Korean Chem. Eng. Res., 52(2), 182-186 (2014)
http://dx.doi.org/10.9713/kcer.2014.52.2.182
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

바나듐 레독스-흐름 전지에서 집전체의 전기화학적 특성

황갑진* · 오용환* · 유철휘* · 최호상,†**

*호서대학교 일반대학원 그린에너지공학과
336-795 충남 아산시 배방읍 호서로 79번길 20
**경일대학교 화학공학과
712-701 경북 경산시 하양읍 가마실길 50
(2013년 10월 28일 접수, 2013년 12월 24일 수정본 접수, 2013년 12월 29일 채택)

Electrochemical Properties of Current Collector in the All-vanadium Redox Flow Battery

Gan-Jin Hwang*, Yong-Hwan Oh*, Cheol-Hwi Ryu* and Ho-Sang Choi,†**

**Grad. School, Dept. Green Energy, Hoseo University, 20 Hoseo-ro 79 Beon-gil, Asan, Chungnam 336-795, Korea*
***Department of Chemical Engineering, Kyungil University, 50 Gamasil-gil, Hayang-eup, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-701, Korea*
(Received 28 October 2013; Received in revised form 24 December 2013; accepted 29 December 2013)

요 약

두 종류의 집전체(BP, bipolar plate)를 사용하여 바나듐 레독스-흐름 전지(V-RFB, vanadium redox-flow battery)의 성능을 평가하였다. V-RFB의 성능평가는 60 mA/cm^{2}의 전류밀도에서 진행하였다. A 집전체를 사용한 V-RFB의 기전력(SOC 100%에서의 OVC)은 1.47V, B 집전체를 사용한 V-RFB의 기전력은 1.54V를 나타냈다. A 집전체를 사용한 V-RFB의 셀 저항은 충전시에 4.44~5.00 Ω·cm^{2}을, 방전시에 3.28~3.75 Ω·cm^{2}를 보였으며, B 집전체를 사용한 V-RFB의 셀 저항은 충전시에 4.19~4.42 Ω·cm^2, 방전시에 4.71~5.49 Ω·cm^{2}를 나타냈다. 각 집전체를 사용한 V-RFB의 성능은 5회 충방전 실험을 진행하여 평가하였다. A 집전체를 사용한 V-RFB는 평균 전류효율 93.1%, 평균 전압효율 76.8%, 평균 에너지효율 71.4%를 나타냈으며, B 집전체를 사용한 V-RFB는 평균 전류효율 96.4%, 평균 전압효율 73.6%, 평균 에너지효율 71.0%를 나타냈다.

Abstract – Two commercial carbon plates were evaluated as a current collector (bipolar plate) in the all vanadium redox-flow battery (V-RFB). The performance properties of V-RFB were test in the current density of 60 mA/cm^2. The electromotive forces (OCV at SOC 100%) of V-RFB using A and B current collector were 1.47 V and 1.54 V. The cell resistance of V-RFB using A current collector was 4.44~5.00 Ω·cm^2 and 3.28~3.75 Ω·cm^2 for charge and discharge, respectively. The cell resistance of V-RFB using B current collector was 4.19~4.42 Ω·cm^2 and 4.71~5.49 Ω·cm^2 for charge and discharge, respectively. The performance of V-RFB using each current collector was evaluated. The performance of V-RFB using A current collector was 93.1%, 76.8% and 71.4% for average current efficiency, average voltage efficiency and average energy efficiency, respectively. The performance of V-RFB using B current collector was 96.4%, 73.6% and 71.0% for average current efficiency, average voltage efficiency and average energy efficiency, respectively.

Key words: Redox-flow Battery, Vanadium Redox-flow Battery, Current Collector, Energy Efficiency, Cell Resistance

1. 서 론

최근, 지구규모의 환경문제, 특히 지구온난화 가스(CO_2)의 발생 억제에 관심이 모아지면서 전 세계적으로 태양광, 풍력 등 재생에너지를 이용하는 발전시스템에 관한 연구 및 보급이 활발히 이루어지고 있다. 이러한 재생에너지를 이용하는 발전은 에너지 밀도가 낮고, 간헐적이기 때문에 원활한 전력의 공급 및 운전을 위해 대용량 전력 저장 기술이 필요하며, 레독스-흐름 전지는 그 중의 하나로 연구가 활발히 진행되고 있다[1,2]. 특히, 활물질로 바나듐을 사용하는 바나듐 레독스-흐름 전지(V-RFB, vanadium redox-flow battery)는 재생에너지의 원활한 전력공급과 부하 평준화, 비상용 전력을 위한 전력저장 시스템으로 연구가 진행되고 있다[3-12].

바나듐 레독스-흐름 전지(V-RFB)의 충·방전 반응은 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.

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: choihs@kiu.kr
‡이 논문은 동국대학교 화공생물공학과 김병식 교수님(초당대학교 총장님)의 정년을 기념하여 투고되었습니다.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

V-RFB는 집전체(BP, bipolar plate)-전극-격막-전극-집전체로 구성되어 하나의 셀을 형성하고, 이 셀이 수십장 체결되어 스택을 구성하게 된다. 전극은 카본펠트 또는 카본 크로스가 사용되며, 레독스 반응이 발생할 수 있는 사이트와 발생하는 전자의 통로를 제공하는 역할을 하며, 저항이 낮고, 레독스 반응 효율이 좋아야 한다. 격막은 양이온교환막 또는 음이온교환막이 사용되며, 막 저항이 낮고, V-RFB의 전해액으로 사용되는 4가지 바나듐 이온들(V^{2+}, V^{3+}, VO_2^+, VO^{2+})의 투과성이 낮아야 한다. 집전체는 전류를 잘 흘려주어야하기 때문에 저항이 거의 없어야 하며, 충방전 상태의 양, 음극액에 대해 높은 내구성을 가져야 한다.

또한 V-RFB 스택에서는 스택 구성을 위해 사용되는 매니홀더와 전해액간의 저항에 의해 shunt current가 발생하여 스택의 효율이 저하된다. 이러한 문제를 해결하기 위해 매니홀더의 형상에 대한 연구도 진행되고 있다[10].

본 연구에서는 바나듐 레독스-흐름 전지용 집전체로 2종류의 카본 플레이트를 사용하여, 전지에서의 전기화학적 특성평가를 진행하였다. 또한 이 집전체를 사용하였을 때의 전지의 성능에 대해서도 평가하였다.

2. 실 험

2-1. 집전체

집전체는 일도 F&C(한국)의 8710과 일본카본의 ESG를 사용하였다. 사용한 집전체의 두께는 모두 3 mm이었다. 본 논문에서는 일도 F&C의 8710을 A 집전체, 일본카본의 ESG를 B 집전체로 표시하였다.

2-2. V-RFB에서의 집전체 성능 평가

2-2-1. 실험 장치

실험 장치는 Fig. 1에 나타낸바와 같이 측정용 셀, 2개의 수용액 탱크, 펌프로 구성하였다. 양극액은 1몰 황산바나듐($VOSO_4$)을 2몰 황산에 녹인 용액을 사용하였고(5가 바나듐 수용액), 음극액은 양극액을 전해 환원한 수용액(3가 바나듐 수용액)을 사용하였다. 양극액은 과충전을 억제하기 위해 음극액보다 약간 많은 양을 사용하였다.

격막으로 양이온교환막인 Nafion117(Dupont Co.)을, 전극으로는

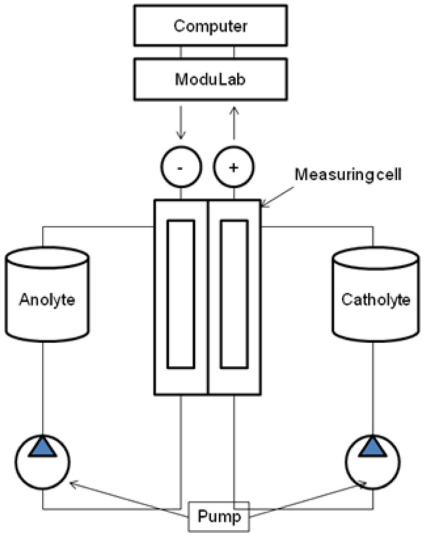


Fig. 1. Experimental set-up for electrochemical property measurement.

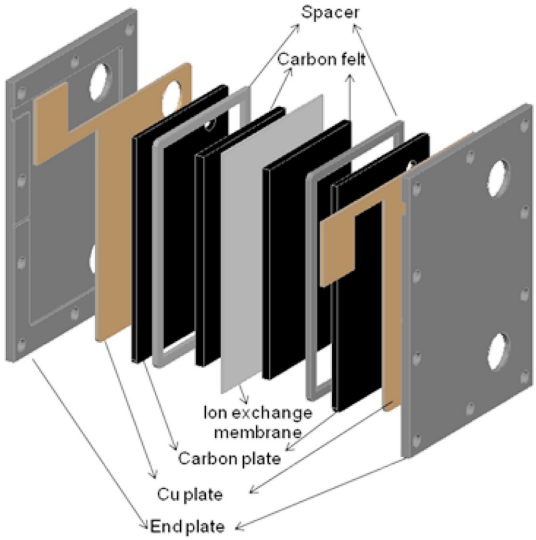


Fig. 2. Schematic diagram of the measuring cell.

XF30A(Toyobo Co.)을 사용하였다.

V-RFB에서의 전기화학적 특성을 평가하는 측정용 셀은 Fig. 2와 같이 카본 집전체, 양이온교환막, 카본 펠트 전극으로 구성하였다.

측정용 셀의 전극면적은 72 cm^2(60×120 mm)이다.

측정용 셀의 충·방전을 위하여 정전류/정전압의 공급이 가능한 ModulLab(Solartron Co.)을 사용하였고, 충·방전 심도를 측정하였다. 컴퓨터를 ModulLab에 연결하여 정전류 실험시의 셀 전압 변화를 모니터하였다.

실험은 실온에서 진행하였다.

바나듐 레독스 흐름 전지에서의 충방전 반응은 다음과 같다.

$$\text{양극: } VO^{2+} + H_2O \underset{\text{discharge}}{\overset{\text{charge}}{\rightleftharpoons}} VO_2^+ + 2H^+ + e^- \ (1.00V)$$

$$\text{음극: } V^{3+} + e^- \underset{\text{discharge}}{\overset{\text{charge}}{\rightleftharpoons}} V^{2+} \ (-0.26V)$$

2-2-2. V-RFB 성능 평가

V-RFB의 충·방전은 60 mA/cm^2의 전류밀도에서 진행하였다.

충·방전심도는 충전상태(SOC, state of charge)가 0~100%가 되도록 정전류 충전하였고, OCV(open circuit voltage)는 각 충전상태에서 충전을 멈춘 후 측정하였다.

전기화학적 특성 실험은 각 충전상태에서 정전류 충·방전을 진행하여 주어진 전류 값에서 측정된 셀 전압을 기록함으로서 진행하였다.

충·방전시의 셀 저항은 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.

$$R_c = (E_{mc} - E_m)/I_c \quad (1)$$

$$R_d = (E_m - E_{md})/I_d \quad (2)$$

여기서 R_c, R_d는 충전, 방전시의 셀 저항[Ω], E_{mc}, E_{md}는 충전, 방전시 측정한 셀 전압[V], E_m는 측정 충전상태에서의 개회로전압(open circuit voltage)[V], I_c, I_d는 충전, 방전시 셀에 가해준 전류[A]이다.

전류효율(η_C), 전압효율(η_V), 에너지효율(η_E)은 다음 식을 이용하여 산출하였다.

$$\eta_C = Q_D/Q_C \quad (3)$$

$$\eta_V = E_{AD}/E_{AC} \quad (4)$$

$$\eta_E = \eta_C \times \eta_V \quad (5)$$

여기서 Q_C, Q_D는 충전, 방전시의 쿨롱의 양[C], E_{AC}, E_{AD}는 충전, 방전시의 평균 셀 전압[V]이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. V-RFB의 개회로전압과 셀 전압

Fig. 3은 충·방전 상태 0~100%에서 각 집전체를 사용한 V-RFB의 충·방전시 개회로전압과 셀 전압의 관계를 나타낸다.

A 집전체를 사용한 V-RFB의 경우, 충전상태 0%에서 0.67 V의 개회로전압이 충전상태 5%에서 1.17V로 급격히 증가하였고, 충전상태의 증가와 함께 개회로전압도 서서히 증가하여 충전상태 100%에서 1.47 V를 나타냈다. 또한 방전상태 0%에서 1.47 V의 개회로전압이 방전상태 증가와 함께 서서히 감소하여 방전상태 100%에서 1.27 V를 나타냈다.

B 집전체를 사용한 V-RFB의 경우, 충전상태 0%에서 1.18 V의 개회로전압이 충전상태 증가와 함께 서서히 증가하여 충전상태 100%에서 1.54 V를 나타냈다. 또한 방전상태 0%에서 1.54 V의 개회로전압이 방전상태 증가와 함께 서서히 감소하여 방전상태 90%에서 1.22 V를 나타낸 후, 급격히 감소하여 방전상태 100%에서 0.49 V를 나타냈다.

각 집전체를 사용한 V-RFB의 개회로전압은 충전상태(SOC, state of charge)의 증가와 함께 증가하였고, 방전상태(SOD, state of discharge)의 증가와 함께 감소하였고, A 집전체를 사용한 V-RFB의 기전력(SOC 100%에서의 OVC)은 1.47 V, B 집전체를 사용한 V-RFB의 기전력은 1.54 V를 나타냈다.

A 집전체를 사용한 V-RFB의 경우, 충전상태 0%에서 1.33 V의 셀 전압이 충전상태 5%에서 1.55 V로 급격히 증가하였고, 충전상태의 증가와 함께 서서히 증가하여 충전상태 100%에서 1.75 V를 나타냈다. 또한 방전상태 0%에서 1.29 V의 셀 전압이 방전상태 증가와 함께 서서히 감소하여 방전상태 100%에서 0.97 V를 나타냈다.

B 집전체를 사용한 V-RFB의 경우, 충전상태 0%에서 1.5 V의 셀 전압이 충전상태 증가와 함께 서서히 증가하여 충전상태 100%에서 2.0 V를 나타냈다. 또한 방전상태 0%에서 1.24 V의 셀 전압이 방전상태 증가와 함께 서서히 감소하여 방전상태 90%에서 0.82 V를 나타낸 후, 급격히 감소하여 방전상태 100%에서 -0.59 V를 나타냈다.

이 결과들로부터 A 집전체를 사용한 V-RFB의 경우 안정한 입출력 전력을 얻기 위해서는 충전상태 5~100%와 방전상태 0~95%에서 운전하는 것이 적당하다는 것을 알 수 있었다. 또한 B 집전체를 사용한 V-RFB의 경우 안정한 입출력 전력을 얻기 위해서는 충전상태 10~100%와 방전상태 0~90%에서 운전하는 것이 적당하다는 것을 알 수 있었다.

3-2. V-RFB의 셀 저항

Fig. 4는 충·방전 상태 20~80%에서 각 집전체를 사용한 V-RFB의 충·방전시 개회로전압과 셀 전압의 관계를 나타낸다.

A 집전체를 사용한 V-RFB의 셀 저항은 충·방전상태가 증가하여도 크게 변하지 않았으며, 충전시에 4.44~5.00 $\Omega \cdot cm^2$을, 방전시에 3.28~3.75 $\Omega \cdot cm^2$를 나타냈다.

B 집전체를 사용한 V-RFB의 셀 저항은 충·방전상태가 증가하여도 크게 변하지 않았으며, 충전시에 4.19~4.42 $\Omega \cdot cm^2$을, 방전시에 4.71~5.49 $\Omega \cdot cm^2$를 나타냈다.

Fig. 4를 보면 알 수 있듯이, 충전시의 셀 저항은 B 집전체를 사용할 경우가 낮았으며, 방전시의 셀 저항은 A 집전체를 사용할 경우가 낮았다.

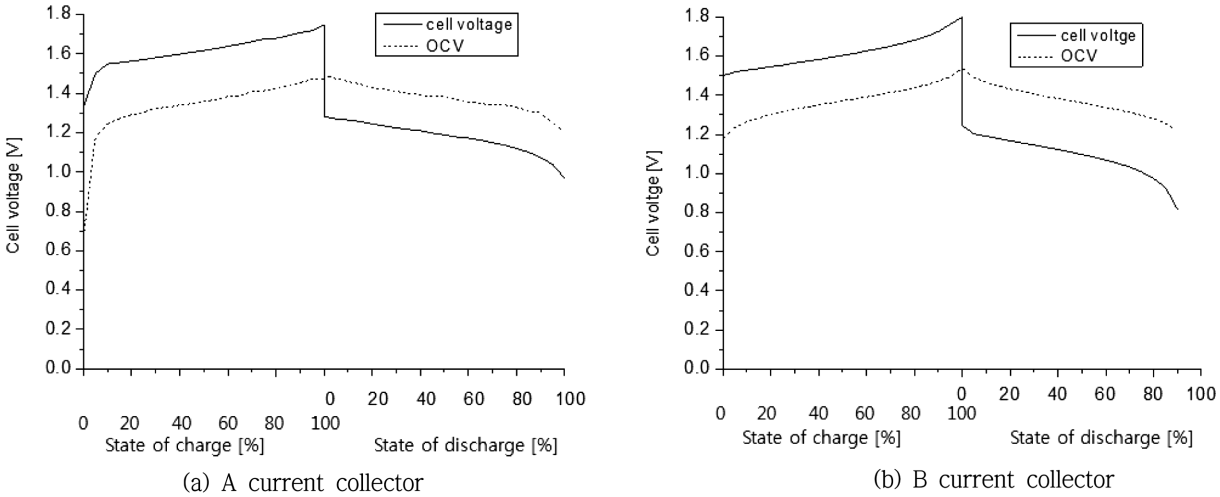
셀 저항은 전압효율에 영향을 미치게 되며, Fig. 4의 결과로부터 방전시 셀 저항이 낮은 A 집전체를 사용한 V-RFB의 전압효율이 B 집전체를 사용한 V-RFB의 전압효율보다 높은 값을 가질 것으로 추측할 수 있다.

3-3. V-RFB의 성능 평가

V-RFB의 성능은 충전시에 1.8 V까지, 방전시에 0.8 V까지 cut-off 방법을 이용하여 충·방전을 진행하여 사이클에 따른 전지의 전류효율, 전압효율, 에너지효율을 평가하였다.

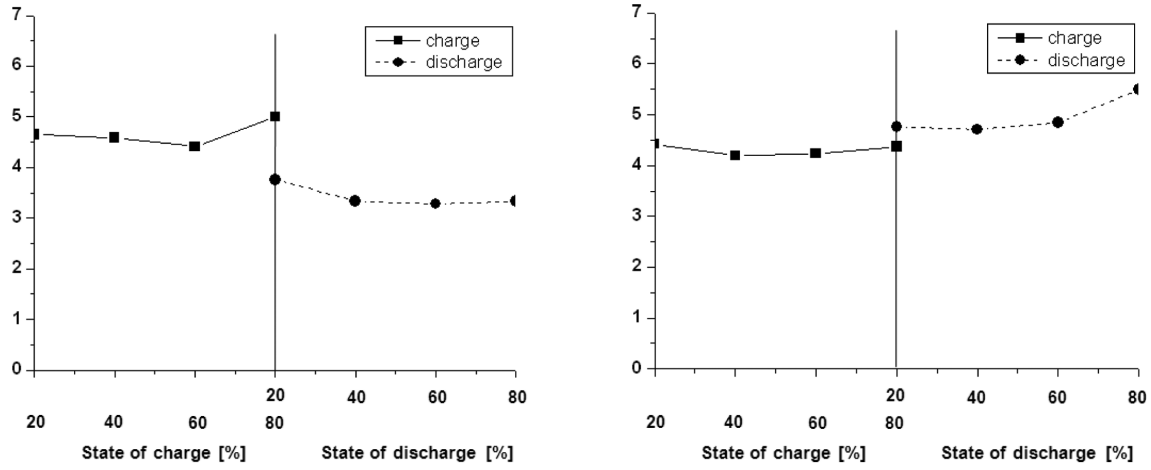
Table 1은 A와 B 집전체를 사용한 V-RFB의 셀 성능을 나타낸다.

A 집전체를 사용한 V-RFB의 각 사이클 실험에서 전류효율



(a) A current collector (b) B current collector

Fig. 3. Open circuit voltage and cell voltage of V-RFB using each current collector for charge and discharge at SOC (state of charge) of 0~100% and SOD (state of discharge) of 0~100%.



(a) A current collector (b) B current collector

Fig. 4. Cell resistance of V-RFB using each current collector for charge and discharge at SOC (state of charge) of 20~80% and SOD (state of discharge) of 20~80%.

Table 1. Cell performance properties after each cycle of the V-RFB using A and B current collector (1 M $VOSO_4$ in 2 M H_2SO_4 solution)

Current collector	Cycles	Current efficiency [%]	Voltage efficiency [%]	Energy efficiency [%]
A	1	93.0	76.9	71.5
	2	93.1	75.6	70.4
	3	93.0	77.0	71.6
	4	93.2	77.2	71.9
	5	93.3	77.2	71.5
	average	93.1	76.8	71.4
B	1	96.6	74.1	71.6
	2	96.4	73.8	71.1
	3	96.1	73.4	70.6
	4	96.4	73.5	70.8
	5	96.4	73.4	70.8
	average	96.4	73.6	71.0

93.0~93.3%, 전압효율 75.6~77.2%, 에너지효율 70.4~71.9%를 나타냈다. B 집전체를 사용한 V-RFB의 각 사이클 실험에서 전류효율 96.1~96.6%, 전압효율 73.4~74.1%, 에너지효율 70.6~71.6%를 나타냈다.

일반적으로 V-RFB의 성능에 있어서 전류효율은 사용되는 이온교환막에 의존하고, 전압효율은 사용되는 이온교환막, 전극과 집전체에 의존한다. 본 연구에서는 사용하는 이온교환막과 전극이 같기 때문에 전압효율은 집전체에 의해 결정될 것이다.

A 집전체를 사용한 V-RFB는 평균 전류효율 93.1%, 평균 전압효율 76.8%, 평균 에너지효율 71.4%를 나타냈다. B 집전체를 사용한 V-RFB는 평균 전류효율 96.4%, 평균 전압효율 73.6%, 평균 에너지효율 71.0%를 나타냈다.

A 집전체를 사용한 V-RFB의 평균 전류효율이 같은 이온교환막(Nafion117)을 사용하는데도 B 집전체를 사용한 V-RFB의 평균 전류효율보다 낮은 값을 보였다. 이는 실험에 있어서 셀을 체결할 때 전극과 이온교환막의 접촉 면적이 적어졌기 때문으로 판단된다.

A 집전체를 사용한 V-RFB의 평균 전압효율은 B 집전체를 사용한 V-RFB의 평균 전압효율보다 높은 값을 보였다. 이는 A 집전체의 저항이 B 집전체의 저항보다 낮기 때문으로 판단된다. A 집전체와 B 집전체를 사용한 V-RFB의 평균 에너지효율은 거의 같은 값을 보였다.

이 결과로부터 V-RFB의 전압효율 측면에서 A 집전체를 사용하는 것이 B 집전체를 사용하는 것보다 유용하다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 두 종류의 집전체(BP, bipolar plate)를 사용하여 바나듐 레독스-흐름 전지(V-RFB, vanadium redox-flow battery)의 성능을 평가하였다. V-RFB의 성능평가는 60 mA/cm^2의 전류밀도에서 진행하였다. 또한 각 집전체를 사용한 V-RFB의 성능은 5회 충방전 실험을 진행하여 평가하였다. 이와 같은 실험에 의해 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) A 집전체를 사용한 V-RFB의 기전력(SOC 100%에서의 OVC)은 1.47 V, B 집전체를 사용한 V-RFB의 기전력은 1.54 V를 나타냈다.

(2) 충전시의 셀 저항은 B 집전체를 사용한 V-RFB가 A 집전체를 사용한 V-RFB보다 낮았으며, 방전시의 셀 저항은 A 집전체를 사용한 V-RFB가 B 집전체를 사용한 V-RFB보다 낮았다.

(3) A 집전체를 사용한 V-RFB의 평균 전압효율(76.8%)은 B 집전체를 사용한 V-RFB의 평균 전압효율(73.6%)보다 높은 값을 보였다. 이 결과로부터 V-RFB의 전압효율 측면에서 A 집전체를 사용하는 것이 B 집전체를 사용하는 것보다 유용하다는 것을 알 수 있었다.

References

1. Hwang, G. J., Kang, A. S. and Ohya, H., "Research Review of the Redox-flow Battery," *Chem. Ind. Tech.*, **16**(5), 455-464(1998).
2. Choi, H. S., Kim, J. C., Ryu, C. H. and Hwang, G. J., "Research Review of the All Vanadium Redox-flow Battery for Large Scale Power Storage," *Membrane J.*, **21**(2), 107-117(2011).
3. Skyllas-kazacos, M. and Grossmith, F., "Efficient Vanadium Redox Flow Battery," *J. Electrochem. Soc.*, **134**(12), 2950-2953(1987).
4. Skyllas-Kazacos, M., Kasherman, D., Hong, D. R. and Kazacos, M., "Characteristics and Performance of 1 kW UNSW Vanadium Redox Battery," *J. Power Sources*, **35**, 399-404(1991).

5. Grossmith, F., Llewellyn, P., Fane, A. G. and Skyllas-kazacos, M., "Evaluation of Membranes for All-vanadium Redox Cell," *Proc. Electrochem. Soc. Symp.*, Honolulu, Oct.(1988).
6. Hwang, G. J. and Ohya, H., "Preparation of Cation Exchange Membrane as a Separator for the All-vanadium Redox Flow Battery," *J. Memb. Sci.*, **120**, 55-67(1996).
7. Oh, S. J., Jeong, J. H., Shin, Y. C., Lee, M. S., Lee, D. H., Chu, C. H., Kim, Y. S. and Park, K. P., "Characteristics of Poly(arylene ether sulfone) Membrane for Vanadium Redox Flow Battery," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **51**, 671-676 (2013).
8. Kim, J. G., Lee, S. H., Choi, S. I., Jin, C. S., Kim, J. C., Ryu, C. H. and Hwang, G. J., "Application of Psf-PPSS-TPA Composite Membrane in the All-vanadium Redox Flow Battery," *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 756-762(2010).
9. Sumitomo Electric Industries Ltd., Power system solution with vanadium redox-flow batery (V-RFB), Presentation paper(2010).
10. Xing, F., Zhang, H. and Ma, X., "Shunt Current Loss of the Vanadium Redox Flow Battery," *J. Power Sources*, **196**, 10753-10757(2011).
11. Prifti, H., Parasuraman, A., Winardi, S., Lim, T. M. and Skyllas-Kazacos, M., "Membranes for Redox Flow Battery Applications," *Membranes*, **2**, 275-306(2012).
12. Chen, D., Hickner, M. A., Agar, E. and Kumbur, E. C., "Selective Anion Exchange Membranes for High Coulombic Efficiency Vanadium Redox Flow Batteries," *Electrochem. Com.*, **26**, 37-40 (2013).