

온도 및 사이클에 따른 VRFB 전기적 특성 분석

임남규¹, 김대위², 이성준^{1*}

¹조선대학교 기계시스템·미래자동차공학부, ²(주)이노캣

Analysis of Electrical Characteristics of VRFB According to Temperature and Cycle

Nam-Gyu Lim¹, Daewi Kim², Seongjun Lee^{1*}

Chosun University¹, INOCAT²

ABSTRACT

본 논문에서는 셀 단위 바나듐 배터리의 220회의 충·방전 사이클 기반으로 획득한 데이터를 통해 장시간 사이클 시험에 따른 바나듐 배터리의 전기적 등가회로 모델에 적용되는 파라미터 분석 결과를 제시한다. 또한 온도에 따른 영향성 분석을 위해 상온(25°C), 저온(15°C) 및 고온(35°C)에서 각 10회 충·방전 사이클 실험을 진행하였고, 이에 대한 파라미터 분석 결과도 제시한다. 장시간 사이클 실험에 따른 전기적 특성분석 결과 바나듐 배터리의 핵심 노화인자는 배터리 전기적 모델에서 직렬저항인 R_i 파라미터임을 시험 검증하였다.

서론

ESS 및 대용량 에너지 저장시스템의 리튬이온 배터리 대안으로 각광받는 배터리중 하나인 바나듐 배터리는 10년 이상의 긴 수명, 액체 상태의 전해액 양에 비례하는 배터리 용량 확장성 및 설치 구조가 자유로운 장점이 있다. 또한 바나듐 배터리는 양극 활물질이 분리된 전해액 탱크로부터 이송된 전해액이 분리막에서 산화·환원 반응을 통해 충전과 방전을 진행하기 때문에 리튬 이온 전지에 비해 화재의 위험성이 적다. 현재 리튬이온전지에 대한 장기 운용 데이터는 많이 연구되어 왔지만 바나듐 배터리의 연구는 부족한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 VRFB의 전기적 등가회로 모델링 설계, 에너지 충전상태 및 노화상태 추정을 위한 기초 연구를 수행하였다. VRFB 등가 모델 파라미터 분석을 위해 5W급 셀 단위 바나듐 배터리를 대상으로 220회 충·방전 사이클 및 온도 조건(25±10°C)에 따른 전기적 특성실험을 진행하였고, 분석 결과를 논문에 제시한다.

본문

1. VRFB 시험 구성

온도 및 사이클의 전기적 특성 분석을 위해 그림1과 같이 시험 장치를 구성하였으며, 5W급 셀 단위의 바나듐 배터리를 사용해 시험을 진행하였다. 셀의 제원은 표1과 같다.

표 1 ESS용 5W급 VRFB 제원표


| | | |
|---|-------|-------------------------|
|  | 이온교환막 | Nafion 117 |
| | 전해액 | 1.6M V3.5 + in 2M H2SO4 |
| | 전극면적 | 30cm ² (5×6) |
| | 전극 | 황동 |



그림 1. VRFB 충·방전 시험 구성

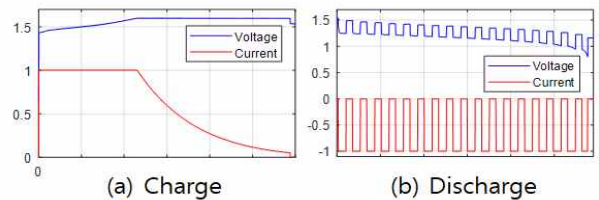


그림 2. VRFB 충·방전 전압/전류 데이터

바나듐 배터리의 전해액은 양극의 전해액 탱크에 각 50ml로 채웠으며, 다이어프램 방식의 정량펌프를 통해 50ml/min의 유속으로 순환시켰다. 온도에 민감한 VRFB 특성을 고려하여 항온 챔버를 이용해 상온(25°C), 저온(15°C) 및 고온(35°C) 상태로의 시험을 진행하였다. 시험 진행 프로파일은 만충전압 1.6V cut-off 전류 0.05A, 방전의 경우 파라미터 추출을 위해 1A 전류로 6분씩 0.8V 까지 반복 진행하였으며 결과는 그림 2와 같다.

2. VRFB 파라미터 분석

바나듐 배터리의 등가회로는 그림 3과 같이 RC-ladder 1개의 모델링으로 구성하였다. 등가회로의 직렬저항 R_i 파라미터의 경우 각 방전 구간의 IR drop 구간에서 추출하였으며, R_{diff} 와 C_{diff} 의 파라미터의 경우 부하전류가 끊긴 시점부터 전압의 정상상태 회복 구간 검출하여 Curve-fitting을 이용해 파라미터 추출을 진행하였다. Fitting은 배터리 터미널 전압 식(1)에서 $I R_i$ 값을 뺀 $OCV + I R_{diff} e^{-(t/\tau)}$ 으로 진행하였으며 그림 4와 같은 fitting 결과를 얻을 수 있다. fitting 결과의 A 파라미터는 OCV, B 파라미터는 $I \times R_{diff}$, C파라미터는 시정수 (τ)이며,

OCV와 Rdiff 및 시정수($\tau=R \times C$ 식(2))를 통해 Cdiff 파라미터 추출을 진행했다. 위와 같은 방법으로 각 사이클별 방전 구간에 대해 전압 회복 구간을 검출하여 Curve-fitting 툴을 이용해 바나듐 배터리의 등가회로 구성을 위한 각 SOC별 파라미터 검출을 진행하였다.

$$U(t) = V_{ocv} - IR_i - IR_{diff}e^{-t/\tau} \quad (1)$$

$$C_{diff} = \tau/R_{diff} \quad (2)$$

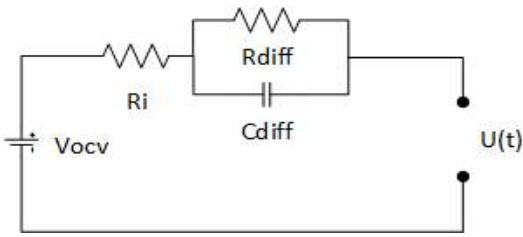


그림 3. 1-RC VRFB 등가회로 모델링

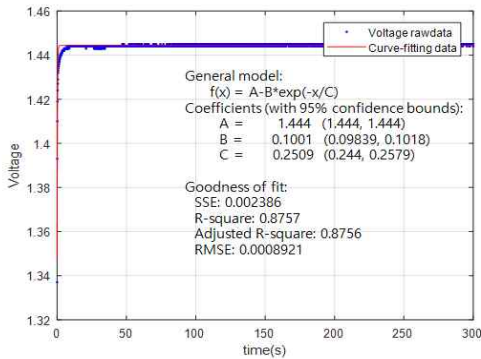
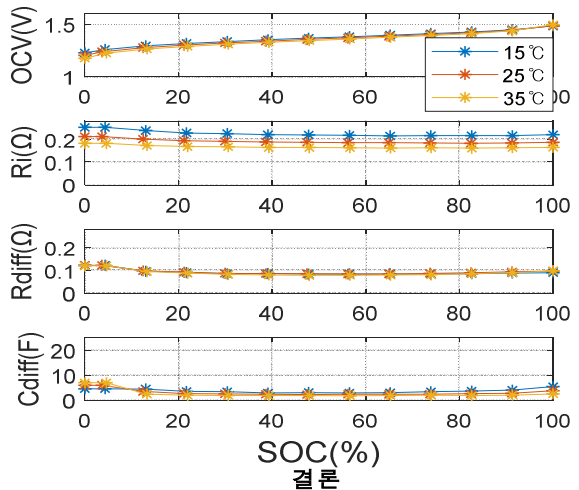
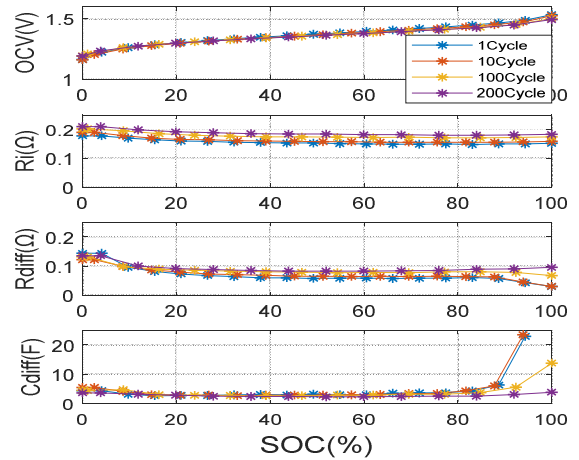


그림 4. VRFB 전압 fitting 데이터

3. VRFB 파라미터 분석 결과

220-사이클 동안의 실험 결과 중 1, 100, 200, 220회의 충·방전 사이클에 대한 파라미터 분석 결과를 그림 5에 나타낸다. OCV와 SOC의 관계는 사이클의 횟수 및 용량 변화의 따라 개방전압의 크기가 약간 변동되는 특징을 나타낸다. 배터리의 내부 저항 R_i 파라미터는 충·방전 사이클이 거듭될수록 연속적으로 증가하는 경향성을 보였다. Rdiff 파라미터의 경우 충·방전 사이클의 반복에 따라 소폭 증가하는 경향을 보이며 사이클이 150회 이후에 접어들면서 Rdiff와 Cdiff 파라미터는 각각 변화폭이 적어지는 결과를 확인할 수 있다.

온도에 따른 파라미터 경향은 그림 6의 온도별 VRFB 파라미터 검출결과를 통해 확인할 수 있다. 온도의 높고 낮음에 따라 OCV와 R_i 파라미터 및 Cdiff 파라미터는 약간의 오차가 발생함을 확인하였지만 Rdiff 파라미터는 변화가 미비함을 확인할 수 있다.



결론

본 연구에서는 상온(25°C)에서의 220사이클 충·방전 및 저온(15°C)과 고온(35°C)에서의 전기적 특성 분석결과 바나듐 배터리의 핵심 노화 인자는 배터리 내부저항 R_i 파라미터임을 확인했다. 본 연구를 통해 장기간 사이클에 따른 바나듐 배터리의 특성 경향성과 온도에 따른 경향성을 확인했으며 향후 VRFB의 상태추정 및 용량추정 연구에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

감사

이 논문은 2020년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국 산업기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임. (P0002092, 2020년 산업전문인력역량강화사업)
 본 연구는 한국연구재단의 사회맞춤형 산학협력 선도대학 (LINK+)육성사업의 재원으로 지원을 받아 수행된 연구결과임.

참고 문헌

- [1] Ruediger Schweiss, Effect of Operating Temperature on Individual Half-Cell Reactions in All-Vanadium Redox Flow Batteries, Journal of Batteries v4(4), 55, 2018
- [2] Yu Zhang , A comprehensive equivalent circuit model of all-vanadium redox flow battery for power system analysis, Journal of Power Sources, v290, p14-24, 2015