	96.7292 %
10	1.11362 Ah/L	1.01615 Ah/L	91.24819 %	96.08585 %

주 의

1. 이 보고서는 한국표준과학연구원에서 시행한 주요사업의 연구 보고서 입니다.

2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 한국표준과학연구원에서 시행한 주요사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.

3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.