

바나듐레독스흐름전지 전해질 유량에 따른 성능변화

이건주¹ · 김선희^{2†}

¹상지대학교 환경공학과, ²상지대학교 신에너지·자원공학과

Effect of Electrolyte Flow Rates on the Performance of Vanadium Redox Flow Battery

KEON JOO LEE¹, SUNHOE KIM^{2†}

¹Dept. of Environmental Engineering Sangji University

²Dept. of New Energy & Resource Engineering Sangji University, 83, Sangjidae-gil Wonju-si, Gangwon-do, 220-702, Korea

Abstract >> The electrolyte flow rates of vanadium redox flow battery play very important role in terms of ion transfer to electrolyte, kinetics and pump efficiency in system. In this paper a vanadium redox flow battery single cell was tested to suggest the optimization criteria of electrolyte flow rates on the efficiencies. The compared electrolyte circulation flow rates in this experimental work were 15, 30 and 45 mL/min. The charge/discharge characteristics of the flow rate of 30 mL/min was the best out of all flow rates in terms of charging and discharging time. The current efficiencies, voltage efficiencies and energy efficiencies at the flow rate of 30 mL/min were the best. The IR losses obtained at the current density of 40 mA/cm², at the flow rates of 15, 30 and 45 mL/min were 0.085 V, 0.042 V and 0.115 V, respectively. The charge efficiencies at the current density of 40 mA/cm² were 96.42%, 96.45% and 96.29% for the electrolyte flow rates of 15, 30 and 45 mL/min, respectively. The voltage efficiencies at the current density of 40 mA/cm² were 77.34%, 80.62% and 76.10% for the electrolyte flow rates of 15, 30 and 45 mL/min, respectively. Finally, the energy efficiencies at the current density of 40 mA/cm² were 74.57%, 77.76% and 73.27% for the electrolyte flow rates of 15, 30 and 45 mL/min, respectively. The optimum flow rates of electrolytes were 20 mL/min in most of operating variables of vanadium redox flow battery.

Key words : Carbon felt(카본펠트), Vanadium(바나듐), Flow battery(흐름전지), Flow rate optimization(유량최적화), Carbon electrode(카본전극), Ion mass transfer(이온이동)

1. 서 론

화석연료 고갈과 온실가스 감축의무에 따라 신재생 에너지의 중요성이 대두되고 있다. 이에 따라 풍력, 태양광 등의 재생에너지의 수요가 점점 확대되고 있다.

하지만, 풍력이나 태양광 발전의 경우 출력의 변동이 환경에 따라 크게 변하기 때문에 이에 대한 해결방안으로 에너지저장시스템(ESS)의 필요성이 대두되고 있다. 에너지저장시스템의 활용은 상용 전력의 전력변동을 막을 수 있으며, peak shaving을 통하여 기존 화석연료의 생산량 저감에 크게 기여할 수 있다. 신재생에너지 시스템 및 전력저장용의 에너지저장 시스템의 장애요인은 높은 시설비와 저효율 및 단수명이었으나 이를 해

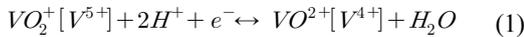
[†] Corresponding author : sunhoekim@sangji.ac.kr

Received : 2015.06.25 in revised form : 2015.07.15 Accepted : 2015.8.30

Copyright © 2015 KHNES

결하고자하는 노력이 이루어지고 있다. 대규모 태양광 발전 및 풍력 발전 단지에는 대용량 이차전지 저장시스템이 각광을 받고 있으며 잉여전력이나 야간 저부하시에는 양수발전, 압축공기 에너지저장, 초전도 에너지저장(SMES), 플라이휠 저장장치 등이 적용될 수 있다. 에너지저장에는 기존의 여러 가지 이차전지 시스템을 이용할 수 있으며 그 선정 조건으로는 안전성, 장수명, 폐기 처리(리사이클성) 등의 검토가 필요하다. 이들 중 레독스흐름전지는 안전하고 리사이클이 가능하며 출력과 용량의 독립적인 설계가 가능한 장점이 있기 때문에 대용량화가 용이하여 스마트 그리드, 분산형 전원 등에 기대가 되는 전지 시스템이다¹⁻⁶⁾.

레독스 플로우 전지는 기존의 이차전지와는 달리, 전해액 중의 활물질이 산화/환원되는 과정을 통하여 충전/방전되는 시스템으로 전해액의 화학적 에너지를 직접 전기에너지로 저장시키는 전기화학적 전력저장 시스템이다. 여러가지의 레독스 커플이 존재할 수 있지만, 그 중 바나듐을 사용한 바나듐레독스흐름전지(vanadium redox flow battery, VRFB)의 기전력은 약 1.4 V으로 상대적으로 높은 에너지 효율과 이온크로스오버 문제가 상대적으로 적다는 장점으로 인하여 현재 가장 활발히 연구개발되고 있다. 바나듐은 수용액에서 V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} 등의 여러 산화수의 상태가 가능하다⁷⁻⁹⁾. 그리고 전체적인 반응식은 아래와 같다:



식 (1) 은 양극전에서의 반쪽전지식이고 식 (2)는 음극의 반쪽전극식이다. 그리고 마지막 식 (3)은 양극과 음극을 합친 전체반응식이다. 바나듐레독스흐름전지의 개회로 전압은 1.26 V이다.

바나듐레독스흐름전지의 구성은 Fig. 1과 같이 전해

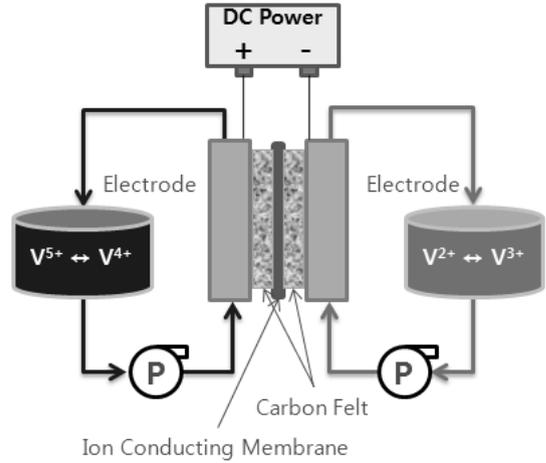


Fig. 1 Schematic diagram of a vanadium redox flow battery single cell

질막을 사이에 두고 양극과 음극의 전극으로 카본펠트를 사용한다. 바나듐레독스흐름전지는 일반적인 이차전지와는 달리 전해질용액이 전지내에 저장되어 있지 않고, 외부의 탱크에 액체상태로 저장되어 있으며 충전 과정 중에 펌프를 통하여 셀 내부로 공급되는 흐름전지이다. 또한 사용되는 전극은 비활성 전극으로 전극 자체는 화학 반응 없이 전극표면과 전해질 사이에서 반응을 하므로 수명이 길다는 장점이 있다. 또한, 상온작동을 하기 때문에 온도에 의한 전지소재의 열화 촉진 요인 등이 적어 장수명의 전지가 가능하다.

바나듐레독스흐름전지의 성능은 멤브레인의 이온전도성 및 바나듐이온 투과성¹⁰⁻¹²⁾, 그리고 카본펠트의 전극활성 및 물질전달에¹³⁻¹⁵⁾ 크게 영향을 받는데 본 연구에서는 카본펠트의 전극활성 및 전해질의 이동에 관계되어진 전해질의 유량의 변화가 바나듐레독스흐름전지의 성능에 주는 영향성을 연구하였다. 전해질의 유량은 15, 30 그리고 45 mL/min으로 정하였고 충전/방전 전류밀도는 40, 60 그리고 80 mA/cm²으로 설정하여 충전효율, 전압효율 그리고 에너지효율을 비교하였으며, 각 충전/방전 전류밀도와 유량에 따른 충전초기 전압과 방전초기 전압차인 IR손실도 비교하였다.

2. 실험

2.1 바나듐레독스흐름전지 단위셀

Fig. 1은 일반적인 바나듐흐름전지의 구조도를 설명하고 있다. 전해질막을 사이에 두고 음극과 양극에 전극으로서 카본펠트를 사용하여 샌드위치 되어진 형상을 하고 있다. 그리고 전해질용액은 펌프를 이용하여 순환시키고 있으며 그 유량의 변화를 주어 성능에의 영향을 본 논문에서는 관찰하였다.

본 연구에 사용된 레독스흐름전지용 전극인 카본펠트는 JNTG사의 제품으로서 두께는 4.5 mm이고 PAN 계열의 카본펠트이다. 그리고 카본펠트는 셀의 조립시 68%로 눌러 조립되었다. 본 연구를 위하여 사용된 카본펠트는 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 의 크기의 반응면적을 가지도록 설계하였다.

전해질용액은 3M의 H_2SO_4 를 용매로 하여 여기에 1.8M의 VO_2^+ 를 녹인 수용액 형태로 사용하여 단위 전지를 운전하였다. 여기에 사용된 증류수는 1차증류한 증류수를 초순수제조장치(Millipore, Mili Q System)를 이용하여 여과하여 비저항 18.3 M Ω cm 이상의 증류수를 사용하였다. 본 연구에서는 전해질용액의 순환용 펌프는 LongerPump[®]사의 제품을 사용하였다.

2.2 바나듐레독스흐름전지의 운전 및 제어

본 연구에서는 펌프를 이용하여 전해질의 유량을 제어하였는데 그 유량은 15, 30 그리고 45 mL/min으로 설정하였다. 그리고 충/방전시 같은 전류밀도를 사용하였으며 40, 60 그리고 80 mA/cm²의 3가지의 다른 충/방전 전류밀도를 사용하였다. 실험에 있어서의 순서는 일정한 유량으로 고정해놓은 상태에서 충/방전 사이클을 진행하였으며 위에 열거된 충/방전 전류밀도는 무작위로 진행하였다. 충전 시 셀의 전압이 1.75 V에 도달하면 이를 충전 cut-off voltage로 정하여 즉시 방전모드로 전환하였고 방전모드에서는 셀의 전압이 0.8 V에 도달하면

이를 방전 cut-off voltage로 정하여 다시 충전모드로 변환하게 하였다. 이 과정을 10회 반복하여 초기 1-3회의 충/방전 과정의 데이터는 앞서 진행한 실험의 영향을 받았을 수 있으므로 이 데이터는 사용하지 않고 4회부터의 데이터를 이용하여 반복되는 충/방전 사이클에서도 그 값이 변화가 없음을 확인하고, 그 평균을 취하여 충/방전 및 각종 효율을 계산하였다. 이차전지의 특성상 효율은 충전효율(CE), 전압효율(VE) 그리고 에너지 효율(EE)의 3가지로 정의할 수 있는데 아래와 같은 식으로 정의된다.

$$CE = \frac{\int_0^t I_{dis} dt}{\int_0^t I_{chg} dt} \times 100 \quad (4)$$

$$VE = \frac{EE}{CE} \times 100 \quad (5)$$

$$EE = \frac{\int_0^t I_{dis} V_{dis} dt}{\int_0^t I_{chg} V_{chg} dt} \times 100 \quad (6)$$

3. 결과 및 토론

본 연구에서는 전해질의 유량을 다르게 하여 그 결과로서 충/방전의 특성을 관찰하였다. 각 사이클별로 같은 전류밀도로 충/방전이 이루어 졌으며, 각각의 사이클에서는 다른 충/방전전류밀도로 실험이 이루어졌다. 사이클별 충/방전 전류밀도는 40, 60 그리고 80 mA/cm²으로 진행하였다. Fig. 2에는 그 결과로서의 충/방전 특성을 보여주고 있다. 긴 충전시간과 긴 방전시간을 가지는 것이 일반적으로 충/방전의 특성상 우수한 특성을 가진다고 이야기 할 수 있는데, 40, 60 그리고 80 mA/cm²의 모든 충/방전 전류밀도에서 공히 전해질유량 30 mL/min의 경구가 가장 우수한 충/방전 특성을 보여주었다. 또한, 충전초기의 전압과 방전초기의 전압차

이를 IR 손실이라고 하는데 적을수록 전지의 성능이 좋다고 할 수 있다. Fig. 2의 충/방전특성에서 나타난 것과 같이 IR 손실 역시 전해질유량 30 mL/min에서 가장 적은 것으로 나타내었다. 보다 자세한 IR 손실의 값과 비교

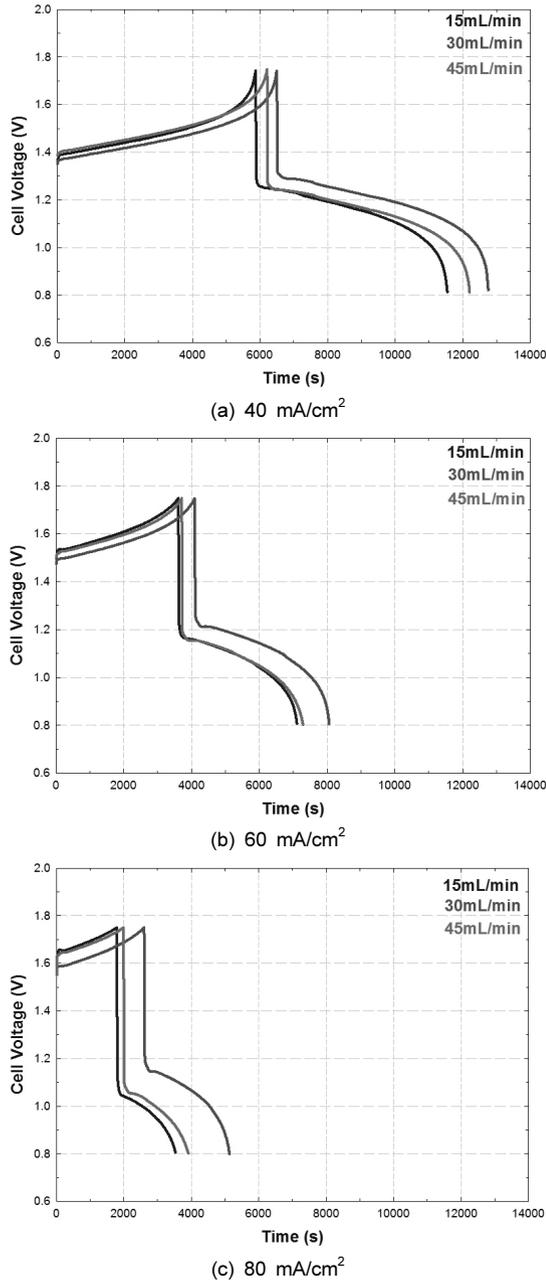


Fig. 2 Charge/discharge characteristics of a vanadium flow battery single cell

되어진 결과는 Fig. 3에 보다 자세하게 설명되어 있다.

Fig. 3에는 IR 손실이 열거 되어있는데 모든 충/방전 전류밀도에서 유량 30 mL/min에서 가장 IR 손실이 적은 것으로 나타났다. 40 mA/cm²의 충/방전 전류밀도에서 15, 30 그리고 45 mL/min의 유량별로 각각 0.085, 0.042 그리고 0.115 V의 IR 손실을 나타냈다. 80 mA/cm²의 충/방전 전류밀도에서는 15, 30 그리고 45 mL/min의 유량별로 각각 0.272, 0.209 그리고 0.316 V의 IR 손실을 나타냈다. 마지막으로 80 mA/cm²의 충/방전 전류밀도에서 15, 30 그리고 45 mL/min의 유량별로 각각 0.491, 0.357 그리고 0.557 V의 IR 손실을 나타냈다. 전류밀도가 높아짐에 따라 보다 높은 IR 손실을 보였다. 그리고 유량별로는 45 mL/min의 유량에서 IR 손실이 15 mL/min의 경우보다 더 높은 것으로 나타났다. 전해질유량 30 mL/min에서 가장 우수한 충/방전특성이 가장 우수한 이유는 유량에 따른 이온의 물질전달 성향으로 파악할 수 있다. 향후 보다 이의 분석을 위한 자세한 분석이 요구 되겠지만 유량의 증가에 따라 한계전류를 높일 수 있다. 이는 과전압을 감소시키게 된다. 하지만, 유량이 과하게 올라간다면 오히려 이온의 전극표면 흡착이 어려워지기 때문에 과전압이 높아지게 된다고 추정할 수 있다¹⁶⁻¹⁷⁾.

Fig. 4에는 유량의 변화에 따른 효율을 나타내었다. (a), (b) 그리고 (c)는 각각 충/방전전류 40, 60, 80

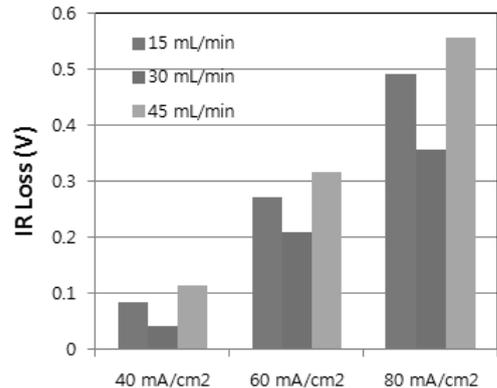


Fig. 3 IR loss by electrolyte flow rates

mL/min에서의 효율들이다. 각각 충전효율(CE)의 경우 45 mL/min의 유량에서 약간 낮은 값을 보이긴 했지만 큰 차이를 보이지는 않았지만 전체적으로 전해질유량

30 mL/min에서 가장 우수한 성능을 나타낸 것을 확인할 수 있었으며, 전압효율의 경우 역시 전해질유량 30 mL/min에서 모든 충/방전 전류에서 두드러진 값을 나타내었다. 그리고 에너지효율의 경우 역시 충전효율이 큰 차이를 보이지 않기 때문에 전압효율과 비슷한 경향으로 전해질유량 30 mL/min에서 가장 우수한 값을 나타내는 것으로 볼 수 있다. 충/방전 전류밀도 40 mA/cm²에서의 충전효율은 전해질유량 15, 30 그리고 45 mL/min에서 각각 96.42%, 96.45% 그리고 96.29%이었고, 전압효율은 전해질유량 15, 30 그리고 45 mL/min에서 각각 77.34%, 80.62% 그리고 76.10%이었으며 에너지효율은 전해질유량 15, 30 그리고 45 mL/min에서 각각 74.57%, 77.76% 그리고 73.27%이었다. 충/방전 전류밀도 60 mA/cm²에서의 충전효율은 전해질유량 15, 30 그리고 45 mL/min에서 각각 96.67%, 96.83% 그리고 96.26%이었다. 전압효율은 전해질유량 15, 30 그리고 45 mL/min에서 각각 68.47%, 70.62% 그리고 66.44%이었으며 에너지효율은 전해질유량 15, 30 그리고 45 mL/min에서 각각 66.19%, 66.38% 그리고 63.96%이었다. 마지막으로 충/방전 전류밀도 80 mA/cm²에서의 충전효율은 전해질유량 15, 30 그리고 45 mL/min에서 각각 96.74%, 98.14% 그리고 96.06%이었고, 전압효율은 전해질유량 15, 30 그리고 45 mL/min에서 각각 57.56%, 64.08% 그리고 58.27%이었으며 에너지효율은 전해질유량 15, 30 그리고 45 mL/min에서 각각 55.69%, 62.89% 그리고 55.97%이었다.

각 유량별 충전 용량은 Table 1에 정리하였다. 충전 용량은 Ahr의 단위를 가지며 충전되어진 전하량을 의미하는데 전류밀도가 낮을수록 충전되어지는 전하의

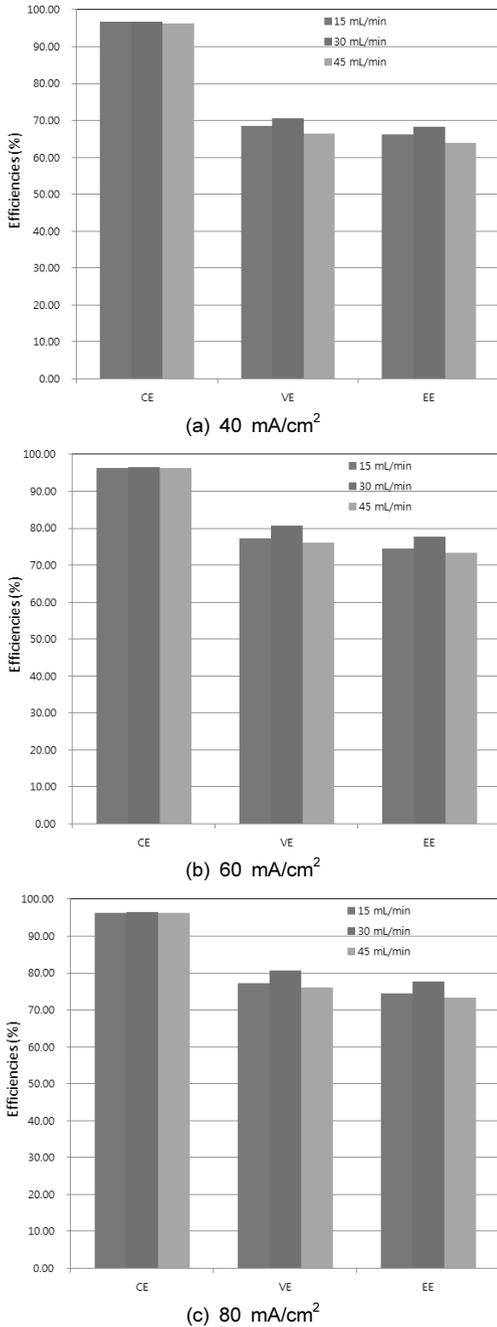


Fig. 4 Efficiencies (CE, VE and EE) by electrolyte flow rates

Table 2 Charge capacities by current densities and flow rates (A hr)

	15 mL/min	30 mL/min	45 mL/min
40 mA/cm ²	0.99	1.44	1.10
60 mA/cm ²	1.50	1.70	1.54
80 mA/cm ²	1.63	1.80	1.72

양은 커진다. 충전용량에서 역시 모든 충/방전 전류밀도 중에서 30 mL/min의 전해질유량에서 가장 높은 것으로 나타났다.

전해질유량별 충/방전 특성에 있어서 전해질유량 30 mL/min에서 가장 우수한 성능을 나타내었다. 항 후 전산유체역학(computational flow dynamics, CFD) 및 각종 전기화학적 분석기법을 이용하여 유체유동의 특성과 전기화학적 변수와의 상관관계를 분석 및 예측이 이루어진다면 학문적, 산업적으로 매우 가치있는 단서를 제공할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 바나듐레독스흐름전지의 전해질의 유량이 그 성능에 미치는 영향에 관하여 관찰해 보았다. 15, 30 그리고 45 mL/min의 전해질용액의 유량을 비교하였으며 40, 60 그리고 80 mA/cm²의 전류밀도에서 비교를 행한 결과 전해질유량 30 mL/min에서 가장 우수한 성능을 나타냈다. 여러 가지의 충/방전 전류밀도에서 모두 우수한 성능을 보였으며 전기적인 특징인 IR 손실 역시도 모든 충/방전 전류밀도에서 우수한 특성을 나타내었다. 항 후 보다 큰 대면적의 단위셀과 적층되어진 스택을 이용하여 전기화학적 분석 및 유체유동에 관한 CFD 등을 이용한 모델링을 통하여 보다 심도 깊은 분석과 최적화 등을 통하여 산업용 대형 레독스흐름 전지시스템의 스택운전, 시스템운전 소비전력등을 위한 설계에 단초가 되는 자료를 제공하였다.

후 기

이 논문은 2012년도 상지대학교 교내 연구비 지원에 의한 것임.

References

1. H. Choi, G. Hwang, J. Kim, and C. Ryu, "Study

- on Current Collector for All Vanadium Redox Flow Battery", KHNES, Vol. 22, 2011, p. 240.
2. K. L. Huang, X. G. Li, S. Q. Liu, N. Tan, and L. Q. Chen, "Research progress of vanadium redox flow battery for energy storage system in China", Renewable Energy, Vol. 33, 2008, p. 186.
3. K. J. Kim, M. S. Park, J. H. Kim, U. Hwang, N. J. Lee, G. J. Jeong, and Y. J. Kim, "Novel catalytic effects of Mn₃O₄ for all vanadium redox flow batteries", Chemical Comm., Vol. 48, 2012, p. 5455.
4. C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, J. González-García, D. A. Szánto, and F. C. Walsh, "Redox flow cells for energy conversion", Journal of Power Sources, Vol. 160, 2006, p. 716.
5. S. Jeong, S. Kim, and Y. Kwon, "Performance enhancement in vanadium redox flow battery using platinum-based electrocatalyst synthesized by polyol process", Electrochimica Acta, Vol. 114, 2013, p. 439.
6. S. Jeong, S. An, J. Jeong, J. Lee, and Y. Kwon, "Effect of mesocellular carbon foam electrode material on performance of vanadium redox flow battery", Journal of Power Sources, Vol. 278, 2015, p. 245.
7. M. Rychick, and M. S. Kazacos, "Evaluation of Electrode Materials for Vanadium Redox Cell", J. Power Sources, Vol. 19, 1987, p. 45.
8. M. S. Kazacos, M. Cheng, and M. Kazacos, "Vanadium Redox Cell Electrolyte Optimization Studies", J. Appl. Electrochem, Vol. 20, 1990, p. 463.
9. M. S. Kazacos, M. Cheng, and M. Kazacos, "Vanadium Redox Cell Electrolyte Optimization Studies", Hydrogen and Human Life, Hydrogenpress, Korea, 2002, p. 105.
10. B. Yin, Z. Li, W. Dai, L. Wang, L. Yu, and J. Xi, "Highly branched sulfonated poly(fluorenyl ether ketone sulfone)s membrane for energy efficient vanadium redox flow battery", Journal of Power Sources, Vol. 285, 2015, p. 109.
11. J. Li, Y. Zhang, S. Zhang, and X. Huang,

- “Sulfonated polyimide/s-MoS₂ composite membrane with high proton selectivity and good stability for vanadium redox flow battery”, *Journal of Membrane Science*, Vol. 490, 2015, p. 179.
12. C. Minke, and T. Turek “Economics of vanadium redox flow battery membranes”, *Journal of Power Sources*, Vol. 286, 2015, p. 247.
 13. H. Choi, G. Hwang, J. Kim, and C. Ryu, “Electrochemical Oxidation of Carbon Felt for Redox Flow Battery”, *KHNES*, Vol. 22, 2011, p. 721.
 14. C. Chu, S. Jeong, J. Jeong, S. Chun, J. Lee, and Y. Kwon, “A Study on The Effects of Three Different Carbon Catalysts on Performance of Vanadium Redox Flow Battery”, *KHNES*, Vol. 26, 2015, p. 170.
 15. H. Zhu, Y. Zhang, L. Yue, W. Li, G. Li, D. Shu, and H. Chen, “Graphite-carbon nanotube composite electrodes for all vanadium redox flow battery”, *J. Power Sources*, 184, 2008, p. 637.
 16. E. A. Hogge, and M. B. Kraichman, “The Limiting Current on a Rotating Disc Electrode in Potassium Iodide-Potassium Triiodide Solutions”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 76, No. 5, 1954, p. 1431.
 17. A. Bard, and L. R. Faulkner, “Electrochemical methods”, (2nd Edi.), Wiley, USA, 2000, pp. 140-145.