

Study and Recovery on the Capacity Loss after the Long Charge-discharge Operation of VRFB-ESS

장시간 충방전에 따른 VRFB-ESS의 용량 손실 회복에 대한 연구

Hai-Kyung Seo, Wonshik Park, Jae-woo Park, Kangsan Kim, Hansol Choi
서혜경, 박원식, 박재우, 김강산, 최한솔

Abstract

As the charges/discharges of VRFB-ESS were repeated during 150cycles or more, the capacity of electrolyte in VRFB-ESS was decreased little by little. It results from the decreasing of the level of anolyte and the increasing of the valance value of the catholyte. Then, we tried to recover the capacity loss with 3 different ways. The first way was that the levels of anolyte and catholyte were allowed to be evenly equalized when the difference in the levels of two different electrolytes were severe. The second one was to lessen the valance value of the catholyte through the reduction reaction to 4-valant ions of 5-valant ions in the catholyte with the reductant, oxalic acid. The last one was that the all electrolytes of anolyte and catholyte were allowed to be electro-chemically reduced to 3.5 of the valance value by oxidizing new electrolyte with 3.5 valance ions. The last way was the most effective to recover the capacity loss.

Keywords: Vanadium Redox Flow Battery(VRFB), anolyte, catholyte, valance value, reductant, releveling, electro-chemically reduction

I. INTRODUCTION

현재 전력산업에서 원전과 화력발전 비중이 78%이상 차지하고 있다. 이로 인한 원전 폐기물, CO₂ 및 미세먼지 배출 등 환경에 미치는 문제로 정부는 신재생발전원을 점차 늘려 2034년까지 전체 발전원의 40%이상으로 확대할 계획에 있다[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].

현재 상업적으로 널리 사용되고 있는 납축전지는 에너지밀도가 낮고 무거우며 수명이 낮은 단점이 있고, 리튬전지는 출력밀도는 높으나 그로 인한 화재위험성이 큰 단점이 있다[3]. ESS 중에 화재 안전성, 장수명, 전해질의 재사용 가능성, 장기운영에 따른 경제성 등에서 탁월한 레독스흐름전지(RFB, Redox Flow Battery)가 최근 관심을 받고 있다[4-6].

본 논문에서는 레독스흐름전지중에 전해질로 바나듐이온을 사용하는 바나듐 레독스흐름전지(VRFB, Vanadium Redox Flow Battery)의 운전 특성과 장기 운전 중에 발생하는 전해질 용량 감소 등에 대해 다루었으며, 용량 감소를 회복하는 방법과 장기운전 중에 발생하는 성능저하를에 대해 정리하였다.

II. Experiments

A. VRFB-ESS 구성 및 장치

VRFB 단전지와 전해질 분석에 사용된 장치는 개략적으로 다음과 같다. 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 6cm²이다. 충방전 장치(WonATech사, WPG100S)로 충방전 시험에는 100mA/cm²의 전류밀도로 시험하였다.

전해질 분석을 위해 UV-Visible 분광기(Perkin Elmer사, Lambda 465, cell 두께 1cm)를 사용하였다. VRFB 개념도, VRFB 전지 원리 및 전해질 분석에 대해서는 전의 보고서[7]에 나타내었다. Fig. 1은 VRFB 개념도와 전해질 분석시스템의 개략도이다.

B. Capacity 회복을 위한 방법

충/방전 실험을 위해 준비한 전해질의 분석결과는 다음과 같다. 새 전해질의 3가 농도는 0.76716 M, 4가 농도는 0.91235 M, 5가 농도는 0.05284 M 로 총 전해질 농도는 1.73235 M이고, 전해질의

Article Information

Manuscript Received March 30, 2022, Accepted September 16, 2022, Published online December 30, 2022

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

Correspondence Author: Jintae Cho (jintae.cho@kepcoco.kr)



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.kepcoco.kr>.

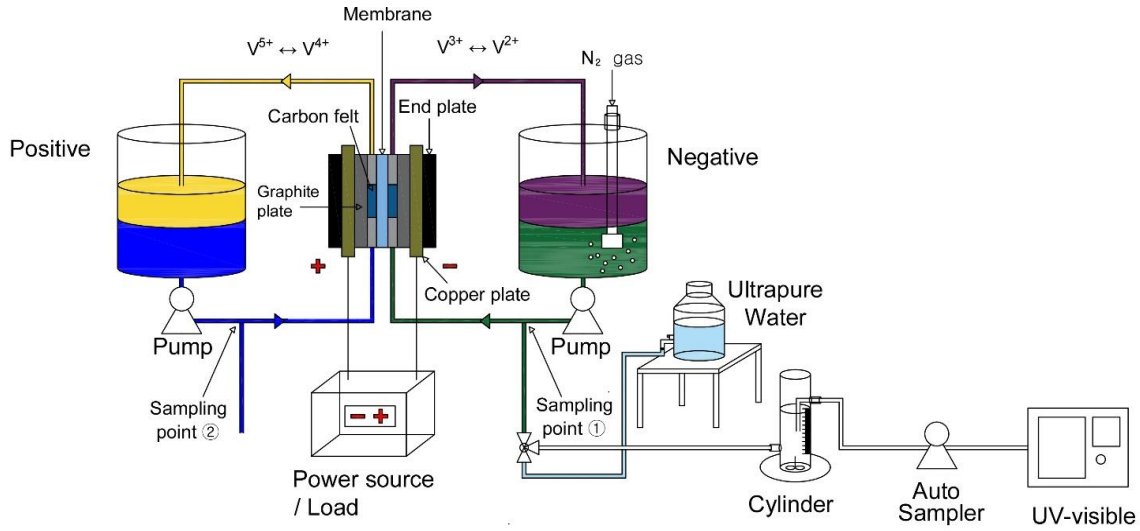


Fig. 1. VRFB-ESS 개념도 및 전해질 분석시스템 [7]

TABLE 1
충/방전 실험을 위해 새 전해질의 흡광도 분석값

파장(nm)	흡광도	10 배 희석 흡광도	2가 흡광도	3가 흡광도	4가 흡광도	5가 흡광도	측정농도	실제농도 (10 배)
846.7	0.91712							
604.3	1.11043			0.54067	0.56976		0.07672	0.76716
767.9	1.56965				1.56912	0.00053	0.09124	0.91235
396.8	0.92789			0.88158		0.04631		0.05284

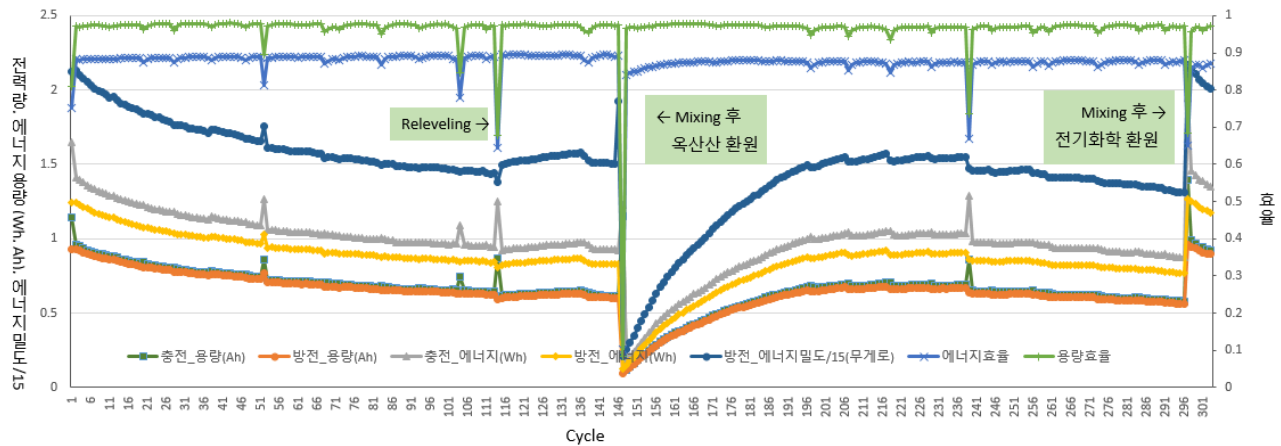


Fig. 2. 충/방전 운전데이터(Cycle vs. 전력량, 에너지용량 및 효율)

가수는 다음과 같이 구할 수 있다. 3.5보다 약간 높은 가수를 보이고 있다.

$$\text{전해질 가수} = 3 \times \frac{0.76716}{1.73235} + 4 \times \frac{0.91235}{1.73235} + 5 \times \frac{0.05284}{1.73235} = 3.59$$

새 전해질을 이용하여 충/방전 실험을 하여 충/방전 에너지(Wh) 및 충/방전 용량(Ah)과 이들의 효율, 방전에너지밀도(Wh/kg)를 150 cycle 단위로 운전한 후 전해질의 처리를 한 후 다시 150 cycle 운전을 반복하여 다음 Fig. 2와 같이 나타내었다. Fig. 2에 “방전_에너지밀도/15(무계로)”로 표시된 그래프는 y 축의 전력량, 에너

지용량의 수치 범위에 넣기 위해 Wh/kg의 방전에너지밀도를 15로 나눈 값으로 표시하였다.

Fig. 2의 충/방전 결과를 보면 에너지용량과 전력량이 cycle이 지날수록 감소하는 것을 볼 수 있다. 이런 에너지용량 즉 capacity의 감소는 다음과 같은 원인으로부터 일어난다[8]. 첫번째는 전극 전압이 산소 발생 전압보다 낮을 때와 수소 발생 전압보다 높을 때, 전극표면에서 산소 발생과 수소 발생이 일어나면서 충전과 방전 중에 전류를 소모하게 된다[9-10]. 또한 수소와 산소 발생으로 생성된 가스가 전극의 기공 내에 차 있으면 반응 표면적을 줄이게 되는 것도 capacity 감소의 원인으로 작용한다[11]. 두번째는 음극 전해질

조의 상부에서 전해질이 공기에 의해 산화되면 자체 방전이 일어나 capacity 감소가 일어난다[12]. 세번째로는 양극에서는 물이 바나듐과 반응하여 이온화되므로 양극의 이온농도가 높아지고 양극과 음극간의 농도 차이로 삼투압현상에 의해 음극의 물이 양극으로 이동하는 경향을 보인다[13]. 그로 인해 양극과 음극의 전해질 양의 불균형이 일어나며 capacity loss로 이어진다[14-15]. 마지막으로 충/방전 전지반응을 하는 동안, 전지의 외부 전선을 통해 전자의 흐름이 발생하는 것과 동시에 전지내에서는 양극에서 발생하는 전자와 함께 수소이온이 발생하고, 전자의 이동만큼 수소이온도 분리막을 통해 음극으로 이동함으로써 전기적인 균형이 이루어진다. 분리막은 대부분 수소양이온의 이동이 용이한 양이온교환막을 사용하는데, 이 분리막의 특성으로 양이온인 바나듐 이온들의 이동도 일부 일어난다. 양극에는 4가와 5가이온, 음극에는 2가와 3가 이온으로 이루어질 때 최대의 전압차(OCV 1.259V)를 보이게 되는데, 분리막을 통해 각 이온들이 반대쪽 극으로 넘어가면 반응할 양이 줄어들게 되며 이것이 capacity loss이다[7].

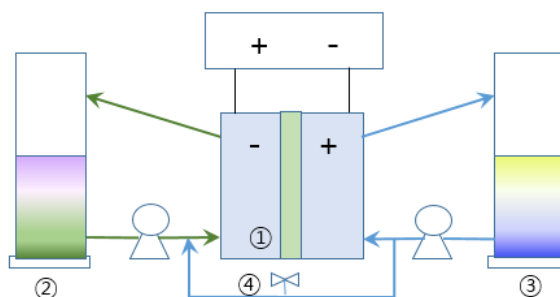
이렇게 충/방전을 거듭하면서 발생하는 용량 감소를 회복하는 시도를 한 사례들이 있다[16-17]. Yunong Zhang, et al[16]의 연구자들은 전류밀도 80mA/cm²와 160mA/cm²로 충/방전을 하고, cycle이 증가되면서 용량감소가 일어날 때 초기 용량의 70%와 50% 때 양극전해질과 음극전해질을 혼합한 후 재 충/방전을 계속하는 시험을 함으로써 장기운전을 수행하였다. 전류밀도를 높여 운전한 전지가 더 장기운전을 하였고, 50%까지 용량감소가 된 전해질을 혼합하여 운전할 때 더 장기 운전을 한 사례를 보여주었다. 분리막을 통해 바나듐이온의 이동에 따른 용량 감소를 개념적으로 설명하기도 하였다.

Zhuoyu Li, et al[17]의 연구자들은 분리막의 종류와 전류밀도 변화에 따른 cycle별 용량감소를 비교하였고, 용량감소된 양극과 음극의 전해질을 혼합한 후 이들 전해질을 음극으로, 새전해질을 양극으로 구성하여 용량감소 전해질을 환원하는 작업을 수행한 후 5,100 cycle까지 장기 운전 결과를 제시하고 있다. 이 논문에서는 용량감소된 전해질의 흐름내에 전해질의 가수를 분석할 수 있는 flow cuvette를 설치하여 전기화학적으로 전해질을 환원하는 중에 바나듐 가수를 확인할 수 있게 하여 환원 종점을 효과적으로 결정할 수 있게 하고 있다.

본 논문에서는 용량 회복을 위해 3가지의 시도를 해보았다. 첫째는 운전 중에 양극과 음극의 전해질 양의 불균형이 생길 때 전해질 수위를 맞추는 시도였고, 두번째는 용량 감소된 양극과 음극을 혼합한 후 바나듐 가수를 분석하여 5가 이온을 환원하기 위해 옥살산을 주입하고 교반하면서 5가를 4가로 환원하는 반응을 일으키는 시도였다. 마지막으로 용량 감소된 양극과 음극을 혼합한 전해질을 음극으로 하고 새 전해질을 양극으로 하여 전기화학적 환원을 통해 용량 회복하는 방법을 시도하였으며 그에 대한 내용을 다음에 정리하였다.

C. 양극과 음극 전해질의 수위 맞추기

충/방전을 거듭할수록 양극에서는 수소이온의 농도가 높아지면서 삼투압이 커지고 그래서 음극의 물을 끌어들이는 현상이 발생하게 된다. 그로 인해 양극의 전해질 양이 음극의 양보다 많아지게 되는데, 양극과 음극 전해질조의 수위를 맞춰 줌으로써 용량을 회복할 수 있다고 Arjn Bhattarai, et al[18]는 발표하였다. 본 시험에서는 큰 효과는 아니지만 약간의 효과를 확인하였다. Fig. 2의 114 cycle 전후의 결과에서 에너지밀도가 증가한 것을 볼 수 있으며, 그



(① 전지, ② 음극 전해질, ③ 양극 전해질, ④ releveling 을 위한 배관 및 밸브)
Fig. 3. 일반적인 충/방전 시스템

TABLE 2
146cycle후 양극, 음극 전해질 분석 결과

가수	Anolyte 농도(M)	mol 수	Catholyte 농도(M)	mol 수	전해질합 당량(mol)	옥살산 량(g)
3가	1.17605	0.02858			0.02858	C ₂ H ₂ O ₄ · 2H ₂ O 분자량 126
4가	0.16715	0.00406	0.13806	0.00333	0.0113	
5가	0.19696	0.00479	1.29023	0.03109	0.03588	
가수	3.36		4.90		4.10	
양	24.3ml		24.1ml			

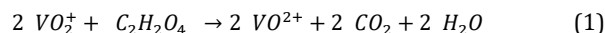
로 인해 에너지용량과 전력량이 증가한 것을 볼 수 있다. 114cycle 때 양극과 음극 전해질 수위를 같게 하는 하기 위해 Fig. 3의 ④번 밸브를 열어 양이 늘어난 양극 전해질을 음극 전해질조로 보내는 작업을 하였다. 그 결과를 다음 절에서 결과를 설명하고자 한다.

D. 양극과 음극 전해질 혼합 후 5가이온 환원

전지의 충/방전을 거듭할수록 방전용량이 줄어들어 146 cycle에서 초기값(0.930499 Ah)의 64.6%, 즉 0.601104 Ah 까지 줄어 충/방전 운전을 중지하고 양극과 음극 전해질을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

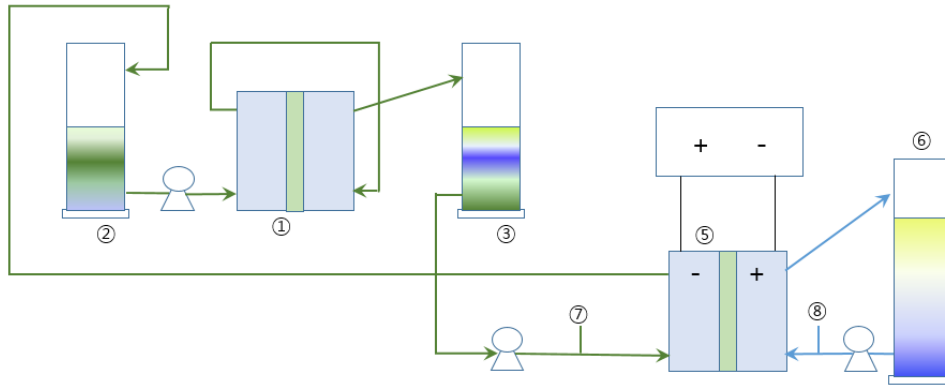
충/방전의 끝에는 음극에는 3가이온이 양극에는 4가 이온이 다량 존재해야 충/방전 용량을 지키며 계속 운전이 가능한데, 양극 이온의 상태는 4가가 0.13806M, 5가가 1.29023M로, 5가로 변환된 이온이 더 많아서, 충/방전 용량이 부족한 상태였다. 두 전해질은 혼합하고 5가 이온을 4가 이온으로 환원시킨 후 전해질을 둘로 나누어 충/방전을 계속하는 시도를 해보았다.

먼저 전해질을 혼합하면 5가 이온의 양이 0.03588mol이 되는데, 다음과 같은 반응에 의해 5가가 4가로 변환되도록 하였다.



5가 이온 2당량에 옥살산 1당량이 반응하여 4가 이온 2당량을 만들고 이산화탄소와 물이 발생한다. 그래서 5가 이온 0.03588mol과 반응을 위해 옥살산 0.03588mol의 1/2mol에 해당하는 2.26g을 넣고 약 50°C 온도에서 30분이상 교반하면서 반응을 시켰다.

옥살산으로 환원한 전해질을 둘로 나누어 양극과 음극 전해질조에 담고 다시 충/방전을 계속하여 Fig. 2의 146~296 cycle의 결과를 얻었다.



(① 기존 전지, ② 기존 음극 전해질, ③ 기존 양극 전해질, ⑤ 기존 전지시스템의 전해질을 환원하는 전지, ⑥ 새 전해질(양극으로 작용, 기존 전지시스템의 전해질 모두는 음극으로 작용), ⑦ 기존 전지시스템의 샘플링 라인. ⑧ 새 전해질의 샘플링 라인)

Fig. 4. Cycle 거듭 후 양, 음극 전해질 혼합하면서 환원하는 시스템

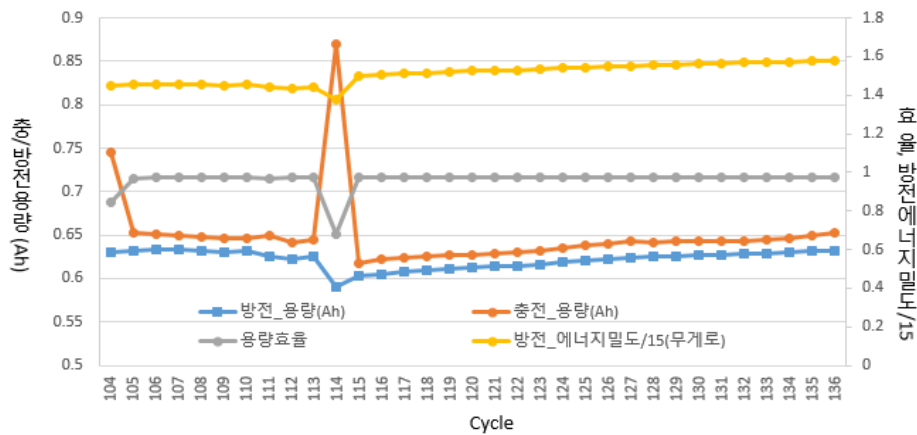


Fig. 5. 양극과 음극 전해질 수위를 맞춘(releveling)후 충/방전 결과

E. 양극, 음극 전해질 혼합 후 전기화학적 환원

전해질 환원의 마지막 방법으로 충/방전을 150cycle 이상하면 에너지용량이 초기 양의 60%이상 떨어지므로 그 시점에 양극과 음극 전해질을 섞으면서 양극과 음극 및 배관에 있는 전해질을 음극으로 처리하고 전기화학적 환원을 위한 전지를 하나 더 이용하고 양극 전해질(3.5가 새 전해질)을 하나 더 이용하여 전기화학적 충전을 통해 음극으로 처리되는 전해질 모두를 환원할 수 있다. 그 개념도를 Fig. 4에 나타내었다. ⑤는 기존 전지내 전해질을 환원시키기 위해 새로이 도입된 전지이다, 이 전지의 구성은 위 A. VEFB-ESS 구성 및 장치에 구성된 구성품을 다 사용하여 구성하였으며, 다만 분리막만 나피온 117(Dupont사, 두께 183 μ m)를 사용하였다. 기존 전지반응에서는 Aquivion E98-05로 50 μ m 두께의 분리막을 사용하였는데, 분리막이 얇을수록 내부저항이 적고 수소이온 이동성이 좋아 반응에 유리하다. 다만 바나듐이온의 cross-over가 많은 단점이 있다. 바나듐이온의 환원반응에서는 바나듐이온의 cross-over를 줄이기 위해 두꺼운 분리막을 사용하였다. ⑥번 전해질은 3.5g의 새 전해질을 사용하였다.

III. Results and Discussion

A. 양극과 음극 전해질의 수위 맞추기 결과

전해질 용량을 회복시키는 제일 쉬운 방법으로 충/방전 중에

시도해 볼 수 있는 방법으로 양극과 음극 전해질의 수위 차이가 발생하였을 때 양쪽 전해질 간에 배관을 만들어 연결하고 양이 많은 쪽의 전해질을 적은 쪽으로 이동시키고 수위가 같게 하는 시도이다.

Fig. 2의 114 cycle 부근을 좀 더 자세히 기록한 그래프가 Fig. 5이다. Fig. 3의 ④번 밸브를 열어 전해질이 많은 양극 쪽을 음극 쪽으로 이동하고 수위를 같게 하면 ④번 밸브 주위의 배관에 전해질이 채워지면서 이용할 수 있는 전해질의 양이 줄게 된다. 전해질 실린더의 눈금을 참조하여 releveling 전후의 전해질 양을 기준으로 에너지밀도를 계산하여 Fig. 5에 나타내었다. 기존 전해질은 30ml(39g) 씩 채워 이용하였는데, releveling 을 하면서 Fig. 3의 ④번 밸브와 배관내로 전해질이 분포하게 되어 전지에서 사용하게 된 전해질 양이 줄어 전해질 양은 28.25 ml(36.7g)가 되어 전력량을 전해질무게로 나눈 에너지밀도(Wh/kg)의 값의 변화를 보여주는 Fig. 5의 노란색 그래프는 releveling 후에 증가한 것을 볼 수 있다. 그래프에 나타난 “방전 에너지밀도/15(무계로)” 값은 방전 에너지밀도(Wh/kg)을 15로 나눈 값으로 오른쪽 y값의 수치 내에 넣기 위해 15로 나눈 값이다. 양극과 음극의 전해질 수위를 같게 함에 따라 에너지밀도가 증가한 것을 알 수 있고, 이것은 용량을 일부 회복하였다고 할 수 있다.

B. 양극과 음극 전해질 혼합 후 5가이온 환원 결과

충/방전을 150 cycle 이상 하고 나면 Table 2와 같이 전해질의

TABLE 3
용한 양극 전해질의 옥살산으로 순차적 환원반응

	당초 농도	45°C 히팅, 1시간교반 후	45°C 히팅, 2시간교반 후	가열없이 하루 교반후	가열없이 6일 교반후	45°C 히팅, 3시간교반 후
5가 이온	1.15286 M	0.735 M	0.5749 M	0.4013 M	0.2381 M	0.19088 M
4가 이온	0.09067 M	0.5086 M	0.63571 M	0.85792 M	1.06208 M	1.03967 M

시료 양 33.4 ml, 옥살산 추가 양 2.5g

TABLE 4
옥살산으로 환원한 전해질의150cycle 후 전해질 분석결과

가수	Anolyte 농도(M)	mol 수	Catholyte 농도(M)	mol 수	전해질합 mol 수
3가	1.08289	0.02924			0.02858
4가	0.01649	0.00045	0.17342	0.00406	0.0113
5가	0.15531	0.00419	1.26862	0.02969	0.03588
가수	3.26		4.88		4.12
양	27ml		23.4ml		

TABLE 5
전기화학적 방법으로 환원(시간에 따른 가수 변화)

가수	충전후 시간	Mixing후 충전 3분 후	Mixing후 충전 30분 후	Mixing후 1시간 후
	3가		0.0889	0.46649
4가		1.32909	1.135	0.70692
5가		0	0	0.06506
가수 합		3.9373	3.70871	3.52707

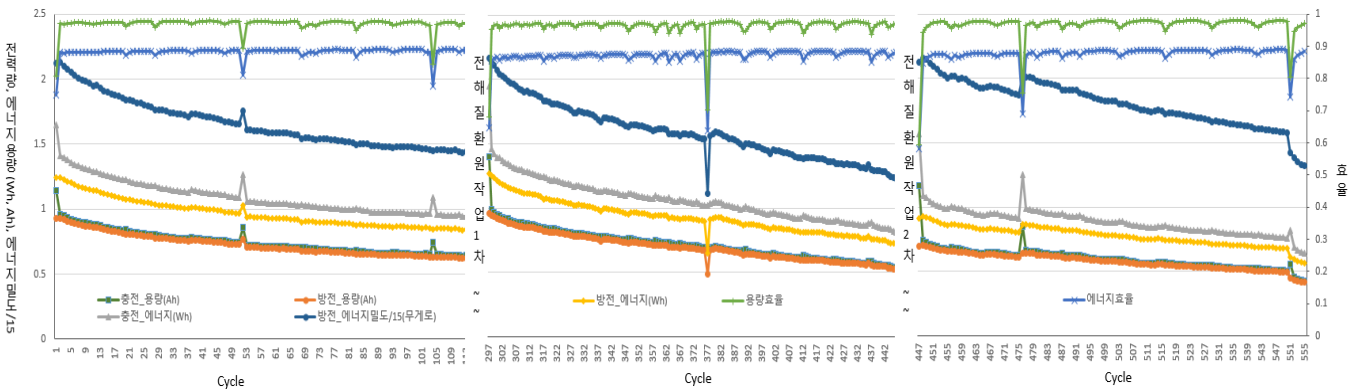


Fig. 6. 전기화학적 환원으로 회복된 충/방전 용량

음극 가수는 3.36, 양극은 4.9, 이들을 섞을 경우 4.1의 가수가 되었다. 충/방전을 마치고 음극은 3가로 양극은 4가로 존재하여 섞었을 때 가수가 3.5가 되면 제일 이상적이다. 그러나, 양극은 4가로 존재해야 할 양이 5가로 많이 변해서 가수가 4.9를 나타내고 있으며 5가를 4가로 환원하면 충/방전을 계속할 수 있을 것으로 생각하여 위 식 (1)의 화학반응식에 의거하여 5가 이온의 양의 1/2의 옥살산을 추가하고 45°C로 설정한 히터 위에서 30분간 교반하여 양극 전해질을 환원하였다. 그 환원한 양극과 음극을 섞은 후 반반씩을 나누어 양극과 음극에 나누어 담고, 충/방전을 Fig. 2의 Mixing 후 옥살산 환원의 결과를 얻었다. 초기 충/방전시에는 충/방전 용량이 적게 나오다가 시간이 지날수록 용량이 증가하였으나, 초기 충/방전 용량만큼 회복하지는 못하였다.

그래서 다음 Table 3과 같은 이온을 가지는 전해질을 옥살산을 주입하면서 히터 위에서 교반하거나, 장기 교반 등을 하면서 이온 변화를 측정해 보았다. 당초 농도에는 5가 이온 농도가 높았다. 히터 위에서 45°C를 설정하고 1시간동안 교반한 후 전해질 분석을 한 결과, 5가 이온이 줄었고, 2시간 후에는 더 줄었다. 그러나 완전히 4가로 변하지는 않아 교반시간을 늘려보았다. 하루가 지나도, 6일이 지나도 완전히 변하지는 않았으며, 그 이후 45°C 히터에서 3시간 더 교반한 후에도 5가이온이 완전히 4가 이온으로 변하지 않

는 것을 확인하였다.

Fig. 2의 Mixing 후 옥살산 환원의 결과가 초기 성능만큼 회복되지 않는 이유는 5가이온이 4가 이온으로 완전히 변하지 않은 때문인 것으로 여겨진다.

C. 양극, 음극 전해질 혼합후 전기화학적 환원 결과

마지막으로 기존 전지반응에 이용된 전해질을 음극으로, 새 전해질을 양극으로 하고 새로운 전지를 이용하여 전기화학적 충전으로 기존 전지반응의 전해질을 환원하는 방법을 Fig. 4와 같이 수행하였다. Fig. 2의 5가이온을 옥살산으로 환원한 전해질을 이용하여 150cycle 충/방전을 반복한 전지를 Fig. 4와 같이 양, 음극 전해질을 섞으면서 이 기존 전지시스템을 음극으로 새 전해질을 양극으로 하여 전지에 충전반응을 일으켜 음극의 전해질 모두가 환원되도록 하였다.

옥살산으로 환원한 전해질을 150cycle 충/방전 끝의 전해질의 분석 결과는 다음 Table 4와 같았다.

위 Fig. 4와 같이 충전반응을 시작한 후 3분후와 30분후, 1시간 후의 전해질 분석 결과는 다음 Table 5와 같았다. 전기화학적 충전반응인 환원반응 전에는 4.12의 이온 가수를 가졌으나 충전을 하면서 3분 후에는 3.94로, 30분후에는 3.71로, 1시간후에는 3.53까지

TABLE 6
297, 448cycle 의 방전용량, 방전 전력량, 방전 에너지밀도 값들

Cycle 수	1	297	448
방전용량(Ah)	0.925996	0.957622	0.701939
방전 에너지량 (Wh)	1.243099	1.1268615	0.925298
에너지밀도 (Wh/kg)	31.87433	32.52858	32.28574
전해질양	39g(30ml)	39g(30ml)	28.6g(22ml)

이온 가수가 낮아졌다. 이렇게 낮아진 전해질을 양극과 음극에 반반씩 담고 충/방전을 다시 하여 Fig. 6과 같은 충/방전 그래프를 얻었다.

297cycle 에서 방전 용량, 방전 전력량과 에너지밀도 등이 초기 값만큼 상승하였다. 1차 전기화학적 환원을 한 후 다시 15cycle 충/방전을 수행하고 용량이 감소한 전해질을 다시 2차 전기화학적 환원 작업을 한 후 다시 15cycle 충/방전 운전을 하고 전체 555cycle 결과가 Fig. 6에 나타나있다. 초기 값들과 297cycle과 448cycle에서의 값들의 비교 값을 Table 6에 나타내었다. 297cycle과 448cycle에 전기화학적 환원으로 전해질을 환원한 후 방전용량과 방전 에너지량과 에너지밀도의 값들을 Table 6에 나타내었는데, 297cycle에서 방전용량과 에너지용량과 에너지밀도가 다 상승한 것을 볼 수 있다. 448 cycle에서는 전해질 양이 기존보다 적어, 적은 대로 충/방전을 진행한 결과인데 에너지밀도는 유사한 결과를 보이고 있어, 전해질의 환원이 일어났음을 확인할 수 있다.

IV. CONCLUSION

A. 양, 음극 전해질의 Releveling 으로 전해질 용량 회복

충/방전을 거듭함에 따라 양극은 수소이온화가 일어나서 농도가 짙어지고 그에 따라 삼투압으로 음극의 물과 이온을 끌어들이게 되어 전해질 양이 많아진다. 또한 분리막을 통한 수소이온외에 바나듐이온의 cross-over도 일어나 전해질 불균형이 발생하는데, 전해질의 수위를 맞추는 현상만으로도 약간의 전해질 회복이 가능함을 확인하였다.

B. 양극의 5 가이온을 환원하여 전해질 용량 회복

5가이온을 옥살산으로 환원시키는 것은 크게 효과가 없었다. 5가이온을 온도를 높여서 옥살산과 반응을 시켜도 완전히 다 환원하지 않음을 확인하였다. 옥살산과 5가 이온의 반응을 가열만으로 진행하는 것보다 촉매층에서 진행하는 것이 더 효과적일 수 있다는 논문[19]내용이 있으며 향후에는 환원제를 촉매층에서 환원반응을 수행해보고자 한다.

C. 전기화학적 충전으로 전해질 회복

충/방전을 거듭하여 방전용량이 떨어진 전해질을 회복하는 제일 효과적인 방법은 새로운 전지와 새 전해질을 이용하여 기존 시스템의 전해질을 음극으로 새 전해질을 양극으로 처리하고 전기화학적 충전반응으로 전해질을 환원시키는 방법이다. 충/방전을 거듭

하여 전해질 가수가 약 4에 가까운 전해질은 이 방법으로 3.5가까 지 환원이 된다. 그리고 방전용량과 방전 에너지량, 에너지밀도도 초기값까지 회복되는 것을 확인하였다.

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] 2020 고효율 중대형 이차전지 기술개발 동향과 시장전망, CHO Alliance, p176-177, p229
- [4] Minke C, et al, "Materials, system designs and modeling approaches in techno-economic assessment of all-vanadium redox flow batteries-a review", Journal of Power Sources 376, 2018, p66-81, <https://doi.org/10.1016/j.powsour.2017.11.058>
- [5] 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>
- [6] 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>
- [7] Hai-Kyung Seo et al, "Analysis of vanadium ions and SOC in the electrolytes of VRFB-ESS", KEPCO Journal on Electric Power and Energy. Volume 7, No 2, December 2021, pp309-316, <https://doi.org/10.18770/KEPCO.2021.07.02.309>
- [8] Tossaporn Jirabovornwisut, et al, "A review on the electrolyte imbalance in vanadium redox flow batteries", International Journal of Hydrogen Energy 44(2019) 24485-24509, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.106>
- [9] H. Al-Fetlawi, et al, "Modelling the effects of oxygen evolution in the all-vanadium redox flow battery", Electrochim Acta 55(9), 2010, p3192-3205, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.12.085>
- [10] Shah AA, et al, "Dynamic modelling of hydrogen evolution effects in the all-vanadium redox flow battery", Electrochim Acta 55(3), 2010, p1125-1139, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.022>
- [11] Schweiss R, et al, "Parasitic hydrogen evolution at different carbon fiber electrodes in vanadium redox flow batteries", Journal of Electrochemical Society 163(9), 2016, A2089-2094, <https://doi.org/10.1149/2.1281609jes>
- [12] Kittima Ngamsai, et al, "Investigating the air oxidation of V(II) ions in a vanadium redox flow battery", Journal of Power Sources 295 (2015), p292-298, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.157>
- [13] 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>
- [14] Wei Z, et al, "Real-time monitoring of capacity loss for vanadium redox flow battery", Journal of Power Sources 390, 2018, p 261-269, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.063>

- [15] 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)
- [16] Yunong Zhang, et al, "The benefits and limitations of electrolyte mixing in vanadium flow batteries", *Applied Energy* 204 (2017), p 373-381, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.07.049>
- [17] Zhuoyu Li, et al, "The indefinite cycle line via a method of mixing and online electrolysis for vanadium redox flow batteries", *Journal of Power Sources* 438 (2019) p 1~8, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226990>
- [18] Arjun Bhattarai, et al, "Vanadium redox flow battery with slotted porous electrodes and automatic rebalancing demonstrated on a 1 kW system level", *Applied Energy* 236 (2019) p437-443, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.12.001>
- [19] Jiyun Heo et al, "Catalytic production of impurity-free V electrolyte for vanadium redox flow batteries", *Natural Communications* (2019) 10:4412, <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12363-7>