

전력저장용 전 바나듐계 레독스-흐름 2차전지에 관한 연구

황갑진, 김종원, 심규성

한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터

All-vanadium redox-flow battery for the power storage

Gab-Jin HWANG, Jong-Won Kim, Kyu-Sung Sim

Hydrogen Energy Research Center, KIER

1. 서론

레독스-흐름 2차전지는 레독스 쌍이 녹아있는 수용액을 탱크에 저장한 다음 펌프로 유통형 전해 셀에 공급해 충방전하는 2차전지의 한 종류이며, 종래의 2차전지와는 다른 재생형 연료전지 중의 하나이다[1]. 이러한 전지의 원리는 19세기말부터 알려져 있었지만, 중량과 용적이 컸기 때문에 소형화, 경량화가 중시되는 2차전지로서는 부적당 하였고, 수용액을 사용하기 때문에 기전력이 낮다는 결점이 있었다.

1950년경 태양광, 풍력등 자연 에너지를 이용하는 발전 시스템의 연구가 진행되면서 간차적인 전력의 저장과 전력의 효율적인 이용 목적으로 레독스-흐름 2차전지의 연구가 실행되었지만, 당시의 기술로는 충방전 효율이 낮다는 등의 결점을 극복하기 어려웠다. 그후, 1970년대에 들어와 전력계통에 있어서 전력저장의 필요성이 중시되면서, 레독스-흐름 2차전지에 대한 재 평가가 시작되었다[2-4].

미국의 나사에서는 태양광, 풍력발전등의 변동하는 전원의 전력저장, 원자력발전의 대량의 잔여전력의 저장시스템의 하나로 레독스 쌍 수용액으로 Fe/Cr계를 이용한 Fe/Cr계 레독스-흐름 2차전지를 연구개발하였다[5,6]. 이 전지에는 활물질인 양 이온종의 투과를 완전히 방지하고, 전류의 운반역인 음이온은 자유로이 투과시킬 목적으로 음 이온 교환막을 격막으로 사용하였다. 그러나, Fe/Cr계에서는 수소가스 발생과 이것에 의한 전지용량의 전하 등의 문제점이 있어서 실용화를 위한 연구는 진전이 없었다[7,8].

1980년대 중반경, 오스트라리아에서 전기 자동차의 축전지용 또는 태양광 발전등의 잔여 전력의 전력 저장 시스템으로 레독스 쌍 수용액으로 바나듐(vanadium)계를 이용한 레독스-흐름 2차전지가 제안되어[9-11], 현재에도 연구 개발이 진행중에 있다.

바나듐계 레독스-흐름 2차전지는 Fe/Cr계와 비교해서, 기전력(Fe/Cr계 1.0 V, 바나듐계 1.4 V) 및 에너지 밀도(20~30 Wh/kg, 바나듐계 30~50 Wh/kg)가 높다는 잇점이 있고 [10,11], Fe/Cr계의 문제점이었던 수소 가스 발생과 전해액의 언발란스 및 양극액 혼합의 문제점이 해결되어[9,12], 시스템의 간략화 및 조작성의 향상이 기대되고 있다. 그러나, 바나듐계에도 바나듐의 가격 문제와 격막의 기술적 문제점이 있다. 그중에서도 바나듐의 가격문제는 대량의 바나듐 전해액을 공업적으로 제조하는 방법이 발견되어 해결되었다[13]. 바나듐계 전지의 최대의 문제점은 격막에 있다. Fe/Cr계에 사용되었던 스틸렌지비닐벤젠계의 이온 교환막(CMV)은 산화촉매로도 사용되는 5가 바나듐 이온에 의해 산화열화되고 열화성이 크다고 생각되는 나피온 막은 긴 시간동안의 충방전 실험시 막저항의 증가로 전압효율이 저하된다는 문제점이 있다.

본 연구는, 이러한 문제점을 해결하기 위해 음이온 교환막에 전자선을 조사하여 가교시

킴으로서 내구성을 향상시키는데 그 목적이 있고, 이 막을 이용한 전 바나듐계 레독스-흐름 2차전지의 특성에 대해 검토하였다.

2. 실험

전자선가교는 전자선원으로 저에너지 가속기를 이용하여 시판의 음이온 교환막(Asahigaras, Co.)에 5, 15, 20, 40Mrad의 방사선량을 조사하여 진행하였다.

Fig.1에 전 바나듐계 레독스-흐름 전지의 실험장치를 나타낸다.

양극액으로 2M 황산바나질/4M 황산용액을, 음극액으로 이 용액을 전해환원시킨 것을 이용하였다. 전해액의 충방전을 진행하기 위해, 정전위/정전류전원(HA-501G)를 접속하여 실험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.2에 방사선량과 셀 저항률과의 관계를 나타낸다

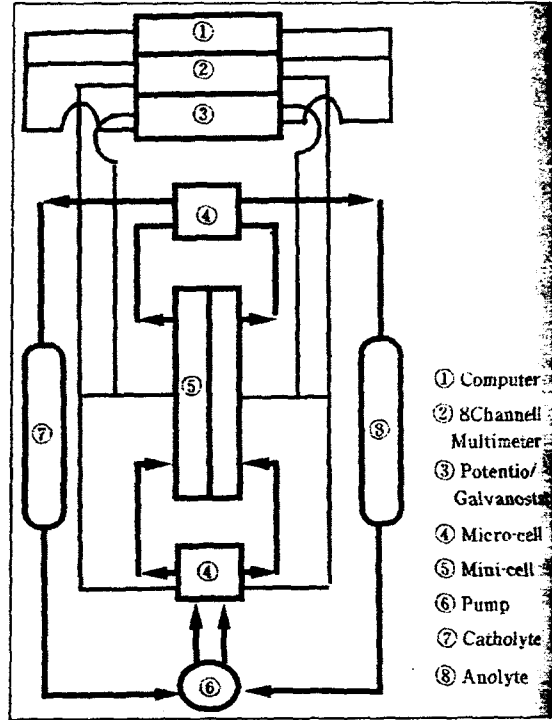


Fig.1 Experimental setup

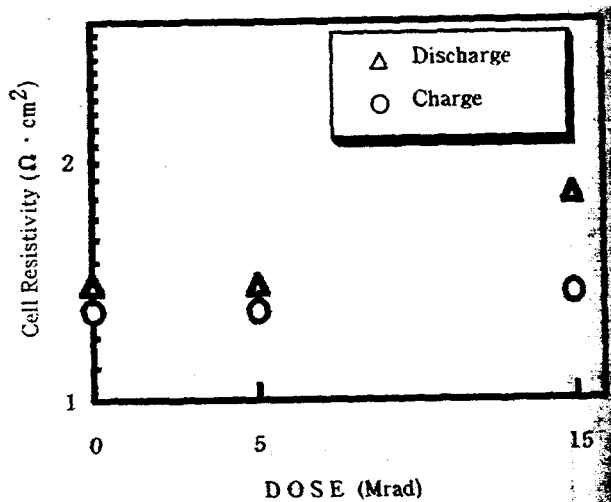


Fig.2 The effect of the dosing rate on the cell resistivities.

5Mrad로 전자선 가교한 막을 격막으로 이용한 셀의 충방전때의 저항은 전자선가교를

하지 않은 막을 이용한 셀 저항률과 비교하여 거의 동등의 값을 가졌다. 또한, 15Mrad로 전자선 가교한 막을 격막으로 이용한 셀의 충방전시의 저항은 전자선가교를 하지 않은 막을 이용한 셀 저항률과 비교하여 충전시에는 거의 동등한 값을 가지나 방전시에는 조금 증가하는 경향을 나타냈다. 이것은 양극에서 음극으로 막을 통해 캐리어인 수소이온의 이동이 충전시 보다 방전시 크기 때문에 충전시 보다 양극전위가 저하하고, 음극전위가 상승하여 막 전위차가 크게되어 방전시의 셀 저항률이 큰 값을 가졌다고 볼 수 있다.

20, 40Mrad에서 전자선 가교한 막은 셀의 충방전 운전중에 파손되는 것이 확인되었다. 이것은 높은 방전선을 막에 조사하면 폴리술폰의 평균분자량이 감소하고, 주쇄의 절단이 생겨 장력 강도가 감소했기 때문이라고 생각된다.

Fig.2를 보면 알수 있듯이 5, 15Mrad에서 전자선 가교한 막을 격막으로 이용한 전지의 셀 저항률은 충방전시 크게 변화하는 것은 보이지 않고, 전자선가교를 하지 않은 막을 이용한 셀 저항률과 비교하여 거의 동등의 값을 가졌다. 이 결과로부터 막에 전자선을 조사하여 가교를 하여도 전지의 셀 저항률에는 크게 영향을 미치지 않는다고 볼 수 있다.

Table 1 The comparison of the cell performance properties of each cycle.

Dose Rate [Mrad]	Cycles	Current Efficiency [%]	Voltage Efficiency [%]	Energy Efficiency [%]
5	1	93.5	87.7	82
	8	93	87.7	81.6
15	1	95	85	80.8
	2	26.8	82.8	22.2

Table1에 전자선 가교한 막을 격막으로 갖는 전지의 장기운전에 의한 전지성능을 비교하였다.

5Mrad로 전자선 가교한 막을 격막으로 이용한 전지의 경우, 전력효율은 8사이클 뒤에도 1사이클 때와 비교하여 거의 동등한 값을 가졌다.

15Mrad로 전자선 가교한 막을 격막으로 이용한 전지의 경우, 전력효율은 2사이클 뒤에도 1사이클 때와 비교하여 1/3의 값을 가졌다. 이것은 전지의 운전중, 막의 장력강도의 감소와 함께 막에 핀홀이 생겨, 이곳을 각 바나듐 이온이 투과하여 투과측에서 자기 방전을 하기 때문에 전류효율이 급속히 감소했기 때문이라고 보인다.

이 결과로부터, 막의 수명의 면에 전 바나듐계 레독스-흐름 전지용 격막으로서의 음이온 교환막의 전자선 가교는 15Mrad미만이 적당하고 보인다.

5Mrad로 전자선 가교한 막을 격막으로 이용한 전지의 전력효율은 레독스-흐름 전지의 개발 목표인 80%를 넘었다. 또한 전지의 장시간 운전에도 그 효율은 변함이 없을 볼 수 있다. 이것으로부터 전자선 가교한 막은 높은 전력효율과 함께 전 바나듐계 레독스-흐름 전지용 격막으로 제일 유용하다고 보여진다.

참고문헌

1. L. H. Thaller, NASA TM X-71540, 1974
2. NASA TM-79143, 1979
3. L.H.Thaller, NASA TM-79143, 1979
4. N.H.Hagedorn, L.H.Thaller, NASA, TM-81464, 1980
5. R.E.Lacey, D.R.Cower, NASA, CR-134932, 1975
6. S.S.Alexander, R.B.Hogedon, W.A.Wsite, NASA, CR-159599, 1979
7. 野崎健, 金子浩子, “日本の科學と技術-82/蓄エネルギー”, p.31, 1982
8. D.G-Oei, J.Appl.Electrochem., 12, 41, 1982
9. M.Rychick. M.Skylas-Kazacos, J. Power source, 19, 45, 1987
10. E.Sun, M.Skylas-kazacos, J.Power sources, 15, 179, 1985
11. E.Sun, M.Rychik, M.Skylas-kazacos, J.Power sources, 16, 85, 1985
12. M.Skylas-kazacos, F.Grossmith, J. Electrochem. soc., 134, 2950, 1987
13. 太田博利, 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, p.1575, 1991