

다공성 전극의 압축률이 레독스흐름전지의 성능에 미치는 영향에 대한 수치해석적 연구

정대인* · 정승훈†

Numerical Study About Compression Effect of Porous Electrodes on the Performance of Redox Flow Batteries

Daein Jeong and Seunghun Jung

Key Words: Redox flow battery(레독스흐름전지), Porous electrode(다공성 전극), Compression effect(압축효과), Computational model(수치모델)

Abstract

When designing a redox flow battery system, compression of battery stack is required to prevent leakage of electrolyte and to reduce contact resistance between cell components. In addition, stack compression leads to deformation of the porous carbon electrode, which results in lower porosity and smaller cross-sectional area for electrolyte flow. In this paper, we investigate the effects of electrode compression on the cell performance by applying multi-dimensional, transient model of all-vanadium redox flow battery (VRFB). Simulation result reveals that large compression leads to greater pressure drop throughout the electrodes, which requires large pumping power to circulate electrolyte while lowered ohmic resistance results in better power capability of the battery. Also, cell compression results in imbalance between anolyte and catholyte and convective crossover of vanadium ions through the separator due to large pressure difference between negative and positive electrodes. Although it is predicted that the battery power is quickly improved due to the reduced ohmic resistance, the capacity decay of the battery is accelerated in the long term operation when the battery cell is compressed. Therefore, it is important to optimize the battery performance by taking trade-off between power and capacity when designing VRFB system.

Nomenclatures

Symbol

A : 유동단면적(cross sectional area, m^2)
 a_s : 비표면적(specific surface area, m^2/m^3)
 C_{KC} : Kozeny-Carman constant

c_i : 몰농도(molar concentration, mol/m^3)
 c^e : bulk concentration, mol/m^3
 c^s : surface concentration, mol/m^3
 D_i : 확산계수(diffusivity, m^2/s)
 d_f : carbon felt fiber diameter, m
 E : open circuit potential, V
 F : Faraday's constant (96487C/mol)
 I : 전류(applied current, A)
 \vec{i}_e : ionic current density (A/m^2)
 \vec{i}_s : electronic current density (A/m^2)
 i_m : current density in the membrane (A/m^2)
 j : 전달전류밀도(transfer current density, A/m^3)

(Received: 10 Feb 2017, Received in revised form: 1 Apr 2017,
Accepted: 2 Apr 2017)
*전남대학교 기계공학부
†책임저자
E-mail : shjung@chonnam.ac.kr
TEL : (062)530-1665 FAX : (062)530-1689

- K : 유효 침투성(effective permeability, m^2)
 k : 반응속도상수(reaction rate constant, m/s)
 \vec{N}_i : 화학종플럭스(flux of species, $mol/m^2 \cdot s$)
 P_p : 펌프 소요 동력(pumping power, W)
 Q : 전해액 유량(electrolyte flow rate, ml/min)
 R : 일반기체상수, $kJ/kmol \cdot K$
 u_i : 이동도(mobility of ions, $m^2/s \cdot V$)
 \vec{u} : 전해액의 속도(electrolyte velocity, m/s)
 z_i : 전자가수 (valence of ions, $-$)

Greek

- α : 산화-환원반응의 전달계수(transfer coefficient)
 ε : 전극 공극률(porosity, $-$)
 ϕ_s : solid-phase potential, V
 ϕ_l : liquid-phase potential, V
 η : 과전압(overpotential, V)
 κ^{eff} : 유효이온전도도(effective ionic conductivity, m^2/s)
 μ : 전해액 점성(electrolyte viscosity, $Pa \cdot s$)
 ρ : 전해액 밀도(density of electrolyte, kg/m^3)
 σ_s : 전극 전도도(conductivity of carbon felt, S/m)
 σ_{cc} : 집전체 전도도(conductivity of current collector, S/m)

1. 서 론

국내외에서 화석연료에 의한 전력생산을 대체할 태양 에너지, 풍력, 수력과 같은 신재생에너지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나 신재생에너지는 전력생산이 불규칙적이므로 전력부하에 따라 적시에 전력을 공급하기 어렵다. 이로 인해 생산된 전력의 손실이 발생하며 운영의 효율성이 저하되는 문제점이 있다. 이것을 보완하기 위해서는 전력에너지를 저장할 수 있는 에너지저장장치(energy storage system, ESS)가 필요하다.

최근 에너지저장기술로 주목을 받고 있는 기술로 레독스흐름전지(redox flow battery, RFB)가 있다. RFB 시스템은 분리막(separator), 다공성 전극, 그리고 전해액으로 이루어진 전지스택과 전해액을 저장하기 위한 탱크, 전해액을 전지스택으로 순환시키기 위한 펌프로 구성된다. RFB 시스템은 저렴한 유지보수비용과 긴 수명, 비교적 간단한 대용량시스템 구축방법 등의 장점을 가진다⁽¹⁻³⁾. 일반적인 2차전지가 전극내부의 활물질에 에너지를 저장하는 것과 달리, RFB는 레독스쌍(산화-환원 활물질)이 포함된 전해액에 에너지를 저장한다. 이러한 특징으로 인

해 RFB의 용량은 전해액의 부피에 의해 결정되고, 출력은 전지스택의 크기에 의해 결정된다. 즉, RFB는 전지의 용량과 출력을 서로 독립적으로 설계 가능하다. 또한 사용한 전해액을 새로운 전해액으로 교체함으로써 전지의 즉각적인 충전이 가능하다⁽¹⁻³⁾.

RFB 시스템 중 레독스쌍으로 바나듐이온을 사용하는 바나듐레독스흐름전지(All-vanadium redox flow battery, VRFB)가 가장 상용화에 근접한 것으로 평가받고 있다. VRFB는 양극과 음극 모두 바나듐이온을 사용하기 때문에 활물질이 분리막을 투과하여 상대극으로 이동하는 크로스오버현상(crossover)에 의한 전해액오염이 발생할 경우 전지의 리밸런싱(rebalancing) 절차를 통해 전해액의 오염문제를 해결할 수 있다⁽¹⁻³⁾. 또한 기존의 전지들과는 달리 중금속이나 촉매를 사용하지 않으므로 비교적 저렴한 가격으로 대용량 시스템을 구성할 수 있는 장점을 갖고 있다⁽¹⁻³⁾. 현재 VRFB의 상용화를 위해서 시스템 운전의 최적화⁽⁴⁻⁵⁾, 전해액 안정성 향상⁽⁶⁾, 전극물질 개발⁽⁷⁾, 대용량 시스템 설계⁽⁸⁻⁹⁾ 등 다양한 방면에서 연구가 진행되고 있다.

대용량 VRFB 시스템 설계 시 전극과 집전체, 분리막 사이의 접촉저항을 줄이고 전해액의 누설을 막기 위해 전지스택의 압축이 요구된다. 본 연구에서는 VRFB 단위전지의 2차원, 과도상태 전산해석모델을 이용하여 다공성 매질인 전극의 압축률 변화에 따른 전지내부의 전해액 유동현상을 비교하고 이에 따른 전지의 성능변화에 대해 분석하고자 한다.

2. 모 델

본 연구에서는 단위전지 VRFB의 전극 압축률에 따른 성능 해석을 위하여 전산유체역학(computational fluid dynamics) 기법을 기본으로 user-subroutine을 사용하여 VRFB의 수학적 모델을 수립하였다. 해석모델은 VRFB의 주요 구성요소인 다공성 흑연전극, 분리막, 집전체를 포함하고 있다. Fig. 1은 VRFB 단위전지의 개략도를 나타낸 것이다.

전지를 방전하는 경우, 음극에서는 바나듐2가 이온(V^{2+})이 바나듐3가 이온(V^{3+})으로 산화되고 양극에서는 바나듐5가 이온(VO_2^+)이 바나듐4가 이온(VO^{2+})으로 환원된다. 이러한 산화-환원반응과 동시에 수소이온(H^+)은 분리막을 통해, 전자는 외부도선을 통해서 음극에서 양극으로 이동하게 된다. 전지의 충전 시에는 이와 반대

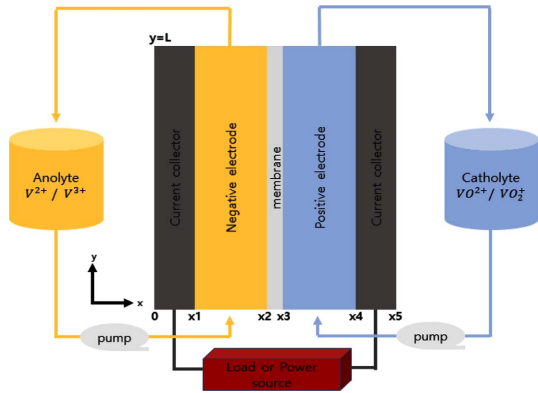
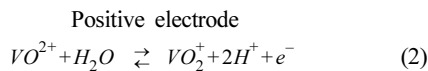
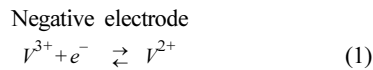


Fig. 1 Schematic diagram of VRFB

방향의 과정을 거친다. VRFB의 음극과 양극의 충·방전 과정의 반응식은 다음과 같다.

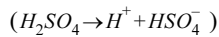


해석에 사용한 단위전지모델의 크기는 Table 1에 나타내었다.

2.1 해석을 위한 가정

수학적 모델링을 통하여 실제 VRFB의 모든 물리화학적 거동을 고려하기에는 어려움이 있으므로 다음과 같은 가정을 통해 문제를 단순화하였다.

1. 전지는 등온영역이다.
2. 전해액의 유동은 비압축성이고, 다공성 전극의 영향으로 인해 층류유동(Re = 20 이하)이다.
3. 모든 전달 물성치는 등방성으로 가정한다.
4. 부반응 및 수소, 산소기체 발생은 무시한다.
5. 전해액은 dilute solution으로 가정한다.
6. 수용액에서 황산의 해리는 1차 해리만 일어나고 완전히 해리되었다고 가정한다.



2.2 지배방정식

VRFB 단위전지에서 바나듐이온의 산화·환원반응과 전해액의 유동을 해석하기 위해서 4종류의 보존방정식(mass, momentum, species, charge)을 사용하였다. 해석 모델에 사용한 식들을 Table 2에 정리하였다.

Table 1 Cell dimension and operating condition

Parameters	Symbols	Value	Unit
Thickness of electrode	δ	4.0	mm
Thickness of bipolar plate	δ_{bp}	3.0	mm
Length of electrode	L	50	mm
Width of electrode	W	40	mm
Thickness of membrane	δ_{mem}	50	μm
Operating temperature	T	298	K
Initial electrolyte volume	V	50	ml
Electrolyte flow rate	Q	40	ml/min
Applied current density	I	1.6	A
Initial V^{2+} concentration	$c_{V^{2+}}^0$	10	mol/m ³
Initial V^{3+} concentration	$c_{V^{3+}}^0$	1490	mol/m ³
Initial VO_2^+ concentration	$c_{VO_2^+}^0$	1490	mol/m ³
Initial VO_2^+ concentration	$c_{VO_2^+}^0$	10	mol/m ³
Initial H^+ concentration	$c_{H^+}^0$	2000	mol/m ³
Initial HSO_4^- concentration	$c_{HSO_4^-}^0$	2000	mol/m ³

VRFB의 전해액은 네 개의 서로 다른 산화수를 갖는 바나듐 이온들과 황산수용액으로 이루어져 있다. 전해액 내의 화학종들(V^{2+} , V^{3+} , VO_2^+ , VO_2^+ , H_2O , H^+ , HSO_4^-)에 대해 식 (7)과 같은 화학종 보존방정식이 적용된다. 이 외에 전해액 내에 존재하는 SO_4^{2-} 이온은 전해액은 전기적 중성을 만족한다는 가정에 의해서 다음과 같은 식에 의해 계산된다.

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (3)$$

식 (7)의 N_i 항은 전해액 내 화학종의 플럭스 나타낸다. 화학종의 플럭스는 Nernst-Planck equation, 식 (8)과 같이 표현되며 diffusion, migration, convection에 의한 화학종의 플럭스를 의미한다. 본 연구에서는 migration에 의한 플럭스는 무시하였다. $\epsilon^{3/2} D_i$ 는 다공성 전극에

Table 2 Governing equations of the VRFB model

Mass conservation	$\frac{\partial \varepsilon \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0$	(4)
Momentum conservations	$\frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon} \nabla \cdot (\rho \vec{u} \vec{u}) \right] = -\nabla P + \nabla \cdot \tau + \rho \vec{g} - \left(\frac{\mu}{K} \right) \vec{u}$	(5)
	where $K = \frac{4r_p^2}{C_{KC}(1-\varepsilon)^2} \varepsilon^3$	(6)
Species conservation	$\frac{\partial (\varepsilon c_i)}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{N}_i = S_i$	(7)
	where $\vec{N}_i = -\varepsilon^{3/2} D_i \nabla c_i - z_i F u_i c_i F \nabla \phi_e + \vec{u} c_i$	(8)
Charge conservation	$\nabla \cdot \vec{i}_e = -\nabla \cdot \vec{i}_s = j$	(9)
	$\vec{i}_e = F \sum_i z_i \vec{N}_i = \sum_i \left(z_i F \vec{u} c_i - z_i F \varepsilon^{3/2} D_i \nabla c_i - \frac{z_i^2 F^2 \varepsilon^{3/2} D_i c_i}{RT} \nabla \phi_e \right)$	(10)
	$\vec{i}_s = (1-\varepsilon)^{3/2} \sigma_s \nabla \phi_s$	(11)
Butler-Volmer equation	negative electrode(1) $j_1 = a_s F k_1 \left(\frac{c_{V^{2+}}^e}{c_{V^{3+}}^e} \right)^{1-2\alpha_1} \times \left[c_{V^{2+}}^s \exp\left(\frac{(1-\alpha_1)F}{RT} \eta_1\right) - c_{V^{3+}}^s \exp\left(\frac{-\alpha_1 F}{RT} \eta_1\right) \right]$	(12)
	positive electrode(2) $j_2 = a_s F k_2 \left(\frac{c_{V^{2+}}^e}{c_{VO_2^+}^e} \right)^{1-2\alpha_2} \times \left[c_{VO_2^+}^s \exp\left(\frac{(1-\alpha_2)F}{RT} \eta_2\right) - c_{V^{3+}}^s \exp\left(\frac{-\alpha_2 F}{RT} \eta_2\right) \right]$	
Open circuit potential	negative electrode $E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{V^{3+}}}{c_{V^{2+}}} \right)$	(13)
	positive electrode $E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{VO_2^+} (c_{H^+})^2}{c_{V^{3+}}} \right)$	
Surface concentration	for the charged species $FD_{ch} = \frac{c_{ch}^e - c_{ch}^s}{r_p} = Fk(c_{ch}^e)^{1-2\alpha} (c_{dis}^e)^{-(1-2\alpha)} \times \left[c_{ch}^s \exp\left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta\right) - c_{dis}^s \exp\left(\frac{-\alpha F}{RT} \eta\right) \right]$	(14)
	for the discharged species $FD_{dis} = \frac{c_{dis}^e - c_{dis}^s}{r_p} = Fk(c_{ch}^e)^{1-2\alpha} (c_{dis}^e)^{-(1-2\alpha)} \times \left[c_{dis}^s \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) - c_{ch}^s \exp\left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta\right) \right]$	

Table 3 Material properties of the VRFB model

Parameters	Symbols	Value	Unit	Reference
Conductivity of carbon felt	σ_s	500	S/m	(11)
Conductivity of current collector	σ_s	1000	S/m	(11)
Electrode porosity	ε	0.85	-	
Specific surface area	a_s	1.72e5	m ² /m ³	
Carbon electrode fiber diameter	d_f	1.0e-5	m	(10)
Kozeny-Carman constant	C_{CK}	5.55	-	(10)
Hydraulic permeability of membrane	K_m	1.58e-18	m ²	(10)
Diffusivity of V ²⁺	$D_{V^{2+}}$	2.4e-10	m ² /s	(12)
Diffusivity of V ³⁺	$D_{V^{3+}}$	2.4e-10	m ² /s	(12)
Diffusivity of VO ²⁺	$D_{VO^{2+}}$	3.9e-10	m ² /s	(12)
Diffusivity of VO ₂ ⁺	$D_{VO_2^+}$	3.9e-10	m ² /s	(12)
Diffusivity of H ⁺	D_{H^+}	9.3e-9	m ² /s	(12)
Diffusivity of HSO ₄ ⁻	$D_{HSO_4^-}$	1.33e-9	m ² /s	(12)
Diffusivity of SO ₄ ²⁻	$D_{SO_4^{2-}}$	1.065e-9	m ² /s	(12)
Diffusivity of V ²⁺ in membrane	$D_{V^{2+}}^m$	3.125e-12	m ² /s	(12)
Diffusivity of V ³⁺ in membrane	$D_{V^{3+}}^m$	5.93e-12	m ² /s	(12)
Diffusivity of VO ²⁺ in membrane	$D_{VO^{2+}}^m$	5.0e-12	m ² /s	(12)
Diffusivity of VO ₂ ⁺ in membrane	$D_{VO_2^+}^m$	1.17e-12	m ² /s	(12)
Diffusivity of H ⁺ in membrane	$D_{H^+}^m$	3.35e-9	m ² /s	(12)
Diffusivity of HSO ₄ ⁻ in membrane	$D_{HSO_4^-}^m$	4.0e-11	m ² /s	(12)
Standard electrode potential in NE	E_1^0	-0.255	V	(11)
Standard electrode potential in PE	E_2^0	1.004	V	(11)
Transfer coefficient in NE	α_1	0.45	-	(11)
Transfer coefficient in PE	α_2	0.55	-	(11)
Reaction rate constant in NE	k_1	7.0e-8	m/s	(11)
Reaction rate constant in PE	k_2	2.5e-8	m/s	(11)

서 이온들의 유효확산계수⁽¹⁰⁾이다. 해석모델에 사용된 모든 물성치는 Table 3에 나타내었다.

식 (7)에서 S 는 산화·환원반응에 의한 화학종의 소스텀이다. 각 화학종의 소스텀을 Table 4에 나타내었다.

j 는 전달전류밀도(transfer current density, TCD)로 반응 강도를 나타낸다.

전극에서의 전기화학반응에 의해 전자와 대전된 이온들은 생성 또는 소멸되는데 이는 전하량 보존의 법칙에

의해 지배된다. 식 (10)의 Ionic current density에서 우측의 세 번째 항을 고려하기 위해 유효이온전도도를 다음과 같이 정의하였다.

$$k^{eff} = \frac{F^2}{RT} \sum_i \varepsilon^{3/2} D_i z_i c_i \quad (15)$$

식 (11)의 $(1-\varepsilon)^{3/2} \sigma$ 는 다공성 전극의 유효전자전도도이다⁽¹⁰⁾.

2.3 다공성 전극에서의 전기화학반응

레독스쌍의 반응에 의한 TCD는 Butler-Volmer equation으로 식 (12)와 같이 표현된다⁽¹¹⁾. η 는 overpotential로 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} \text{Negative electrode} \\ \eta_1 &= \phi_s - \phi_e - E_1 \\ \text{Positive electrode} \\ \eta_2 &= \phi_s - \phi_e - E_2 \end{aligned} \quad (16)$$

단위전지의 open circuit potential은 Nernst equation에 의해 식 (13)과 같이 표현된다. 식 (12)의 surface concentration은 전극표면에서 활물질의 반응율과 전극표면으로의 확산율이 균형을 이룬다고 가정하여 식 (14)와 같이 표현할 수 있다⁽¹¹⁾.

전지의 충전율(state of charge, SOC)은 다음과 같이 바나듐이온의 농도에 의해 정의된다.

$$SOC_{cell} = \frac{c_{V^{2+}} + c_{VO_2^+}}{c_{V^{2+}} + c_{V^{3+}} + c_{VO^{2+}} + c_{VO_2^+}} \quad (17)$$

2.4 분리막을 통한 크로스오버와 ionic current density

분리막의 고정전하와 분리막내에 존재하는 이온들은 전기적 중성을 이룬다.

$$\sum z_i c_i + z_f c_f = 0 \quad (18)$$

z_f 는 고정전하이고 c_f 는 그것의 농도를 나타낸다. 분리막의 고정전하의 영향으로 분리막내에는 SO_4^{2-} 이온이 존재하지 않는다⁽¹²⁾.

분리막에서의 전하량 보존식은 아래와 같다.

$$\nabla \cdot i_m = 0 \quad (19)$$

$$i_m = \sum z_i F N_i \quad (20)$$

N_i 는 화학종의 플럭스로 식 (8)과 같다.

Table 4 Source terms for the governing equations

Term	Negative electrode		Positive electrode	
S_i	V^{2+}	$-j_1/F$	VO^{2+}	$-j_2/F$
	V^{3+}	j_1/F	VO_2^+	j_2/F
	H_2O	-	H_2O	j_2/F
	H^+	-	H^+	$2j_2/F$
S_ϕ	ϕ_s	$-j_1$	ϕ_s	$-j_2$
	ϕ_e	j_1	ϕ_e	j_2

2.5 해석을 위한 경계조건과 초기조건

음극과 양극으로 펌프에 의해 들어가는 입구 속도는 다음과 같이 계산된다.

$$v_{in} = \frac{Q_{pump}}{\varepsilon A} \quad (21)$$

전해액 탱크에서의 화학종 농도는 질량 균형에 의해 다음과 같다.

$$\frac{\partial c_i^{tank}}{\partial t} = \frac{Q_{pump}}{V_{tank}} (c_{i,out} - c_{i,in}) \quad (22)$$

전해액의 유동 입구와 출구를 제외한 모든 전지 외벽에서 화학종의 플럭스는 0이고, 단위전지의 위아래 경계에서 전자의 플럭스도 0이다. 또한 집전체 내부에서 화학종은 존재하지 않으며 전자만 존재한다. 집전체 좌, 우 벽면에는 식(23)과 같은 전류플럭스 경계조건이 적용되며 방전 시에는 부호가 반대로 적용된다.

$$-\sigma_s^{eff} \nabla \phi_s \cdot \vec{n} = \begin{cases} -\frac{I}{A_{cc}} & (x=0) \\ \frac{I}{A_{cc}} & (x=L) \end{cases} \quad (23)$$

이외 집전체 외벽은 전기적으로 절연된 것으로 본다. 전극에서의 화학종 농도와 포텐셜의 초기조건은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \text{Negative electrode} \\ c_i(t=0) &= c_i^0, \phi_s(t=0) = E_1^0, \phi_e(t=0) = 0 \\ \text{Positive electrode} \\ c_i(t=0) &= c_i^0, \phi_s(t=0) = E_1^0, \phi_e(t=0) = 0 \end{aligned} \quad (24)$$

경계조건과 초기조건은 Table 1에 나타내었다.

2.6 다공성 전극의 압축률에 따른 영향

다공성매질로 이루어진 전극을 압축함에 따라 전극의 두께가 작아지고 공극률이 감소한다. 전극의 압축률(전극 초기두께에 대한 압축 후 전극 두께의 비)에 의한 영향을 해석하기 위해 다음과 같은 가정을 하고 수학적 모델을 선정하였다.

1. 전극의 압축은 두께방향으로의 압축만 고려하므로 전극의 단면적(40 mm × 50 mm)은 일정하다.
2. 다공성 전극 내부의 고체부분의 두께는 일정하다.
3. 다공성 전극은 탄소입자가 적층된 구조로 이루어져있다.

다공성 전극의 공극률은 전체 전극부피에 대한 유체의 부피를 의미한다. 위의 가정 1, 2에 의해 공극률과 고체부분의 두께는 식 (25)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V} = \frac{V - V_s}{V} = 1 - \frac{L_s}{L} \quad (25)$$

$$L_s = L(1 - \varepsilon)$$

다공성 전극의 비표면적은 전체 전극부피에 대한 전극의 표면적을 의미한다. 가정 3에 의해 탄소입자의 부피와 표면적, 다공성 전극의 질량, 전극내의 탄소입자수를 이용해 다음과 같이 비표면적을 계산하는 수학적 모델을 선정하였다.

단위부피당 다공성전극의 질량

$$\rho_p = (1 - \varepsilon)\rho_{\text{carbon}} \quad [\text{kg/m}^3] \quad (26)$$

탄소입자의 질량

$$m_p = v \times \rho_{\text{carbon}} \quad [\text{kg/개}] \quad (27)$$

단위부피당 탄소입자의 수

$$n = \rho_p / m_p \quad [\text{개/m}^3] \quad (28)$$

비표면적

$$a_s = a_p \times n \quad [\text{m}^2/\text{m}^3] \quad (29)$$

2.7 충전률에 따른 전해액의 점성 변화

전해액의 점성계수는 전극에서 활물질의 속도와 전해액을 순환시키기 위한 펌프동력에 영향을 미치는 중요한 요소이다. 전지의 충·방전과정 중에 전해액을 구성하는 이온의 농도가 변하기 때문에 충전율에 따라 전해액의 점성계수가 달라진다. 이러한 점성계수의 변화를 고려하기 위해 Xu와 Zhao는 Eyring's absolute rate theory로부터 유도된 전해액의 점성계수를 예측하는 수학적 모델을 VRFB에 적용하였다⁽¹³⁾. 이들의 결과에 따르면 점성계수의 변화를 고려할 경우 더 사실적인 과전압과

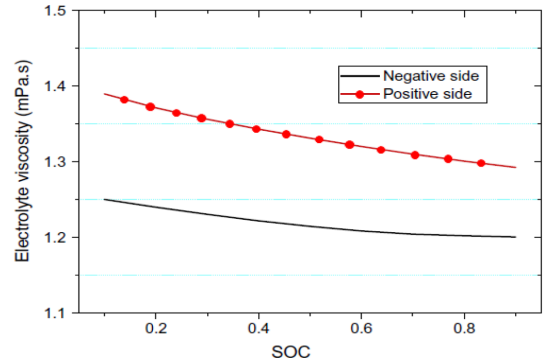


Fig. 2 Electrolyte viscosity variation according to SOC⁽¹³⁾

전류밀도의 분포를 고려할 수 있고, 더 정확한 펌프동력과 시스템효율을 예측할 수 있다. 본 연구에서 고려하고 있는 전해액의 농도(바나듐 1.5 M, 황산 2.0 M)가 이들이 고려한 전해액의 농도와 같기 때문에 Fig. 2와 같은 충전율에 따른 점성계수를 본 연구에 적용하여 전해액의 점성계수 변화를 고려하였다.

2.8 수치모델의 계산방법

네 가지 지배방정식은 상용 CFD 소프트웨어인 FLUENT[®] 이용하여 계산하였다. 화학종들과 solid-phase

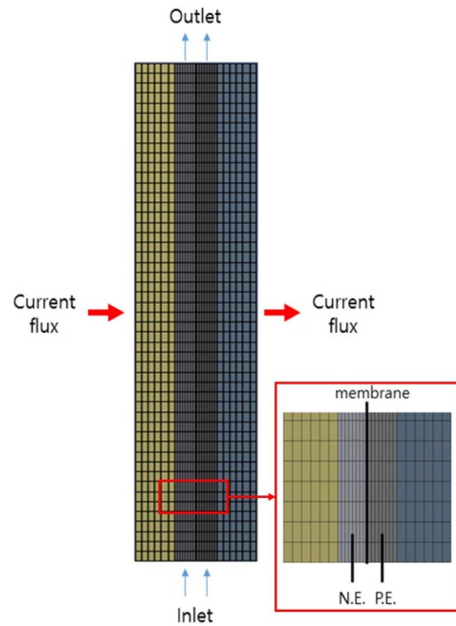


Fig. 3 Computational domain and mesh configuration of VRFB unit cell model

potential, ionic-phase potential을 User-defined scalar로 정의하고, 네 가지 보존방정식을 User-defined function을 이용하여 해석하였다. 다공성 매질에서의 질량보존과 운동량보존의 정확한 해석을 위하여 전극과 분리막 내에서 전해액 속도를 physical velocity로 해석함으로써 transient term과 gradient term에 공극률의 영향이 모두 고려되도록 설정하여 계산하였다. 해석모델은 총 1700개의 all quads 격자로 계산하였으며, 계산의 허용오차는 10^{-10} 이하로 설정하였다. 전지내부의 부반응을 고려하지 않기 위해 충·방전 중지전압을 최소 1.0 V, 최대 1.7 V로 제한하였다^(14,15). 전극의 압축률에 의한 유동장 변화와 그에 따른 전지성능변화를 확인하기 위해 0%부터 50%까지 압축한 경우를 모델링하여 비교분석하였다. Fig. 3에 해석에 사용한 모델의 계산 영역과 격자형상을 나타내었다.

3. 시뮬레이션 결과 및 고찰

전극의 압축률에 의해 영향을 받는 인자는 전해액 유동입구의 단면적, 전극의 공극률, 전해액의 침투성, 비표면적, 전자전도도, 이온전도도가 있다. 초기전극(40 mm × 50 mm × 4 mm)의 공극률은 0.85이며, 압축률에 따른 인자들의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 압축률에 따라 전극의 두께는 선형적으로 감소한다. 전극의 압축률에 따른 공극률 감소 경향은 Chang 등에 의한 실험결과⁽¹⁶⁾와 유사하게 압축할수록 공극률의 감소율이 커지는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 감소하는 공극률이 다른 인자들에 영향을 미친다. 전해액의 침투성은 작아진 공극률로 인해 감소하며, 전극의 비표면적은 증가한다. 전극을 압축함에 따라 유효전자전도도는 증가하고 유효이온전도도는 감소한다.

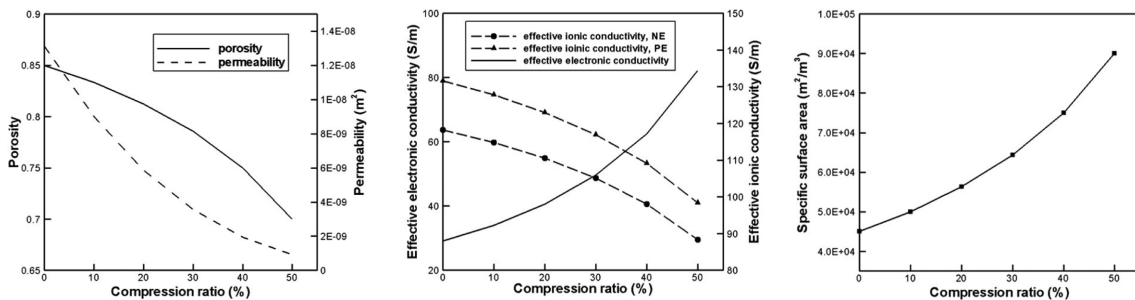


Fig. 4 Variation of electrode properties according to the compression ratio

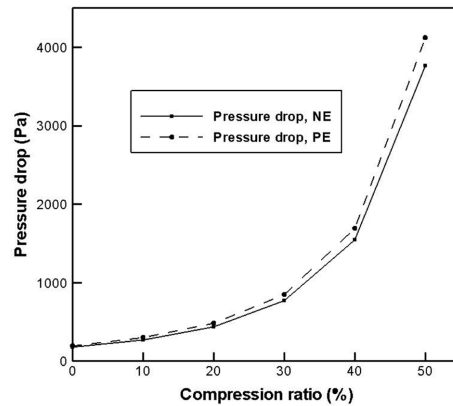


Fig. 5 Pressure drop in the electrode according to the compression ratio at SOC 50%

3.1 압축률에 따른 유동장의 변화

체적유량 40 ml/min일 때 압축률에 따른 압력강하를 Fig. 5에 나타내었다. 다공성 전극이 압축됨에 따라 작아지는 입구면적과 공극률, 전해액의 침투성이 더 큰 압력강하를 유발한다. 양전해액의 점성이 음전해액의 점성보다 크기 때문에 동일 유량에 대해서 양극에서 더 큰 압력강하가 발생한다. 양쪽 전극의 압력차는 길이방향(y)의 압력구배뿐만 아니라 두께방향(x) 압력구배도 생기게 한다. 이러한 두께방향의 압력구배는 전해액이 분리막을 통해 양극에서 음극으로 이동하게 한다. Fig. 6에 분리막 중앙에서의 전해액 속도벡터를 나타내었다. 압축률이 클수록 분리막에서 전해액 속도가 커지는데 이는 압축률이 클수록 두께방향으로의 압력구배가 커지기 때문이다.

전극압축률이 클수록 두 전극간의 압력차가 커지며 (Fig. 5) 이로 인해 전해액이 분리막을 통과하여 양극에서 음극으로 이동하므로 Fig. 7과 같이 충·방전 사이클

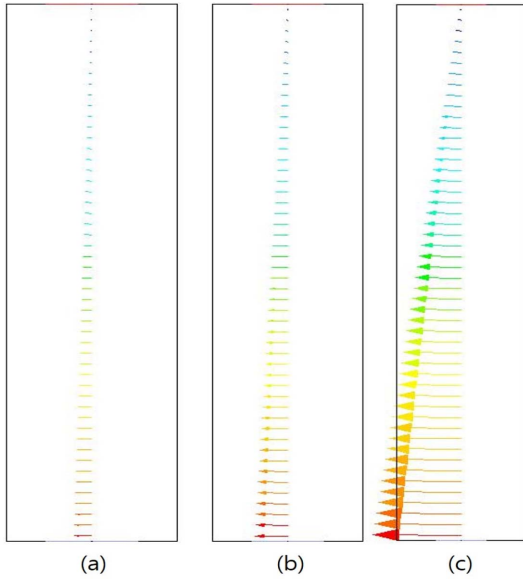


Fig. 6 Velocity vector in the membrane at (a) 10%, (b) 30%, (c) 50% electrode compression, the average magnitude of the velocity: (a) 1.3×10^{-10} m/s, (b), 3.7×10^{-10} m/s, (c) 1.9×10^{-9} m/s

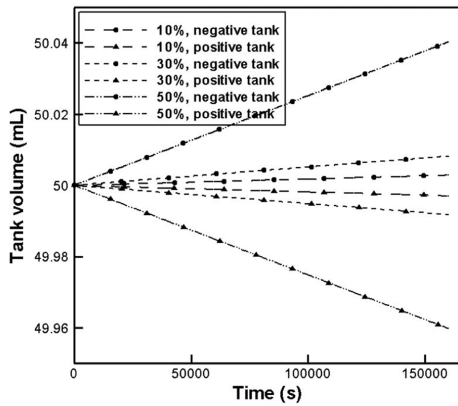


Fig. 7 Electrolyte volume of the tank in the long-term cycling

이 진행되면서 두 전해액 탱크간의 부피차이가 점점 커지는 전해액의 불균일이 예측된다. 즉, 두 전극간의 압력차로 인한 활물질 크로스오버가 커지므로 전지의 장기간 운전 시 용량감소로 인한 성능저하가 예상된다.

3.2 압축률에 따른 전지성능의 변화

압축률에 따른 단위전지의 총방전전압 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 압축률이 커짐에 따라 총전전압이 낮아

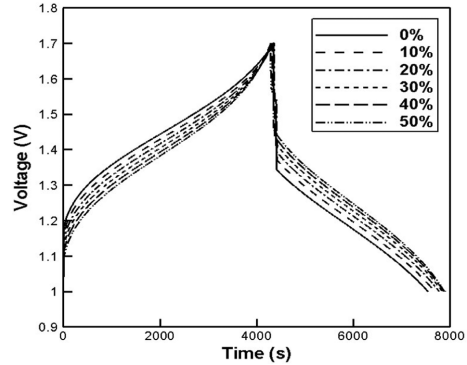


Fig. 8 Cell voltage in a single cycle

지고 방전전압이 높아진다. 이는 전극을 압축함에 따라 유효전자전도도와 비표면적이 증가하여 내부저항이 작아지기 때문이다. 압축률에 따른 내부저항의 감소와 총방전 전압의 변화는 Park 등의 실험결과⁽¹⁷⁾와 유사한 경향을 보인다. 압축률이 커질수록 방전용량 역시 증가하는데 이는 전극을 압축 시 전해액의 속도가 빨라져 concentration overpotential이 작아지기 때문이다. 그러나 압축률이 커질수록 전지의 성능향상의 폭은 점차 감소한다. 이는 압축률이 커질수록 전극의 유효전자전도도는 증가하는 반면, 유효이온전도도 및 물질전달계수가 감소하기 때문이다.

압축률이 VRFB 단위전지의 수명에 미치는 영향을 알아보기 위해 각 압축률에서 30사이클까지의 총방전 과정을 계산하였다. 사이클 수에 따른 단위전지의 방전 용량을 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9를 보면 압축률이 클수록 초기방전용량은 향상되지만 사이클 수가 증가함에

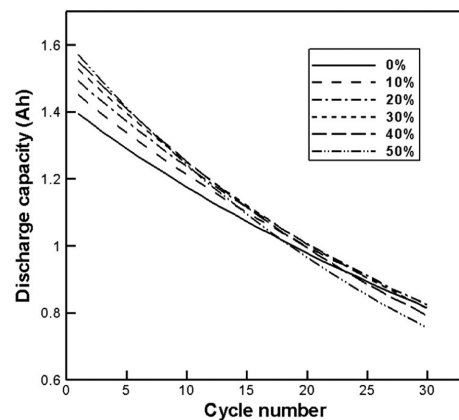


Fig. 9 Cell capacity change according to the compression ratio

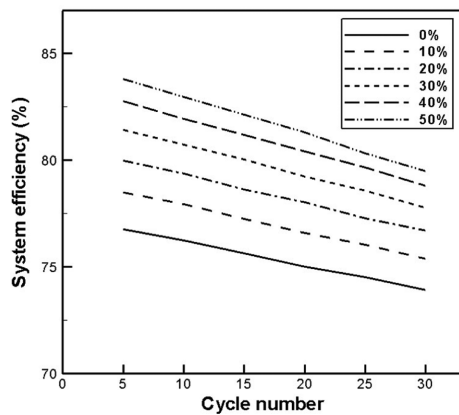


Fig. 10 Energy efficiency of the VRFB system according to the electrode compression

따라 방전용량의 감소율이 커진다. 용량의 감소율이 크다는 것은 바나듐 이온의 크로스오버가 많다는 것을 의미한다. 보고된 문헌에 의하면 확산에 의한 바나듐 이온의 크로스오버는 압축률에 거의 영향을 받지 않는다⁽¹⁸⁾. 하지만 본 연구의 해석 결과, 양극 전극의 압력차에 의해 압축률이 커질수록 분리막 중앙에서의 전해액의 투과속도가 커지므로 대류에 의한 바나듐이온의 크로스오버가 용량감소에 상대적으로 큰 영향을 준 것으로 보인다.

압축률에 따른 성능변화를 확인하기 위해 펌프동력을 고려한 VRFB 단위전지 시스템효율을 다음과 같은 식에 의해 계산하고 비교하였다.

$$\eta_{\text{system}} = \frac{\int (I_{\text{discharge}} \times V(t)_{\text{discharge}} - P_{p,\text{discharge}}) dt}{\int (I_{\text{charge}} \times V(t)_{\text{charge}} + P_{p,\text{charge}}) dt} \quad (30)$$

Fig. 10에 사이클 수에 따른 시스템효율을 나타내었다. 압축률이 클수록 시스템 효율이 증가하는데 이는 압축할수록 커지는 유효전자전도도와 비표면적으로 인해 작아진 전지저항 때문이다. 사이클 수가 증가할수록 시스템효율이 감소하는데 이는 용량감소에 의한 것으로 앞서 언급했듯이 압축률이 클수록 용량감소가 크기 때문에 시스템효율의 감소율이 크다.

4. 결 론

본 연구에서는 VRFB 단위전지의 2차원, 과도상태 전산해석모델을 이용해 다공성 전극의 압축률이 전지성능에 미치는 영향을 살펴보았다. 다공성 전극의 압축에 의

한 공극률, 비표면적의 변화를 고려하기 위해 간단한 수학적 모델을 설정하고 압축률이 전지성능에 미치는 영향을 확인하였다.

전극을 압축할수록 유효전자전도도가 증가하기 때문에 전지의 내부저항이 작아진다. 또한 본 연구의 해석모델에서는 고려하지 않았지만 압축할수록 집전체, 전극, 분리막 사이의 접촉저항이 작아져 전지의 출력밀도를 향상시킨다. 그러나 전극을 압축할수록 전극내부에 압력강하가 커지므로 전해액이송을 위한 펌프에 소요되는 동력이 커지는 문제가 발생한다. 또한 양극과 음극의 점성차이로 인하여 양극과 음극 사이의 압력차가 더욱 커지므로 대류에 의한 바나듐의 분리막 투과량이 증가하며 양극과 음극 전해액간 불균형이 커지게 된다. 이러한 결과는 전극의 압축률이 클수록 장기적으로 VRFB 시스템의 용량이 더욱 빨리 감소함을 의미한다.

본 연구를 통해 다공성 전극의 압축은 전지저항을 감소시켜 전지의 출력을 향상시키지만 전해액의 오염문제와 양극 전해액 부피의 불균형을 유발하므로 전지의 장기간 운전을 위해서는 전극 압축률의 최적화가 필요함을 확인하였다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원이 지원하는 경제협력권산업육성사업(과제번호: R0004856) 및 한국전력공사(과제번호: R16EA06)의 지원으로 수행된 연구결과임.

참고문헌

- (1) C. Ponce de Leon, A. Frias-Ferrer, J. Gonzalez-Garcia, D. A. Szanto and F. C. Walsh, "Redox flow cells for energy conversion", *J. Power Sources*, Vol. 160, 2006, pp. 716~732.
- (2) A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick and Q. Liu, "Redox flow batteries: a review", *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 41, 2011, pp. 1137~1164.
- (3) Q. Xu and T. S. Zhao, "Fundamental models for flow batteries", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 49, 2015, pp. 40~58.
- (4) A. Tang, J. Bao and M. Skyllas-Kazacos, "Studies on pressure losses and flow rate optimization in vana-

- dium redox flow battery”, *J. Power Sources*, Vol. 248, 2014, pp. 154~162.
- (5) E. Agar, A. Benjamin, C. R. Dennison, D. Chen, M. A. Hickner and E. C. Kumbur, “Reducing capacity fade in vanadium redox flow batteries by altering charging and discharging currents”, *J. Power Sources*, Vol. 246, 2014, pp. 767~774.
- (6) L. Li, S. Kim, M. Vijayakumar, Z. Nie, B. Chen, J. Zhang, G. Xia, J. Hu, G. Graff and Z. Yang, “A Stable Vanadium Redox-Flow Battery with High Energy Density for Large-Scale Energy Storage”, *Adv. Energy Matter*, Vol. 1, 2011, pp. 394~400.
- (7) S. Won, K. Oh and H. Ju, “Numerical studies of carbon paper-based vanadium redox flow batteries”, *Electrochimica Acta*, Vol. 201, 2016, pp. 286~299.
- (8) C. Yin, S. Guo, H. Fang, J. Liu and H. Tang, “Numerical and experimental studies of stack shunt current for vanadium redox flow battery”, *Applied Energy*, Vol. 151, 2015, pp. 237~248.
- (9) P. Zhao, H. Zhang, H. Zhou, J. Chen, S. Gao and B. Yi, “Characteristics and performance of 10kW class all-vanadium redox-flow battery stack”, *J. Power Sources*, Vol. 162, 2006, pp. 1416~1420.
- (10) A. A. Shah, M. J. Watt-Smith and F. C. Walsh, “A dynamic performance model for redox-flow batteries involving soluble species”, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, 2008, pp. 8087~8100.
- (11) K. Oh, H. Yoo, J. Ko, S. Won and H. Ju, “Three-dimensional, transient, nonisothermal model of all-vanadium redox flow batteries”, *Energy*, Vol. 81, 2015, pp. 3~14.
- (12) K. W. Knehr, E. Agar, C. R. Dennison, A. R. Kalidindi and E. C. Kumbur, “A Transient Vanadium Flow Battery Model Incorporating Vanadium Crossover and Water Transport through the Membrane”, *J. Electrochemical Society*, Vol. 159, No. 9, 2012, pp. A1446~A1459.
- (13) Q. Xu, T. S. Zhao and C. Zhang, “Effects of SOC-dependent electrolyte viscosity on performance of vanadium redox flow batteries”, *Applied Energy*, Vol. 130, 2014, pp. 139~147.
- (14) H. Liu, Q. Xu, C. Yan and Y. Qiao, “Corrosion behavior of a positive graphite electrode in vanadium redox flow battery”, *Electrochimica Acta*, Vol. 56, 2011, pp. 8783~8790.
- (15) C. Sun, F. M. Delnick, L. Baggetto and G. M. Veith, “Hydrogen evolution at the negative electrode of the all-vanadium redox flow batteries”, *J. Power Sources*, Vol. 248, 2014, pp. 560~564.
- (16) T. Chang, J. Zhang, and Y. Fuh, “Electrical, mechanical and morphological properties of compressed carbon felt electrodes in vanadium redox flow battery”, *J. Power Sources*, Vol. 245, 2014, pp. 66~75.
- (17) S. Park, J. Shim, J. H. Yang, C. J. B. S. Lee, Y. Lee, K. Shin, and J. Jeon, “The influence of compressed carbon felt electrodes on the performance of a vanadium redox flow battery”, *Electrochimica Acta*, Vol. 116, 2015, pp. 447~452.
- (18) K. Oh, S. Won and H. Ju, “Numerical study of the effects of carbon felt electrode compression in all-vanadium redox flow batteries”, *Electrochimica Acta*, Vol. 181, 2015, pp. 13~23.