

전류밀도에 따른 바나듐 레독스 흐름 전지의 효율 변화

최호상¹ · 인대민² · 송영준² · 유철휘² · 황갑진^{2,†}

¹경일대학교 화학공학과, ²호서대학교 일반대학원 그린에너지공학과

Change of the Efficiency in All-Vanadium Redox Flow Battery with Current Density

HO-SANG CHOI¹, DAE-MIN IN², YOUNG-JOON SONG², CHEOL-HWI RYU², GAB-JIN HWANG^{2,†}

¹Department of Chemical Engineering, Kyungil University, 50 Gamasil-gil, Hayang-eup, Gyeongsan 38428, Korea

²Department of Green Energy Engineering, Hoseo University Graduate School, 20 Hoseo-ro 79beon-gil, Baebang-eup, Asan 31499, Korea

†Corresponding author :
gjhwang@hoseo.edu

Received 20 September, 2017

Revised 12 October, 2017

Accepted 30 October, 2017

Abstract >> The performance of all-vanadium redox flow battery (VRFB) was tested with an increase of the current density. APS membrane (anion exchange membrane) and GF050CH (carbon felt) were used as a separator and electrode, respectively. An average energy efficiency of the VRFB was 79.5%, 68.1%, and 62.8% for the current density of 60 mA/cm², 120 mA/cm², and 160 mA/cm², respectively. It was confirmed that VRFB can be used as a energy storage system at the higher current density even if the energy efficiency was decreased about 21%.

Key words : Secondary battery(이차전지), Redox flow battery(레독스 흐름 전지), Vanadium(바나듐), Current density(전류밀도), Energy storage(에너지 저장)

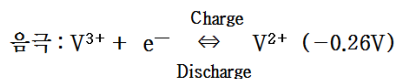
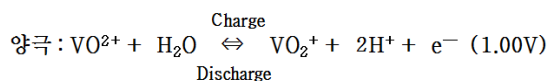
1. 서론

전 세계적으로 친환경적인 태양광, 풍력 등 재생 에너지를 이용하는 발전시스템의 보급 및 인프라 구축, 차세대 전력망인 스마트 그리드 시스템에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다^{1,2)}. 이러한 재생 에너지를 이용하는 발전은 재생에너지의 변동성을 수용하고, 원활한 전력의 공급 및 발전설비의 효율적인 활용을 위해 에너지 저장 기술이 필요하다.

바나듐 레독스 흐름 전지(vanadium redox flow battery, VRFB)는 재생에너지의 원활한 전력공급

과 부하 평준화, 주파수 조절, 비상용 전력을 위한 전력저장 시스템으로 연구가 진행되고 있다¹⁻⁵⁾.

VRFB에서의 충전·방전 반응은 다음과 같다.



바나듐 레독스-흐름 전지(VRFB)의 충전·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.

VRFB의 출력은 스택 크기에 의해 결정되고, 스택의 효율은 바나듐 이온의 전기화학적 반응이 일어나는 전극의 물리화학적 성질과 이온교환막의 전해액 투과성에 의존한다^{6,7)}. 전극의 전기화학적 성능을 향상시키는 전극물질의 개질에 대한 연구가 많이 진행되고 있다⁷⁻¹⁴⁾.

VRFB의 에너지저장 용량은 황산에 용해시켜 각각 양극액($\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^+$) 및 음극액($\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$)으로 사용되는 레독스 커플의 농도와 전해액 양에 의해 결정된다¹⁵⁻¹⁷⁾.

VRFB의 에너지밀도는 약 20-40 Wh/kg으로 납 축전지의 30-40 Wh/kg과 거의 비슷하고, 리튬이온 전지 80-200 Wh/kg보다는 낮다. 최근에는 VRFB의 전해액에 염산과 같은 첨가제를 첨가함으로써 전해액의 안정성 향상과 에너지밀도가 향상된다는 연구 결과가 보고되고 있다¹⁸⁾. 또한 VRFB 셀을 콤팩트화시키고 전류밀도를 높임으로서 VRFB의 출력을 향상시켜 에너지밀도를 높이는 방법이 있다.

본 연구에서는 바나듐 레독스 흐름 전지용 전극과 격막으로 기존의 소재를 사용하여, 전류밀도 향상에 따른 VRFB에서의 효율변화에 대해 평가하였다.

2. 실험

바나듐 레독스 흐름 전지(VRFB)의 전기화학적 특성 평가는 Fig. 1의 단위 셀을 이용하여 측정하였다.

격막으로 음이온교환막인 APS막(ASTOM Co.)을, 집전체로 고분자 함침의 그래파이트 플레이트(8650, 일도F&C)를, 전극으로 두께가 5 mm인 카본 펠트(GF050CH, JNTG Co.)를 사용하였고, 전극면적은 25 cm²였다.

전해액은 2 M (mol/L)의 황산(H_2SO_4)에 2.0 mol

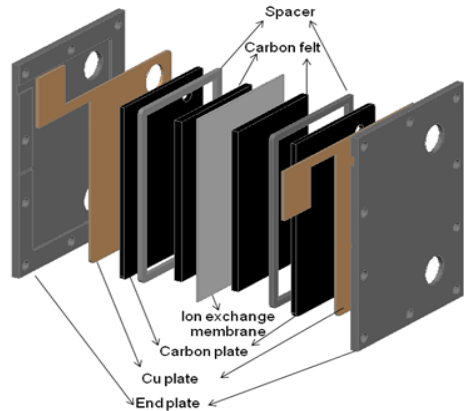


Fig. 1. Unit cell for the electrochemical property of electrode in VRFB

의 바나딜 셀페이트($\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)를 용해한 수용액을 사용하였다.

양극액으로 33 mL의 제조한 전해액(4가 바나듐 이온 수용액)을, 음극액으로 30 mL의 제조한 전해액을 전해환원한 수용액(3가 바나듐 이온 수용액)을 사용하였다.

VRFB전지의 충·방전은 정전류/정전압 계측기(HPCS2, Wonatech Co.)를 사용하여 충전은 전류밀도에 따라 1.6 V, 1.8 V, 2.0 V까지, 방전은 1.0 V까지 진행하는 cut-off 방법에 의해 진행하였다. 전류밀도는 60, 120, 160 mA/cm²로 하여 측정하였으며, 전해액의 유속은 유속에 따른 영향을 최소화하기 위해 전류밀도가 60 mA/cm²에서는 2 mL/min · cm²로, 120 mA/cm²에서는 3 mL/min · cm²로, 160 mA/cm²에서는 4 mL/min · cm²로 하였다.

충·방전은 5사이클 동안 진행하였으며, 전지의 전류효율(CE), 전압효율(VE), 에너지효율(EE)은 다음 식을 이용하여 산출하였다.

$$\text{CE} = Q_D / Q_C \quad (1)$$

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

$$\text{EE} = \text{CE} \times \text{VE} \quad (3)$$

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

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 전류밀도에 따른 VRFB의 충·방전 셀 전압과 운전시간과의 관계를 나타낸다.

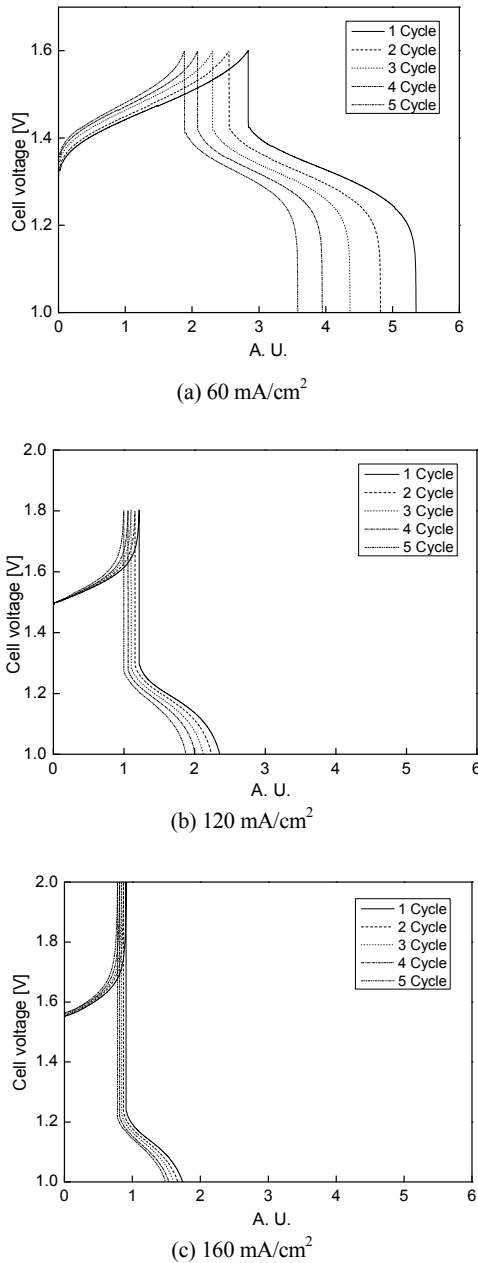


Fig. 2. Relationship between the cell voltage and operation time measured at each cycle of VRFB

Fig. 2의 x축의 단위인 A.U.는 시간으로 1 A.U.는 100초를 의미한다.

Fig. 2(a)-(c)를 보면 알 수 있듯이, 셀 전압은 충전시간과 함께 증가하며, 방전시간과 함께 감소하는 경향을 보였다.

전류밀도 60 mA/cm^2 에서 측정된 경우, 충·방전 사이클 회수의 증가와 함께 충·방전 시간이 줄어드는 경향을 보이고 있다. 이것은 바나듐 이온 (V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} , VO_2^+)이 막을 통하여 상대편 용액으로 이동하여, 거기서 자기 방전함으로서 셀 전압을 변화시키고, 사이클 회수가 반복됨에 따라 이 변화폭이 커져서 충·방전 시간이 감소하였기 때문으로 판단된다.

전류밀도 120 mA/cm^2 와 160 mA/cm^2 에서 측정된 경우, 충전시 cut-off 조건인 1.6 V 에서는 빠른 시간 내에 충전이 멈추는 경향을 보이기 때문에, 충전 cut-off 조건을 각각 1.8 V 와 2.0 V 로 하여 진행하였다. 120 mA/cm^2 와 160 mA/cm^2 의 전류밀도에서는 충·방전 사이클 회수의 증가와 함께 충·방전 시간이 줄어드는 경향은 보이지 않고 있다. 이는 전류밀도를 향상시킴으로서 막을 통한 바나듐 이온의 이동시간이 짧아졌기 때문으로 판단된다.

Fig. 2(a)-(c)를 보면 알 수 있듯이, 전류밀도의 증가와 함께 충·방전시간이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 같은 전해액량에서 전류밀도를 증가시킴으로서 충·방전시간이 감소하기 때문으로 판단된다.

Table 1에 Fig. 2에서 얻어진 결과로부터 계산한 각 전류밀도에서의 VRFB의 평균 전류효율, 평균 전압효율과 평균 에너지효율을 나타냈다.

전류밀도 60 mA/cm^2 에서 측정된 VRFB의 평균 전류효율은 89.3%, 평균 전압효율은 89.1%, 평균

Table 1. Performance of VRFB tested at each current density

Current density (mA/cm^2)	Current efficiency (%)	Voltage efficiency (%)	Energy efficiency (%)
60	89.3	89.1	79.5
120	91.9	74.2	68.1
160	91.3	68.8	62.8

에너지효율은 79.5%를 보였다.

전류밀도 120 mA/cm^2 에서 측정된 VRFB의 평균 전류효율은 91.9%, 평균 전압효율은 74.2%, 평균 에너지효율은 68.1%를 보였다.

전류밀도 160 mA/cm^2 에서 측정된 VRFB의 평균 전류효율은 91.3%, 평균 전압효율은 68.8%, 평균 에너지효율은 62.8%를 보였다.

본 연구에서 측정된 VRFB의 전류효율은 전류밀도 60 mA/cm^2 에서 89.3%, 전류밀도 120 mA/cm^2 에서 91.6%, 전류밀도 160 mA/cm^2 에서 91.3%를 보였다. 일반적으로 VRFB의 전류효율은 막의 바나듐 이온투과도, 막의 저항과 같은 막의 성능과 밀접한 관계가 있다⁹⁾. 전류밀도가 상승함에 따라 전류효율이 증가하는 것은 앞에서 서술한 바와 같이 전류밀도의 증가와 함께 바나듐 이온의 투과에 필요한 시간이 짧아졌기 때문으로 판단된다.

VRFB의 전압효율은 전류밀도의 증가와 함께 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 전류밀도의 증가와 함께 셀의 구성요소인 막, 전극의 저항 값이 증가하여 셀 전압이 증가하였기 때문으로 판단된다. 따라서 VRFB의 전류밀도 향상을 위해서는 전극펠트의 두께를 줄이거나, 막과 전극간의 제로갭 체결을 위한 압축률 등에 관한 연구가 필요하다고 판단된다.

VRFB의 에너지효율은 전류밀도 60 mA/cm^2 에서 79.5%, 전류밀도 160 mA/cm^2 에서 약 21% 감소한 62.8%를 보였다. 또한 충·방전 실험 후 집전체에서의 부식 또는 벗겨짐 현상은 관찰되지 않았으며, 충·방전 실험 중 전지의 온도 상승 현상도 관찰되지 않았다. 이 결과로부터, VRFB의 경우 전류밀도를 설계 값의 약 2.7배 이상 증가시켜도 전력 저장용 전지로서의 역할을 충분히 담당할 수 있음을 알 수 있다.

4. 결론

바나듐 레독스 흐름 전지(vanadium redox flow battery, VRFB)의 전류밀도에 따른 전기화학적 특

성에 대해 평가하였다. 격막으로 음이온교환막을 사용하였으며, 전극으로 5 mm 두께의 카본펠트를 사용하였다.

위의 실험으로부터 아래와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) 전류밀도의 증가와 함께 충·방전 사이클 회수의 증가에 따른 충·방전시간의 감소는 보이지 않았다.

2) 전류밀도 증가와 함께 전류효율은 증가하고, 전압 효율은 감소한다는 것을 알 수 있었다.

3) 에너지효율은 60 mA/cm^2 의 전류밀도에서 79.5%, 120 mA/cm^2 의 전류밀도에서 68.1%, 160 mA/cm^2 의 전류밀도에서 62.8%를 보였다.

4) VRFB의 경우 전류밀도를 설계 값의 약 2.7배 이상 증가시켜도 전력 저장용 전지로서의 역할을 충분히 담당할 수 있음을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 산업통산자원부와 한국산업기술진흥원이 지원하는 경제협력권 산업 육성사업(No. R00 04143)의 연구비 지원을 받아 수행되었으며, 재원 지원에 감사드립니다.

References

1. G. J. Hwang, A. S. Kang, and H. Ohya, "Review of the redox-flow secondary battery", Chemical Industry and Technology, Vol. 16, No. 5, 1998, p. 455.
2. H. S. Choi, J. C. Kim, C. H. Ryu, and G. J. Hwang, "Research review of the all vanadium redox-flow battery for large scale power storage", Membrane Journal, Vol. 21, No. 2, 2011, p. 107.
3. M. Skyllas-kazacos and F. Grossmith, "Efficient vanadium redox flow battery", J. Electrochem. Soc., Vol. 134, No. 12, 1987, p. 2950.
4. M. Skyllas-Kazacos, D. Kasherman, D. R. Hong, and M. Kazacos, "Characteristics and performance of 1kW UNSW vanadium redox battery", J. Power Sources, Vol. 35, 1991, p. 399.
5. H. S. Choi, Y. H. Oh, C. H. Ryu, and G. J. Hwang, "Characteristics of the all-vanadium redox flow battery us-

- ing anion exchange membrane", *J. Taiwan Ins. Chem. Eng.*, Vol. 45, No. 6, 2014, p. 2920.
6. G. J. Hwang, Y. H. Oh, C. H. Ryu, and H. S. Choi, "Electrochemical properties of current collector in the all-vanadium redox flow battery", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 52, No. 2, 2014, p. 182.
 7. P. Qian, H. Zhang, J. Chen, Y. Wen, Q. Luo, Z. Liu, D. You, and B. Yi, "A novel electrode-bipolar plate assembly for the vanadium redox flow battery applications", *J. Power Sources*, Vol. 175, 2008, p. 613.
 8. N. Kaneko, K. Nozaki, Y. Wada, T. Aoki, A. Negishi, and M. Kamimoto, "Vanadium redox reactions and carbon electrodes for vanadium redox flow battery", *Electrochim. Acta*, Vol. 36, 1991, p. 1191.
 9. X. Li, K. Huang, S. Liu, N. Tan, and L. Chen, "Characteristics of graphite felt electrode electrochemically oxidized for vanadium redox battery application", *Tran. Nonferrous Metals Society China*, Vol. 17, 2007, p. 195.
 10. L. Yue, W. Li, F. Sun, L. Zhao, and L. Xing, "Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery", *Carbon*, Vol. 48, 2010, p. 3079.
 11. T. Wu, K. Huang, S. Liu, S. Zhuang, D. Fang, S. Li, D. Lu, and A. Su, "Hydrothermal ammoniated treatment of PAN-graphite felt for vanadium redox flow battery", *J. Solid State Electrochem.*, Vol. 16, 2012, p. 579.
 12. X. Wu, H. Xu, L. Lu, H. Zhao, J. Fu, Y. Shen, P. Xu, and Y. Dong, "PbO₂-modified graphite felt as the positive electrode for an all-vanadium redox flow battery", *J. Power Sources*, Vol. 250, 2014, p. 274.
 13. D. Yang, G. Guo, J. Hu, C. Wang, and D. Jiang, "Hydrothermal treatment to prepare hydroxyl group modified multi-walled carbon nanotubes", *J. Materials Chem.*, Vol. 18, 2008, p. 350.
 14. X. Wu, H. Xu, Y. Shen, P. Xu, L. Lu, J. Fu, and H. Zhao, "Treatment of graphite felt by modified Hummers method for the positive electrode of vanadium redox flow battery", *Electrochim. Acta*, Vol. 138, 2014, p. 264.
 15. F. Rahman and M. Skyllas-Kazacos, "Solubility of vanadyl sulfate in concentrated sulfuric acid solutions", *J. Power Sources*, Vol. 72, 1998, p. 105.
 16. M. Skyllas-Kazacos, C. Menictas, and M. Kazacos, "Thermal stability of concentrated V(V) electrolytes in the vanadium redox cell", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, 1996, L86.
 17. M. Kazacos, M. Cheng, and M. Skyllas-Kazacos, "Vanadium redox cell electrolyte optimization studies", *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 20, 1990, p. 463.
 18. L. Li, S. Kim, W. Wang, M. Vijayakumar, Z. Nie, B. Chen, J. Zhang, G. Xia, J. Hu, G. Graff, J. Liu, and Z. Yang, "A stable vanadium redox flow battery with high energy density for large-scale energy storage", *Adv. Energy Materials*, Vol. 1, 2011, p. 394.