

<학술논문>

DOI <http://dx.doi.org/10.3795/KSME-B.2016.40.12.769>

ISSN 1226-4881(Print)  
2288-5324(Online)

## 온도와 이온농도의 변화에 대한 바나듐 레독스 플로우 배터리의 방전 효율에 관한 수치해석

이 종 현\* · 박 희 성\*\*

\* 창원대학교 대학원 기계공학과

### Numerical Investigation of the Discharge Efficiency of a Vanadium Redox Flow Battery with Varying Temperature and Ion Concentration

Jonghyeon Lee\* and Heesung Park\*\*

\* Graduate school of Mechanical Engineering, Changwon Nat'l Univ.

(Received May 30, 2016 ; Revised September 2, 2016 ; Accepted October 8, 2016)

**Key Words:** Vanadium Redox Flow Battery(바나듐 레독스 플로우 배터리), Numerical Simulation(수치해석), Temperature(온도), Ion Concentration(이온 농도), Electrochemical Efficiency(전기화학적 효율)

**초록:** 본 연구는 화학종을 포함한 반응을 위해 종합적인 보존법칙과 운동학적 모델을 사용하여 수치해석을 진행하였다. 삼차원 형상으로 전극 전위, 바나듐 이온농도, 과전압 그리고 저항손실을 계산하였다. 셀의 온도, 초기 바나듐 이온농도를 변수로 설정하고 각 변수에 따른 전압과 손실을 계산하였다. 계산된 양극, 음극에서의 과전압과 전해액 상의 저항 손실을 통해 각각의 변수가 바나듐 레독스 플로우 배터리의 전기화학적 성능에 미치는 영향을 수치해석적으로 예측하고 분석하였다. 셀의 온도가 20 °C에서 80 °C로 증가되면 전압효율은 89.34%에서 87.29%로 2.05% 감소한다. 바나듐 농도가 1500mol/m<sup>3</sup>에서 3000mol/m<sup>3</sup>으로 증가되면 전압효율은 88.65%에서 89.25%로 0.6% 상승하였다.

**Abstract:** In this study, a numerical simulation of a vanadium redox flow battery was investigated for reactions involving an electrochemical species using comprehensive conservation laws and a kinetic model. For a 3-D geometry of the cell, the distributions of electric potential, vanadium concentration, overpotential, and ohmic loss were calculated. The cell temperature and initial vanadium ion concentration were set as variables. The voltage and electrochemical loss were calculated for each variable. The effects of each variable's impact on the electrochemical performance of a vanadium redox flow battery was numerically analyzed using the calculated overpotential in the electrode and the ohmic loss in the electrolyte phase. The cell temperature increased from 20°C to 80 °C when the voltage efficiency decreased from 89.34% to 87.29%. The voltage efficiency increased from 88.65% to 89.25% when the vanadium concentration was changed from 1500 mol/m<sup>3</sup> to 3000 mol/m<sup>3</sup>.

- 기호설명 -

$C_i$  : 이온 농도(mol/m<sup>3</sup>)

$D_i$  : 이온 확산 계수(m<sup>2</sup>/s)

$D_{i,eff}$  : 효율적 이온 확산 계수(m<sup>2</sup>/s)

$E_0$  : 기준 전위(V)

$E_{bp}$  : 전압(V)

$E_{eq}$  : 평형 전위(V)

$F$  : 패러데이 상수

$I$  : 배터리 전류(A)

$i$  : 반응전류밀도(mA/cm<sup>2</sup>)

$i_0$  : 기준전류밀도(mA/cm<sup>2</sup>)

$N_i$  : 이온 농도 확산(mol/m<sup>3</sup> s)

$n$  : 반응 전자수

$R$  : 기체상수(J/mol K)

$R_{cell}$  : 배터리 저항( $\Omega$ )

† Corresponding Author, heesungpark@changwon.ac.kr

© 2016 The Korean Society of Mechanical Engineers

- $S_i$  : Source 항( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
- $T$  : 셀 온도(K)
- $u$  : 이온 속도(m/s)
- $u_{m,j,\text{eff}}$  : 효율적 이온 유속(ml/min)
- $V_{\text{loss,tot}}$  : 총 전압 손실(V)
- $z_i$  : 이온 원자가
- $\alpha_a$  : 음극 전하 전달 계수
- $\alpha_c$  : 양극 전하 전달 계수
- $\delta_m$  : 멤브레인 두께(m)
- $\varepsilon$  : 전극 투과성
- $\eta_{\text{neg}}$  : 음극 과전압(V)
- $\eta_{\text{pos}}$  : 양극 과전압(V)
- $\eta_{\text{act}}$  : 활성화 과전압(V)
- $\eta_{\text{con}}$  : 농도 과전압(V)
- $\eta_{\text{ohm}}$  : 저항 손실(V)
- $\eta_v$  : 전압 효율(%)
- $\sigma_m$  : 멤브레인 전도도(S/m)
- $\phi_s$  : 전극 전위(V)
- $\phi_l$  : 전해질 전위(V)

1. 서 론

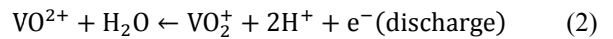
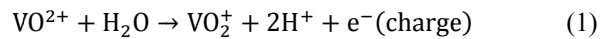
최근 전력 시스템이 급속한 변화를 겪고 있다.<sup>(1)</sup> 환경 친화적이고 높은 에너지 효율을 가지는 전원의 연구는 매우 중요한 문제이다.<sup>(2)</sup> 최근 지구 온난화, 연료 고가의 문제로 인해 풍력, 연료전지, 태양광 등의 신재생 에너지가 주목 받고 있다. 따라서 스마트 그리드에 대한 관심이 증가하고 있다.<sup>(3,4)</sup> 그러나 풍력과 태양광 등의 신재생 에너지는 기후 환경에 따라 간헐적으로 변한다. 이로 인해 안정적인 전력수급 계획을 세우기 어렵기 때문에 기존의 전력망 및 전력 시장에 통합하는 것은 기술적, 경제적인 해결책이 요구된다.<sup>(5-9)</sup> 이를 위해 전력을 저장하였다가 전력이 요구되는 때에 공급하는 에너지 저장 장치(Ess, Energy Storage System)가 전 세계적으로 주목 받고 있다.<sup>(10,11)</sup> ESS 중에서 지리적 제약이 없고 다양한 용량의 설치가 가능한 2차전지 기술이 가장 주목 받고 있다. 2차전지 중에서 리튬 이온 전지가 많이 사용되고 있다. 하지만 리튬 이온 전지는 수명이 짧고, 충전/방전 과정시 수지상 조직이 형성되고 용량이 점차 감소하며 단락의 위험이 있다.<sup>(12,13)</sup> 전력 발생이 일정하지 못한 상황이나 전력 수요가 급격히 증가 또는 감소하여 효율적인 에너지의 운용이 요구된다. 따라서 수명이 길고, 심방전(Deep discharge)에 대한 내성, 활성 열 관리, 에너지와 전력의 독립성

및 에너지 효율성이 약 90%인 바나듐 레독스 플로우 배터리(Vanadium Redox Flow Battery,VRFB)가 ESS중 기술적으로 가장 성숙한 전지로 주목받고 있다.<sup>(6,14,15)</sup> VRFB는 기존의 전통적인 2차 전지와는 다르게 저장 에너지가 전해질 용액안에 존재한다.<sup>(16)</sup> 이러한 특성과 장점들로 인해 현재 많은 연구가 진행되고 있으나 내구성과 저가격, 재료 기술에 대한 연구가 대부분이다. 정확한 성능 예측을 위한 이론적/수치해석적 기법개발이 필요하므로 본 연구에서는 VRFB의 온도와 바나듐 이온 농도가 방전시 성능에 미치는 영향을 3차원 수치해석적으로 진행하였다. 그 결과 온도와 이온 농도가 전압효율에 미치는 영향을 손실별로 예측하였다.

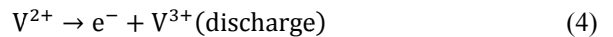
2. 바나듐 레독스 플로우 배터리 원리

VRFB의 화학반응은 다음과 같이 진행된다.

양극



음극



위의 식에서 보는 바와 같이 충전 과정일 때 양극에서 산화, 음극에서 환원 반응이 일어나며 방

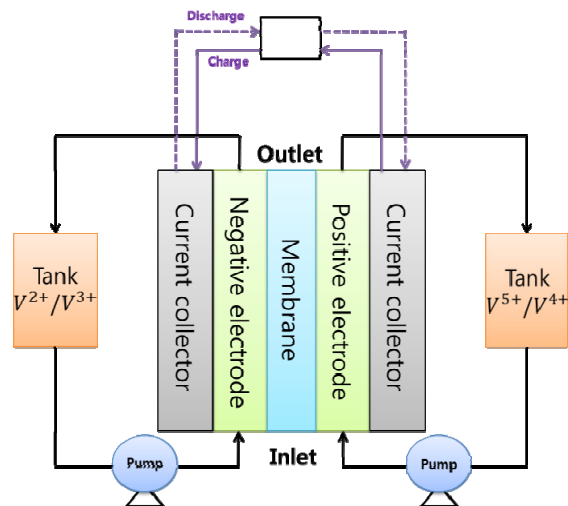


Fig. 1 Schematic diagram of the vanadium redox flow battery

전 과정일 때에는 양극에서 환원, 음극에서 산화 반응이 일어나게 된다. 바나듐 레독스 플로우 배터리의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 VRFB는 멤브레인, 음극과 양극의 카본펠트전극, 두개의 집전부, 바나듐 용액 탱크, 용액을 공급하는 펌프로 구성되어있다. 펌프를 이용하여 외부 탱크에 있는 바나듐 용액을 VRFB셀에 공급한다. 공급되어진 바나듐 용액은 VRFB셀 안에서 식 (1)~(4)와 같이 산화/환원의 화학반응을 통해 전기에너지를 생산한다. 펌프를 통해 유량을 제어할 수 있으며, 외부 탱크에서 바나듐 이온농도를 제어할 수 있다.

### 3. 수치해석

#### 3.1 수치해석적 모델

VRFB의 수치해석 형상은 Fig. 2(a)와 같이 음극 전극, 양극 전극, 멤브레인으로 구성하였다. 음극 전극과 양극 전극의 밀면이 이온의 입구 부분이며 윗면이 출구부분이다. 격자는 Fig. 2(b)와 같이 직육면체 격자로 격자의 개수는 18,308개이다. 반응 과정 중에서 부반응은 없고 셀의 온도는 일정한 것으로 가정하였다.

#### 3.2 지배방정식

일반적인 전산유체해석의 질량 보존식, 운동량 보존식을 기반으로 화학종 보존식과 전기화학 반응식을 추가하여 지배방정식을 구성하였다. 물과 이온( $V^{2+}, V^{3+}, VO_2^{2+}, VO_2^+, H^+, SO_4^{2-}$ )을 함유하고 있는 전해액이 다공성 전극(음극, 양극)을 따라 흐른다. VRFB내의 이온의 질량 보존식은 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon c_i) + \nabla \cdot \vec{N}_i = -S_i \quad (5)$$

$c_i$ 는  $i$  종의 농도,  $\epsilon$ 는 전극 투과성,  $\vec{N}_i$ 는  $i$  종의 유동,  $S_i$ 는 Source항을 나타낸다. Source항은 Table 1에서 패러데이와 전류밀도의 식으로 나타내고 있다.<sup>(14)</sup>  $SO_4^{2-}$ 의 농도는 전기적 중성 조건에 따라서

Table 1 Source terms of the governing equation

Term	Positive electrode	Negative electrode
$V^{2+}, S_{V^{2+}}$	-	$i/F$
$V^{3+}, S_{V^{3+}}$	-	$-i/F$
$V^{4+}, S_{V^{4+}}$	$i/F$	-
$V^{5+}, S_{V^{5+}}$	$-i/F$	-
$H^+, S_{H^+}$	$-2i/F$	-

계산되고 아래와 같이 표현된다.<sup>(17)</sup>

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (6)$$

$z_i$ 는  $i$  종의 원자가를 나타낸다. 다공질 내의 유동확산은 Nernst-Planck 방정식에 의해서 계산된다. Nernst-Planck 방정식은 아래에 표현하였다.<sup>(6)</sup>

$$\mathbf{N}_i = -D_{i,eff} \nabla c_i - Z_i u_{m,j,eff} F c_i \nabla \phi_l + \mathbf{u} c_i \quad (7)$$

여기서  $\phi_l$ 는 전해액의 전위,  $D$ 는 확산계수,  $c$ 는 이온의 농도,  $u$ 는 이온의 유동성,  $Z$ 는 이온의 원자가를 나타낸다. 유동확산이 이온의 확산계수, 농도, 유동성 그리고 전해액의 전위에 의해 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 이온의 유동은 Nernst-Einstein 관계에 의해 아래와 같이 나타낸다.<sup>(16)</sup>

$$u_{m,j,eff} = \frac{D_{i,eff}}{RT} \quad (8)$$

이온의 확산도는 아래의 Bruggmann 식을 따라 계산된다.<sup>(6)</sup>

$$D_{i,eff} = \epsilon^{3/2} D_i \quad (9)$$

$\epsilon$ 은 전극투과성을 나타낸다. 전극 반응에서 전자교환 과정의 속도와 전극위치의 관계와 산화 환원 반응을 통해 결정되는 반응 전류밀도는 Butler-Volmer 방정식에 의해 정의된다.<sup>(18)</sup> 음극(-)과 양극(+)에 해당하는 Butler-Volmer 방정식은 아래의 식과 같이 표현된다.

$$i = \frac{i_0}{F} \left[ \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right] \quad (10)$$

$i$ 는 반응전류밀도,  $i_0$ 는 기준전류밀도,  $F$ 는 패러데이 상수,  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 온도,  $\alpha_a$ 와  $\alpha_c$ 는 각각 음극, 양극의 전하 전달 계수를 나타낸다.

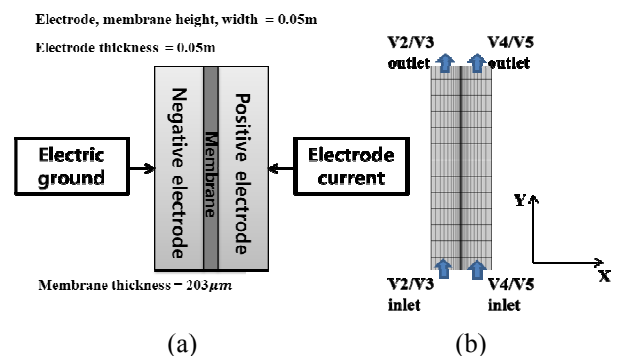


Fig. 2 Geometry and meshed structure of battery cell

$\eta$  는 양극과 음극에서의 과전압으로 아래의 식과 같이 표현된다.<sup>(16)</sup>

$$\eta_{Anode} = \phi_{s,Anode} - \phi_{l,Anode} - E_{0,Anode} \quad (11)$$

$$\eta_{Cathode} = \phi_{s,Cathode} - \phi_{l,Cathode} - E_{0,Cathode} \quad (12)$$

$$E_{0,Anode} = E'_{0,Anode} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{c_{v^{3+}}}{c_{v^{2+}}} \right) \quad (13)$$

$$E_{0,Cathode} = E'_{0,Cathode} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{c_{v^{5+}} \times (c_{H^+})^2}{c_{v^{4+}}} \right) \quad (14)$$

식 (11), (12)에서 나타낸 바와 같이 과전압은 전극 전위( $\phi_s$ )에서 전해액 전위( $\phi_l$ ), 기준전위( $E_0$ )를 뺀 값과 같다. 기준 전위는 Nernst식에 의해 계산된다. 특히 음극과 양극에서의 과전압을 세가지 손실로 분류하면 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\eta = \eta_{act} + \eta_{con} + IR_{cell} \quad (15)$$

$\eta_{act}$  는 전기화학적 반응 중 전하 전달 과정으로 인해 생기는 손실이며  $\eta_{con}$  는 전해액 탱크안의 반응에 따른 이온 농도로 인해 생기는 손실이다. 또한  $IR_{cell}$  는 전기적 반응에서 생기는 저항이다.<sup>(19)</sup> 멤브레인에서의 손실은 식 (16)과 같이 나타내며

총 전기적 손실은 식 (17)로 표현된다.

$$\eta_{ohm} = i \frac{\delta_m}{\sigma_m} \quad (16)$$

$$V_{loss,tot} = \eta_{pos} + \eta_{neg} + \eta_{ohm} \quad (17)$$

전압은 아래와 같이 제시된다.

$$E_{battery} = E_{eq} - (\eta_{pos} + \eta_{neg} + \eta_{ohm}) \quad (18)$$

여기서  $E_{eq}$  는 평형전위이고 개회로 전압과 동일하다.<sup>(20)</sup>

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{c_{v^{5+}}}{c_{v^{4+}}} \cdot \frac{c_{v^{2+}}}{c_{v^{3+}}} \cdot \frac{(c_{H^+}^+)^2 \cdot c_{H^+}^+}{c_{H^+}^-} \right) \quad (19)$$

충전 상태를 나타내는 인자인 SOC는 이온 농도 관계로 나타낼 수 있다.

**Table 2** Boundary condition

Electric ground	$\phi_s = 0$
Electrode current	80 mA/cm <sup>2</sup>
Inlet flow rate	2 ml/s
Outlet	Concentration outlet
External walls	Adiabatic condition

**Table 3** Physicochemical properties of VRFB

Property	Value	Unit	Reference
V(2+) diffusion coefficient	$2.4 \times 10^{-10}$	m <sup>2</sup> /s	(17)
V(3+) diffusion coefficient	$2.4 \times 10^{-10}$	m <sup>2</sup> /s	(17)
V(4+) diffusion coefficient	$3.9 \times 10^{-10}$	m <sup>2</sup> /s	(17)
V(5+) diffusion coefficient	$3.9 \times 10^{-10}$	m <sup>2</sup> /s	(17)
H(+) diffusion coefficient	$9.312 \times 10^{-9}$	m <sup>2</sup> /s	(17)
SO4(2-) diffusion coefficient	$1.065 \times 10^{-9}$	m <sup>2</sup> /s	(17)
HSO4(-) diffusion coefficient	$1.33 \times 10^{-9}$	m <sup>2</sup> /s	(24)
Electrode conductivity	66.7	S/m	(22)
Electrode porosity	0.93	-	(21)
Electrode specific area	$3.5 \times 10^5$	1/m <sup>2</sup>	(21)
Standard potential_pos	1.004	V	(17)
Rate constant_pos	$0.25 \times 10^{-7}$	-	(21)
Transfer coefficient_pos	0.55	-	(21)
Standard potential_neg	-0.255	V	(17)
Rate constant_neg	$0.7 \times 10^{-7}$	m <sup>2</sup> /s	(21)
Transfer coefficient_neg	0.45	-	(21)
Dissociation constant	0.25	-	(21)
HSO4(-) dissociation rate	10000	mol/(m <sup>3</sup> · s)	(23)
Membrane proton activity	1.99	-	-
Membrane conductivity	10	S/m	(25)
H(+) initial concentration_neg	4500	mol/m <sup>3</sup>	-
H(+) initial concentration_pos	6000	mol/m <sup>3</sup>	-
HSO4(-) initial concentration_neg	2700	mol/m <sup>3</sup>	-
HSO4(-) initial concentration_pos	3000	mol/m <sup>3</sup>	-

**Table 4** Operating parameters of VRFB

Parameter	Value	Unit
Cell temperature	20, 40, 60, 80	°C
Vanadium concentration_neg	1500, 2000,	mol/m <sup>3</sup>
Vanadium concentration_pos	2500, 3000	

$$SOC = \frac{C_v^{2+}}{C_v^{2+} + C_v^{3+}} = \frac{C_v^{5+}}{C_v^{4+} + C_v^{5+}} \quad (20)$$

전압효율( $\eta_V$ )은 충전전압( $\bar{V}_{charge}$ )에 대한 방전전압( $\bar{V}_{discharge}$ )의 비로 계산하였다.

$$\eta_V = \frac{\bar{V}_{discharge}}{\bar{V}_{charge}} \times 100\% \quad (21)$$

### 3.3 경계조건

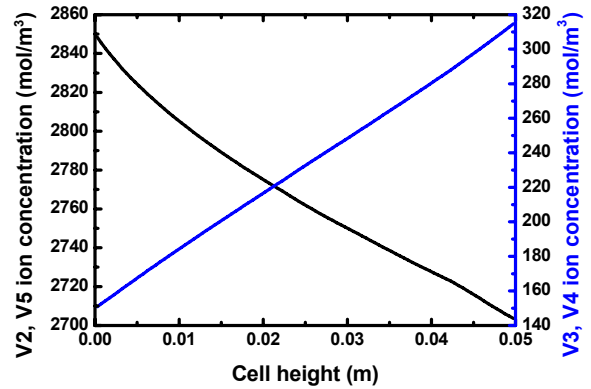
음극 전극과 양극 전극의 입구부로 유입되는 용액의 유량은 2 ml/s로 설정하였다. 음극 전극의 집전부는 접지조건으로 설정하고 양극 전극의 집전부에서 전압을 측정한다. 출구조건은 확산에 의한 농도변화가 없음을 설정하였으며 집전부를 제외한 벽면은 단열조건으로 설정하여 Table 2에 정리하였다. 레독스 플로우 배터리의 충/방전시 질량과 전하가 모두 보존된다. Table 3에는 물리화학적인 특성값을 정리하였고, 작동변수는 Table 4에 나타내었다.

## 4. 결과 및 토의

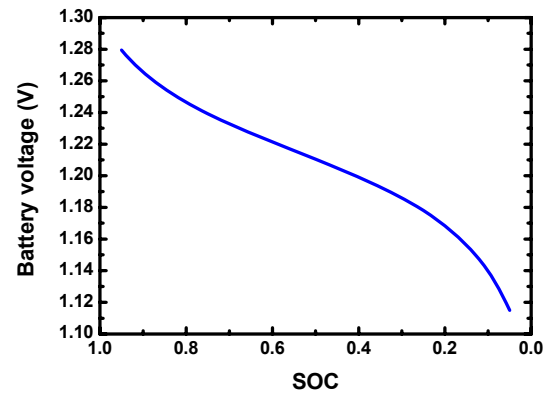
위의 지배방정식을 토대로 배터리 셀의 온도와 바나듐 이온 농도에 대한 SOC별 배터리 전압과 손실 및 전압효율을 계산하였다. 수치해석은 상용 전산유체역학 프로그램(COMSOL Multiphysics)을 이용하였다.

### 4.1 SOC변화에 대한 셀 전압분포

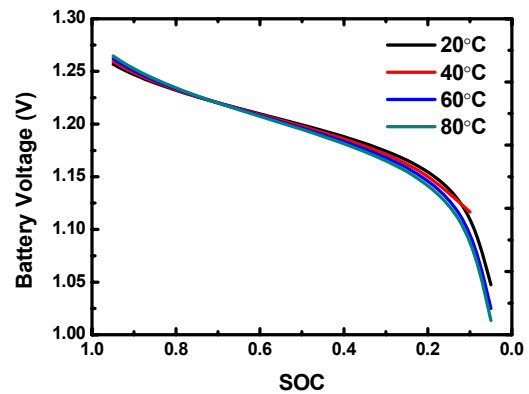
셀 온도 40°C, 유량 2ml/s, 이온농도 3000mol/m<sup>3</sup>, 전류밀도 80mA/cm<sup>2</sup>일 때의 VRFB전압변화를 SOC 별로 게시하였다. Fig. 3은 바나듐 2가~5가의 농도 분포를 나타낸 그래프이다. 그래프에서 보는 바와 같이 바나듐 3가, 4가의 농도는 입구에서 출구로 갈수록 증가한다. 반대로 바나듐 2가, 5가의 농도는 입구에서 출구로 갈수록 감소한다. 이는 (1)~(4)의 식에서 보는 바와 같이 충전시에는 바나듐 2가, 5가가 생성되고, 방전시에는 바나듐 3가, 4가가 생성되기 때문이다. Fig. 4는 SOC에 따른 전압 분포를 나타낸 그래프이다. SOC가 감소할수록 바



**Fig. 3** Vanadium ion concentration distribution at 40°C, 80mA/cm<sup>2</sup>, 2ml/s, 3000mol/



**Fig. 4** Voltage variations of battery cell at 40°C, 80mA/cm<sup>2</sup>, 2ml/s, 3000mol/



**Fig. 5** Voltage variations of RFB cell with respect to the different cell temperature

나듐 3가, 4가의 농도가 증가하여 식 (19)에 나타난 바와 같이 평형전위가 감소한다. 따라서 식 (18)에 나타난 바와 같이 SOC가 감소할수록 전압이 감소한다.

### 4.2 셀 온도의 영향

셀 온도를 20°C에서 80°C까지 변화시켰을 때

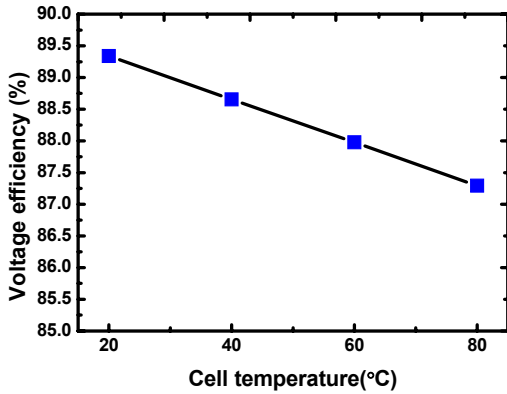


Fig. 6 Voltage efficiency with respect to the different cell temperature

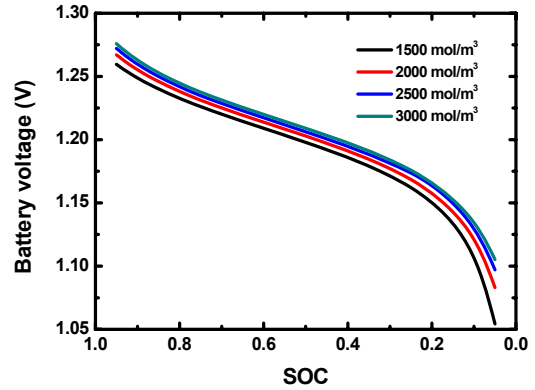


Fig. 8 Voltage variations of RFB cell with respect to the different vanadium ion concentration.

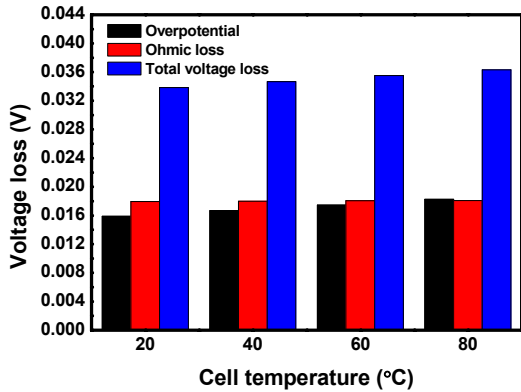


Fig. 7 Voltage loss with respect to the different cell temperature

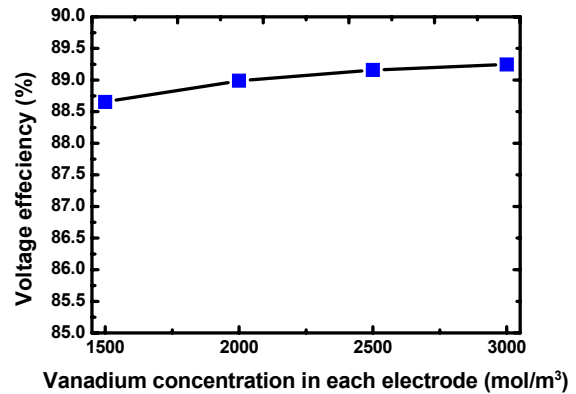


Fig. 9 Voltage efficiency with respect to the different vanadium ion concentration

전압, 전압효율 그리고 손실을 계산하였다. 전압을 SOC별로 Fig. 5에 나타내었다. SOC가 낮을 때에는 온도가 20°C에서 80°C로 증가할수록 전압이 증가하고 SOC가 높을 때에는 20°C에서 80°C로 증가할수록 전압이 감소한다. 이로 인해 온도가 20°C에서 80°C로 증가할수록 전압효율이 감소한다. 전압효율은 Fig. 6에 나타내었으며 20°C에서 89.23%, 80°C에서 87.29%로 계산되었다. 이는 전압 손실로 설명할 수 있으며 손실 그래프를 Fig. 7에 나타내었다. SOC가 0.5일 때의 과전압 손실, 저항 손실, 총 손실을 온도별로 표시하였다. 그래프에서 나타난 바와 같이 온도가 20°C에서 80°C로 증가하면 멤브레인에서의 저항 손실은 크게 차이가 없지만 과전압 손실이 증가한다. 이는 식 (8)에 나타난 바와 같이 이온의 유동성이 온도증가에 대해 감소하기 때문이다. 낮은 이온의 유동성은 다공성 전극에서 바나듐 이온의 농도편차를 증가시킴으로 농도 편차의 불균형을 초래한다. 또한 이온의 유동성이 낮으면 농도편차의 활성 물질농도 보상을 위해 전기화학반응에 참여하는 이온들이 부반응을

초래한다.<sup>(26)</sup> 따라서 온도가 20°C에서 80°C로 증가할수록 전압 효율이 감소한다.

### 4.3 초기 바나듐 이온 농도의 영향

바나듐 농도를 1500mol/m<sup>3</sup>에서 3000 mol/m<sup>3</sup>까지 변화시켰을 때 전압, 전압효율 그리고 손실을 계산하였다. 전압을 SOC별로 Fig. 8에 나타내었다. 바나듐 이온 농도가 1500mol/m<sup>3</sup>에서 3000mol/m<sup>3</sup>으로 증가할수록 SOC별 전압이 증가한다. 이온 농도가 증가하면 식 (7)과 같이 농도에 의한 유동확산이 증가된다. 유동확산이 증가하면 바나듐 농도 편차를 감소시킴으로 농도 편차의 불균형이 감소한다. 이에 따라 전압 효율이 상승하며 이를 Fig. 9에서 확인할 수 있다. 전압효율은 1500 mol/m<sup>3</sup>에서 88.65%이고 3000mol/m<sup>3</sup>에서 89.25%로 계산되었다. Fig. 10에는 SOC가 0.5일 때의 과전압 손실, 저항 손실, 총 손실을 바나듐 이온 농도별로 표시하였다. 그래프에서 나타난 바와 같이 바나듐 이온 농도가 1500mol/m<sup>3</sup>에서 3000mol/m<sup>3</sup>으로 증가할수록 멤브레인에서의 저항 손실은 크게 차이가 없

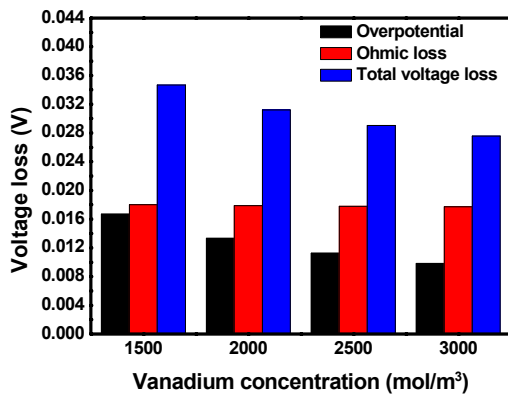


Fig. 10 Voltage loss with respect to the different vanadium ion concentration

지만 과전압 손실이 감소한다. 이는 전해액 안의 바나듐 이온 농도가 증가하면 농도에 의한 분극 효과가 감소하여 식 (15)에서 설명하는 농도 과전압( $\eta_{con}$ )이 감소하기 때문이다. 따라서 바나듐 이온 농도가 증가할수록 전압강하가 감소하며 전압 효율이 증가한다. 또한 SOC가 감소할수록 전압강하 기울기가 더욱 급격해짐을 볼 수 있다. 이는 앞서 설명한 VRFB의 원리에 의해 설명할 수 있다. SOC가 감소할수록 식 (20)에 따라 바나듐 2가와 5가의 농도가 감소하는데 이는 식 (1)~(4)의 반응물이다. 따라서 SOC가 감소할수록 반응물 고갈로 인해 정반응이 비교적 활발하지 못하므로 전압강하 기울기가 더욱 급격해진다.

## 5. 결 론

기존의 논문이 VRFB의 내구성과 저가격, 그리고 재료의 특성이나 기술연구에 주로 의존하고 있으나 본 논문은 수치해석을 통해 VRFB의 배터리 셀 온도, 바나듐 이온 농도 변화에 따른 성능을 예측하고 다음과 같은 결론을 도출하였다.

(1) 바나듐 레독스 플로우 배터리에 대한 삼차원적 수치해석 기법을 성공적으로 개발하였다.

(2) 배터리 셀의 온도가 20°C에서 80°C로 증가하면 전압 효율이 89.35%에서 87.29%로 2.05% 감소한다.

(3) 바나듐 이온 농도가 1500mol/m<sup>3</sup>에서 3000 mol/m<sup>3</sup>으로 증가하면 전압 효율이 88.65%에서 89.25%로 0.6% 증가한다.

## 후 기

이 연구논문은 2016년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구

사업임. (No. 2015R1D1A3A01019588)

## 참고문헌 (References)

- (1) Castillo, A. and Gayme, D. F., 2014, "Grid-scale Energy Storage Applications in Renewable Energy Integration: A Survey," *Energy Conversion and Management* 87, pp. 885~894.
- (2) Pires, V. F., Cadaval, E. R., Vinnikov, D., Roasto, I. and Martins, J. F., 2014, "Power Converter Interfaces for Electrochemical Energy Storage Systems - A Review," *Energy Conversion and Management* 86, pp. 453~475.
- (3) Shah, A. A., Al-Fetlawi, H. and Walsh, F. C., 2010, "Dynamic Modelling of Hydrogen Evolution Effects in the All-vanadium Redox Flow Battery," *Electrochimica Acta* 55.3, pp. 1125~1139.
- (4) Ma, X., Zhang, H. and Xing, F., 2011, "A Three-dimensional Model for Negative Half Cell of the Vanadium Redox Flow Battery," *Electrochimica Acta* 58, pp. 238~246.
- (5) Turker, B., Klein, S. A., Komsiyyska, L. and Trujillo, J. J., 2013, "Utilizing a Vanadium Redox Flow Battery to Avoid Wind Power Deviation Penalties in an Electricity Market," *Energy Conversion and Management* 76, pp. 1150~1157.
- (6) Xu, Q., Zhao, T. S. and Leung, P. K., 2013, "Numerical Investigations of Flow Field Designs for Vanadium Redox Flow Batteries," *Applied energy* 105, pp. 47~56.
- (7) Kim, S. and Kim, D., 2013, "Study of Li-Ion Diffusion and Phase Transition in Cathode of Li-Ion Battery," *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B*, Vol. 37, No. 7, 665~667.
- (8) Chen, D., Wang, S., Xiao, M. and Meng, Y., 2010, "Synthesis and Properties of Novel Sulfonated Poly (arylene ether sulfone) Ionomers for Vanadium Redox Flow Battery," *Energy Conversion and Management* 51.12, pp. 2816~2824.
- (9) Turker, B., Klein, S. A., Hammer, E. M., Lenz, B. and Komsiyyska, L., 2013, "Modeling a Vanadium Redox Flow Battery System for Large Scale Applications," *Energy Conversion and Management* 66, pp. 26~32.
- (10) Boyle, G., 2012, "Renewable Electricity and the Grid: the Challenge of Variability," *Earthscan*.
- (11) Yamamoto, T., Nohira, T., Hagiwara, R., Fukunaga, A., Sakai, S. and Nitta, K., 2016, "Charge-discharge Behavior of Sn-Ni Alloy Film Electrodes in an Intermediate Temperature Ionic Liquid for the Electrolyte of a Sodium Secondary Battery," *Electro-*

- chimica Acta.*
- (12) Hyun, Y., Choi, J. Y., Park, H. K. and Lee, C. S., 2016, "Synthesis and Electrochemical Performance of Ruthenium Oxide-coated Carbon Nanofibers as Anode Materials for Lithium Secondary Batteries," *Applied Surface Science*.
- (13) Hwang, B. and Kim, K., 2013, "Redox Pairs in Redox Flow Batteries," *Korean Electrochemical Society* 16, pp. 99~110.
- (14) Zhou, X. L., Zhao, T. S., An, L., Zeng, Y. K. and Yan, X. H., 2015, "A Vanadium Redox Flow Battery Model Incorporating the Effect of Ion Concentrations on Ion Mobility," *Applied Energy* 158, pp. 157~166.
- (15) Sim, S. H., Gang, J. H., An, D., Kim, S. I., Kim, J. Y. and Choi, J. H., 2013, "Remaining Useful Life Prediction of Li-Ion Battery Based on Charge Voltage Characteristics," *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B*, Vol. 37, No. 4, pp. 313~322.
- (16) Khazaeli, A., Vatani, A., Tahouni, N. and Panjeshahi, M. H., 2015, "Numerical Investigation and Thermo Dynamic Analysis of the Effect of Electrolyte Flow Rate on Performance of all Vanadium Redox Flow Batteries," *Journal of Power Sources* 293, pp. 599~612.
- (17) Shah, A. A., Watt-Smith, M. J. and Walsh, F. C., 2008, "A Dynamic Performance Model for Redox-flow Batteries Involving Soluble Species," *Electrochimica Acta* 53.27: 8087-8100.
- (18) You, S. B., Jung, J. S., Cheong, K. B. and Go, J. Y., 2011, "Numerical Simulation of Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles," *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B*, Vol. 35, No. 6, pp. 649~656.
- (19) Tang, A., Bao, J. and Skyllas-Kazacos, M., 2014, "Studies on Pressure Losses and Flow Rate Optimization in Vanadium Redox Flow Battery," *Journal of power sources* 248, pp. 154~162.
- (20) Knehr, K. W. and Kumbur, E. C., 2011, "Open Circuit Voltage of Vanadium Redox Flow Batteries: Discrepancy between Models and Experiments," *Electrochemistry Communications* 13.4, pp. 342~345.
- (21) Knehr, K. W., Agar, E., Dennison, C. R., Kalidindi, A. R. and Kumbur, E. C., 2012, "A Transient Vanadium Flow Battery Model Incorporating Vanadium Crossover and Water Transport Through the Membrane," *Journal of The Electrochemical Society* 159.9, pp. A1446-A1459.
- (22) Aaron, D. S., Liu, Q., Tang, Z., Grim, G. M., Papandrew, A. B., Turhan, A. and Mench, M. M., 2012, "Dramatic Performance Gains in Vanadium Redox Flow Batteries Through Modified Cell Architecture," *Journal of Power sources* 206, pp. 450~453.
- (23) Knopf, D. A., Luo, B. P., Kreger, U. K. and Koop, T., 2013, "Thermodynamic Dissociation Constant of the Bisulfate Ion from Raman and Ion Interaction Modeling Studies of Aqueous Sulfuric Acid at Low Temperatures," *The Journal of Physical Chemistry A* 107.21, pp. 4322~4332.
- (24) Newman, J. and Thomas-Alyea, K. E., 2004, "*Electrochemical systems.*"
- (25) Yin, C., Guo, S., Fang, H., Liu, J., Li, Y., Tang, H., 2015, "Numerical and Experimental Studies of Stack Shunt Current for Vanadium Redox Flow Battery," *Applied Energy* 151, pp. 237~248.
- (26) Tang, A., Bao, J. and Skyllas-kazacos, M., 2011, "Dynamic Modelling of the Effects of Ion Diffusion and Side Reactions on the Capacity Loss for Vanadium Redox Flow Battery," *Power Sources* 196, pp. 10737~10747.