

# Analysis of Vanadium Ions and SOC in the Electrolytes of VRFB-ESS

## VRFB-ESS용 전해질의 이온가수 분석방법 및 SOC 분석

Hai-Kyung Seo, Wonshik Park, Kangsan Kim  
서혜경, 박원식, 김강산

### Abstract

For the detection of the state of charge in VRFB-ESS, the analyses of UV-Visible spectrometry and the measurements of potential between the anolyte and catholyte were used in parallel. This paper includes the production of 4-valent ion from VOSO<sub>4</sub> powder, 3- and 5-valent ions from electrochemical charge of 4-valent ion and 2-valent ion from 3-valent ion. It also includes the analyses of these valance ions and unknown electrolyte at any time using UV-Visible spectrometry. Through the analyses of the valance ions in samples, the SOC of the samples at any charge-discharge times were verified.

**Keywords:** Vanadium Redox Flow Battery, VRFB, State of Charge, SOC, Energy Storage System, ESS, Electrolyte, Valance of Ion, UV-Visible Spectrometry, Absorbance

### I. Introduction

전 세계적으로 환경문제에 대응하여 산업계 전반에서 신재생 에너지원으로의 전환이 진행되거나 계획되고 있는 상황이다. 우리나라 전력산업계에서도 마찬가지로 신재생발전이 2034년까지 40%까지 확대될 예정이다 [1]. 신재생에너지원의 청정함과 연료비용 발생이 없는 점 등의 장점에도 불구하고 기후변화에 따라 불규칙적으로 발생하는 전력이 전력망의 품질을 저하시키고, 전력망을 교란할 수 있는 단점을 가지고 있다. 이에 전력망을 안정화시킬 수 있는 에너지저장장치(ESS, energy storage system)와의 연계가 같이 검토될 필요가 있다 [2].

ESS 중에 화재 안전성, 장수명, 전해질의 재사용 가능성, 장기운영에 따른 경제성 등에서 탁월한 레독스흐름전지(RFB, Redox Flow Battery)가 최근 관심을 받고 있다 [3-4]. RFB의 단점 중의 하나가 양극과 음극의 전해질을 분리하고 있는 분리막을 통해 약 5% 정도 전해질이 다른 극으로 이동하는 cross-over가 발생하는 점이다. 이 때문에 시간이 지날수록 충방전 용량이 줄어들게 된다. 그러나 바나듐레독스흐름전지(VRFB, Vanadium Redox Flow Battery)는 양쪽 극 모두에 바나듐이온을 사용하기 때문에 분리막을 통한 cross-over가 발생하여도 용량 감소가 없다는 장점으로 다른 RFB 보다 널리 사용되고 있다 [5].

본 논문에서는 바나듐 레독스 흐름전지의 운전중에 전해질을 분석하는 방법과 SOC(state of charge)의 상태를 예측하는 방법에 대해 정리하였다. ESS 중에 화재 안전성, 장수명, 전해질의 재사용

가능성, 장기운영에 따른 경제성 등에서 탁월한 레독스흐름전지(RFB, Redox Flow Battery)가 최근 관심을 받고 있다 [3, 4]. RFB의 단점 중의 하나가 양극과 음극의 전해질을 분리하고 있는 분리막을 통해 약 5% 정도 전해질이 다른 극으로 이동하는 cross-over가 발생하는 점이다. 이 때문에 시간이 지날수록 충방전 용량이 줄어들게 된다. 그러나 바나듐레독스흐름전지(VRFB, Vanadium Redox Flow Battery)는 양쪽 극 모두에 바나듐이온을 사용하기 때문에 분리막을 통한 cross-over가 발생하여도 용량 감소가 없다는 장점으로 다른 RFB 보다 널리 사용되고 있다 [5].

본 논문에서는 바나듐 레독스 흐름전지의 운전중에 전해질을 분석하는 방법과 SOC(state of charge)의 상태를 예측하는 방법에 대해 정리하였다.

### II. Materials and methods

#### A. VRFB-ESS 구성 및 전지 원리

VRFB의 개념도는 Fig. 1과 같다. 전지의 중앙에는 분리막(Membrane)이 있다. 그 양쪽으로 양극과 음극이 있는데, 양극과 음극의 소재는 carbon felt 이고 기공이 있어 액체 전해질이 기공을 지나면서 전자를 주고 받는 산화, 환원 반응을 하게 된다. 이 carbon felt 외곽으로 carbon felt를 지지해줄 수도 있고 전해질이 흐르도록 하는 유로를 포함하는 flow frame 이 있고 그 바깥으로

### Article Information

Manuscript Received Jul 12, 2021, Accepted September 02, 2021, Published online December 30, 2021

The Authors are with KEPCO Research Institute, Korea Electric Power Corporation, 105 Munji-ro Yuseong-gu, Daejeon 34056, Republic of Korea.

Correspondence Author: Hai-Kyung Seo (hk.seo@kepco.co.kr)

ORCID: 0000-0002-1618-7514 (Hai-Kyung Seo)



This paper is an open access article licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International Public License.

To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>

This paper, color print of one or more figures in this paper, and/or supplementary information are available at <http://journal.kepco.co.kr>.

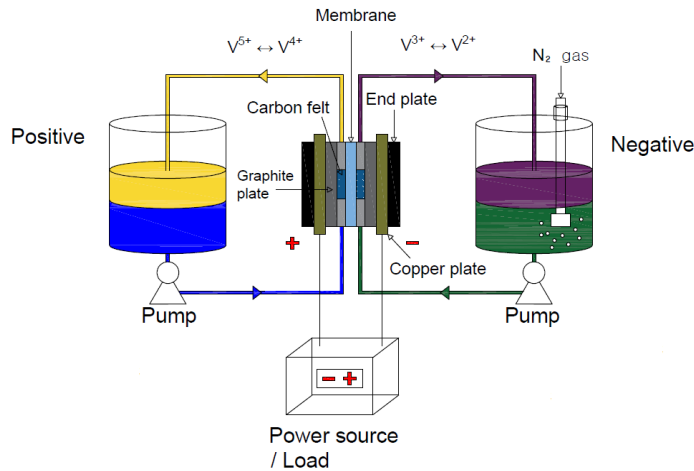


Fig. 1. VRFB 의 개념도

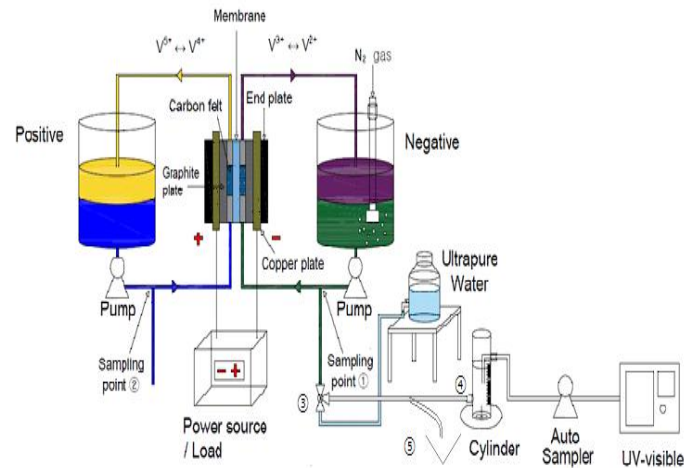


Fig. 3. VRFB-ESS 와 전해질 분석시스템

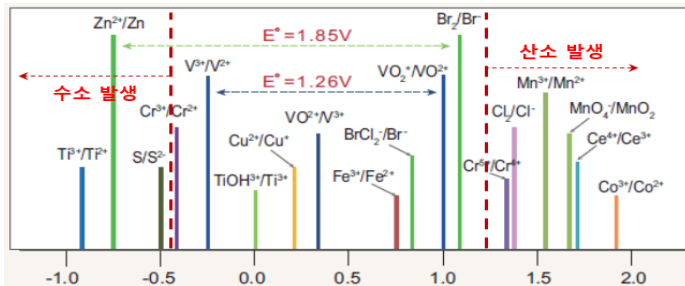


Fig. 2. Redox couple 들의 전위(V) [4]

graphite plate, 그 바깥으로 집전판(copper plate)이 있고 이들을 조합하면서 압착하는 end plate 가 제일 외곽에 구성되어 전지가 된다. 양극의 graphite plate부터 음극의 graphite plate 까지를 여러 층 적층하게 되면 스택이라고 하는데, 스택으로 구성하게 되면 단전지의 전압이 1.26V 인데, 적층 수만큼 전압을 승압할 수 있다. 이 전지에 양극의 flow frame 에 양극 전해질이, 음극의 flow frame 에 음극 전해질이 흐르게 할 수 있고, 양극 쪽의 집전판과 음극 쪽의 집전판에 전선을 연결하여 충방전 장치에 연결함으로써 VRFB-ESS 를 구성할 수 있다.

본 논문에서 사용한 단전지는 두개의 알루미늄 엔드 플레이트(94×66×20mm), 두개의 구리 집전판(65×37×1mm), 두개의 graphite bipolar plate (65×37×3mm), 두개의 flow frame(65×37×3.7mm)과 그 내부에 두개의 carbon felt 전극(30×20×4.6mm, SGL사), 전극과 전극사이에 분리막(40×30×0.05mm, Solvay사의 Aquivion E98-05)을 사용하였다. 본 단전지의 활성면적은 6cm<sup>2</sup> 이다. 충방전 장치(WonATech사, WPG100S)로 reference 전해질을 제조할 때는 4mA/cm<sup>2</sup> 로, 실제 충방전 시험에는 100mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 시험하였다.

VRFB-ESS의 전해질은 바나듐 3.5가(3가 바나듐과 4가 바나듐이 동량으로 존재)의 전해질을 처음에 사용하여 충방전 장치를 통해 충전을 하게 되면 양극에는 3가는 4가로, 4가는 5가로 바나듐 이온들이 모두 산화하게 된다. 음극에는 4가는 3가로, 3가는 2가로 환원되게 된다. 충전 중에는 초기 1.26V에서 1.7V까지 전압이 올라가게 된다. 1.7V에서는 거의 SOC 가 100%에 도달한다. 1.7V가

되면 충방전 장치에서 방전으로 전환되게 설정하면 방전이 일어나고 양극에서는 5가로 변환된 바나듐이온이 다시 4가로 변환된다. 음극에서는 2가 바나듐이 3가 바나듐으로 변환된다. 전압은 1.26V에서 차츰 낮아지면서 0.8V에서 방전이 끝나게 된다. 그 때 거의 SOC는 0%에 도달한다.

### B. 전해질 분석

VRFB 전해질은 바나듐 2가, 3가, 4가와 5가가 산화, 환원 반응을 하면서 전자를 주고 받으면서 전력저장과 방전을 하게 된다. 처음 전해질 탱크에 3.5가의 전해질이 채워져 있는데 1차 충전을 진행하면서 양극에는 5가 전해질이, 음극에는 2가 전해질로 변환이 일어나고, 그 다음 방전이 일어날 때 양극에는 4가 전해질이, 음극에는 3가 전해질이 생기면서, 양극에는 4가와 5가가 존재하고 음극에는 3가와 2가가 존재하면서 이들 이온가의 전위차에 의해 1.26V의 전위를 발생시키게 된다.

Fig. 2는 여러 Redox couple 들의 전위차를 나타내는 Fig.4인데, 기준점은 수소전극의 0V에 대해  $V^{3+}/V^{2+}$  이온으로 구성된 전위는 -0.255V 로 낮고,  $VO_2^+/VO_2$  이온으로 구성된 전위는 수소 전위보다 1.004V 로 높다. 한쪽 극에  $V^{3+}/V^{2+}$  이온이, 다른 극에  $VO_2^+/VO_2$  이온으로 구성되어 있으면 전위차가 약 1.259V 가 나게 된다.  $VO_2^+/V^{3+}$  전위는 0.34V 를 나타내는데 바나듐이온 불균형이 생겨 바나듐 4가와 3가로 구성되면 전위차가 작아질 수도 있다.

충방전 운전을 계속하다 보면 분리막을 통해 한쪽 극에서 다른 쪽 극으로 전해질의 이동이 일어나면서 충방전 용량이 줄 수 있다. 이를 확인하기 위해 전해질을 분석할 필요가 있다. 분석은 다음 Fig. 3과 같이 진행할 수 있다. 펌프 후단에 T 로 분기하여 (1) 샘플링 밸브(3)를 열어 전해질 탱크의 전해질을 샘플링할 수 있다. 필요한 양을 실린더에 받고, 3-way 밸브를 돌려 초순수로 희석배수를 정하여 주입한다. 실린더 눈금을 보면서 주입할 수 있다. 바나듐 전해질의 농도가 1.7M 인데, UV-Visible 분광기(Perkin Elmer사, Lambda 465, cell 두께 1cm)에서 측정이 가능한 농도는 0.15M 이하이므로 10배 이상 희석하고 측정을 하면 된다. 희석용 실린더에 바나듐이온과 초순수를 눈금까지 주입한 이후 교반용 자석을 넣어 교반을 일정시간 한 후 UV-visible 분광기로 흡광도를 측정한다. SOC 의 상태를 분석하기 위해 주기적으로 전해질을 샘플

링하게 된다. Fig. 3의 ①~③까지는 앞의 분석시 전해질 상태의 전해질이 채워져 있고, ③~④까지는 희석을 위해 추가한 초순수가 채워져 있으므로 새로운 분석을 할 경우 ①~④까지의 배관에 채워져 있는 유체를 ⑤ 번 트레이로 일정량 배출한 후 새로운 샘플을 채취한다.

1) Reference 전해질 제조 및 분석

전해질을 제조하는 방법은 다음과 같다.

(a) 1.5 M 바나듐 4가 용액 250 ml 제조 (용액조성 : 1.5 M VOSO<sub>4</sub> + 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

① 77.43 g 황산 (순도: 95%, 덕산과학)을 초순수가 들어있는 250 mL 플라스크에 넣어준다.

[바황산 첨가량 계산식]

$$3 \text{ mol} \times 98.08 \text{ g/mol} \times \frac{100}{95} \times \frac{250}{1000} = 77.43\text{g}$$

② 83.69 g의 바나듐 염 (VOSO<sub>4</sub> x H<sub>2</sub>O, 캐나다 Invinity사)을

①의 250 mL 플라스크에 넣는다.

(VOSO<sub>4</sub>의 몰분자량은 163.0 g/mol이나, 무수화물 형태가 존재하지 않아 바나듐 염 첨가량은 ICP(Inductively Coupled Plasma Spectroscopy; 고주파 유도 결합 플라즈마 발광 분광기) 측정 결과를 통해 결정한다. ICP 분석결과 VOSO<sub>4</sub> 가 73.04 %로 그 나머지는 물 수화물로 구성되어 있다.)

[바나듐 첨가량 계산식]

$$1.5 \text{ mol} \times 163 \text{ g/mol} \times \frac{1000}{7304} \times \frac{250}{1000} = 83.69\text{g}$$

③ 250 mL 플라스크에 초순수를 넣어 전체 부피를 250 mL로 맞춰주고 교반한다.

④ 약 1~2시간 교반 후 전해액 전체 부피가 감소하므로 감소된 부피만큼 다시 초순수를 채워준 후 교반시킨다.

(b) 전기화학 충전으로 3가, 5가, 2가 용액 제조

① 위에서 제조한 4가 이온 250 ml 를 50ml, 50ml와 150ml로 나눈다.

② Fig. 1의 양쪽 전해질조에 위에서 제조한 4가 이온을 각각 50 ml씩을 넣고 충전을 실시한다. 전류밀도는 4mA/cm<sup>2</sup>로 천천히 충전한다. 양극에는 4가가 5가로 변환되고, 음극은 4가가 3가로 변환된다.

③ ①의 150 ml 의 4가 이온에서 20 ml를 양극 전해질조에 넣고, 음극에는 ② 의 음극에서 생산된 3가 이온중에서

TABLE 1  
4가 바나듐의 UV-Visible 분광계 분석값

흡광도 파장(nm)	125배 샘플	1667배 샘플	25배 샘플	50배 샘플	767nm 흡광도대비 평균흡광도
767.9	2.09136	1.57166	1.05029	0.52315	1
604.3	0.7678	0.57077	0.38054	0.18824	0.363108

20 ml 만을 남겨서 충전작업을 다시 한다.

④ 충전작업을 단계적으로 진행하여 4가 바나듐을 5가와 3가로, 3가는 2가로 제조하여 각 가수의 바나듐이온을 제조한다. 이렇게 제조하면 5가 70 ml, 4가 130 ml, 3가 30 ml 와 2가 20 ml 를 얻을 수 있다.

(c) UV-Visible spectrometry의 원리 및 분석

자외-가시광선 분광법(UV-Visible spectrometry)은 자외-가시광선영역(약 200~900nm)의 스펙트럼을 분자가 흡수하여 상태의 변화를 일으켜 발색하는 것을 측정할 수 있다. 바나듐 전해질이 가시광선 영역에서 가수별로 다른 발색을 함에 따른 발색 파장이 다른 점을 이용한 바나듐 이온 측정에 UV-Visible 분광법을 널리 사용하고 있다[6-11]. Nak Heon Choi et al [6] 논문에서는 음극 전해질에 존재하는 2가와 3가 바나듐이온의 서로 간섭에 의한 흡광도 영향을, 양극 전해질에 존재하는 4가와 5가 바나듐이온간의 간섭에 의한 흡광도 영향을 규명하였고, 산소에 의한 음극 전해질내의 2가 이온의 산화경향에 대해 다루었다. 그러나 음극에서 양극으로 혹은 양극에서 음극으로 cross-over 되어 음극에 미량 존재하게 되는 4가와 5가이온, 양극에 미량 존재하게 되는 2가와 3가이온에 대한 측정은 무시하였다. Shin Kyung-Hee et al [7] 논문에서도 4가와 5가의 reference 농도들과 2가와 3가의 reference 농도들간의 농도변화에 따른 간섭에 의한 흡광도변화를 다루었다. 이 논문에서도 한 시료에서 2, 3, 4와 5가 모두의 분석은 다루지 않았다. 그 외 많은 논문들에서 SOC를 규명하기 위해 UV-Visible 분광법을 사용하고 있다 [8-11].

본 논문에서는 한 시료에서 2, 3, 4와 5가 바나듐이온을 다 분석하는 시도를 하였다. Reference 바나듐이온을 만들어 흡광도 측정을 하면서 각 이온들이 주 파장과 다른 파장에도 흡광도를 내는 것을 확인하여 그 관계를 규명하였다. 그런 관계를 토대로 한 시료에서 4개의 가수의 바나듐이온 분석이 가능하게 되었다.

분광광도법을 이용한 화학분석은 분석 물질에 의한 빛의 흡수와 관련되어 있다. 액체 샘플의 농도와 흡광도가 비례관계를 나타낸다는 Beer 법칙에 따라 다음 식 (1)을 이용하여 UV-Visible 분광법을 이용하여 흡광도 측정을 통해 농도를 구할 수 있다.

$$A = \epsilon bC \tag{1}$$

여기서 A는 흡광도, ε는 몰 흡수율(검량선의 기울기), b는 빛이 통과하는 cell 의 길이(1 cm 로 값은 1임), C는 농도이다. 단일 성분의 경우 위 (1) 식이 적용된다. 위 (1) 식은 농도 대 흡광도 검량선이 0 점을 지나는 것을 나타내고, 검량선을 그렸을 때 0 점을 지나지 않게 그려지면 다음 식으로 변경하여 사용할 수 있다.

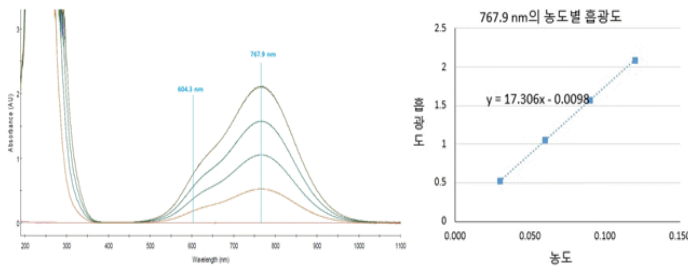


Fig. 4. 4가 바나듐이온의 흡광도 그래프

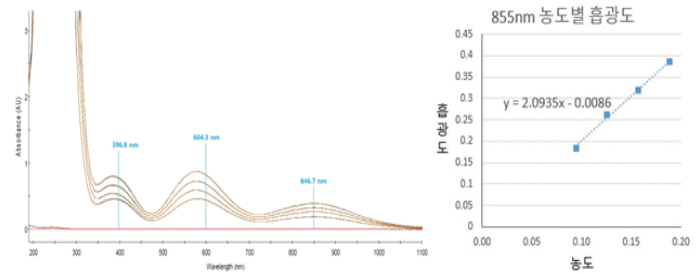


Fig. 6. 2차 바나듐의 흡광도 그래프

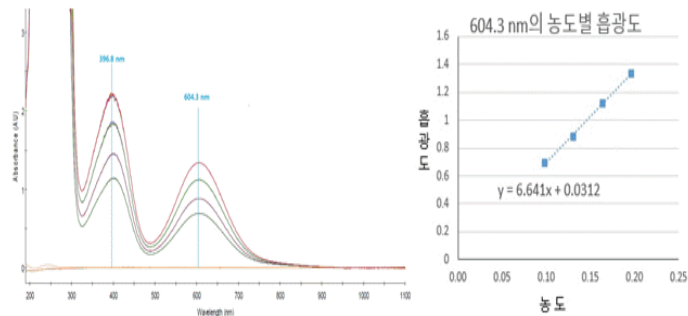


Fig. 5. 3가 바나듐이온 흡광도 그래프

TABLE 2  
3가 바나듐의 UV-Visible 분광계 분석값

흡광도 파장(nm)	8.33배 샘플	10배 샘플	12.5배 샘플	16.67배 샘플	610nm 흡광도 대비 평균흡광도
604.3	1.33753	1.11956	0.88211	0.69261	1
396.8	2.17207	1.82239	1.44019	1.1343	1.630524

TABLE 3  
2가 바나듐이온의 UV-Visible 분광계의 분석값

흡광도 파장(nm)	8.33배희석 샘플	10배 샘플	12.5배 샘플	16.67배 샘플	855nm 흡광도 대비 평균흡광도
846.7	0.38487	0.31849	0.26207	0.1842	1
604.3	0.79576	0.6615	0.53713	0.42699	2.12806

$$A = \epsilon bC + d \quad (1-1)$$

예로 4가 바나듐이온의 767.9nm 파장의 흡광도의 농도별 검량선은 Fig. 4와 같이 나타난다. 위 (1-1) 식의 A(y) 와 C(x) 의 검량선 관계식은 다음 식 (2)와 같이 농도에 비례하는 관계를 나타낸다.

사용하는 바나듐 전해질을 희석하지 않고 그대로 흡광도를 분석하면 농도가 짙어 검량선의 직선범위를 벗어나므로 농도는 약 0.15M 이하로 희석하면 흡광도 검량선이 직선상으로 잘 나오므로

TABLE 4  
5가 바나듐의 UV-Visible 분광계의 분석값

흡광도 파장(nm)	16.67배 샘플	20배 샘플	25배 샘플	3333배 샘플	3968nm 흡광도 대비 평균흡광도
396.8	1.20864	1.00443	0.78767	0.59528	1
767.9	0.01383	0.01122	0.00933	0.0066	0.011466

분석시 희석이 필요하다.

2) 4가 reference 전해질 분석

위에서 바나듐 황산(VOSO4)과 황산으로부터 1.5 M 바나듐 용액을 제조하면 4가 바나듐 전해질이 얻어진다. 바나듐이온을 UV-Visible 분광기로 분석하기 위해 1.5 M 농도를 0.15 M 이하로 희석할 필요가 있다. 검량선을 준비하기 위해 각각 아래 Table 1과 같이 희석 배수를 정해서 희석하고 각각의 흡광도를 다음 Table 1과 같이 얻었다. 흡광도 파장은 604.3nm, 767.9nm의 파장이 나왔고, 그 때의 흡광도값은 Table 1과 같다.

4가 바나듐 이온의 기본 파장은 767.9nm 이고, 이 파장의 흡광도는 농도에 비례하며 또한 604.3nm 파장의 흡광도와 비례관계가 형성된다. 604.3nm 파장의 흡광도는 767.9nm 흡광도의 약 0.363108배의 흡광도를 가진다.

4가 바나듐이온의 767.9nm 파장의 흡광도의 농도별 검량선은 Fig. 4와 같고, 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$y = 17.306x - 0.0098 \quad (2)$$

3) 3가 reference 전해질 분석

4가 바나듐이온 전해질을 양극 및 음극 전해질조에 50ml씩 담고 위 1)의 (b)와 같이 전기화학 충전을 실시하면 음극에서는 4가 바나듐이 3가 바나듐으로 변환된다. 음극의 3가 바나듐을 다음 Table 2와 같이 희석배수만큼 희석한 후 UV-Visible 분광기로 분석하여 다음 Table 2와 같은 결과를 얻었다.

3가 바나듐 이온의 기본 파장은 604.3nm 이고, 이 파장의 흡광도는 농도에 비례하며 또한 396.8nm 파장의 흡광도와 비례관계가 형성된다. 396.8nm 파장의 흡광도는 604.3nm 흡광도의 약 1.630524배의 흡광도를 가진다.

3가 바나듐이온의 604.3nm 파장의 흡광도의 농도별 검량선은 Fig. 5와 같고, 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$y = 6.641x + 0.0312 \quad (3)$$



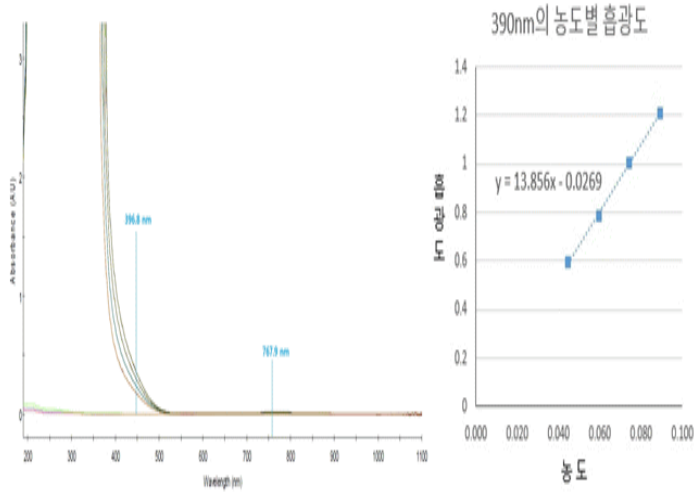


Fig. 7. 5가 바나듐이온의 흡광도 그래프

4) 2가 reference 전해질 분석

위 3)에서 전기화학적 충전으로 음극에서 만들어진 3가 바나듐이온에서 20ml를 그대로 두고, 나머지 30ml를 털어내고, 양극에는 1)의 (b)에서 제조한 4가 이온을 양극 전해질조에 20ml를 담고 전기화학 충전을 다시 실시하여 음극에서는 2가 이온을, 양극에서는 5가 이온을 얻었다. 이렇게 전기화학적 충전으로 음극에서 얻어진 2가 바나듐이온을 Table 3과 같이 희석배수만큼 희석한 후 UV-Visible 분광기로 분석하여 다음 Table 3과 같은 결과를 얻었다.

2가 바나듐 이온의 기본 파장은 846.7nm 이고, 이 파장의 흡광도는 농도에 비례하며 또한 604.3nm 파장의 흡광도와 비례관계가 형성된다. 604.3nm 파장의 흡광도는 846.7nm 흡광도의 약 2.12806배의 흡광도를 가진다. 또한 396.8nm 파장은 846.7nm의 파장의 흡광도와 비례관계가 형성되고, 846.7nm 흡광도의 약 2.12366배의 흡광도를 가진다.

2가 바나듐이온의 846.7nm 파장의 흡광도의 농도별 검량선은 Fig. 6과 같고, 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$y = 2.0935x - 0.0086 \quad (4)$$

5) 5가 reference 전해질 분석

위 3)에서 전기화학적 충전으로 음극에서 만들어진 3가 바나듐이온에서 20ml를 그대로 두고, 나머지 30ml를 털어내고, 양극에는 1)의 (b)에서 제조한 4가 이온을 양극 전해질조에 20ml를 담고 전기화학 충전을 다시 실시하여 음극에서는 2가 이온을, 양극에서는 5가 이온을 얻는다. 양극의 5가 바나듐을 다음 Table 4와 같이 희석배수만큼 희석한 후 UV-Visible 분광기로 분석하여 다음 Table 4와 같은 결과를 얻었다.

5가 바나듐 이온의 기본 파장은 396.8nm 이고, 이 파장의 흡광도는 농도에 비례하며 또한 767.9nm 파장의 흡광도와 비례관계가 형성된다. 767.9nm 파장의 흡광도는 396.8nm 흡광도의 약 0.011466배의 흡광도를 가진다.

5가 바나듐이온의 396.8nm 파장의 흡광도의 농도별 검량선은 Fig. 7과 같고, 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$y = 13.856x - 0.0269 \quad (5)$$

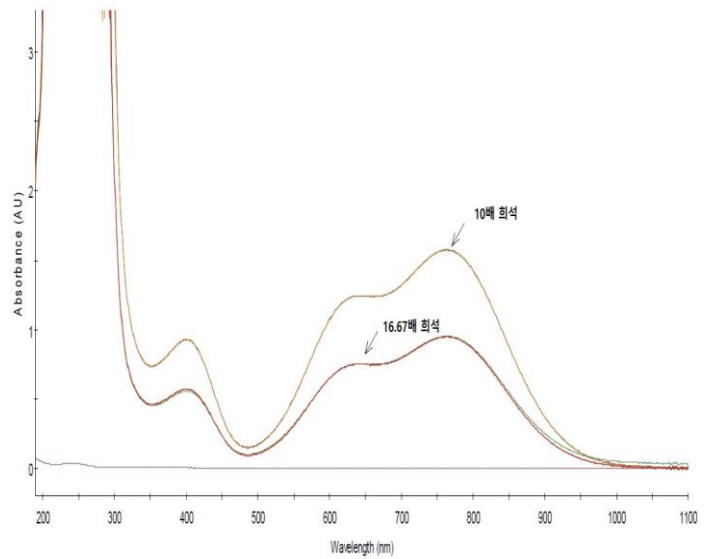


Fig. 8. 실증용 3.5가 전해질의 UV-Visible 흡광도 측정

TABLE 5  
실증용 전해질의 분석값

흡광도 파장(nm)	10 배 희석 샘플	2가 흡광도	3가 흡광도	4가 흡광도	5가 흡광도	측정농도	실제농도 (10 배)
846.7	0.91712	(0.91712)					
604.3	1.11043		0.54067	0.56976		0.07672	0.76716
767.9	1.56965			1.56912		0.09124	0.91235
396.8	0.92789		0.88158		0.04631	0.00528	0.05284
이온 합							1.73235

III. Results and Discussion

A. 실증용 전해질 분석

실증용 전해질(Invinity사 1.7M 바나듐, 3M 황산)은 바나듐 3가 이온과 4가 이온이 동량 포함되어 3.5가의 상태로 제공된다. 바나듐 전해질의 원료 화합물인 VOSO4 를 녹여 만들면 바나듐 4가 이온의 전해질이 되는데, 이 상태로 양극과 음극에 같은 양을 넣고 충전을 하게 되면 양극은 4가가 5가가 되는 반응이 일어나고, 음극에서는 4가가 3가로 변환되는데, 그렇게 되면 전위차가 4/5가 이온으로 구성된 전위는 1.005V, 3/4가로 이루어진 전위는 0.34V로, 이 차이인 0.665V 전위를 만들게 된다. 양극에 4/5가, 음극에 2/3가로 이루어지게 되면 이 차이인 1.004-(-0.255) V, 즉 1.259V의 전위차를 형성할 수 있기 때문에 음극에는 3가를 거쳐 2가까지 환원시키는 것이 전위차를 크게 발생시킬 수 있고, 이로써 전력을 더 효율적으로 활용할 수 있게 된다.

그래서 전해질을 3.5가를 사용하게 되면 양극에서는 3가는 4가로, 4가는 5가로 변환되고, 음극은 4가는 3가로 3가는 2가로 동량의 변환이 양쪽 극에서 발생할 수 있기 때문에 3.5가로 실증용 전해질을 제조하였다.

실증용 전해질의 분석결과는 다음 Table 5와 Fig. 8과 같다. 실증용 3.5가 전해질에는 2가 이온에서 발생하는 846.7nm 부근의 흡광도는 없다. 당초 3가와 4가로 구성되어 있는 전해질이 시간이 지날수록 좀 더 산화되는 경향은 있어도, 자연적으로 환원되기는

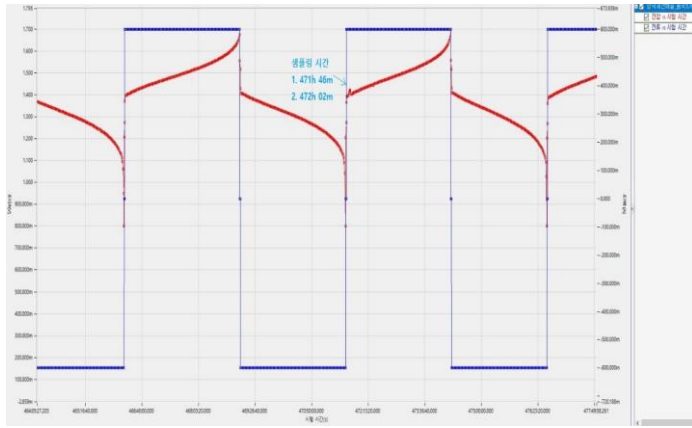


Fig. 9. 충방전 그래프(전압 및 전류 파형), 샘플링시간 (음극 471시 46분, 양극 472시 2분)

TABLE 6  
충방전 471시간후 음극 전해질의 흡광도 분석값

흡광도 파장(nm)	6.99 배 희석 샘플	2가 흡광도	3가 흡광도	4가 흡광도	5가 흡광도	측정농도	실제농도 (6.99 배)
846.7	0.03649	0.03649				0.02154	0.15055
604.3	1.32154	0.07765	1.22119	0.0227		0.18786	1.31311
767.9	0.0645			0.06252	0.00198	0.00418	0.02921
396.8	2.2417	0.07749	1.99117		0.17309	0.01443	0.10086
이온 합							1.59373

TABLE 7  
충방전 471시간후 양극 전해질의 흡광도 분석값

흡광도 파장(nm)	15.95 배 희석 샘플	2가 흡광도	3가 흡광도	4가 흡광도	5가 흡광도	측정농도	실제농도 (15.95배)
846.7	1.11074						
604.3	0.68292		(0.01619)	0.66673		(-0.0024)	
767.9	1.83961			1.83616	0.00345	0.10667	1.70132
396.8	0.32702		(0.02641)		0.30061	0.02364	0.37701
이온 합							2.07833

힘들기 때문이다. 환원되기 위해서는 전기화학적 충전에서 환원될 때나 촉매층에서 환원제를 이용할 때 가능하나, 자연적으로 보관중에는 2가 이온이 발생하기는 힘들기 때문에 846.7nm 의 값은 767.9nm 피크의 파형이 커서 생긴 값이다. 604.3nm 부근은 3가 이온의 주 피크이고 3가 이온은 396.8nm 파장에도 영향을 주는데 그 영향으로 생긴 흡광도를 Table 5에 나타내었다. 767.9nm 부근의 파장은 4가 이온의 주 피크이고 4가 이온은 604.3nm 파장에도 영향을 주는데 그에 따른 흡광도 값을 Table 5에 나타내었다. 396.8nm 부근의 파장은 5가 이온에 기인하는 것으로 당초 3가와 4가로 구성되어 있어도 전해질 통에서 공기에 노출되는 부분은 자연적으로 산화가 발생하여 3가는 4가로 4가는 5가로 변환될 수 있다. 그로 인한 4가와 5가의 양이 조금씩 더 존재하게 된다. 396.8nm 흡광도에서 3가에서 기인한 흡광도를 뺀 흡광도가 5가의 흡광도로 그 값을 Table 5에 나타내었으며, 그 값으로부터 농도를 식 (2)-(5)를 이용하여 계산하고 나타내었다.

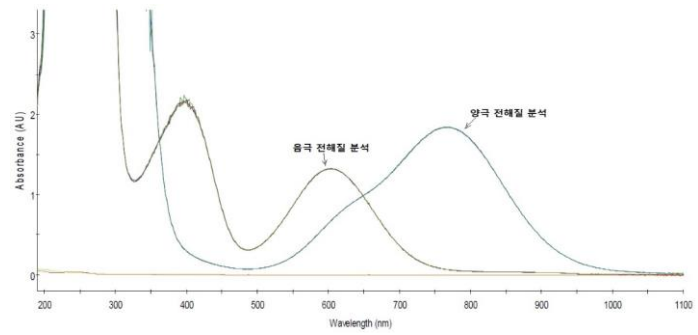


Fig. 10. 충방전 471시간의 음극 및 양극 전해질 흡광도 측정

실증용 전해질의 산가는 다음과 같이 구할 수 있다. 3.5 가 보다 조금 높은 산가를 가진다.

$$\text{전해질의 산가} = 3 \times \frac{0.76716}{1.73235} + 4 \times \frac{0.91235}{1.73235} + 5 \times \frac{0.05284}{1.73235} = 3.588$$

### B. 충방전중 전해질 분석 및 SOC 확인

바나듐 2, 3, 4, 5가 이온의 흡광도 검량선을 작성하였으면 충방전 중의 샘플의 바나듐이온의 농도를 측정해볼 수 있다. 이들 농도를 측정함으로써 SOC(state of charge) 상태를 확인할 수 있다. 충방전을 계속하게 되면 충전 중에는 분리막을 통해 수소이온은 양극에서 음극으로 흐르고, 방전 중에는 음극에서 양극으로 흐른다. 그리고 양극에서는 물이 바나듐과 반응하여 이온화되므로 양극의 이온농도가 높아지고 양극과 음극간의 농도 차이로 삼투압현상에 의해 음극의 물이 양극으로 이동하는 경향을 보인다 [12].

한 예로 다음 Fig. 9에 충방전중인 그래프에서 471시간 정도에 전해질을 샘플링하여 그 분석결과를 다음 Table 6, 7과 같이 나타냈고 그 흡광도 분석 그래프는 Fig. 10과 같다.

음극 전해질은 6.99배 희석하여 흡광도를 측정하였고, 흡광도 측정값은 Table 6과 같다. 846.7nm 의 흡광도는 2가 이온에 의한 것이며 이 파장의 흡광도는 604.3nm 파장과 396.3nm 파장의 흡광도에도 영향을 미치는데, 그 결과로 2가에서 파생된 604.3과 396.3nm 파장의 흡광도를 Table 6에 나타내었으며, 3가 이온의 주 흡광 파장은 604.3nm 부근이며 3가 이온은 396.3nm 파장에도 영향을 미친다. 그 영향에 의한 흡광도 값을 Table 6에 나타내었으며, 4가 이온의 주 파장은 767.9nm 인데, 이 4가 이온은 604.3nm 파장에도 영향을 주는데, 결과적으로 3가 이온의 흡광도는 604.3nm 파장에 영향을 주는 2가 이온과 4가 이온의 흡광도를 뺀 값으로 정할 수 있다. 5가 이온의 주 파장은 396.3nm 이며, 5가 이온은 767.9nm 파장에도 영향을 준다. 결과적으로 4가 이온의 흡광도는 5가 이온의 영향을 받은 흡광도를 뺀 값으로 정할 수 있다. 5가 이온의 흡광도는 2가와 3가의 영향에 의한 흡광도값들을 뺀 값으로 정할 수 있다. 그 결과 흡광도 값을 파란색으로 나타내었고, 이 값과 농도와의 관계식을 위에서 구한 식들 (2)-(5) 에 대입하여 구할 수 있다. 그 결과를 Table 6에 나타내었으며, 이 농도는 6.99배 희석한 것이므로 실제 농도도 같이 나타내었다. 음극의 SOC 는 2가와 3가 이온의 합 대비 2가 이온의 비로 나타낼 수 있으므로, SOC 는 다음과 같이 나타낸다.

$$SOC = \frac{0.15055}{(0.15055+1.3131)} \times 100 = 10.29\% \quad (6)$$

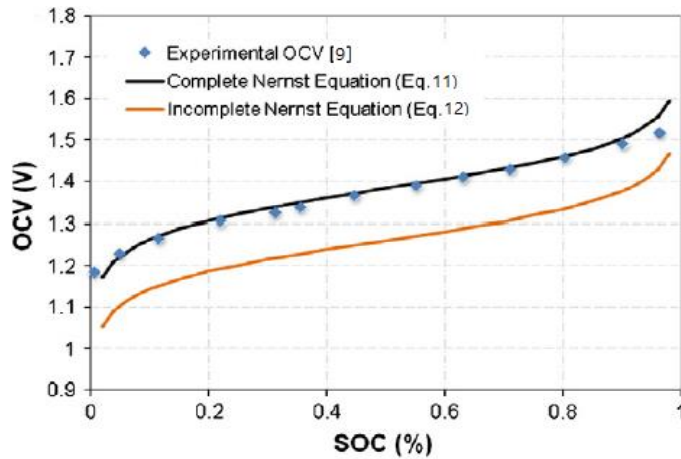


Fig. 11. 실험 OCV(T=303K, 초기 농도  $2M V^{3+} + 6M H^+$  (음극),  $2M VO^{2+} + 8M H^+$  (양극) [14]) 와 Nernst 식에서 예측한 SOC

분리막을 통해 양극 전해질이 음극으로 넘어가는 현상을 cross over 라고 하는데, 그 양은 전체 농도 대비 4, 5가 이온의 농도로 표시할 수 있는데, 그 비율은 다음과 같다.

$$\text{crossover비율} = \frac{(0.02921+0.10086)}{(0.15055+1.31311+0.02921+0.10086)} \times 100 = 8.16\% \quad (7)$$

약 8.16%의 cross over 가 있었음을 알 수 있다.

음극 샘플링 후 양극의 전해질도 샘플링하여 분석한 결과를 Table 7에 나타내었다. 양극의 주 파장은 767.9nm 부근인데, 이 파장의 피크가 워낙 커서 855nm 파장을 덮고 있다. 그러나 양극에는 산화경향이 강해 2가 이온이 있을 확률이 거의 없다. 그래서 855nm 의 값은 무시해도 된다. 대부분 양극에는 4가와 5가 이온이 있는데, 4가 이온의 주 파장은 767.9nm 이고 4가 이온은 604.3nm 부근 파장에도 영향을 준다. 그 영향에 따른 흡광도를 Table 7에 표시했고, 3가 이온 흡광도는 4가 이온의 흡광도를 뺀 값으로 정할 수 있는데, 흡광도 값이 거의 0이고 농도와의 관계식에 대입하면 - 0.0024 가 나와서 3가 이온의 흡광도는 무시할 수 있다. 3가 이온은 396.8nm의 파장에도 영향을 주는데, 3가 이온이 거의 없으므로 396.8nm 에도 영향이 없다고 할 수 있고, 396.8nm 파장은 5가 이온의 파장이라고 할 수 있다. 5가 이온은 767.9nm 파장에도 영향을 주는데 그 값을 반영하여 Table 7에 나타내었고, 그래서 4가 이온의 흡광도는 5가 이온이 영향을 준 흡광도 값을 뺀 흡광도로 정하고 농도를 계산하여 Table 7에 나타내었다. 그 결과 4가와 5가의 농도를 구하고 15.95배 희석한 것이므로 실제 농도를 구할 수 있다. 양극에서의 SOC는 다음과 같다.

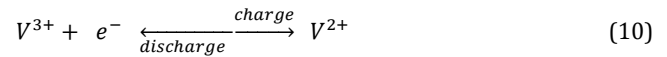
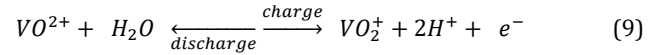
$$\text{SOC} = \frac{0.37701}{(0.37701+1.70132)} \times 100 = 18.14\% \quad (8)$$

양극의 경우는 음극에서 전해질이 cross over 된 것은 없는 것으로 여겨진다.

음극 전해질과 양극 전해질의 샘플링 시간이 거의 비슷하였으나 SOC에서 차이가 나는 것은 분리막을 통한 바나듐이온과 물의 이동과 관련이 있다. 충전시에는 다음 식 (9) 및 (10)과 같이 외부전선으로 전자가 양극에서 음극으로 이동하고, 그와 함께 전자와 당량의 수소이온도 분리막을 통해 양극에서 음극으로 이동한다. 방전시에는 음극에서 양극으로 외부 전선을 통해 전자가 이동하고,

그와 함께 수소이온도 전자와 당량이 이동한다. 양극에 존재하는 바나듐 4가와 5가 이온의 반응에는 물이 관여함에 따라 물이 소모되면서 농도가 짙어진다. 그에 따라 양극과 음극의 농도 차이가 발생하고 삼투압 현상에 의해 음극의 물이 양극으로 이동하는 현상이 생기게 된다 [12].

Table 6과 Table 7의 실험값에 의하면 음극의 전해질의 총 이온농도는 1.59373 M 이고, 양극의 농도는 2.07833 M 이다. 양극의 물이 반응에 참여하는 만큼 농도가 짙어지고 삼투압 현상을 일으켜 분리막을 통해 음극의 물을 끌어들이나[12] 음극과 동등 농도까지 변화하지는 못한다.



전지에 전류를 걸지 않은 OCV 상태와 SOC와의 관계 그래프는 Fig. 11과 같다. 또한 전해질이온에 의한 OCV를 유추하는 Nernst equation 은 다음 식과 같다 [13].

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_{VO_2^+} \cdot C_{V^{2+}} \cdot (C_{H^+}^+)^2 \cdot C_{H^+}^+}{C_{VO^{2+}} \cdot C_{V^{3+}} \cdot C_{H^+}^+}\right) \quad (11)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_{VO_2^+} \cdot C_{V^{2+}}}{C_{VO^{2+}} \cdot C_{V^{3+}}}\right) \quad (12)$$

여기서 E 는 OCV 전압이고, E0 는 표준 환원 전압(1.259 V), R은 기체상수(8.3143 J/K·mol), T는 전해질온도(절대온도, K), n 은 반응에 소요된 이온의 당량(1), F 는 패러데이상수(96485 C) 이다.  $C_{VO_2^+}$  는 5가 바나듐이온의 농도,  $C_{V^{2+}}$  는 2가 바나듐이온의 농도,  $C_{H^+}^+$  는 양극의 수소이온의 농도,  $C_{VO^{2+}}$  는 4가 바나듐이온의 농도,  $C_{V^{3+}}$  는 3가 바나듐이온의 농도,  $C_{H^+}^-$  는 음극의 수소이온의 농도이다.

위 (11) 식에 Table 6과 7에서 구한 바나듐 2, 3, 4가와 5가 이온의 농도를 입력하고 수소이온농도는 3M 의 황산을 사용하였으므로 2당량의 수소이온이 존재하므로 6M 로 입력하여 1.25667 V 의 OCV 전압을 구하였다.

Fig. 11 의 식 (11)로 얻어진 OCV 그래프에 위에서 구한 OCV 전압을 대입하면 약 7% SOC 에 해당한다. 음극에서 이온들에 의해 구한 SOC 10.29% 와 차이가 있지만 0~10%까지의 SOC 변화량은 급격히 변화하는 것을 감안하면 근접한 값으로 받아들일 수 있다.

양극의 전해질은 농축되고 음극에서 양극으로 물의 이동이 있으나, 양극과 음극의 전해질의 농도가 같아질 정도로 물 이동이 발생하지 않아 양극의 이온 농도가 더 높다. 양극은 산화분위기가 우세하여 바나듐이온의 산화로 5가 바나듐 양이 충방전을 반복할수록 증가하게 된다. 그래서 4가 바나듐이온 농도 대비 5가 바나듐 이온 농도로 표시되는 SOC 가 음극보다 높은 편이다. 그래서 대부분 바나듐 이온의 잔량이 적은 음극의 이온 농도를 근거로 SOC 값을 정하는 것이 타당하다.

## IV. CONCLUSION

### A. Reference 전해질 제조 및 분석

$VOSO_4$  분말을 이용하여 4가 바나듐이온을 제조한후 양극과

음극 전해질조에 4가 전해질을 같은 양 채운 후 VRFB 단전지로 전기화학적 충전을 실시하면 양극에는 5가 이온이, 음극에는 3가 이온이 제조된다. 음극에서 제조한 3가 이온을 음극에 그대로 두고, 양극에는 4가 바나듐 이온을 같은 양으로 넣고 전기화학적 충전을 다시 일으키면 음극에는 2가 이온이, 양극에는 5가 이온이 또 생긴다. 이들 가수별로 UV-Visible 분광기에서 나타나는 흡광도 파장이 다르며, 가수별로 다른 가수에 영향을 주는 비율이 일정한데, 그 영향을 주는 값과 농도와 흡광도간의 관계를 흡광도 측정을 통해서 구하여 검량선을 완성시킨다.

### B. 미지 시료의 분석 및 SOC 분석

충방전 중에 전해질내에 각 가수의 바나듐 이온이 어느정도 들어있는지를 UV-Visible 분광기로 위에서와 같이 흡광도를 측정하여 얻어진 농도와 흡광도간의 검량선을 통하여 미지의 전해질내의 가수별 이온의 농도를 알 수 있다. 각 이온들의 농도를 얻은 후 양극에서는 4가 이온의 농도 대비 5가이온의 농도로, 음극에서는 3가 이온의 농도 대비 2가 이온의 농도로 SOC 상태를 확인할 수 있다. 본 논문에서는 3.5가 실증용 전해질의 농도를 측정해 보았고, 충방전 471시간대에 채취한 양극과 음극 전해질조의 전해질내의 가수를 분석해 보았다. 그와 함께 SOC 상태와 음극 전해질에서 나타나는 4, 5 가 전해질의 존재로 양극에서 음극으로의 cross-over 양도 확인할 수 있었다.

본 논문의 전해질내의 이온가의 분석을 통해 향후 단전지의 장기 운전을 통해 분리막을 통한 cross over 현상 및 그로 인한 한쪽의 바나듐이온의 양이 줄어들어 궁극적으로 용량 감소가 일어나는 현상을 설명할 수 있을 것으로 생각된다.

### ACKNOWLEDGEMENT

This study has been proceeded as a self-funded internal research project (No. R16EA02) of the Korea Electric Power Corporation (KEPCO) since 2016.

### REFERENCES

[1] 산업통상자원부 공고 제2020-741호(2020.12.28) 제9차 전력수급기본계획 (2020~2034)

[2] Monai Toshiharu, et al, "Large-scale Power Conditioning system for grid storage battery system with redox flow battery having world's highest capacity class of 60MWh" *Fuji Electric Review* vol.63 no.1 2017, p 41~47

[3] Piergiorgio Alotto, et al, "Redox flow batteries for the storage of renewable energy: review", *Renewable and sustainable energy reviews*, 29(2014) p 325-333, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.001>

[4] Babu R. Chalamala, et al, "Redox Flow Batteries: An Engineering Perspective" *Preceeding of the IEEE*, Volume 102, Issue 6, p 976-999, <https://doi.org/10.1109/JPRO.2014.2320317>

[5] Toshio Shigematsu, "Redox flow battery for energy storage", *SEI Thchnical Review*, No. 73, October 2011, p4~13

[6] Nak Heon Choi et al, "Analysis of the oxidation of the V(II) by dissolved oxygen using UV-Visible spectrometry in s vanadium redox flow battery", *Journal of the Electrochemical Society*, 160(6) A973-A979(2013), <https://doi.org/10.1149/2.145306jes>

[7] Shin Kyung-Hee et al, "Real-time monitoring of the state of charge (SOC) in vanadium redox-flow batteries using UV-Visible spectroscopy in operando mode", *Journal of Energy Storage* 27 (2020) 101066, <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101066>

[8] Cattleya Petchsingh et al, "Spectroscopic Measurement of State of Charge in Vanadium Flow Batteries with an Analytical Model of VIV-VV Absorbance", *Journal of the Electrochemical Society*, 163(1) A5068-A5083 (2016), <https://doi.org/10.1149/2.0091601jes>

[9] Wenhong Zhang et al, "An on-line Spectroscopic Monitoring System for the Electrolytes in Vanadium Redox Flow Batteries", *RSC Advances* Issue 121, 2015, <https://doi.org/10.1039/C5RA21844F>

[10] Maria Skyllas-Kazacos et al, "State of charge monitoring methods for vanadium redox flow battery", *Journal of Power Sources*, Volume 196, Issue 20 (2011) p. 8822-8827, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.06.080>

[11] Zhijiang Tang et al, "Monitoring the state of charge of operating vanadium redox flow batteries", *ECS Transactions* 41 (23) 1, 2012, <https://doi.org/10.1149/1.3697449>

[12] Chenxi Sun et al. "Investigations on transfer of water and vanadium ions across Nafion membrane in an operating vanadium redox flow battery", *Journal of power sources* 195(2010) 890-897, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.041>

[13] K.W.Knehr et al, "Open circuit voltage of vanadium redox flow batteries: Discrepancy between models and experiments", *Electrochemistry Communications* 13(2011) 342-345, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.01.020>

[14] G. Hwang, H. Ohya, "Crosslinking of anion exchange membrane by accelerated electron as a separator for the all vanadium redox flow battery" *Journal of Membrane Science* 132(1997) 55, [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00040-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00040-9)