



Delft University of Technology

## 레독스 흐름전지 연구 동향과 기술적 한계

Bae, Dowon

### DOI

[10.22800/KISTI.KOSENEXPERT.2020.339](https://doi.org/10.22800/KISTI.KOSENEXPERT.2020.339)

### Publication date

2020

### Document Version

Final published version

### Citation (APA)

Bae, D. (2020). 레독스 흐름전지 연구 동향과 기술적 한계. Korea Institute of Science and Technology Information. <https://doi.org/10.22800/KISTI.KOSENEXPERT.2020.339>

### Important note

To cite this publication, please use the final published version (if applicable). Please check the document version above.

### Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download, forward or distribute the text or part of it, without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license such as Creative Commons.

### Takedown policy

Please contact us and provide details if you believe this document breaches copyrights. We will remove access to the work immediately and investigate your claim.

# 레독스 흐름전지 연구 동향과 기술적 한계

배도원, [d.bae@tudelft.nl](mailto:d.bae@tudelft.nl)

델프트공대, 화학공학과

## Key words

Photoelectrochemistry, Redox chemistry, Flow battery, Solar battery

광전기화학, 레독스 화학, 흐름전지, 태양광 배터리

## 1. 개요

전 세계적으로 기존 화석연료를 대체하고자 태양광, 광촉매 및 풍력에너지 등, 다양한 신재생 에너지 연구들이 진행되고 있다. EU는 2050년까지 신재생에너지의 확대 및 기존 에너지원의 효율 증가를 통하여 온실가스를 80~95%까지 줄인다는 계획을 가지고 있다<sup>[1]</sup>. 2018년 EU 가입국들의 총 전기에너지 사용량 중 신재생에너지의 평균 비중은 18%(에너지소비량 기준)<sup>[2]</sup>가량으로, 2030년 목표인 32%를 달성하기 위해서는 효율적인 기술개발이 절실한 상황이다<sup>[3]</sup>. 독일의 경우 풍부한 태양광과 풍력 기여분으로 인하여 대략 원자력발전소 1기에 해당하는 5.2GW의 전력 생산 여유분을 주변 국가에 수출하고 있으나, 여전히 총 전력 생산량의 62% 이상을 기존 화석연료에 의존하고 있다<sup>[4]</sup>. 이러한 역설적인 현상은 낮 동안 생산한 태양광에너지의 잉여분을 효율적으로 저장할 수 없음에 따른 것으로, 이를 극복하기 위하여 리튬배터리 기반의 EES(Energy Storage System)가 태양광 모듈과 연계하여 많이 사용되고 있으며, 광촉매 및 광전기화학적 물 분해 수소 변환을 기반으로 하는 태양 연료(Solar-fuel) 기술 역시 꾸준히 연구되고 있는 상황이다. 하지만 최근 논란이 되고 있는 리튬이온 배터리의 열폭주(Thermal runaway<sup>[5]</sup>)로 인한 화재와 물 분해 시 촉매의 열역학적 손실(Thermodynamic overpotential<sup>[6, 7]</sup>)로 인하여 비교적 열거된 단점들에서 자유로운 레독스 흐름전지(Redox Flow Battery; RFB) 연계 기술이 주목을 받고 있다.

레독스 흐름전지(Solar-rechargeable RFB; SRFB)는 텐덤 구조의 전극 쌍과 서로 다른 전해액 스택으로 이루어진 기존의 RFB와 을 가능케 하는 광전기화학 혹은 태양광 전극이 포함된 모듈이 결합/연계된 형태로(그림 1), 태양에너지의 직접적인 변환 및 화학에너지로의 저장이 용이하며, 태양연료와는 달리 열역학적 손실이 적다는 장점이 있다. 또한 기존 RFB의 특징인 대용량화 및 장주기 안정성 등 역시 리튬이온배터리 대비 장점으로 볼 수 있다<sup>[8, 9]</sup>. 본 보고서는 레독스 흐름전지(이하 SRFB) 분야의 연구 및 기술 동향에 대한 정보를 제공함과 동시에 선행 연구들을 토대로 기술적 한계를 제공함으로써 향후 실용적인 고효율 SRFB 개발을 위한 재료 선택 및 시스템 구성에 필요한 기초 자료를 제공하는 데 그 목적이 있다. 기존 태양광 PV(Photovoltaic) 모듈과 배터리 간 단순 결합

형태의 경우 외부회로를 통한 전기적 연결로 인한 구성의 복잡성과 낮은 비용효과로 기존 신재생 에너지 기술 대비 경쟁력 우위를 가지기 어렵다는 한계점들이 있다. 따라서 본 보고서에서는 광전기화학 전극이 충전 모듈에 내장(Embedded)된 형태의 SRFB 타입을 위주로 기술하도록 하겠다.

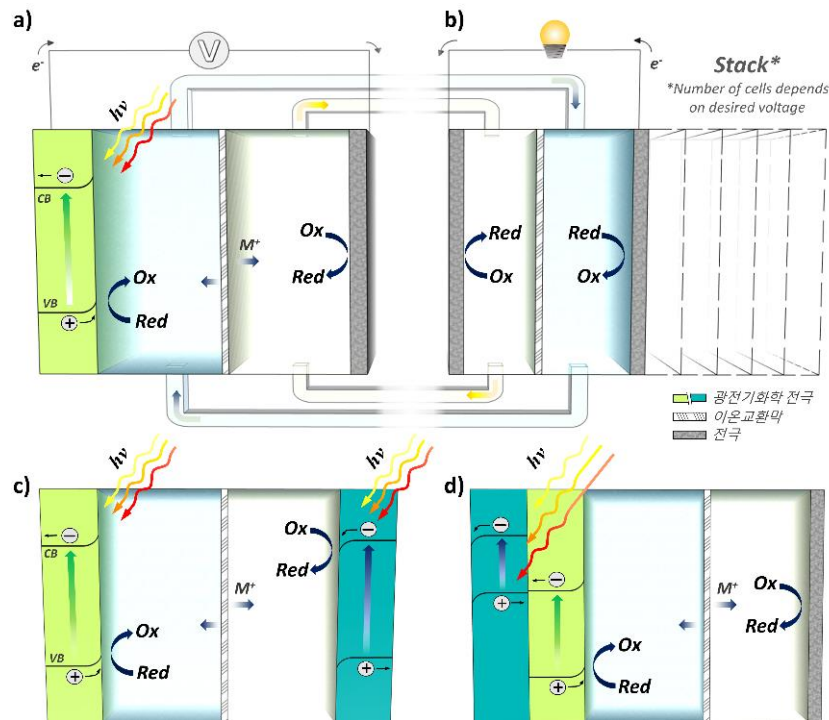


그림 1. 충전 모듈(a)과 RFB(b)가 연계된 일반적인 SRFB 모식도 및 다양한 종류의 광전기화학적(PEC) 충전 모듈 구조(c, d). 태양광 조사로 인한 광전류는 전해액 충전에 사용되며, 펌프를 통한 전해액의 연속적 흐름은 RFB 모듈에서의 화학적 역반응을 통한 발전을 가능케 한다. PEC 소자의 적층 및 배치 구조에 따라서 Single-junction(a), Dual-bed(b), 그리고 Multi-junction(Tandem 구조 이상; c)으로 나뉜다.

This figure was reproduced with permission from Ref. [8], Copyright (2019) American Chemical Society.

## 2. 레독스 흐름전지 기술 현황

### 2.1. SRFB 시스템 구성

셀전압(Cell voltage;  $V_{cell}$ )은 Catholyte과 Anolyte의 레독스 쌍들의 전압 차에 의하여 정의되지만, 충전효율은 광전기화학(PEC) 소자의 전류-전압 성능에 의하여 좌우된다. 단일접합(Single-junction) 구조인 PEC 소자의 경우(그림 1a) PEC 소자가 양극 또는 음극에 위치하며, 전해액의 레독스 반응을 통하여 충전이 이루어진다. 하지만 일반적인 단일접합 광소자의 경우 광전압이 그리 높지 않기 때문에(대략 0.5~0.7V) 최근의 연구들에서는 2개의 PEC 소자가 전기적으로 연결되어 각각 양극과 음극에 동시 배치되는 Dual-bed 구조(그림 1c)나 다중접합(Multi-junction) 구조(그림 1d)를 사용하여 높은 <http://www.kosen21.org/>

광전압을 구현하고 있다. 높은 광전압은 높은 셀전압의 레독스 쌍들을 충전할 수 있도록 하는 필수 조건일 뿐만 아니라 동시에 레독스 흐름전지의 충전용량을 결정하는 중요한 요소이기도 하다. 용매에 따라 특정 레독스 쌍이 용해될 수 있는 한계밀도는 일정해서, 셀전압이 높은 레독스 쌍을 선택하는 것이 에너지밀도를 높이는 데 매우 유리하기 때문이다.

## 2.2. 모듈 성능

흐름전지 방식은 아니지만, 1976년 이스라엘 G. Hodes 그룹의 CdSe를 이용한 충전식 레독스전지를 필두로 다양한 소재와 구조들이 높은 변환효율을 얻기 위하여 시도되어왔다<sup>[10]</sup>. 이 당시 이미 NASA에서는 1.18V가량의 셀전압을 지니는 Fe-Cr 기반의 RFB 개발을 진행하고 있었으나 PEC 소자 자체의 낮은 성능(광전압 및 내부식성)으로 인하여 1980년대까지 Chalcogenide 기반 반도체들을 사용한 한정된 연구가 진행되어왔다<sup>[8]</sup>. 그림 2에서도 알 수 있듯이 1980년대의 연구들은 CdSe 및 WSe<sub>2</sub> 등을 사용하였기에 0.3~0.6V가량의 낮은 광전압을 보여주고 있다. 비교적 꾸준히 이루어진 연구는 Chalcogenide 기반 반도체들의 낮은 내부식성으로 인하여 큰 진전이 없었으나 최근 PEC 소자들의 내부식 설계 기술의 발전으로 다시 활발한 연구가 진행 중이다.

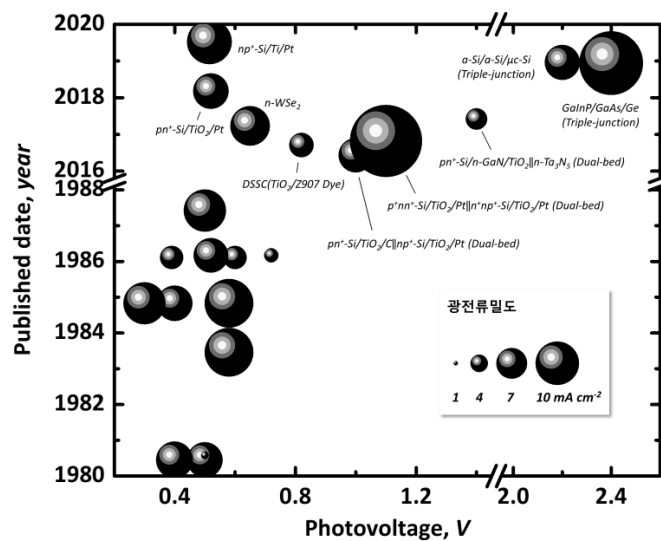


그림 2. 발표 시기별 PEC 소자들의 전류밀도와 광전압 도표. 구체적인 수치 및 효율은 표 1에 더욱 구체적으로 나열하였으며, 1988년도 이전 발표 자료는 Ref. [8]을 참조 바람.

This figure was reproduced with permission from Ref. [8], Copyright (2019) American Chemical Society.

전기화학적 혹은 광전기화학적 부식에 매우 취약한 Chalcogenide 기반의 소자들과는 달리 최근에는 TiO<sub>2</sub> 등과 같이 내부식성이 우수하면서도 전도성이 높고 투광성인 금속산화물과 태양광 PV 소재들이 결합된 형태의 PEC 소자가 활발히 사용되고 있다. 이는 1990년대부터 2010년대까지 활발

했던 광촉매 연구에 힘입은 바가 크다. 미국 신재생에너지 연구소에서 발표한 GaAs와 GaInP<sub>2</sub> 이중 접합 소자를 이용한 기념비적인 고효율(12.4%) 광전기화학적 수전해(Water splitting) 논문(1998년<sup>[11])</sup>을 필두로 연료전지와 청정 수소에너지 연구 붐과 함께 수많은 연구가 발표되었다. 덴마크공대의 TiO<sub>2</sub>를 보호 필름으로 사용하는 Si-기반의 광전극의 pH 0 조건에서 82일간의 성공적인 광-수소 변환 검증은 여러 SRFB에서의 유사 구조 차용으로 이어졌다<sup>[12]</sup>. 델프트공대의 단일접합 Si-기반 SRFB와 중국 과학아카데미의 Dual-bed 구조의 SRFB 시스템 역시 TiO<sub>2</sub> 보호 필름을 사용하여 강산성 분위기에서 안정적인 을 구현하였다<sup>[7, 13]</sup>.

내부식 설계 기술의 발전과는 별개로 단일접합 소자 자체의 낮은 광전압이라는 한계를 극복하고자 2016년부터 등장한 Dual-bed 혹은 다중접합 구조를 사용하는 SRFB 시스템은 기존 바나듐 레독스 기반의 RFB에 바로 적용이 가능한 기술적 발판을 마련해주었다. 델프트공대의 단일접합 n-Si/Ti/Pt 구조의 SRFB의 경우 10 mA cm<sup>-2</sup>가 넘는 광전류밀도에도 불구하고 0.3V의 낮은 셀전압으로 인하여 0.31%의 효율만을 보였다(표 1 참조)<sup>[7]</sup>. University of Wisconsin-Madison의 2개의 Si-소자를 전기적으로 연결한 SRFB 시스템의 경우 비록 2개의 광원을 동시에 사용한 실험이지만 16 mA cm<sup>-2</sup> 이상의 높은 광전류밀도를 보였으며, 1.1V가 넘는 높은 광전압을 사용하여 셀전압 0.68V의 RFB 시스템의 을 가능케 하였다(3.2% 변환효율)<sup>[14]</sup>. Dual-bed로 대폭 향상된 광전압은 2018년 University of Wisconsin-Madison의 동일 그룹과 스페인의 카탈루니아 에너지 연구소의 다중접합 구조의 소자를 이용한 SRFB 시스템의 발표로 2V 이상으로 대폭 향상된다<sup>[9, 15]</sup>.

표 1. 주요 SRFB 시스템들의 광전기화학 소자 구조 및 성능

소자 구조	광전압 V	광전류밀도 mA cm <sup>-2</sup>	변환효율* %	적층 구조	Ref.
GaInP/GaAs/Ge	2.4	14.5	14.1	Triple-junction	[15]
a-Si/a-Si/μc-Si	2.2	8.0	12.3	Triple-junction	[9]
pn <sup>+</sup> -Si/n-GaN/TiO <sub>2</sub>   n-Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	1.4	5.0	3.0	Dual-bed	[16]
p <sup>+</sup> nn <sup>+</sup> -Si/TiO <sub>2</sub> /Pt  n <sup>+</sup> np <sup>+</sup> -Si/TiO <sub>2</sub> /Pt	1.1	16.4	3.2	Dual-bed	[14]**
p <sup>+</sup> n-Si/TiO <sub>2</sub> /Pt  np <sup>+</sup> -Si/TiO <sub>2</sub> /Pt	1.0	7.9	5.9	Dual-bed	[13]
DSSC(TiO <sub>2</sub> /Z907 Dye)	0.82	5.6	n/a	Single	[17]
WSe <sub>2</sub>	0.65	9.0	5.1	Single	[18]
pn <sup>+</sup> -Si/TiO <sub>2</sub> /Pt	0.52	6.2	1.8	Single	[19]
np <sup>+</sup> -Si/Ti/Pt	0.52	10.2	3.1	Single	[7]

\* 발표된 논문에서 주장된 수치를 기입하였으며, 별도 표기가 없을 시 보고된 실험데이터를 근거로 계산함.

\*\* 2개의 100 mW cm<sup>-2</sup> 광원을 동시에 사용하여 측정되었음.

Dual-bed 구조(그림 1c 참조)는 광원이 광음극과 광양극 모두를 조사하여야 하므로 이론적 광전류밀도의 한계가 기존 단일접합 구조(그림 1a)의 50%에 미치지 못하는 단점이 있었으나, 여러 개의 소자를 수직으로 쌓아 올린 구조(스택)인 다중접합 구조는 서로 다른 밴드갭이 있는 소자들의 적층을 통하여 광손실을 줄일 수 있어 높은 광전압을 큰 광전류 손실 없이 얻을 수 있는 장점이 있다. 앞에 언급된 University of Wisconsin-Madison의 Song Jin 그룹은 III-V족 광소자의 3중 적층을 통하여 2.4V의 광전압을 사용해 14.1%의 효율을 지닌 4-OH-TEMPO||MVCl<sub>2</sub> 레독스 쌍 기반의 SRFB를 발표하였다<sup>[15]</sup>. 반면에 스페인의 Joan Morante 그룹은 비용효과가 상대적으로 높은 Si 박막 태양전지를 기반으로 한 a-Si/a-Si/ $\mu$ c-Si 구조의 3중 접합(Triple-junction) 소자를 사용하여 12.3%에 달하는 효율을 보여주었다<sup>[9]</sup>. 특이한 점은 언급된 a-Si/a-Si/ $\mu$ c-Si 기반의 SRFB의 경우 낮은 광전류밀도( $\sim 8.0 \text{ mA cm}^{-2}$ )에도 불구하고 10%가 넘는 광변환효율을 보여주었는데, 이는 1.4V로 셀전압이 매우 높은 기존의 바나듐 기반의 RFB의 충전에 사용되었기 때문이다. 그간 대부분의 SRFB 시스템들이 낮은 광전압으로 인하여 기존 RFB에 사용되지 않는 낮은 셀전압의 레독스 쌍을 주로 사용해왔던 것에 비하면 매우 의미 있는 연구 성과라 할 수 있다.

## 2.3. 레독스 쌍 구성

유사한 기술을 사용하는 PEC 태양연료 기술, 예를 들어 수전해를 통한 수소 생산의 경우 물 분해를 위한 이론적 에너지인 1.23V에 열역학적 과전압(overpotential)이 더해져서 백금을 촉매로 사용하더라도 의미 있는 전류밀도를 얻기 위해서는 최소 1.7~1.8V가량의 전압이 필요하다. 반면 SRFB의 경우 그림 3에서도 알 수 있듯이 고정된 레독스 전압이 아닌 여러 전압대의 다양한 유/무기 레독스 쌍을 선택할 수 있는 장점 때문에 시스템 설계의 자유도가 매우 높은 편이다. 염료감응형 태양전지(Dye-sensitized solar cell; DSSC)에서도 많이 사용되는 요오드 레독스 쌍(I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>)의 경우 상당수 PV 소재들의 가전자대(valence band)와 전도대(conduction band) 사이에 위치하여 전하의 효율적 이동이 가능하다는 장점 때문에 최근 SRFB 연구에도 꾸준히 이용되고 있다. 다만 요오드계 레독스 쌍의 경우 전극 표면에 잘 흡착되는 성질 때문에 여러 다른 화학반응이 일어날 수 있어 용액의 흐름과 오염에 주의를 기울여야 하며<sup>[18]</sup>, 산성용액에서만 용해가 용이한 단점이 있다.

요오드 이외에도 철 계열의 레독스 쌍들 역시 주로 이용되는데, 요오드 레독스 쌍과 마찬가지로 단전자 반응(single-electron reaction)의 빠른 반응성과 높은 비용효율로 인하여 RFB뿐만 아니라 많은 SRFB 논문들에서도 이용되고 있다. 특히 트리에탄올아민(TEA)계 물질과 혼합하여 사용 시 약산성-중성 분위기에서도 사용이 가능하며, 시안화철(Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup>)의 경우 중성 및 알칼리성 분위기에서의 충방전을 구현한 연구도 최근에 보고되었다<sup>[7, 16, 19]</sup>. 시안화철은 전기화학 연구에서 정공제거제(hole scavenger)로 자주 사용될 정도로, Anolyte로 사용될 경우 매우 빠른 전기화학적 반응속도를 보인다. 다만 시안화철의 경우 pH 4 이하의 분위기에서는 시안화수소(HCN) 등의 유독물질이 방출될 위험이 있어 주의를 요한다. 또한 햇빛에 직접적 노출이 있을 경우 프러시안블루(Prussian blue; Fe<sub>7</sub>C<sub>18</sub>N<sub>18</sub>)

나 베를린그린(Berlin green;  $C_6Fe_2N_6$ ) 등의 비가역적 침전물을 형성하여 충전량 감소의 직접적인 원인이 되기도 한다.

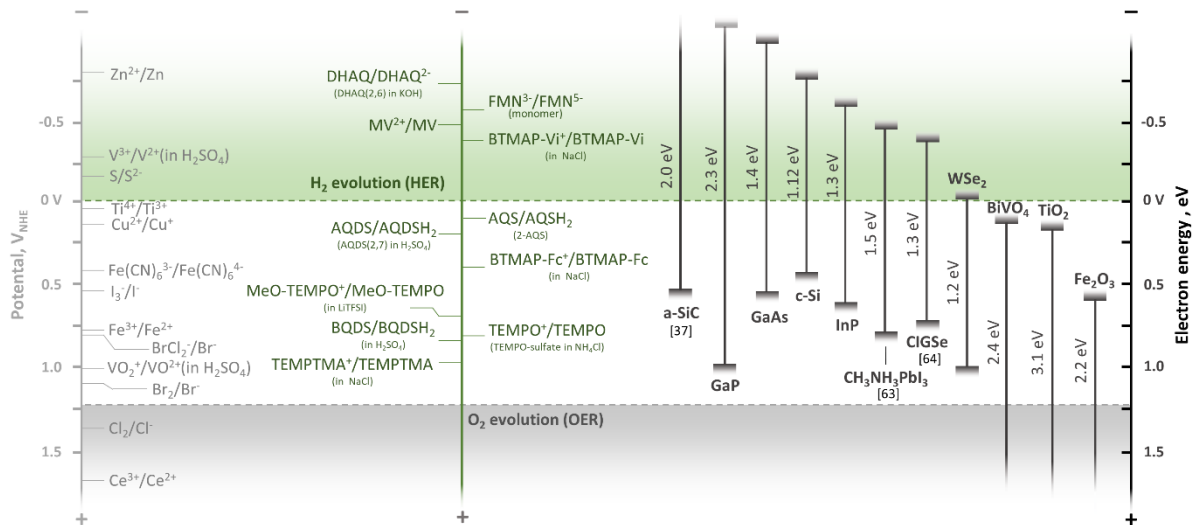


그림 3. RFB 및 SRFB 등에서 주로 사용되는 무기(회색) 및 유기(녹색) 레독스 쌍들과 대표적인 광전기화학 소자 재료들의 에너지 밴드를 나열하였다.

This figure was reproduced with permission from Ref. [8], Copyright (2019) American Chemical Society.

RFB 연구들과는 달리 SRFB 연구들에서는 유기 레독스 쌍의 적극적인 사용이 눈에 띈다. 다양한 유기물 중 방향족 유기화합물인 안트라퀴논(anthraquinone)계 물질이 대표적인데, Anthraquinone-2-sulfonic acid(AQS)나 9,10-Anthraquinone-2,7-disulfonic acid(AQDS) 등이 주로 많이 사용된다. 안트라퀴논계 유기화합물의 경우 레독스 전압 및 용해도가 분자구조의 변화에 따라 가변적이라는 장점에 더욱 주목받고 있다<sup>[20]</sup>. AQDS의 경우 AQS보다 더 높은 전압에서 레독스 반응을 보이는 반면 2,6-dihydroxyanthraquinone(2,6-DHAQ)의 경우 -0.75V에 달하는 매우 낮은 전압에서 레독스 반응을 보인다. 1,2-benzoquinone-3,5-disulfonic acid(BQDS)는 0.9V에 가까운 높은 양전압으로, AQDS와 쌍으로 앞서 언급된 0.7V의 셀전압을 지닌 Dual-bed SRFB 시스템 연구에도 이용되었다<sup>[14]</sup>.

앞서 언급한 바와 같이 레독스 쌍 선택의 다양성은 에너지용량 확장성과 더불어 SRFB 시스템의 가장 큰 장점이지만, 레독스 쌍 선정에 있어서는 세심한 공학적 선택이 필요하다. 특히 0V 근방의 레독스 반응들은 그림 3에 잘 나타나 있듯이 수소발생반응(Hydrogen evolution reaction; HER)과 경쟁 분위기에 놓이므로 높은 농도의 전해액을 사용하여야 한다. 수소는 기체 형태로 발생 시 모듈 내부 압력을 증대시킴과 동시에 기계적 손상을 가져올 수 있으며, 용액의 충전에 사용될 전하의 일부가 발전(發電)과는 무관한 에너지 저장을 의미하고, 이는 RFB 시스템의 장기 운용상 매우 중요한 요소로 안정성과 충전 효율 감소에 매우 큰 영향을 미친다.

이러한 특성이 낮은 전압대에서의 레독스 쌍 선택에 제한요소로 작용하며, 최근의 많은 보고들에서는 광전극의 비촉매 전극화를 위한 연구를 발표하고 있다. 특히 탄소 기반 박막(thin film)의 경

우 HER 반응에는 매우 낮은 반응성을 보이나 AQS 및 AQDS 등의 레독스 반응에서는 우수한 반응성을 보여주고 있다<sup>[13]</sup>. Song Jin 그룹의 경우 아예 RFB 전극에 주로 사용되는 탄소펠트(carbon-felt)를 PEC 소자 뒷면에 물리적으로 접합하여 위 문제를 해결하였다<sup>[14]</sup>. 저전압 영역과는 달리 고전압 영역은 매우 안정적 운영이 가능한 편이다. HER과는 달리 1.23V에서의 산소발생반응(oxygen evolution reaction; OER)은 무려 4개의 전자가 필요한 반응으로,  $Br_2/Br^-$ (~-1.1V)처럼 레독스 전압이 높은 레독스 쌍도 낮은 농도의 전해액에서 큰 문제 없이 사용이 가능하다.

### 3. 기술적 한계와 제한요소

#### 3.1. 광전압과 에너지밀도

앞선 2.2절의 예에서도 언급했듯이 최근 발표되는 다중접합 소자를 이용한 SRFB는 비용효과가 낮아 실질적으로 상용화하기 힘들다고 판단된다. 14.1%의 최고 효율을 보인 SRFB의 경우 III-V족 기반의 3중 접합 소자를 사용하고 있어 Cell-cost가 120~170 \$/W에 달할 것으로 미국의 National Renewable Energy Laboratory(NREL)는 보고하고 있다. 즉, 실사용 모델에서는 Cell-cost가 0.3 \$/W 수준인 기존 태양광 PV 시장에서 검증된 c-Si 기반의 소자가 주로 사용될 가능성이 매우 높다. 하지만 0.6~0.7V 수준의 낮은 광전압으로 인하여 낮은 셀전압의 RFB 시스템을 구성할 수밖에 없으며, 이는 충전용량, 즉 에너지밀도( $Wh L^{-1}$ )를 크게 제한하는 요소로 작용한다. RFB 시스템의 에너지밀도는 전해액의 이론적 용해도 한계가 일정하다고 가정할 때, 셀전압(레독스 전압 차)과 반응당 전자수에 의하여 결정된다고 볼 수 있다.

그림 4에서 알 수 있듯이, 대다수의 SRFB 시스템들이  $10 Wh L^{-1}$  이하의 낮은 에너지밀도를 보이고 있으며, 이는 기존 RFB 시스템에서 볼 수 있는  $50 Wh L^{-1}$  수준의 그것과도 매우 동떨어진 수치이다(그림 5a 참고). 리튬이온배터리의 일반적인 에너지밀도가  $70\sim 220 Wh kg^{-1}$ ( $100\sim 450 Wh L^{-1}$ ) 수준임을 감안하면, SRFB의 모빌리티(차량 및 핸드폰 등) 분야에서의 적용은 매우 힘들음을 알 수 있다. 반면 그림 5b에도 잘 표현되어 있듯이 발전량(power rating)에서는 RFB가 타 에너지저장매체 대비 MW 레벨의 월등한 수준을 보여준다<sup>[21, 22]</sup>. 현재로서는 SRFB 역시 장주기 ESS(energy storage system)와 같은 대용량의 에너지 저장이 필요한 시스템에의 적용이 더 유리해 보인다. 싱가포르의 Qing Wang 그룹은 22M이 넘는 고농도의  $LiFePO_4$ 와  $TiO_2$  전해액을 이용하여  $500 Wh L^{-1}$  수준의 에너지밀도가 매우 높은 RFB 시스템을 발표하였는데<sup>[23]</sup>, 이는 PEC 소자의 광전압 한계를 고려할 때 SRFB 역시 고전압의 충전 모듈 설계보다는 용해도가 높은 레독스 쌍과 전해액 조합 설계를 통한 에너지밀도 증가를 통한 고용량화 연구가 필요함을 시사한다.



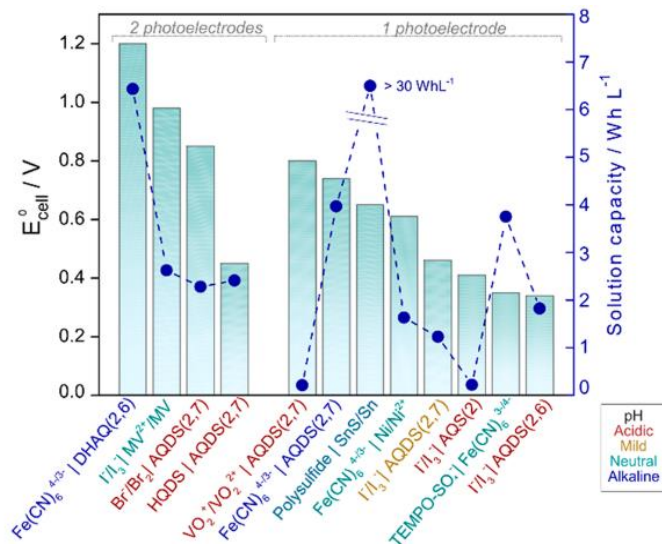


그림 4. 주요 SRFB 시스템들의 셀전압과 에너지밀도를 표기한 차트. 하단의 x-축은 케이스별로 사용된 레독스 쌍 조합과 pH를 색깔로 나타내었다(산성, 약산성, 중성, 알칼리성).

This figure was reproduced with permission from Ref. [8], Copyright (2019) American Chemical Society.

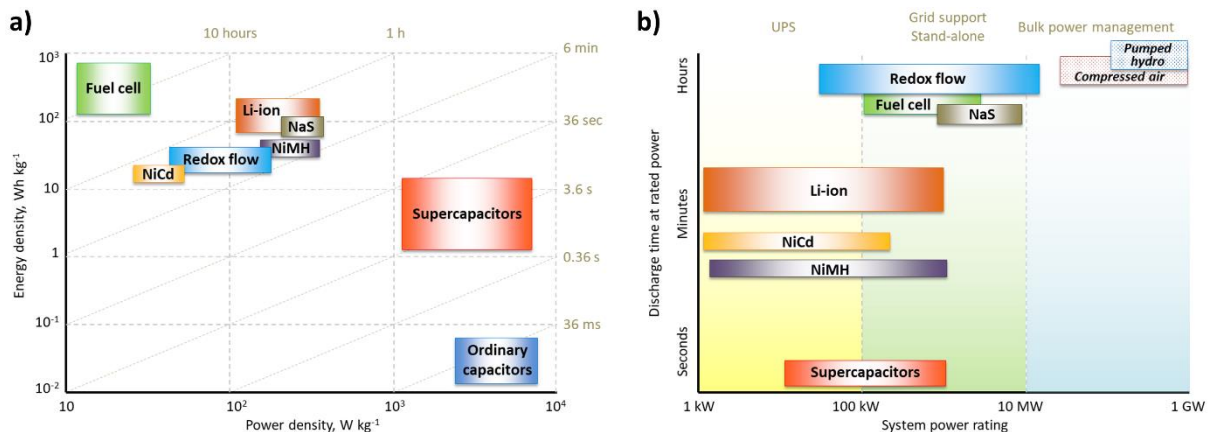


그림 5. 저장 매체에 따른 일률밀도(power density) 및 에너지밀도(energy density)(a)와 발전량 및 방전시간(b) 차트. Ref. [21]와 [22]를 참조하여 작성함.

### 3.2. 열손실과 열화

기본적으로 광소자를 사용하는 SRFB 시스템의 특성상 온도변화에 따른 광-전자 특성 변화에 민감할 수밖에 없다. 기본적으로 PEC 및 PV 소자들은 온도 증가에 따라 열저항의 증가로 인하여 광전압량이 급격히 낮아진다. 이론적 계산에 따르면 온도가 1°C 증가함에 따라 2.2mV의 광전압이 감소하게 된다. 사용 지역의 습도 및 공기 온도에 따라 달라지지만, 일반적으로 여름에는 낮 시간 광소자의 표면 최고온도가 80°C 이상 올라가기도 하며, 이는 아침 대비 60~70°C가량의 온도차를 의

미한다. 즉 피크 시간대에서 150mV 가까운 광전압 저하로 이어질 수 있으며, 이는 레독스 반응을 위한 최소전압(열역학적 레독스 전압)을 넘지 못하여 충전할 수 없는 상황이 올 수 있음을 뜻한다. 이러한 현상을 해결하기 위하여 네덜란드의 델프트공대에서는 전해액을 에너지저장매체로 사용함과 동시에 광소자의 냉각수로 사용하는 방안을 연구 중이다.

광전압의 열손실은 온도가 낮아지면 다시 복구되는 가역적 현상이지만, 전해액의 열화는 일반적으로 비가역적 반응으로 시스템 에너지 용량이 줄어들게 된다. 앞선 2.3절에서 언급된 바와 같이 Fe-계 레독스 물질의 경우 프러시안블루 같은 비가역적 물질로 변하기도 하는데, 이는 충전량의 감소뿐만 아니라 염료로 쓰일 정도로 어두운 색이어서 단·중파장대 빛을 흡수하여 광학적 손실을 가져오기도 한다. 이는 전해액을 광조사 창(window)으로 사용하는 PEC 연구의 일반적인 문제이며, 이를 해결하기 위하여 최근의 SRFB 시스템들은 광소자의 전면(front)이 광흡수 역할을 하고, 뒷면, 즉 멤브레인(여과막) 쪽을 향한 면은 전기화학적 반응 역할만 수행하는 Bifacial 소자를 사용하여 위에 언급된 열화 문제를 피하고 있다<sup>[7, 15]</sup>.

## 4. 결론

리튬을 기반으로 하는 고체 배터리가 최근 잦은 화재와 낮은 수명으로 대용량 장주기 에너지 저장 용도에 걸맞은 레독스흐름전지가 최근 각광을 받고 있는 상황에서 레독스흐름전지의 개발은 신재생에너지의 시대적 요구에 부응하는 에너지저장매체로서, ESS 및 백업 에너지 시스템의 용도로 적용이 예상된다. 본 보고서에서는 레독스흐름전지의 기본적 작동 원리와 주요 연구 사례들을 이용하여 높은 광에너지 저장의 용이성과 효율성에 관해 논의하였다. 하지만 상용화를 위해서는 낮은 광전압에 따른 에너지밀도 저하를 보완해줄 수 있는 고농도 전해액 설계가 뒷받침되어야 한다. 동시에 아시아의 열대 국가들처럼 온도가 매우 높은 지역들에서는 광소자의 열손실로 인한 광전압 저하를 막기 위한 시스템 설계가 필요하다.

## Acknowledgments

본 연구는 EU의 Horizon 2020 프로그램인 Marie Skłodowska-Curie Action (grant no. 707404) 일환으로 추진된 것이며, 저자는 한국과학기술정보연구원(KISTI)의 재정지원에 감사드립니다.

## References

1. *Energy roadmap 2050*. <http://europa.eu>, 2012 doi:10.2833/10759.
2. Eurostat. Renewable energy statistics. *Online publications* 1–16 [http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Renewable\\_energy\\_statistics](http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Renewable_energy_statistics), 2017.

3. European Commission. 2030 climate & energy framework - Climate Action. *2030 Climate & Energy Framework* 1, 2018.
4. Burger, B. *Net Public Electricity Generation in Germany in 2018*. [www.ise.fraunhofer.de/www.energy-charts.de/index.htm](http://www.ise.fraunhofer.de/www.energy-charts.de/index.htm), 2019.
5. Liu, X. *et al.* Thermal Runaway of Lithium-Ion Batteries without Internal Short Circuit. *Joule* **2**, 2047–2064, 2018.
6. Bae, D., Seger, B., Vesborg, P. C. K., Hansen, O. & Chorkendorff, I. Strategies for stable water splitting: Via protected photoelectrodes. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 1933–1954, 2017.
7. Bae, D., Faasse, G. M., Kanellos, G. & Smith, W. A. Unravelling the practical solar charging performance limits of redox flow battery based on the single photon device system. *Sustain. Energy Fuels* **3**, 2399–2408, 2019.
8. Wedege, K., Bae, D., Smith, W. A., Mendes, A. & Bonten, A. Solar Redox Flow Batteries with Organic Redox Couples in Aqueous Electrolytes : A mini-review. *J. Phys. Chem. C* **122**, 25729–25740, 2018.
9. Urbain, F. *et al.* Solar vanadium redox-flow battery powered by thin-film silicon photovoltaics for efficient photoelectrochemical energy storage. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52**, 044001, 2018.
10. Hodes, G., Manassen, J. & Cahen, D. Photoelectrochemical energy conversion and storage using polycrystalline chalcogenide electrodes. *Nature* **261**, 403–404, 1976.
11. Khaselev, O. & Turner, J. A. A Monolithic Photovoltaic-Photoelectrochemical Device for Hydrogen Production via Water Splitting. *Science (80-. )*. **280**, 425–427, 1998.
12. Bae, D., Seger, B., Hansen, O., Vesborg, P. C. K. & Chorkendorff, I. Durability Testing of Photoelectrochemical Hydrogen Production under Day/Night Light Cycled Conditions. *ChemElectroChem* **6**, 106–109, 2019.
13. Liao, S. *et al.* Integrating a dual-silicon photoelectrochemical cell into a redox flow battery for unassisted photocharging. *Nat. Commun.* **7**, 1–8, 2016.
14. Li, W. *et al.* Integrated Photoelectrochemical Solar Energy Conversion and Organic Redox Flow Battery Devices. *Angew. Chemie Int. Ed.* **55**, 13104–13108, 2016.
15. Li, W., Fu, H. C., Zhao, Y., He, J. H. & Jin, S. 14.1% Efficient Monolithically Integrated Solar Flow Battery. *Chem* **4**, 2644–2657, 2018.
16. Cheng, Q. *et al.* Photorechargeable High Voltage Redox Battery Enabled by Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> and GaN/Si Dual-Photoelectrode. *Adv. Mater.* **29**, 1–8, 2017.
17. McCulloch, W. D., Yu, M. & Wu, Y. pH-Tuning a Solar Redox Flow Battery for Integrated Energy Conversion and Storage. *ACS Energy Lett.* **1**, 578–582, 2016.
18. McKone, J. R., DiSalvo, F. J. & Abruña, H. D. Solar energy conversion, storage, and release using an integrated solar-driven redox flow battery. *J. Mater. Chem. A* **5**, 5362–5372, 2017.

19. Wedege, K. *et al.* Unbiased, complete solar charging of a neutral flow battery by a single Si photocathode. *RSC Adv.* **8**, 6331–6340, 2018.
20. Wedege, K., Dražević, E., Konya, D. & Bentine, A. Organic Redox Species in Aqueous Flow Batteries: Redox Potentials, Chemical Stability and Solubility. *Sci. Rep.* **6**, 2016.
21. Wang, J. *et al.* Overview of Compressed Air Energy Storage and Technology Development. *Energies* **10**, 991, 2017.
22. Kavadies, K. A., Apostolou, D. & Kaldellis, J. K. Modelling and optimisation of a hydrogen-based energy storage system in an autonomous electrical network. *Appl. Energy* **227**, 574–586, 2018.
23. Jia, C. *et al.* High-energy density nonaqueous all redox flow lithium battery enabled with a polymeric membrane. *Sci. Adv.* **1**, e1500886, 2015.