

메타바나듐산암모늄과 양이온교환막을 활용한 바나듐 레독스 흐름전지에 관한 연구

정 보 영 · 유 철 휘 · 황 갑 진[†]

호서대학교 일반대학원 그린에너지공학과

(2021년 8월 4일 접수, 2021년 8월 19일 수정, 2021년 8월 20일 채택)

Study on the Vanadium Redox Flow Battery using Cation Exchange Membrane and Ammonium Metavanadate

Bo-Young Jung, Cheol-Hwi Ryu, and Gab-Jin Hwang[†]

Grad. School, Dept. Green Energy, Hoseo University, Asan City, Chungnam 31499, Korea

(Received August 4, 2021, Revised August 19, 2021, Accepted August 20, 2021)

요 약: 메타바나듐산 암모늄으로 제조한 전해액과 양이온교환막인 Nafion117을 활용하는 바나듐 레독스 흐름 전지(vanadium redox flow battery, VRFB)의 전기화학적 성능을 평가하였다. VRFB의 전기화학적 성능은 전류밀도 60 mA/cm²에서 측정하였다. 메타바나듐산 암모늄으로 제조된 전해액을 사용한 VRFB의 평균 전류효율은 94.9%, 평균 전압효율은 82.2%, 평균 에너지효율은 78.0%를 보였다. 그리고 메타바나듐산 암모늄으로 제조된 전해액을 사용한 VRFB의 각 효율은 바나딜 설페이트(VOSO₄)로 제조된 전해액을 사용한 VRFB의 각 효율과 비교하여 거의 동등한 값을 갖는다는 것을 확인하였다.

Abstract: The electrochemical performance of all vanadium redox flow battery (VRFB) using an electrolyte prepared from ammonium metavanadate and a cation exchange membrane (Nafion117) was evaluated. The electrochemical performance of VRFB was measured at a current density of 60 mA/cm². The average current efficiency of VRFB using the electrolyte prepared from ammonium metavanadate was 94.9%, the average voltage efficiency was 82.2%, and the average energy efficiency was 78.0%. In addition, it was confirmed that the efficiencies of VRFB using the electrolyte prepared from ammonium metavanadate had almost the same value as the efficiencies of VRFB using the electrolyte prepared with vanadyl sulfate (VOSO₄).

Keywords: energy storage, secondary battery, redox-flow battery, vanadium, cation exchange membrane

1. 서 론

지구규모의 환경문제를 해결하기 위해 CO₂와 같은 지구온난화 가스의 발생 억제에 관심이 모아지면서 전 세계적으로 태양광, 풍력 등 재생에너지를 이용하는 발전시스템의 연구 및 보급이 활발히 이루어지고 있다. 이러한 태양광, 풍력 등 재생에너지를 이용하는 발전은 에너지 밀도가 낮고, 간헐적이기 때문에 원활한 전력의 공급 및 운전을 위해 대용량 전력저장 기술이 필요하며, RFB는 그 중의 하나로 연구가 활발히 진행되고 있

다[1,2]. 특히, 활물질로 바나듐을 사용하는 바나듐 레독스 흐름 전지(VRFB, vanadium redox flow battery)는 재생에너지의 원활한 전력공급과 부하 평준화, 비상용 전력을 위한 전력저장 시스템으로 연구가 진행되고 있다[3-5]. 또한, VRFB는 출력과 에너지 저장 용량을 쉽게 스케일-업 시킬 수 있다는 장점이 있다.

VRFB의 출력은 전극의 면적과 셀 수에 의해 결정된다. 그라파이트 펠트(graphite felt)는 높은 산성의 용액에서 좋은 안정성, 레독스 반응 사이트의 충분한 제공과 커다란 반응 표면적을 가지고 있어서 VRFB의 전극

[†] Corresponding author(e-mail: gjhwang@hoseo.edu; <https://orcid.org/0000-0002-8350-8154>)

물질로 많이 사용되고 있으며[6], 전극 물질의 전기화학적 성능을 향상을 위한 연구도 진행되었다[7-10].

양극에 황산수용액에 녹인 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 레독스 쌍을, 음극에 황산수용액에 녹인 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ 레독스 쌍을 사용하는 VRFB의 에너지저장 용량은 전해액의 부피와 농도에 의해 결정된다. VRFB의 낮은 에너지밀도(20~40 Wh/kg)는 증가하는 온도에 따른 활성 바나듐의 낮은 용해도와 안정성이 원인이 된다. 특히 전해질로 바나딜 설페이트(vanadyl sulfate, VOSO_4)를 사용한 5가 바나듐 수용액의 경우 40°C 이상에서 산화바나듐(vanadium oxide, V_2O_5) 침전물을 형성하고, 저온(-5°C)에서 황산에 대한 용해도가 약 1.7 M (mol/L) 미만으로 낮다[11-13]. 이러한 전해액의 낮은 용해도와 안정성, 5가 바나듐 수용액에서의 침전물 형성에 대한 문제점을 개선하기 위해 전해액에 안정제 또는 유기, 무기 첨가제를 첨가하는 연구가 진행되고 있다[14-17].

VRFB의 격막으로 사용되는 이온교환막은 iR 손실에 의한 전압효율의 저하를 방지하기 위해 낮은 막 저항 또는 높은 이온전도도를 가져야하며, 전해액으로 사용되는 4가지 바나듐 이온(V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} , VO_2^+)이 막을 통해 상대 전극으로 이동하여 자기 방전함으로써 발생하는 전류효율의 저하를 방지하기 위해 각 바나듐 이온의 투과도가 낮아야 한다. 또한 산화제로도 사용되는 5가 바나듐이온에 대한 내구성이 높아야하며, 가격도 낮아야 한다[18]. 이러한 목적으로 많은 연구자들이 VRFB용 이온교환막에 대한 연구를 진행하고 있다[18-25].

VRFB 시스템 가격에서 전해액이 차지하는 비중은 약 40%로 상당히 높으며, 전해액에 사용되는 바나딜 전해질의 가격은 매우 높다[26]. 따라서 낮은 가격으로 전해액을 제조할 수 있는 기술이 필요하다.

메타바나듐산 암모늄(ammonium metavanadate, AMV, NH_4VO_3)은 바나듐 광석, 석탄연소 후 회분과 폐 촉매로부터 바나듐을 회수할 때 처음으로 생성되는 물질이며, 바나딜 설페이트와 산화바나듐은 AMV를 이용하여 몇몇의 공정을 통해 제조된다[27]. 따라서 AMV를 이용하여 전해액을 제조할 수 있다면 전해액 가격을 절감할 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구에서는 바나딜 설페이트보다 가격이 싼 메타바나듐산 암모늄(ammonium metavanadate, AMV, NH_4VO_3)으로 전해액을 제조하고, 양이온교환막인 Nafion 117을 이용하여 VRFB의 성능평가를 진행하였다. 또한 바나딜 설페이트(vanadyl sulfate, VOSO_4)로 제조한 전해액

을 사용하는 VRFB와 성능을 비교평가 하였다.

2. 실험

2.1. 전해액 제조

실온(25°C)에서 1.8 mol의 메타바나듐산 암모늄(NH_4VO_3 , EG metal Co.)을 옥살산($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)과 황산(H_2SO_4)에 용해시켜 메타바나듐산 암모늄 전해액(1.8 M (mol/L) AMV in 3 M H_2SO_4)를 제조하였다. 또한 1.8 mol의 바나딜 설페이트($\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Shinko Chemical Co.)를 3 M (mol/L)의 황산에 용해시켜 바나딜 설페이트 전해액(1.8 M VOSO_4 in 3 M H_2SO_4)을 제조하였다.

2.2. 바나듐 레독스 흐름 전지의 성능평가

바나듐 레독스 흐름 전지(VRFB)의 성능평가는 Fig. 1의 단위 셀을 이용하여 측정하였다. 단위 셀의 전극 면적은 252 cm^2 이다.

VRFB의 성능평가를 위한 실험 장치는 Fig. 2에 나타낸바와 같이 단위 셀, 2개의 전해액 탱크, 펌프로 구성하였다. 양극액은 제조한 2 종류의 전해액(4가 바나듐 수용액)을 사용하였고, 음극액은 양극액을 전해 환원한 수용액(3가 바나듐 수용액)을 사용하였다. 음극액은 500 mL를 사용하였으며, 양극액은 과충전을 억제하기 위해 음극액보다 약간 많은 550 mL를 사용하였다.

격막으로 양이온교환막인 Nafion 117 (Dupont Co.)을, 전극으로 카본펠트인 XF30A (Toyobo Co.)를, 집전체로 고분자 함침의 그라파이트 플레이트(8650, 일도 F&C Co.)를 사용하였다.

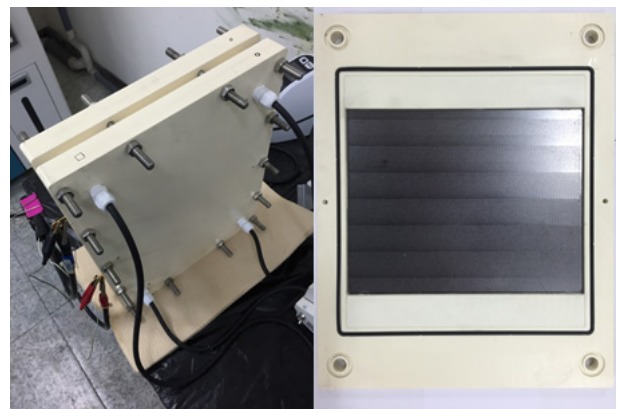


Fig. 1. Unit cell for vanadium redox flow battery.

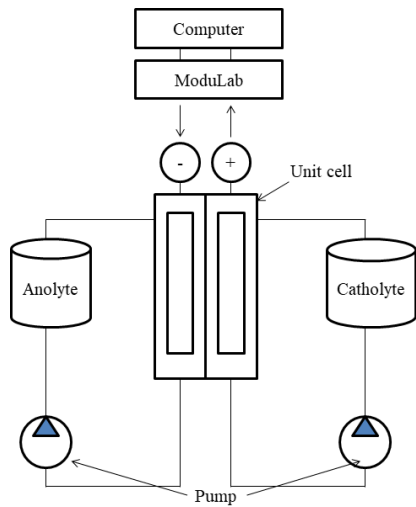


Fig. 2. Experimental set-up for the performance test of VRFB.

전해액의 유속은 $0.5 \text{ mL/min} \cdot \text{cm}^2$ 로 하여 단위 셀에 전해액을 공급하였다. VRFB의 충·방전은 정전류/정전압 계측기(HPCS2, Wonatech Co.)를 사용하여 60 mA/cm^2 의 전류밀도에서, 충전은 1.6 V 까지, 방전은 1.0 V 까지 진행하는 cut-off 방법에 의해 진행하였다.

충·방전은 30사이클 동안 진행하였으며, 전지의 전류효율(CE, current efficiency), 전압효율(VE, voltage efficiency), 에너지효율(EE, energy efficiency)은 다음 식을 이용하여 산출하였다.

$$CE = Q_D / Q_C \quad (1)$$

$$VE = E_{AD} / E_{AC} \quad (2)$$

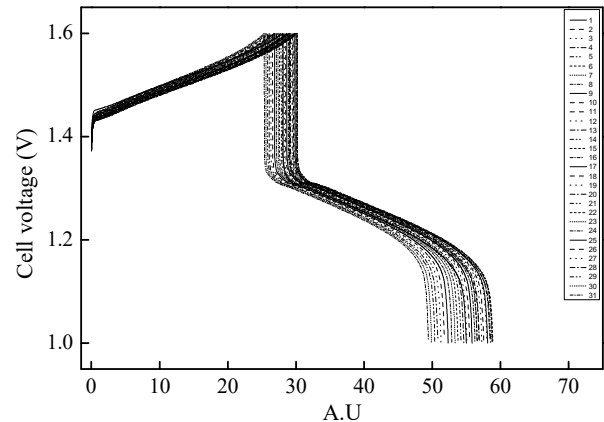
$$EE = CE \times VE \quad (3)$$

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

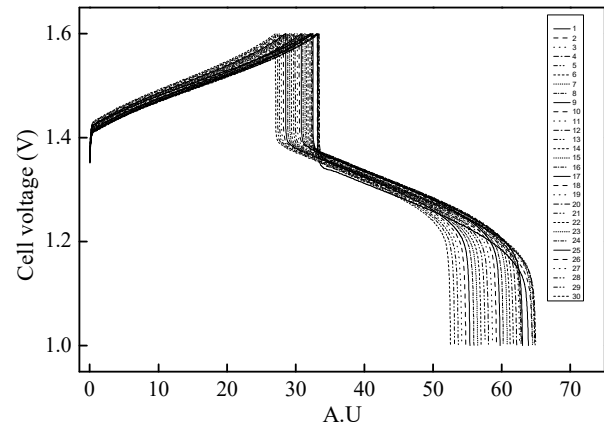
3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 1.8 M AMV in $3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 와 1.8 M VOSO_4 in $3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 전해액을 사용한 VRFB의 충·방전 셀 전압과 운전시간을 나타낸다. x축의 단위인 A.U는 시간으로 1 A.U는 100초를 의미한다.

Fig. 3을 보면 알 수 있듯이, 셀 전압은 충전시간과 함께 증가하며, 방전시간과 함께 감소하는 경향을 보였다.



(a) 1.8 M AMV in $3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$



(b) 1.8 M VOSO_4 in $3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

Fig. 3. Relationship between cell voltage and operation time measured during 30 cycles of VRFB using the 2 types of electrolyte.

충·방전 시간은 충·방전 사이클 회수의 증가와 함께 줄어드는 경향을 보였다. 이것은 바나듐 이온(V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} , VO_2^+)이 막을 통하여 상대편 용액으로 이동하여, 거기서 자기 방전함으로써 셀 전압을 변화시키고, 사이클 회수가 반복됨에 따라 이 변화폭이 커져서 충·방전 시간이 감소하였기 때문으로 판단된다. 즉, 하나의 예로 충·방전 중에 양극의 VO^{2+} 이온이 막을 통해 음극으로 이동하면 음극에서 자기 방전되어 V^{3+} 이온이 되고, 이 V^{3+} 이온은 V^{2+} 이온과 반응하게 되어 음극의 V^{2+} 의 비율을 변화시킴으로서 음극의 전위를 변화시키게 되고, 결과적으로 용액의 용량과 셀 전압이 변하게 되며, 사이클 회수가 반복됨에 따라 이 변화폭이 커져서 충·방전 시간이 감소하게 된다. 이러한 현상은 바나듐 이온(V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} , VO_2^+)의 투과에 의해 일어날 것으로 사료된다.

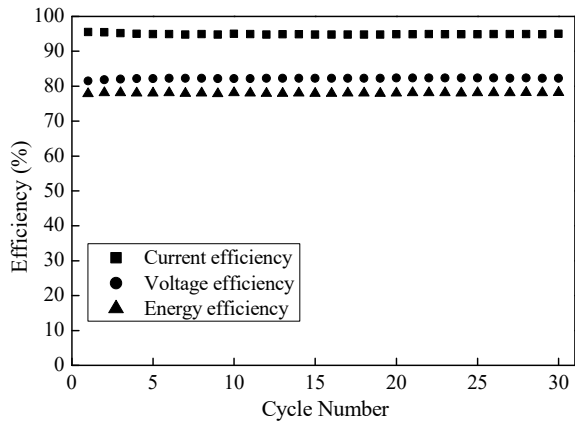
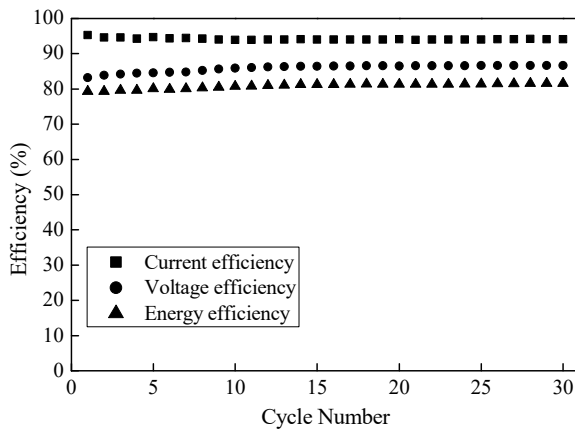
(a) 1.8 M AMV in 3 M H₂SO₄(b) 1.8 M VOSO₄ in 3 M H₂SO₄

Fig. 4. Efficiency of VRFB using the 2 types of electrolyte during 30 charge-discharge cycles.

1.8 M AMV in 3 M H₂SO₄ 전해액을 사용한 VRFB의 충·방전 시간은 1.8 M VOSO₄ in 3 M H₂SO₄ 전해액을 사용한 VRFB의 충·방전 시간보다 약간 짧은 경향을 보였다.

Fig. 4은 1.8 M AMV in 3 M H₂SO₄와 1.8 M VOSO₄ in 3 M H₂SO₄ 전해액을 사용한 VRFB의 충·방전 30사이클 동안의 효율을 나타낸다.

충·방전 30사이클 동안 1.8 M AMV in 3 M H₂SO₄ 전해액을 사용한 VRFB의 전류효율은 95~95.5%, 전압효율은 81.5~82.3%, 에너지효율은 77.8~78.2%를 보였다. 1.8 M VOSO₄ in 3 M H₂SO₄ 전해액을 사용한 VRFB의 전류효율은 94~95.2%, 전압효율은 84.1~86.5%, 에너지효율은 79.2~81.6%를 보였다.

Fig. 4를 보면 알 수 있듯이, 각 전해액을 사용한

VRFB의 효율은 30사이클 동안 크게 변하는 값을 보이지 않고, 거의 일정한 값을 보였다.

Table 1은 1.8 M AMV in 3 M H₂SO₄와 1.8 M VOSO₄ in 3 M H₂SO₄ 전해액을 사용한 VRFB의 30사이클 동안의 평균 효율을 나타낸다.

Table 1. Average efficiency of VRFB using the 2 types of electrolyte during 30 charge-discharge cycles

Electrolyte	Average current efficiency (%)	Average voltage efficiency (%)	Average Energy efficiency (%)
1.8 M AMV in 3 M H ₂ SO ₄	94.9	82.2	78.0
1.8 M VOSO ₄ in 3 M H ₂ SO ₄	94.2	85.9	80.9

1.8 M AMV in 3 M H₂SO₄ 전해액을 사용한 VRFB의 평균 전류효율은 94.9%, 평균 전압효율은 82.2%, 평균 에너지효율은 78.0%를 보였다. 1.8 M VOSO₄ in 3 M H₂SO₄ 전해액을 사용한 VRFB의 평균 전류효율은 94.2%, 평균 전압효율은 85.9%, 평균 에너지효율은 80.9%를 보였다.

평균 에너지효율은 1.8 M VOSO₄ in 3 M H₂SO₄ 전해액을 사용한 VRFB가 1.8 M AMV in 3 M H₂SO₄ 전해액을 사용한 VRFB보다 약간 높은 값을 보였다. 이는 바나딜 설페이트(VOSO₄)를 전해질로 사용한 전해액이 메타바나딤산 암모늄(NH₄VO₃)을 전해질로 사용한 전해액보다 바나딤 활성이 더 높기 때문으로 판단된다.

이상의 결과로부터 메타바나딤산 암모늄으로 제조한 전해액을 활용한 VRFB의 효율은 바나딜 설페이트로 제조한 전해액을 활용한 VRFB와 비교하여 거의 동등한 값을 가지는 것을 알 수 있었다. 또한 메타바나딤산 암모늄으로부터 전해액을 제조하여도 VRFB용 전해액으로 충분히 활용이 가능하며, 전해액의 가격을 절감할 수 있다는 가능성을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 메타바나딤산암모늄으로 제조한 전해액과 양이온교환막인 Nafion117을 활용하는 바나딤 레독스 흐름 전지(VRFB)의 전기화학적 성능을 평가하였다. VRFB의 전기화학적 성능평가를 60 mA/cm²의 전류밀도

에서 진행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 메타바나듐산암모늄으로 제조한 전해액(1.8 M AMV in 3 M H₂SO₄)을 사용하는 VRFB의 충·방전 셀 전압과 운전시간의 관계를 측정된 결과, 충·방전 시간은 충·방전 사이클 회수의 증가와 함께 줄어드는 경향을 보였으며, 1.8 M VOSO₄ in 3 M H₂SO₄ 전해액을 사용한 VRFB의 충·방전 시간보다 약간 짧은 경향을 보이는 것을 확인하였다.
- 2) 충·방전 30사이클 동안의 효율을 계산한 결과, 1.8 M AMV in 3 M H₂SO₄ 전해액을 사용한 VRFB의 전류효율은 95~95.5%, 전압효율은 81.5~82.3%, 에너지효율은 77.8~78.2%를 보였으며, 1.8 M VOSO₄ in 3 M H₂SO₄ 전해액을 사용한 VRFB의 전류효율은 94~95.2%, 전압효율은 84.1~86.5%, 에너지효율은 79.2~81.6%를 보였다.
- 3) 충·방전 30사이클 동안의 평균효율은 1.8 M AMV in 3 M H₂SO₄ 전해액을 사용한 VRFB의 경우, 평균 전류효율은 94.9%, 평균 전압효율은 82.2%, 평균 에너지효율은 78.0%를 보였으며, 1.8 M VOSO₄ in 3 M H₂SO₄ 전해액을 사용한 VRFB의 경우, 평균 전류효율은 94.2%, 평균 전압효율은 85.9%, 평균 에너지효율은 80.9%를 보였다.
- 4) 이상의 결과로부터 메타바나듐산 암모늄으로 제조한 전해액을 활용한 VRFB의 효율은 바나딜 설페이트로 제조한 전해액을 활용한 VRFB와 비교하여 거의 동등한 값을 가지는 것을 알 수 있었다.

Reference

1. G.-J. Hwang, A.-S. Kang, H. Ohya, "Research review of the redox-flow battery", *Chem. Ind. Tech.*, **16**(5), 455 (1998).
2. H.-S. Choi, J.-C. Kim, C.-H. Ryu, G.-J. Hwang, "Research review of the all vanadium redox-flow battery for large scale power storage," *Membr. J.*, **21**(2), 107 (2011).
3. M. Skyllas-Kazacos, E. Sum, "A study of the V(II)/V(III) redox couple for redox flow cell application", *J. Power Sources*, **15**, 179 (1985).
4. G.-J. Hwang, H. Ohya, "Preparation of cation exchange membrane as a separator for the all-vanadium redox flow battery", *J. Membr. Sci.*, **120**, 55 (1996).
5. G.-J. Hwang, 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).
6. N. Kaneko, K. Nozaki, Y. Wada, T. Aoki, A. Negishi, M. Kamimoto, "Vanadium redox reactions and carbon electrodes for vanadium redox flow battery", *Electrochim. Acta*, **36**, 1191 (1991).
7. D. Yang, G. Guo, J. Hu, C. Wang, D. Jiang, "Hydrothermal treatment to prepare hydroxyl group modified multi-walled carbon nanotubes", *J. Mater. Chem.*, **18**, 350 (2008).
8. L. Yue, W. Li, F. Sun, L. Zhao, L. Xing, "Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery", *Carbon*, **48**, 3079 (2010).
9. T. Wu, K. Huang, S. Liu, S. Zhuang, D. Fang, S. Li, D. Lu, A. Su, "Hydrothermal ammoniated treatment of PAN-graphite felt for vanadium redox flow battery", *J. Solid State Electrochem.*, **16**, 579 (2012).
10. X. Wu, H. Xu, Y. Shen, P. Xu, L. Lu, J. Fu, H. Zhao, "Treatment of graphite felt by modified Hummers method for the positive electrode of vanadium redox flow battery", *Electrochim. Acta*, **138**, 264 (2014).
11. F. Rahman, M. Skyllas-Kazacos, "Solubility of vanadyl sulfate in concentrated sulfuric acid solutions", *J. Power Sources*, **72**, 105 (1998).
12. M. Skyllas-Kazacos, C. Menictas, M. Kazacos, "Thermal stability of concentrated V(V) electrolytes in the vanadium redox cell", *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 86 (1996).
13. M. Kazacos, M. Cheng, M. Skyllas-Kazacos, "Vanadium redox cell electrolyte optimization studies", *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 463 (1990).
14. S. Li, K. Huang, S. Liu, D. Fang, X. Wu, D. Lu, T. Wu, "Effect of organic additives on positive electrolyte for vanadium redox battery", *Electrochim. Acta*, **56**, 5483 (2011).
15. F. Chang, C. Hu, X. Liu, L. Liu, J. Zhang, "Coulter

- dispersant as positive electrolyte additive for the vanadium redox flow battery”, *Electrochim. Acta*, **60**, 334 (2012).
16. S. Peng, N. Wang, C. Gao, Y. Lei, X. Liang, S. Liu, Y. Liu, “Stability of positive electrolyte containing trishydroxymethyl amiomethane additive for vanadium redox flow battery”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**, 4388 (2012).
 17. G. Wang, J. Chen, X. Wang, J. Tian, H. Kang, X. Zhu, Y. Zhang, X. Liu, R. Wang, “Study on stabilities and electrochemical behavior of V(V) electrolyte with acid additives for vanadium redox flow battery”, *J. Energy Chem.*, **23**, 73 (2014).
 18. 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).
 19. G. Shukla, V. K. Shahi, “Amine functionalized graphene oxide C16 chain grafted with poly(ether sulfone) by DABCO coupling: anion exchange membrane for vanadium redox flow battery”, *J. Membr. Sci.*, **575**, 109 (2019).
 20. L. Zeng, T. S. Zhao, L. Wei, H. R. Jiang, M.C. Wu, “Anion exchange membranes for aqueous acid-based redox flow batteries: current status and challenges”, *Applied Energy*, **233**, 622 (2019).
 21. J.-M. Lee, M.-S. Lee, K.-S. Nam, J.-D. Jeon, Y.-G. Yoon, Y.-W. Choi, “A study on the effect of different functional groups in anion exchange membranes for vanadium redox flow batteries”, *Membr. J.*, **27**(5), 415 (2017).
 22. D.-J. Kim, S.-Y. Nam, “Research trend of polymeric ion-exchange membrane for vanadium redox flow battery”, *Membr. J.*, **22**(5), 285 (2012).
 23. J. Hou, Y. Liu, Y. Liu, L. Wu, Z. Yang, T. Xu, “Self-healing anion exchange membrane for pH 7 redox flow batteries”, *Chem. Eng. Sci.*, **201**, 167 (2019).
 24. Y.-J. Kim, D.-H. Kim, M.-S. Kang, “Optimum design of pore-filled anion-exchange membranes for efficient all-vanadium redox flow batteries”, *Membr. J.*, **30**(1), 21 (2020).
 25. Y.-J. Kim, D.-H. Kim, M.-S. Kang, “Aminopropyl functionalized silica nanoparticle dispersed Nafion composite membranes for vanadium redox flow batteries”, *Membr. J.*, **30**(5), 307 (2020).
 26. KETEP Research report No. 20132020102170, “The development of 200 kW class RFB’s stack and system as a ESS for management of load leveling and black-out” (2016).
 27. A. Negishi, K. Nozaki, H. Kaneko, “Electrolyte of vanadium redox flow battery for load leveling”, *Bulletin of the Electrotechnical Lab.*, **63**(45), 163 (1999).