온도와 SOC에 따른 바나듐 산화 환원 유동 배터리의 자가 방전 특성 분석

한동호*, 김종훈*, 유기수**
충남대학교*, 영남대학교**

Self-discharge characteristic analysis of Vanadium Redox Flow Battery on temperature and SOC

Dongho Han*, Jonghoom Kim*, Kisoo Yoo**
Chungnam National University*, Yeungnam National University**

ABSTRACT

바나듐 산화 환원 유동 배터리는 긴 수명주기와 높은 에너지효율로 리튬 이온 배터리를 대체할 차세대 배터리로 주목받고 있다. 에너지가 저장되는 전해질을 순환시키면서 충전 과 방전이 이루어진다는 이차전지 인 만큼 유지 보수 비용을 획기적으로 절감할 수 있고 사용자의 요구조건에 따라 출력과 에너지 용량을 매우 쉽게 조절할 수 있다는 장점이 있다. 하지만, 바나듐 산화 환원 유동 배터리를 다양한 어플리케이션에 적용하기 위하여 바나듐 배터리 운용에서 여러 가지 요소들을 고려하여야 한다. 본 논문에서는 충전 및 방전을 지속했을 때의 용량 감소하는 바나듐 산화 환원 유동 배터리의 특성을 고려하여 가장 까다로운 문제 중 하나인 휴지 기간에서의 자가 방전에 대해 온도와 SOC에 따라 특성 분석을 실시하였다.

1. 서론

에너지 저장 시스템은 에너지원을 다양화 하고 기존 시장에 재생 가능한 에너지원을 대체하는 것에 대해 핵심적인 역할을 수행해 오고 있다. 대중화 되어 있는 리튬 이온 배터리 뿐 만 아니라 다양한 에너지 저장 장치들이 개발되고 있고, 그중 바나듐 산화 환원 유동 배터리도 대용량 저장장치로 다양한 어플리케이션에 사용되고 있다. 현재 많은 연구에서 바나듐 산화 환원 유동 배터리(Vanadium Redox Flow Battery, VRFB)의 동적 특성을 고려한 적응성 및 정확성을 위한 등가 회로 모델이 보고되고 있다. 바나듐 산화 환원 유동 배터리를 다양한 어플리케이션에 적용하기 위하여 개방 회로 전압(Open Circuit Voltage, OCV) 및 휴지 상태(Rest)에서의 특성이 고려되어야 한다. 현재 기존의 리튬이온 배터리에 적용되었던 등가 회로 모델은 바나듐 산화 환원 유동 배터리에 사용함에 있어서 휴지 상태에서의 정확한 자가 방전(Self discharge)이 고려되지 않고 있다. 바나듐 산화 환원 유동 배터리의 멤브레인으로 가장 많이 사용되는 Nafion 재질의 멤브레인의 자가 방전 특성을 해결하기 위하여 다른 재질에 기초한 멤브레인의 많은 연구가 진행되고 있지만 정확한 SOC(State of charge) 추정을 위해 온도와 전류밀도 등 여러 가지 상황에서의 정밀한 자가 방전 특성 분석은 필수적이다. 일반적인 바나듐 산화 환원 유동 배터리의 구조는 전해액을 순환시키는 펌프와 셀로 이루어지게 되는데 본 논문에서는 휴지 상태, 즉 충전 및 방전이 이루어지지 않는 상태에서도 펌프가 동작하고 있는 상황을 고려하였다.

2. 자가 방전 특성

2.1.1 바나듐 산화 환원 유동 배터리의 기본 원리

바나듐 배터리는 기본적으로 전해질을 저장하는 전해질 탱크와 전해질을 공급하는 펌프, 셀로 구성되며 온도나 유속 등 여러 가지 조건에 따라 상이한 반응이 나타나게 된다. 식(1)은 양극(Positive electrode)에서 V^{4+} 이온이 V^{5+} 이온으로 산화 반응이 일어나는 과정을 나타내며 식(2)는 음극(Negative electrode)에서는 V^{3+}가 이온이 V^{2+}가 이온으로 환원 반응이 일어나는 과정을 나타낸다. 결과적으로 식(3)에서 볼 수 있듯이 양극과 음극에서 각각 산화 환원 반응을 반복하며 충전 및 방전이 이루어지게 된다. 본 논문에서는 가로 6cm × 5cm 의 탄소펠트(Graphite felt)와 Nafion 115 멤브레인을 사용하였다. 전해액은 2.6몰의 황산과 1.7몰의 바나듐 혼합액을 사용하여 유속 50ml/min 의 조건에서 실험하였다. 초기 상태에서 이온의 분리를 위한 오퍼레이팅(Operating)은 전류밀도 10mA/cm^2 즉, 300mA로 진행하였으며, Operating 이후의 용량 및 자가 방전에 관련된 모든 실험은 600mA로 실시하였다.

$$\text{Positive electrode}: V^{4+} + H_2O \leftrightarrow V^{5+} + e \quad (1)$$

$$\text{Negative electrode}: V^{3+} + e^- \leftrightarrow V^{2+} \quad (2)$$

$$V^{4+} + V^{3+}H_2O \leftrightarrow VO^{5+} + V^{2+} + 2H^2 \quad (3)$$

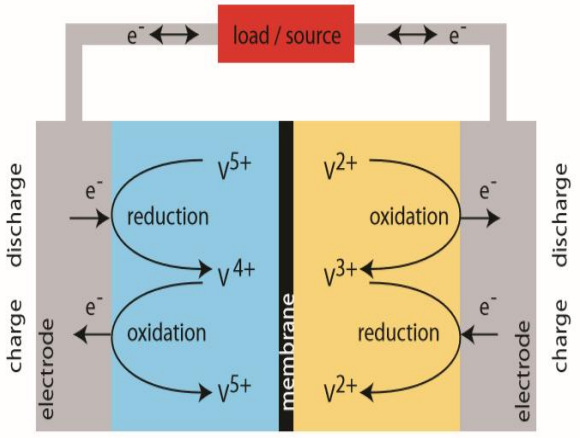

그림 1 바나듐 산화 환원 유동 배터리의 원리[1]
Fig. 1 Principle of Vanadium redox flow battery

2.1.2 멤브레인에서의 비정상적 이온 교환

바나듐 산화 환원 유동 배터리에서의 자가 방전은 멤브레인을 양극(Positive electrode)와 음극(Negative electrode)에서 멤브레인(Menbrane)을 사이에 두고 나타나는 정상적인 반응 이외에 이온이 움직이는 Cross over현상에 의하여 나타나게 된다. Cross over현상은 바나듐 산화 환원 유동 배터리의 싸이클에 따라 용량이 감소하는 특성의 주된 요인이며 같은 용량의 전해액을 넣고 충전 및 방전을 시작하더라도 충전 및 방전이 반복됨에 따라 양극과 음극의 전해액 용량이 달라지는 요인이다. Cross Over 현상에 따라 나타나는 Self discharge 는 OCV에 따른 정확한 SOC를 추정함에 있어서 Rest 상태의 자가 방전은 휴지상태의 전압추정을 어렵게 만드는 하나의 요인이며 R C 기반 등가회로 모델에 필수적으로 반영되어야 한다. 식(1), 식(2), 식(3)에서 나타냈던 이상적인 산화 환원 반응 이외에도 부작용(Side Reaction)이라고 지칭하는 반응들이 나타나게 되며 식(4) ~ 식(6)에 나타내었다.[2] 식(4), 식(5), 식(6)은 양극(Positive electrode)에서 나타나는 정상적인 산화환원 반응 이외의 반응을 나타나고 있으며, 식(7), 식(8), 식(9)는 음극(Negative electrode)에서 나타는 비정상적인 산화 환원 반응을 나타내고 있다.

$$2VO^{+_2} + V^{2+} + 2H^{+} \rightarrow 3VO^{2+} + H_2O \quad (4)$$

$$VO_2^{+} + V^{3+} \rightarrow 2VO^{2+} \quad (5)$$

$$VO^{2+} + V^{2+} + 2H^{+} \rightarrow 2V^{3+} + H_2O \quad (6)$$

$$V^{2+}VO^{2+} + 2H^{+} \rightarrow 2V^{3+} + H_2O \quad (7)$$

$$2V^{2+} + VO_2^{+} + 4H^{+} \rightarrow 3V^{3+} + 2H_2O \quad (8)$$

$$V^{3+} + VO_2^{+} \rightarrow 2VO^{2+} \quad (9)$$

따라서 멤브레인을 사이에 두고 양극과 음극에서 이동하는 이온들의 시간에 따른 비정상적인 확산을 수식화 하여 식(10), 식(11), 식(12), 식(13) 으로 나타내었다. 식(10), 식(11), 식(12), 식(13)에서 J는 각각의 이온들이 시간에 따라 확산되는 양을 의미하며 A는 전해액이 순환하면서 양극과 음극으로의 이동이 일어나는 멤브레인의 크기를 의미한다.

$$\triangle VO^{2+} = (-J_{VO^{2+}}(t) + 2J_{V^{3+}}(t) + 3J_{V^{2+}}(t))\triangle tA \quad (10)$$

$$\triangle VO_2^{+} = (-J_{VO_2^{+}}(t) - J_{V^{3+}}(t) - 2J_{V^{2+}}(t))\triangle tA \quad (11)$$

$$\triangle V^{2+} = (-J_{V^{2+}}(t) - J_{VO^{2+}}(t) - 2J_{VO_2^{+}}(t))\triangle tA \quad (12)$$

$$\triangle V^{3+} = (-J_{V^{3+}}(t) + 2J_{VO^{2+}}(t) + 3J_{VO_2^{+}}(t))\triangle tA \quad (13)$$

2.2 실험 결과

2.2.1 충전 및 방전 횟수에 따른 용량 감소

앞서 언급되었던 충전 및 방전 사이클에 따라 정상적인 이온이동 외의 화학적 반응으로 나타나는 Cross Over 현상은 충전 및 방전 충전 및 방전 횟수에 따라 용량이 지속적으로 감소하는 가장 큰 요인이다. 논문에서는 충전과 방전을 반복하며 용량에 따른 SOC를 추정하여 특정 SOC에서의 자가 방전 특성분석을 진행하였기 때문에 적용한 프로파일에도 충전 및 방전 횟수에 따라 용량 감소가 나타날 것이라고 예측하였다. 그림 2에서 볼 수 있듯이 10번의 충전 및 방전을 반복하였을 때 충전 및 방전이 반복 될수록 용량이 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 표 1은 충전 및 방전 횟수 횟수에 따른 용량을 나타내고 있으며 특정 SOC에 따른 자가 방전 특성분석을 시행함에 있어서 하나의 특정 SOC에서의 자가 방전을 도출 할 때마다 충전 및 방전에 각각 다른 용량을 적용하여 프로파일을 적용하였다.[3]

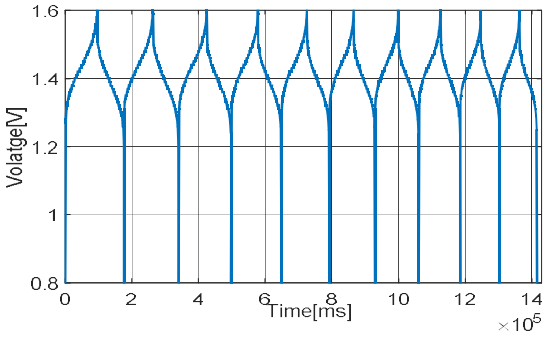

그림 2 용량 테스트의 전압 프로파일
Fig. 2 Voltage profile of capacity test

표 1 충전 및 방전에 따른 용량 변화
Table 1 Change of capacity with cycles

충전 및 방전 횟수	Capacity[Ah]
1	1.3369
2	1.2859
3	1.2304
4	1.1792
5	1.1268
6	1.0753
7	1.0232
8	0.9751
9	0.9265

2.2.2 휴지 상태에서의 자가 방전 특성 분석

본 논문에서는 펌프가 동작하는 동안의 특정 SOC에서 자가 방전 특성 분석을 하기 위한 오퍼레이팅을 진행한 후, 식(14)에서 볼 수 있듯이 적류적산법에 따른 정확한 용량 계산을 위하여 상온(25℃)와 고온(35℃)에서 각각 600mA로 충전 및 방전을 진행하여 용량을 도출하였다. 표 2는 각각 상온(25℃)과 고온(35℃)에서 도출한 방전용량을 나타내고 그림 3은 각각 상온(25℃)와 고온(35℃)에서의 충전 및 방전 전압 프로파일을 나타내며 최대 전압과 최소 전압은 각각 1.6V와 0.8V로 실험을 진행하였다. 그림 4와 그림 5는 각각 사전에 실시한 용량 실험에서 도출된 용량에 충전 및 방전에 따른 용량감소를 반영하여 9번의 충전 및 방전 과정동안 특정 SOC에 따른 2시간 동안의 휴지상태에서의 자가 방전, 즉 휴지상태의 시작 전압에서 끝 전압을 빼줌으로서 전압 감소량을 도출하였다. 결과적으로 표 3은 각각 상온(25℃)와 고온(35℃)에서 도출한 자가 방전한 전압을 나타내고 있으며 특정 SOC에서 고온에서의 자가 방전된 전압의 양이 상온에서의 자가 방전된 전압의 양보다 거의 모든 SOC에서 높은 것과 높은 SOC에서 낮은 SOC보다 자가 방전이 더 많이 나타나는 것을 확인할 수 있다.

$$SOC = SOC_0 + \frac{1}{Q}\int idt \quad (14)$$

표 2 상온과 고온에서의 방전용량
Table 2 Discharge capacity at 25℃ and 35℃

온도	방전용량
상온 (25℃)	1.7341 [Ah]
고온 (35℃)	1.7588 [Ah]

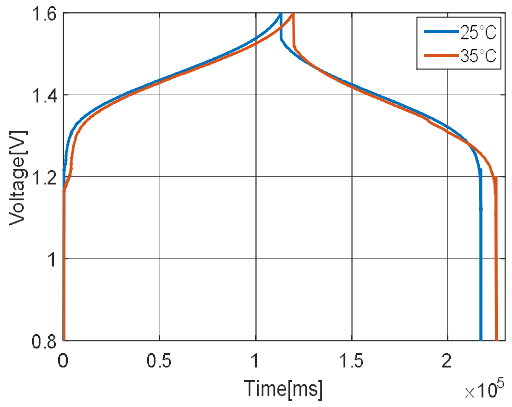

그림 3 상온(25℃)과 고온(35℃)에서의 용량실험 전압 프로파일
Fig. 3 Voltage profile of capacity test at 25℃ and 35℃

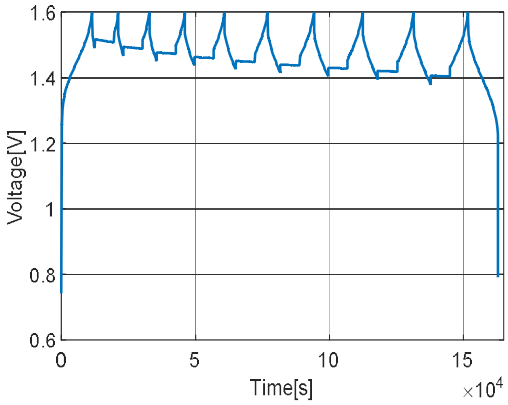

그림 4 상온(25℃)에서의 자가 방전 테스트 전압 프로파일
Fig. 4 Voltage profile of Self-discharge test at 25℃

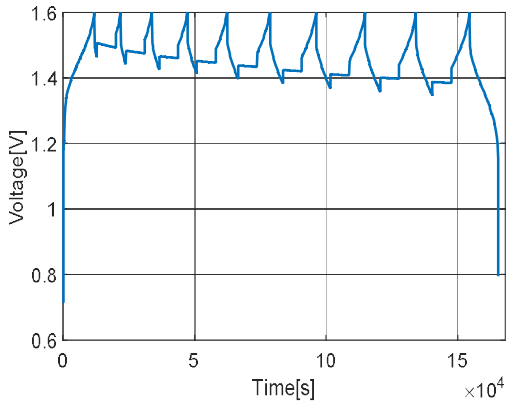

그림 5 고온(35℃)에서의 자가 방전 테스트 전압 프로파일
Fig. 5 Voltage profile of Self-discharge test at 35℃

표 3 상온과 고온에서의 휴지상태 전압 차이
Table 3 Voltage drop in state of rest at 25° C and 35° C

SOC[%]	상온(25°C) 시 전압강하[mV]	고온(35°C) 시 전압강하[mV]
90	6.4088	9.7658
80	2.7466	4.7303
70	1.2207	3.2043
60	0.4578	2.4414
50	0.7763	2.5940
40	0.4577	1.5259
30	0.4578	0.4577
20	0.3052	0.1526
10	0.1526	0.7630

3. 결론

본 논문에서는 기존 리튬 이온 배터리에 사용되었던 RC 등가회로 모델을 바탕으로 정확한 전압 및 SOC 추정을 위해 바나듐 산화 환원 유동 배터리의 온도와 특정 SOC에 따른 자가 방전(Self discharge)되는 전압의 양을 도출하였다. 추후 실험에서 도출된 Self discharge table은 다양한 조건과 주변 상황을 고려한 등가회로 기반 모델의 변수(Parameter)로 사용될 예정이다. 유속이나 전해질 등 다른 조건이 모두 같다고 가정할 때 고온에서의 자가 방전이 상온에서의 자가 방전보다 더 높은 것은 온도가 상승함에 따라 바나듐 산화 환원 유동 배터리의 오버 포텐셜(Over potential)이 감소하는 것으로 설명 될 수 있다. 오버 포텐셜의 감소는 전극과 멤브레인 사이에서의 이온이 더욱 빠르고 쉽게 교환된다는 것을 의미하므로 쿨롱효율(Coulomb efficiency)이나 에너지 효율(Energy efficiency)등이 증가하는 긍정적인 효과도 존재하지만, 휴지상태에서의 자가 방전도 증가하게 된다. 따라서 에너지 저장 장치인 바나듐 산화 환원 유동 배터리에서 요구되는 정확한 SOC 추정을 위하여 휴지상태에서의 특정 SOC와 온도 변화에 따른 자가 방전이 필수적으로 고려되어야 한다.

본 연구는은 2018년 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (NRF 2018R1C1B6004482)

참 고 문 헌

[1] Christian Blanc and Alfred Rufer : "Understanding the Vanadium Redox Flow Batteries", Laboratorire d'Electronique Industrielle, Ecole Polytechnique Fererale de Lausanne

[2] Seongyeon Won, Kyeongmin Oh, Hyunchul Ju : "Numerical analysis of vanadium crossover effects in all vanadium redox flow batteries", Electrochimica Acta, 2015, January

[3] C.z hang, T.S.Z hao, Q.Xu.L.An, G.Z hao : "Effects of operating temperature on the performance of vanadium redox flow batteries", Applied Energy, 2015, June