

대용량 전력저장용 바나듐 레독스-흐름 전지 연구동향

최 호 상 · 김 재 철* · 유 철 휘* · 황 갑 진*[†]

경일대학교 화학공학과, *호서대학교 일반대학원 그린에너지공학과
(2011년 5월 31일 접수, 2011년 6월 17일 수정, 2011년 6월 17일 채택)

Research Review of the All Vanadium Redox-flow Battery for Large Scale Power Storage

Ho-Sang Choi, Jae-Chul Kim*, Cheol-Hwi Ryu*, and Gab-Jin Hwang*[†]

Dep. Chemical Engineering, Kyungil University, Gyeongsan-si 712-701, Korea

*Grad. School, Dep. Green Energy, Hoseo University, 165 Sechulri, Baebang-eup, Asan City, Chungnam 336-795, Korea

(Received May 31, 2011, Revised June 17, 2011, Accepted June 17, 2011)

요 약: 바나듐 레독스-흐름 전지(V-RFB)는 대용량 전력저장 시스템의 하나로 연구가 많이 진행되고 있다. 특히 최근에 지구온난화의 해결을 위한 태양광, 풍력 발전 등 재생에너지에 의한 발전과 함께 이 전력 원들의 부하 평준화 및 전력 공급 원활화 등을 위한 전력 저장 시스템의 하나로 주목을 받고 있다. 본 총설에서는 V-RFB에 대한 원리 및 구성, 최근 연구 동향, 경제성, 요소기술에 대해 설명하고자 한다.

Abstract: The all vanadium redox-flow battery (V-RFB) is investigating as one of large-scale power storage systems. Particularly, V-RFB is being investigated as one of the power storage systems for the load leveling and output power equalization of the power systems using renewable energy such as solar and wind. In this paper, it was explained for the principle and construction, recent research review, economy, element technology in V-RFB.

Keywords: energy storage, large-scale power storage, secondary battery, redox-flow battery, vanadium

1. 서 론

최근, 지구규모의 환경문제, 특히 지구온난화 가스(CO₂)의 발생 억제에 관심이 모아지면서 전 세계적으로 태양광, 풍력 등 재생에너지를 이용하는 발전시스템에 관한 연구 및 보급이 활발히 이루어지고 있다.

미국에서는 2012년까지 전력의 10%를 재생에너지로 공급하고, 2025년에는 공급목표를 25%로 하고 있으며, EU의 경우, 재생에너지의 비율을 2020년 20%, 2050년 50%로 확대할 계획에 있으며, 일본의 경우 2005년 5.9%인 재생에너지 비율을 2020년 9.0%, 2030년에는 11.6%로 확대할 예정이다[1]. 우리나라도 2030년까지 신재생에너지 보급률을 11%까지 확대 보급할 예정이다.

태양광, 풍력 등에 의한 재생에너지는 변동성이 높은

자연에너지에 의존하기 때문에 전력의 변동성에 대응하기 어렵고, 전력 공급의 안정성을 확보하기 어렵다. 따라서 재생에너지의 변동성을 수용하고, 원활한 전력의 공급 및 발전설비의 효율적인 활용을 위해 대용량 전력저장 기술이 필요하다.

최근에는 재생에너지 보급 확대와 함께 전력기술과 정보통신 기술의 융복합화를 통해 차세대 전력시스템 및 관리를 위한 스마트그리드 사업이 미국, 일본, 한국 등 전 세계적으로 진행되고 있으며, 스마트그리드에 의한 차세대 배전망 구축[2]을 위해서도 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 대용량 전력저장 기술의 필요성이 매우 높아지고 있다.

대용량 전력저장 시스템은 잉여전력의 저장, 부하 평준화, 주파수 조절(frequency regulation), 재생에너지의 24시간 지속적인 출력 및 에너지 율(energy yield)의 증가를 위해 적용되며, 용량에 따라 분산형(수 kW~

[†]주저자(e-mail: ghwang@hoseo.edu)

Table 1. Comparison of the electrochemical method for large-scale power storage

	V-RFB	Li ion	NAS	Lead-acid
Energy density (wh/kg)	30~50	120	110	35
Operation temp.	Room temp. (5~40°C)	Room temp.	300~350°C	Room temp. (5~40°C)
Cost (thousand Yen)	650~1,100/kW 140~600/kWh	50~1,500/kW 100~2,000/kWh	240/kW 25/kWh	150~250/kW 50/kWh
Re-start time after long time stop	1~2 min	immediately	2~4 days	< 1 min.
Lifetime	12,000 cycles	2,000 cycles	2,250 cycles	3,000 cycle (in discharge depth: 70%)
Safety	- No toxic substance - Safety	- Li explosion	- toxic gas emission by Na and S mixture	- H ₂ gas emission
Environmental (Waste disposal)	- Electrolyte can be used semipermanently by recycling	- Need process for waste disposal	- Need process for waste disposal	- Need proces for waste disposal - Pb : toxic substance (limit the use)
Law regulation (in Japan)	- Need notify the equipment installation (same as battery)	- Need notify the equipment installation (same as storage battery)	- Need agreement of construction commission or hearing when equip besides the industrial area	- Need notify the equipment installation (same as storage battery)
Possibility for large-scale	> MWh scale	- hundreds of kWh	> MWh scale	- hundreds of kWh

MW), 중간 크기형(MW급), 대용량 중앙 집중형(GW급)시스템으로 사용될 수 있다.

Fig. 2는 전력저장 시스템의 도입 전 후의 전력 공급 예를 나타낸다[3].

Fig. 2에 나타낸 것과 같이, 전력저장 시스템의 도입에 의해 전력 수요의 피크를 저장된 전력을 사용하여 대응할 수 있다는 것을 알 수 있다.

대용량 전력저장 방법은 슈퍼 커패시터, 초전도 저장(SMES, superconducting magnetic energy storage) 등과 같은 전기적인 방법, 압축공기 저장(CAES, compressed air energy storage), 플라이 휠(flywheel) 등과 같은 기계적인 방법, 납축전지, 레독스-흐름 전지, Li이온전지, NAS (sodium-sulfur)전지와 같이 2차전지에 의한 전기화학적 방법으로 크게 나눌 수 있다[4]. 이 중에서도 전기화학적 방법은 단·중기적 관점에서 대용량 전력저장에 알맞기 때문에 전 세계적으로 많은 연구가 진행되

고 있다.

Table 1은 전기화학적 방법에 의한 대용량 전력저장 기술을 비교하여 나타내었다[3,5].

Table 1을 보면 알 수 있듯이, 납축전지의 경우 유해성 때문에 사용이 제한될 예정이며 그 외 2차 전지는 각각의 장단점 및 사용목적에 의해 기술이 적용되고 있다. 바나듐 레독스-흐름 전지는 조작이 간단하며, 수명이 길고, 설계가 간편하다. 또한 대기전력의 손실이 낮으면서 기동이 빠르며, 유지보수가 쉽고, 안전하다는 장점을 갖고 있다.

본 총설에서는 2차전지 중에서 구조와 반응이 간단하고 대용량화와 빠른 시간에 설치가 가능하다고 판단되는 바나듐 레독스-흐름 전지에 관한 연구동향을 정리하고자 한다.

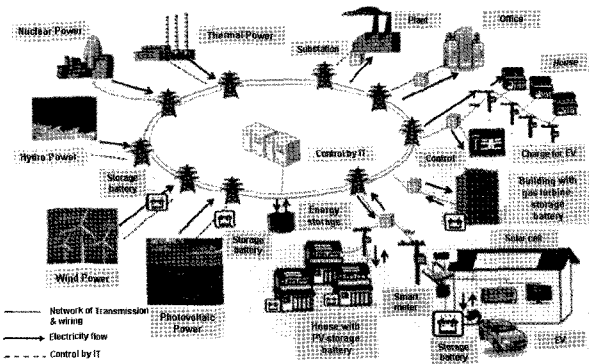


Fig. 1. Concept of smart Grid.

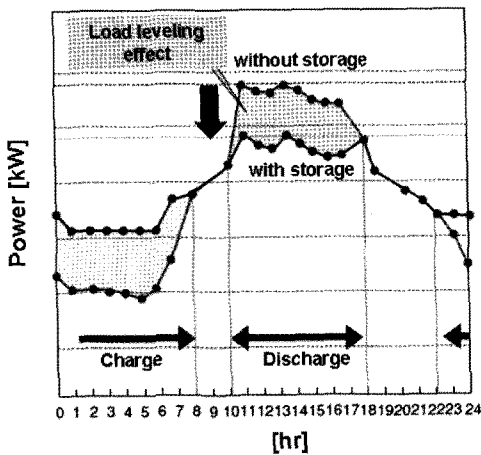


Fig. 2. Comparison of power supply with the storage system.

2. 바나듐 레독스-흐름 전지의 원리 및 구성

레독스-흐름 전지는 수용액 중에 서로 다른 산화수를 갖는 2종류의 화학종 레독스 쌍을 전극(양, 음극) 반응 시킴으로서 충·방전하는 전지이다. 이 전지는 레독스 쌍의 조성이 충·방전에 따라 가역적으로 변화하는 것과는 대조적으로 전극에서는 단순히 전자의 주고받음만 행해지기 때문에 전극 자체의 변화가 거의 없고, 전극과 활물질이 분리되어 있어 복잡한 전극반응은 일어나지 않으며, 전지의 수명이 길고, 스케일-업이 비교적 용이하다는 장점이 있다[4]. 또한 양쪽 전극액이 탱크에 의해 분리 저장되기 때문에 유입 액량에 의해 전지의 출력 제어가 가능하고, 전지 보수, 관리가 용이하며, 탱크의 용량을 변경하는 것만으로도 전력 저장량의 추정이 가능하다.

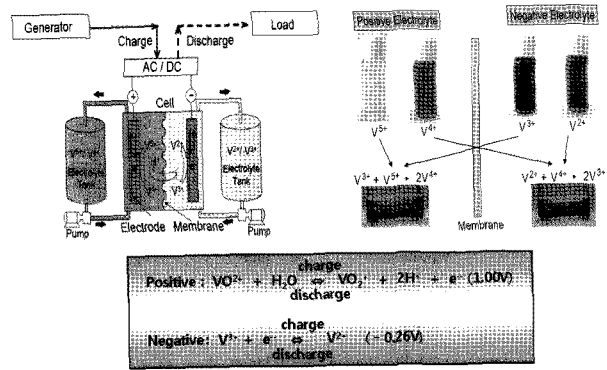


Fig. 3. Concept of the all-vanadium redox-flow battery (V-RFB).

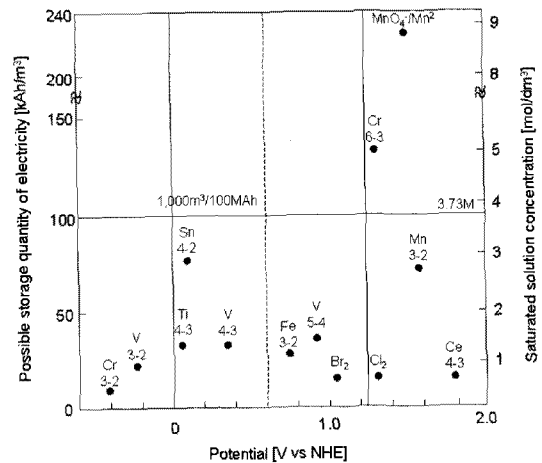


Fig. 4. Comparison of redox couple in sulfuric acid.

Fig. 3은 바나듐 레독스-흐름 전지의 개념을 나타낸다[6].

바나듐 레독스-흐름 전지(V-RFB)의 충·방전 반응은 Fig. 3에 나타낸바와 같이 충전시에는 양극에서 4가 바나듐 이온(VO^{2+})이 5가(VO_2^+)로, 음극에서는 3가 바나듐 이온(V^{3+})이 2가(V^{2+})로 변환되어 충전이 진행되며, 방전시에는 역으로 바나듐 이온의 가수가 변화하여 방전이 진행된다[4,6-13].

Fig. 4에 나타낸바와 같이, 황산용액에 중에서 5가-4가 바나듐과 3가-2가 바나듐의 조합은 전위차가 약 1.25 V이고, 5가-4가 바나듐의 전력저장 가능 전기량은 25 kAh/m^3 , 3가-2가 바나듐의 전력저장 가능 전기량은 12.5 kAh/m^3 이고, 전체 전력 저장 가능 전기량은 약 37.5 kAh/m^3 이 되기 때문에 여기에 기전력을 곱한 값 약 46 Wh/kg 이 V-RFB의 에너지 밀도가 된다[4].

바나듐 레독스-흐름 전지의 단위 셀은 Fig. 5와 같이

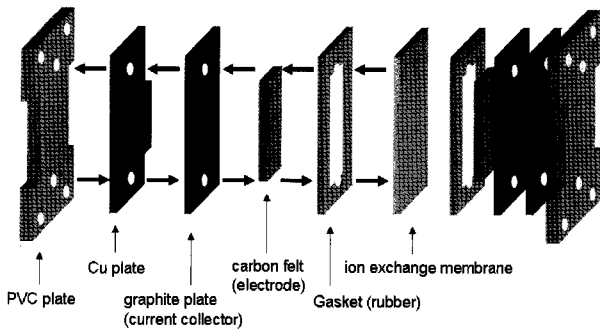


Fig. 5. Schematic diagram of the unit cell.

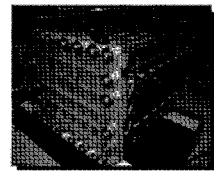
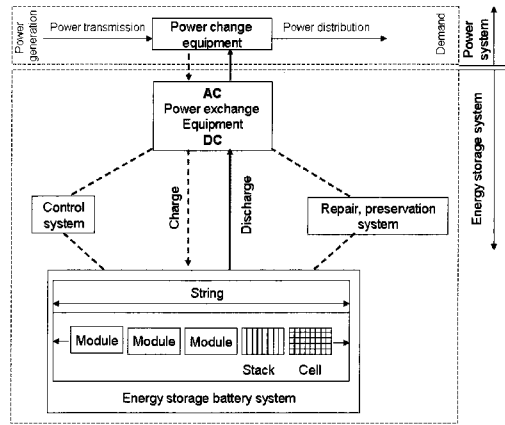
구성된다.

충·방전 상태의 어떤 양, 음극액을 혼합하면 자기방 전하기 때문에 격막에 의해 양액을 분리할 필요가 있고, 격막은 양극액의 혼합을 방지하는 것뿐만 아니라, 이온 전도체 역할을 해야 하므로 이온교환막을 사용하고 있다. 전극은 다공성 탄소재료와 같이 거의 변화하지 않는 도전성 물질인 카본펠트, 카본크로스과 같이 재료가 사용된다. 집전체는 전류를 잘 흘려주어야 하기 때문에 저항이 거의 없어야 하며 충·방전 상태의 양, 음극액에 높은 내구성을 가져야 한다. 그 재료로는 graphite plate가 많이 사용되고 있다.

단위 셀에서 일어나는 화학에너지와 전력간의 에너지 변환 속도는 전지의 출력, 효율 등의 성능에 크게 영향을 미치며, 이 에너지 변환속도는 전지의 내부 저항에 반비례한다. 이 때문에 단위 셀의 개발에 있어서 가능한 한 내부 저항이 낮은 셀의 개발이 중요하다. 일반적으로, 내부 저항은 부하, 전해액, 이온교환막 등의 순 저항 성분 외에 전극으로의 물질이동 및 전극 반응 속도가 낮음에 따른 저항 성분이 존재하기 때문에 이러한 점에 유의하여 단위 셀을 개발하여야 한다.

Fig. 6은 V-RFB에 의한 전력저장 시스템의 개념도를 나타낸다[4].

대용량 전력저장 시스템을 구성하기 위해서는 전지가 직류 저전압 전원이기 때문에 여러 개를 직렬 연결해야 한다. 또한 전지 본체에서는 전극 면적에 비례하여 전력이 얻어지며, 전극 면적에 의한 성능 변화는 거의 없다. 따라서 제조하기 쉬운 크기의 전극 면적으로 하나의 전극과 이온교환막, 바이폴라 플레이트로 구성된 셀을 조립한 스택(stack)을 만들고 이 스택을 몇 개 모아서 모듈화 함으로써 용량에 맞는 전력저장 시스템을 구성한다.



Battery cell stack

Fig. 6. Concept of power storage by V-RFB.

전지에 의한 전력저장은 여러 개의 스택을 직병렬 접속에 의해 모듈화 하여 큰 전력을 얻기 때문에, 전지의 특성뿐만 아니라 전지의 집적 방법, 전지 출력을 교류로 변환하기 위한 인버터의 특성이 전지 저장 시스템의 성능에 영향을 미친다. 따라서 이러한 점에 유의하여 전지의 용량을 결정하여야 한다.

3. 바나듐 레독스-흐름 전지에 대한 연구 동향

3.1. 일본

일본에서의 레독스-흐름 전지에 대한 연구는 1980년대 통산성의 moonlight계획에 의해 전자기술종합연구소(현 AIST)에서 Fe/Cr계열의 레독스 쌍을 이용한 Fe/Cr 레독스-흐름 전지에 대한 연구가 진행되었고, 1980년대 중반경 레독스 쌍으로 바나듐을 활용하는 전지가 호주의 skylas-Kazacos 교수에 의해 제안된 이래 1990년대에 sunshine계획의 일환으로 바나듐 레독스-흐름 전지에 대한 연구개발이 진행되었다.

최근에는 경제산업성(METI, ministry of economy, trade and industry)에서 2008년 “cool earth 에너지 혁신 기술계획”이 발표되었고, 이 계획의 기술 개발 로드맵 중 고성능 전력저장 기술에 레독스-흐름 전지에 대한 연구개발도 포함되어 있다[14].



Fig. 7. High performance power storage road-map of METI in Japan.

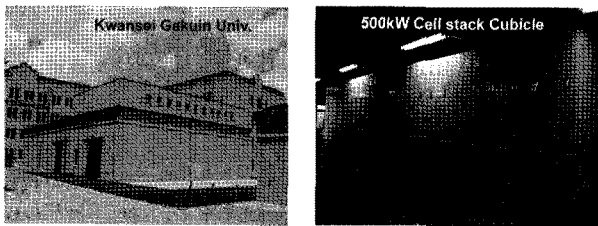


Fig. 8. 500 kW cell stack and installation building in Kwansai Gakuin Univ.

Fig. 7에 일본의 “cool earth 에너지 혁신 기술 기술 개발 로드맵 중 “고성능 전력저장”에 대한 내용을 나타냈다.

이 로드맵에 의하면 레독스-흐름 전지는 부하평준화, 전력 품질 향상, 부하변동 보상을 목적으로 연구가 진행되고 있으며, 2030년까지 kWh당 2만엔인 전력저장 시스템 개발을 목표로 하고 있다.

일본의 경우 바나듐 레독스-흐름 전지의 실증화가 전세계 중에서 가장 많이 진행되었으며, Table 2에 실증 사례를 나타냈으며[3], Fig. 8에 간세이 카꾸인 대학에 설치된 바나듐 레독스-흐름 전지 설비의 사진을 나타냈다[15].

또한, NEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organization)의 “풍력발전안정화 프로젝트”의 일환으로 2004년~2009년에 북해도의 “Tomamae Wind Villa Farm”에 바나듐 레독스-흐름 전지를 풍력발전 설비와 연계하여 운전하였다. 바나듐 레독스-흐름 전지 시스템은 최대출력은 Wind Farm출력의 20%인 6,000 kVA, 전지용량은 1.5시간 분량인 6,000 kWh로 제작하였다. 검증 결과 레독스-흐름 전지의 평균효율이

Table 2. Demonstration system of redox-flow battery for instance

Installation place	Purpose	Capacity
SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, Ltd. Building	Load leveling	AC 100 kW × 8 h
AIST		
Hokkaido Electric Power Horikapu Wind power	Wind power output equalization	AC 170 kW × 6 h
Dottori Sanyo Denki LCD plant	measure of the moment voltage decrease	AC 3,000 kW × 1.5 s
	Peak cut	AC 1,500 kW × 1 h
大林組(주) danrope golf cose	PV power stabilization	DC 30 kW × 8 h
Kwansai Gakuin Univ.	Load leveling	AC 500 kW × 10 h
CESI Research Institute	Load leveling	AC 42 kW × 2 h

84%로서 우수한 것으로 밝혀졌으며, 신뢰성 및 내구성 등에서 장주기인 경우 충분히 대응 가능한 것으로 판단하였다[16].

Fig. 9에 NEDO에서 진행된 일본 Tomamae 풍력단지 6 MW급 전력 저장 실증 프로그램의 개요를 나타냈다[17].

3.2. 미국

미국 NASA에서는 Fe/Cr계 레독스 쌍을 이용한 레독스-흐름 전지를 1970년대에 개발하여 우주선에 활용하는 등 실용화에 대한 많은 연구결과를 발표하였지만[4], 그 이후에는 연구가 진척되지 않았고, 논문 및 보고서의 발표도 거의 없었다.

최근 2000년대 초반부터 EPRI (electric power research institute)를 중심으로 대용량 전력저장 전지에 관한 실증실험을 해왔으며, 2007년에 작성된 에너지저장 개발 pathway를 보면, 2012년부터 레독스-흐름 전지를 비롯한 전지 시스템의 스케일-업을 실시하는 것으로 계획되어 있다[18].

또한 DOE (department of energy) 산하의 Energy Efficiency and Renewable Energy, Electricity Delivery

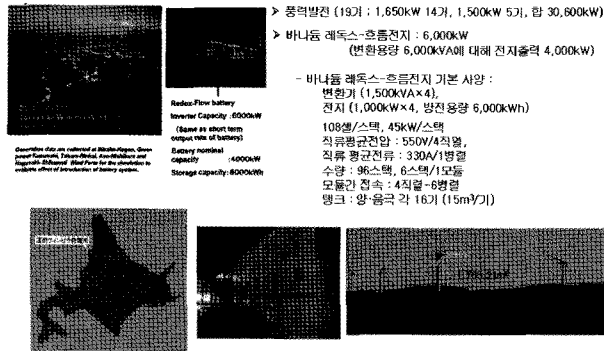


Fig. 9. Overview of NEDO project in Tomamae wind Farm with 6 MW scale vanadium redox-flow battery.

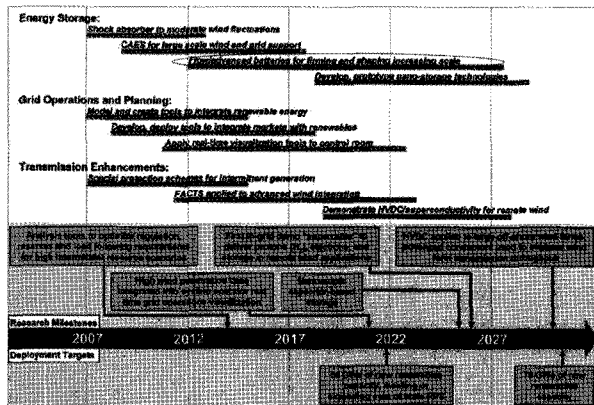


Fig. 10. Road-map for energy storage in EPRI.

and Energy Reliability의 에너지 저장 분야에서 AMERICAN RECOVERY & REINVESTMENT ACT (ARRA)의 프로젝트로 대용량 전력저장용 레독스-흐름 전지에 관한 연구가 진행되고 있다. 세부 내용을 살펴보면 다음과 같다. Primus Power Co.는 Flow battery용 50년 수명을 갖는 저가격, 고 성능의 전극 개발을 2011년 2백만\$의 예산으로 진행하고 있으며, Univ. of So. California에서는 Flow battery용 TEFSS (Transformative Electrochemical Flow Storage System) 개발에 2011년 약 1.5백만\$의 예산으로 진행하고 있다. 또한 ARRA의 에너지 저장 실증 프로젝트 중 Grid support를 위한 DISTRIBUTED ENERGY STORAGE에 대한 연구의 일환으로 Painesville Municipal Power가 32 MW급 municipal coal fired power plant와 1 MW (6~8MWr)급 바나듐 레독스-흐름 전지의 연계 실증을 약 4.2백만\$의 예산으로 진행하고 있으며, 바나듐 레독스-흐름 전지의 전신인 Fe/Cr계 레독스 흐름 전지를 이용

멤브레인, 제 21 권 제 2 호, 2011

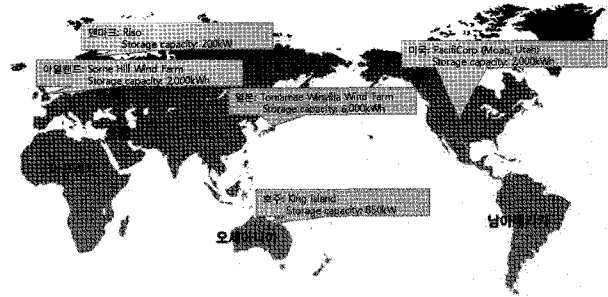


Fig. 11. Demonstration system of vanadium redox-flow battery for instance in the world.

Table 3. Sales list of VRB power systems Inc. for vanadium redox flow battery

- Tapbury Management - 2 MW × 6 hr VRB-ESS for Irish wind farm
- PacificCorp - 250 kW × 8 hr VRB-ESS (3.5 years of successful operation)
- Pinnacle - 1 MWh and 2 × 10 kWh VRB-ESS for RAPS applications in Australia
- Cougar Energy Australia - 90 systems 5 kW 4 hour systems AEST supported
- Magnetek - Letter of Intent for Eighty, 5 kW VRB-ESS systems
- Risø - 15 kW × 8 hr (120 kWh) VRB-ESS, Danish wind applications
- Eskom - 10 kWh VRB-ESS, back-up for substation of major South African utility
- Solon AG - 10 kWh VRB-ESS, solar applications in Germany
- University of Alaska - 10 kWh VRB-ESS, assessment in RAPS applications
- University of Aalborg Denmark - 5 kW 4 hour islanded grid system
- Edison Spa Italy - utility 5 kW 4 hour system
- South Carolina Air National Guard - 30 / 60 kW × 2 hr VRB-ESS, back-up power
- National Research Council Of Canada - 10 kWh VRB-ESS, RAPS
- Sitel (Slovenia) - 10 kWh VRB-ESS - Telecoms
- Canadian Telco provider - 5 kW off grid diesel reduction system

하여 PV와 연계한 250 kW (1 MWh)급 전지 연계에 대한 연구개발에 약 4.7백만\$의 예산으로 진행하고 있다[19].

3.3. 기타

현재 바나듐 레독스-흐름 전지를 대용량 전력저장 시스템으로 활용하여 태양광이나 풍력과 연계하여 실증되거나 실증된 대표적인 예를 Fig. 11에 나타냈으며,

	Data	cost per unit	Total costs
Current density	52mA/cm ²		
Electrode area	1.75m ² /kW		
V ₂ O ₅ - Energy	6.0kg/kWh		
Activation layer	3.5m ² /kW	50 €/m ²	350 €
Bipolar plate		65 €/kW	130 €
Frame, etc.		435 €/kW	870 €
Membrane	2.1 m ² / kW	25 €/m ²	105 €
Tanks	Each 550 l	185 € each	370 €
Pumps		160 € each	320 €
Control		500 €	500 €
Converter costs			
			2315 €
			→ 1157 €/kW
Storage costs			
V ₂ O ₅	180 kg	8.0 €/kg	1440 €
Electrolyte manuf.		3 €/kg	540 €
Tanks	Each 550 l	185 € each	370 €
			2350 €
			→ 78 €/kWh
TOTAL			4665 € → 155 € / kWh

Fig. 12. Cost of vanadium redox-flow battery (2 kW, 30 kWh).

VRB power systems Inc. (현 Prudent Energy Co.)에서 판매한 바나듐 레독스-흐름 전지 시스템을 Table 3에 나타냈다[20].

Table 3을 보면 알 수 있듯이, 전 세계적으로 태양광, 풍력발전 등 재생에너지 보급과 함께 대용량 전력저장 시스템으로서 바나듐 레독스-흐름 전지의 역할도 점점 커지는 것을 알 수 있다.

4. 바나듐 레독스-흐름 전지의 경제성

Andreas Jossen 등[21]에 의하면 Fig.12에 나타낸바와 같이 2 kW급(30 kWh 시스템) 바나듐 레독스-흐름 전지의 가격은 약 4,670유로(약 730만원, 1,544원/1유로)이고, kWh당 155유로(약 24만원)라고 평가하고 있다.

요소부품별 비율을 보면 바나듐 전해질이 약 31%를 차지함으로써 전해질이 전지 가격의 많은 부분을 차지함을 알 수 있다.

컨설팅 전문기업인 Pike Research는 Fig. 13에 나타낸바와 같이 2010년 세계 ESG (energy storage on the grid) 시장이 약 15억달러에 이를 것으로 추정하고 있으며, 2020년 약 350억 달러로 성장할 것으로 예측하고 있다[22].

Pike Research의 시장 예측에 의하면 레독스-흐름 전지에 의한 ESG시장은 2020년 약 50억달러(5조 4천억원, 1,080원/1달러) 규모에 이를 것으로 추정하고 있다.

Ikeuchi 등[5]은 바나듐 레독스-흐름 전지의 도입으로 인해 연간 전력요금에 약 12% 감소하고, 화력발전에 전력저장 시스템을 도입할 경우 CO₂ 배출량이 도입전

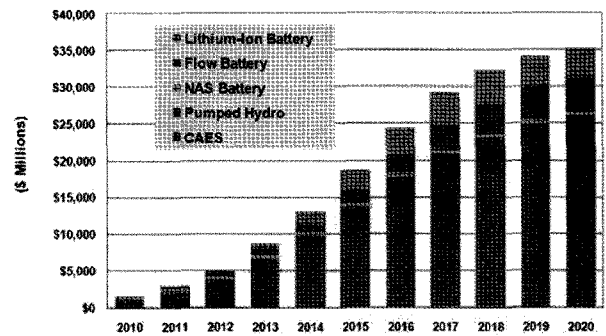


Fig. 13. ESG market prediction by Pike Research.

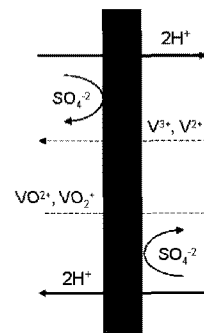


Fig. 14. Concept of cation exchange membrane in V-RFB.

104.9 t-C/년에서 도입후 102.6 t-C/년으로 감소하여 약 2.2%의 CO₂감축효과가 있다고 보고하고 있다.

이상과 같이 바나듐 레독스-흐름 전지의 가격은 아직도 저감할 필요성이 있는 반면, 대용량 전력 저장 시스템으로서의 시장성은 크고, CO₂감축효과도 크다는 것을 알 수 있다.

5. 바나듐 레독스-흐름 전지의 요소기술

생성물이 반응물과 혼합 저장되는 레독스-흐름 전지는 충·방전 진행에 따라 기전력이 변화한다. 이렇게 결정되는 기전력은 약 1~2 V이다. 이와 같이 전지의 특징은 직류 저전압 전원이고, 실제로 전류가 흐르는 경우, 전극 반응에 따른 저항, 전극 내 혹은 전해질 내의 전기전도에 따른 전압강하, 반응물 혹은 생성물의 확산 등의 이유 때문에 충전시에는 기전력 이상의 전압을 필요로 하며 효율 저하의 원인이 된다. 방전전압과 충전전압의 비가 전압효율이며, 방전 전하량과 충전 전하량의 비가 전류효율이고, 전압효율과 전류효율의 곱이 충·방전 에너지 효율(전력효율)이다.

V-RFB 전력 저장 시스템에서 중요한 요소 기술은 격막으로 사용되는 이온교환막이다.

Fig. 14는 V-RFB용 양이온교환막의 개념을 나타낸다[23].

높은 막 저항은 커다란 내부 iR저하의 원인이 되고, 막을 통한 이러한 iR손실은 V-RFB의 전압효율의 저하를 가져온다. 또한 V-RFB의 전해액으로 사용되는 4가지 바나듐 이온들(V^{2+} , V^{3+} , VO_2^+ , VO^{2+})이 막을 통해 상대 전극으로 이동하여 자기 방전함으로써 전류효율을 저하시킨다.

따라서 바나듐 레독스-흐름 전지용 격막으로 사용되는 이온교환막은 충·방전시 막을 통한 각 바나듐 이온의 이동에 의한 전류효율의 저하와 막 저항의 증가에 따른 전압효율의 저하를 방지하여야 하며, 산화제로도 사용되는 5가 바나듐이온에 대한 내구성이 높아야 하며, 가격도 낮아야 한다[9-12].

최근 화학적 안정성, 전기화학적 특성, 낮은 제조가격 등의 이점을 가지는 폴리설피론(polysulfone), 폴리에테르에테르케톤(polyether ether ketone, PEEK), 폴리이미드(polyimide), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole) 등과 같은 방향족 고분자들은 이온교환막의 기본 폴리머로 많이 이용되고 있다[24-28]. 또한 이들 고분자에 HPAs (heteropoly acid)를 첨가하여 제작한 막은 물 전기분해와 연료전지 성능에 좋은 영향을 준다고 알려져 있다[29].

Hwang 등[13]은 폴리설피론과 폴리페닐렌설파이드설피론(PPSS, polyphenylenesulfidesulfone)을 블록 공중합 시킨 폴리머로 Psf-PPSS 양이온교환막과 블록공중합에 HPAs의 일종인 텅스토포스포릭 산(TPA, tungstophosphoric acid)을 첨가하여 Psf-TPA-PPSS 양이온교환막을 바나듐 레독스-흐름 전지용 격막으로 사용하여 전지 성능을 평가하였다. 제작한 Psf-PPSS와 Psf-TPA-PPSS 막은 Nafion117과 비교하여 열적 안정성이 뛰어났고, 1 M (mol/L) H_2SO_4 용액에서의 막 저항도 Nafion117과 거의 동등 이하의 값을 가졌다. 또한 V-RFB에서의 막 저항도 Nafion117과 비교하여 거의 동등 이하의 값을 가졌다.

Qiu 등[30]은 PVDF (poly(vinylidene difluoride) 필름을 스틸렌과 DMAEMA (dimethylaminoethyl methacrylate)과 함께 방사선 조사에 의해 graft중합시켜 이온교환막을 제작하였으며, 이 막을 V-RFB격막으로 사용하여 실험한 결과 Nafion117을 사용한 V-RFB보다

OCV (open circuit voltage)가 높았다고 설명하고 있다.

Chen 등[31]은 PEEK를 술폰화함으로써 양이온교환막을 제작하여 V-RFB용 격막으로 사용하였다. 실험결과 5가 바나듐 용액에서 Nafion117보다 내구성이 안정하였다.

일반적으로 V-RFB용 격막으로 양이온교환막을 사용하면 Fig. 14에 나타낸바와 같이 막을 통하여 H^+ 이온이 이동하는데, 실제로 H^+ 의 이동은 옥소늄이온(H_3O^+)의 형태로 이루어지기 때문에 전지 실험 후 양극액이 음극액보다 용액 양이 많아진다. 이러한 현상은 격막으로 음이온교환막 또는 바이폴라 막을 사용하면 거의 일어나지 않는다[32].

Hwang 등[12]은 바나듐 이온의 투과성이 적다고 생각되는 시판의 음이온교환막과 이 음이온교환막에 전자선 가교화한 막을 이용하여 V-RFB 성능평가 실험을 하였다. 전자선으로 가교화한 막을 격막으로 이용하는 V-RFB의 전력효율은 82% 있고, 전지 셀 저항도 낮았으며, 전지의 cycle운전 중에도 전력효율은 80% 이상을 유지하였다.

Tian 등[33]은 시판의 음이온교환막과 양이온교환막을 V-RFB전지용 격막으로 사용하여 전지평가를 진행하였다. 그 결과 음이온교환막을 사용하는 V-RFB전지가 양이온교환막을 사용하는 V-RFB전지보다 전지 성능(전류효율, 에너지 효율)이 높았으며, 8회 이상의 충방전 사이클 실험에서도 Nafion117보다 효율이 높았다고 설명하고 있다.

Zhang 등[34]은 클로로메틸화한 poly(phthalazinone ether ketone)을 이용하여 음이온교환막을 제작하였고, 이 막을 V-RFB용 격막으로 사용하여 실험을 진행하였다. 그 결과 Nafion117막을 사용하는 V-RFB전지보다 전류효율이 높았다.

V-RFB전지의 요소기술로는 이온교환막 이외에도 전극 및 집전체가 있다. 전극의 경우에는 카본 펠트나 카본 크로스가 사용되며 이에 대한 연구는 많이 진척되어 있다[4]. 하지만, 집전체의 경우 일반적인 흑연 plate의 경우는 그 자체가 가지는 공극을 때문에 용액이 누출되는 문제점이 발생한다. 이를 보완하기 위해 고분자가 함침된 흑연 plate를 많이 사용되고 있지만 양극에서 집전체가 5가 바나듐 이온 수용액에 의해 부식되는 문제점이 발생하고 있다. 이를 해결하기 위한 연구개발이 필요하다고 판단된다. 최근에 시판되고 있는 carbon fiber-carbon composite plate은 집전체용 후보 물질 중의

하나로 판단된다.

6. 향후 전망

1) V-RFB는 가수 변화에 의한 충·방전이기 때문에 수소가스의 발생이나 자연발화에 의한 위험성이 없고, 전해용액은 묽은 황산을 사용하기 때문에 기존의 납축 전지와 동등한 취급이 가능하고, 상온에서 사용가능하기 때문에 고온으로 보온할 필요가 없고, 위험성이나 허더에 의한 로스가 없으며, 전해용액인 바나듐은 다른 이차전지와 같이 화학반응에 의한 충·방전이 아닌 바나듐 이온의 가수변화에 의한 충·방전이기 때문에 열화 없이 재 이용이 가능하고 반영구적으로 사용이 가능하다.

2) 바나듐은 전해용액으로부터 추출하여 회수가 가능하기 때문에 납축전지나 NAS전지와 같은 폐기처리는 불필요하다.

3) 바나듐 레독스-흐름 전지(V-RFB)는 다른 대용량 전력저장용 전지와 비교하여 에너지밀도가 낮다는 단점을 제외하면, 전극반응이 간단한 가역반응이고, 상온 조작이 가능하며, 환경친화적이고, 장수명이요, 유지보수가 간단하고, 쉽게 스케일-업이 가능하기 때문에 잉여전력 저장, 부하 평준화, 출력 전력의 원활화 등을 위한 대용량 전력저장 시스템으로 유망한 전지이다.

4) V-RFB는 부하 응답성이 좋고, 출력을 변화시켜도 효율이 변하지 않는다는 이점을 가지며, 화력발전과 같이 효율이 나쁜 정격 이하의 출력에서도 연계 운전하는 것이 가능하며, 전력계통 전체로서의 발전 효율 향상과 CO₂저감에도 기대된다.

5) V-RFB는 펌프, 탱크 등 보조 기기에 의해 설계되지만 연료전지 등과 비교하여 회전 부분이 적고, 배출물이 없으며, 보수 안전 설비를 설치하기 때문에 환경 및 안정성 면에서 유리하고, 과부하에도 견디어내며 부하 변동에 대응성이 좋다.

6) 전력 저장 시스템으로서 V-RFB는 매력적인 이점을 가지고 있으며, 재생에너지의 보급 확대 및 분산형 전원의 전개, 그리고 스마트 그리드 시장 확대와 함께 필요성이 더욱 커지리라 판단된다.

참 고 문 헌

1. C.-H. Ryu, G.-J. Hwang, and J.-C. Kim, "Review of redox-flow battery for the large-scale power storage connect with renewable energy", *National IT Industry Promotion Agency*, TIS-10-35, 29 (2010).
2. M. Watanabe, "스마트그리드", 長岡技術科学大学 講演資料, 2010. 11.
3. T. Horie, Y. Ishida, and H. Fujioka, "New Trends in Power Storage Systems", *NTT Building Technology Institute*, Engineering report (2004).
4. G.-J. Hwang, A.-S. Kang, and Haruhiko Ohya, "Review of the redox-flow secondary battery", *Chemical Industry and Technology*, **16(5)**, 455 (1998).
5. 池内貞広, 高橋光夫, "分散型電源設備の動向と省エネルギー対策", *総合設備コンサルタント技術年報*, **28**, 12 (2002).
6. SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, Ltd., "Vanadium redox-flow battery (V-RFB) for a variety of applications", Presentation paper (2002).
7. M. Skyllas-kazacos and F. Grossmith, "Efficient vanadium redox flow battery", *J. Electrochem. Soc.*, **134(12)**, 2950 (1987).
8. H. Tasai, T. Horigome, N. Nozaki, H. Kaneko, A. Negishi, and Y. Wada, "Characteristics of vanadium redox cell", *31回電池討論公演會要旨集*, Japan, p.301 (1990).
9. M. Skyllas-kazacos, D. Kasherman, D. R. Hong, and M. Kazacos, "Characteristics and performance of 1 kW UNSW vanadium redox battery", *J. Power Sources*, **35**, 399 (1991).
10. F. Grossmith, P. Llewellyn, A. G. Fane, and M. Skyllas-kazacos, "Evaluation of membranes for all-vanadium redox cell", *Proc. Electrochem. Soc. Symp.*, Honolulu, Oct., p.363 (1988).
11. G.-J. Hwang and H. Ohya, "Preparation of cation exchange membrane as a separator for the all-vanadium redox flow battery", *J. Membr. Sci.*, **120**, 55 (1996).
12. G.-J. Hwang and H. Ohya, "Crosslinking of anion

- exchange membrane by accelerated electron radiation as a separator for the all-vanadium redox flow battery”, *J. Membr. Sci.*, **132(1)**, 55 (1997).
13. J.-G. Kim, S.-H. Lee, S.-I. Choi, C.-S. Jin, J.-C. Kim, C.-H. Ryu, and G.-J. Hwang, “Application of Psf-PPSS-TPA composite membrane in the all-vanadium redox flow battery”, *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 756 (2010).
 14. <http://www.meti.go.jp/press/20080305001/20080305001.html>, March 5 (2008).
 15. SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, Ltd., “Power system solution with Vanadium redox-flow battery (V-RFB)”, Presentation paper, 2010.
 16. NEDO Report, “風力発電電力系統安定化等技術開発 - 経年特性分析研究 -”, 2010.3.
 17. G.-J. Hwang, “Vanadium redox-flow battery”, *Global SAMSUNG Tech. Conference 2008*, Energy Forum 2008, 2008.11.
 18. EPRI Discussion paper, “The power to reduce CO₂ emissions, The full portfolio”, 2007.8.
 19. <http://www.arpa-e.energy.gov/>, 2010.
 20. D. C. Liddell, “Comments of strategem consulting llc and VRB Power Systems Inc. on demand response and the energy commission’s load management authority”, *Integrated Energy Policy Report*, Docket No. 06-IEP-1E, June 15 (2007).
 21. A. Jossen and D. U. Sauer, “Advances in Redox-Flow Batteries”, *First International Renewable Energy Storage Conference*, Gelsenkirchen, 30~31 Oct., Germany, 2006.
 22. <http://www.pikeresearch.com/research/energy-storage-on-the-grid>, September 3 (2010).
 23. H. Ohya, K. Minamihira, G.-J. Hwang, T. Kuwahara, A. S. Kang, M. Aihara, and Y. Negishi, “Studies on membrane for redox flow battery IX. Cross-linking of tile membrane by the electron radiation and durability of the membrane”, *Denkikagaku*, **63(11)**, 1033 (1995).
 24. G.-J. Hwang, H. Ohya, and T. Nagai, “Ion exchange membrane based on block copolymer Part III. preparation of cation exchange membrane”, *J. Membr. Sci.*, **156**, 61 (1999).
 25. G.-J. Hwang and H. Ohya, “Preparation of anion exchange membrane based on block copolymers Part I; Amination of the chloromethylated copolymers”, *J. Membr. Sci.*, **140**, 195 (1998).
 26. S.-R. Choi, S.-J. Park, B.-K. Seo, K. W. Lee, S. T. Nam, and M.-J. Han, “Effect of propionic acid additive on preparation of phase inversion polysulfone membrane”, *Membrane Journal*, **18(4)**, 317 (2008).
 27. H. S. Cheon, M. Oh, and S. U. Hong, “Preparation and their characterization of blended polymer electrolyte membranes of polysulfone and poly(ether ether ketone)”, *Membrane Journal*, **13(1)**, 47 (2003).
 28. D. J. Kim, H. Y. Hwang, H. J. Kim, and S. Y. Nam, “Preparation and characterization of polysulfone substrate for reinforced composite membrane fuel cell membrane”, *Membrane Journal*, **19(1)**, 63 (2009).
 29. I.-Y. Jang, O.-H. Kweon, K.-E. Kim, G.-J. Hwang, S.-B. Moon, and A.-S. Kang, “Application of polysulfone (PSf)- and polyether ether ketone (PEEK)-tungstophosphoric acid (TPA) composite membranes for water electrolysis”, *J. Membr. Sci.*, **322(1)**, 154 (2008).
 30. J. Qiu, J. Zhang, J. Chen, J. Peng, L. Xu, M. Zhai, J. Li, and G. Wei, “Amphoteric ion exchange membrane synthesized by radiation-induced graft copolymerization of styrene and dimethylaminoethyl methacrylate into PVDF film for vanadium redox flow battery applications”, *J. Membr. Sci.*, **334**, 9 (2009).
 31. D. Chen, S. Wang, M. Xiao, and Y. Meng, “Preparation and properties of sulfonated poly(flourenyl ether ketone) membrane for vanadium redox flow battery application”, *J. Power Sources*, **195**, 2089 (2010).
 32. G.-J. Hwang and H. Ohya, “Unpublished data”, (1996).
 33. B. Tian, C.-W. Yan, and F.-H. Wang, “Modification and evaluation of membranes for vanadium redox flow battery applications”, *J. Applied Electroche-*

- mistry*, **34(12)**, 1205 (2004).
34. S. Zhang, C. Yin, D. Xing, D. Yang, and X. Jian, "Preparation of chloromethylated/quaternized poly (phthalazinone ether ketone) anion exchange membrane materials for vanadium redox flow battery applications", *J. Membr. Sci.*, **363**, 243 (2010).