

첨가제 종류에 따른 바나듐 전해액의 특성 연구

노선균*, 최재성*

*호남대학교 소방행정학과

e-mail:skno@honam.ac.kr

Characteristics study of vanadium electrolyte according to the type of additive

Seon-Gyun Rho*, Jae-Sung Choi

*Dept. of fire Service Administration, Honam University

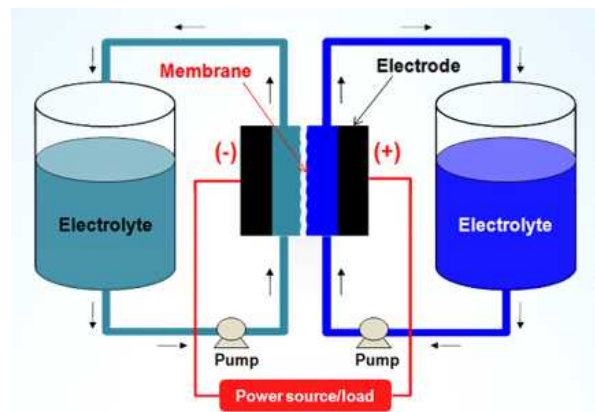
요약

기후 온난화에 대응하기 위하여 많은 청정원료를 사용하는 것이 현대의 추세이다. 그 중 대표적인 에너지원이 태양에너지와 풍력에너지 등과 같은 전기에너지이다. 그러나 이 에너지원은 저장에 많은 한계점을 노출하고 있다. 이를 극복하고자 에너지저장장치들을 개발하고 사용하고 있다. 그러나 대용량이며 폭발의 위험성으로부터 안전한 저장장치 중 하나가 바나듐레독스흐름전지이다. 이 전지는 생산된 잉여 전력을 저장한 후 필요할 때 사용할 수 있는 대용량 저장장치이다. 본 연구에서는 전해질용액을 제조할 때 안전성을 향상시키는 SPD 첨가제 등을 첨가하여 특성을 관찰하였다. 첨가제를 첨가할 경우 열적 안정성이 향상되는 효과를 보였다.

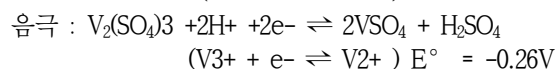
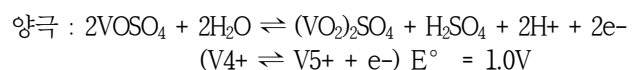
1. 서론

현대사회에서 지구온난화 등 기후변화로 인해 자연재해 등이 많이 발생하고 있다. 이런 기후변화로 인한 재해로부터 국민의 생명과 재산을 지키는 방법들 중의 하나는 화석연료의 사용 감축이다. 특히 에너지 부분의 온실가스 감축은 전기에너지 부분의 에너지 저장이 많은 부분을 담당하여야 한다. 환경문제 해결과 부족한 전력난 해소의 방법들 중의 하나는 야간에 전기를 저장한 후 전력 피크타임에 에너지저장장치를 사용하게 되면 부족한 전력난과 환경문제를 동시에 해소할 수 있는 가장 효과적인 방법중 하나이다. 에너지저장장치는 온실가스 저감 및 수입에 의존하는 화석에너지 절감에 기여하는 기술이다. 국내 에너지저장장치 시장의 한계는 리튬전지만을 사용하는 2차 전지로 한하여 적용하고 있는 실정이다. 그러나 리튬전지는 에너지저장과 효율에 매우 탁월한 능력을 가지고 있으나 폭발이나 화재로 인해 안전성에 문제점을 보여 대용량 에너지저장장치에는 한계성을 보이고 있다. 이런 이유로 대용량의 안전한 에너지저장장치 중 하나가 바나듐레독스흐름전지(VRFB)이다[1]. 그림 1은 바나듐레독스흐름전지의 모식도를 나타낸 그림이다. 그림 1에서 보인바와 같이 안정성과 용량설계의 유연성 등의 장점으로 대용량 전력저장장치에 매우 적합한 전지중 하나이다. 특히 양극과 음극의 전해질 용액이 바나듐 전해액으로 같은 종류여서 폭발의 위험

성이 없는 안전한 전해질 용액이다. 아래식은 양극과 음극 전해액의 전극반응을 나타낸 식이다. 두 전극의 차이인 기전력은 1.26V로서 상용화 가능한 기전력을 보여주고 있다. 그러나 이런 장점에도 불구하고 양극에서의 열전안정성은 여전히 문제점으로 대두되고 있다. 높은온도에서 V₂O₅의 석출은 효율의 저하와 멤브레인의 수명을 단축시키는 원인이 된다. 이런 이유로 많은 연구자들은 열적 안정성을 높이기 위한 연구들을 진행하고 있는 실정이다[2, 3].



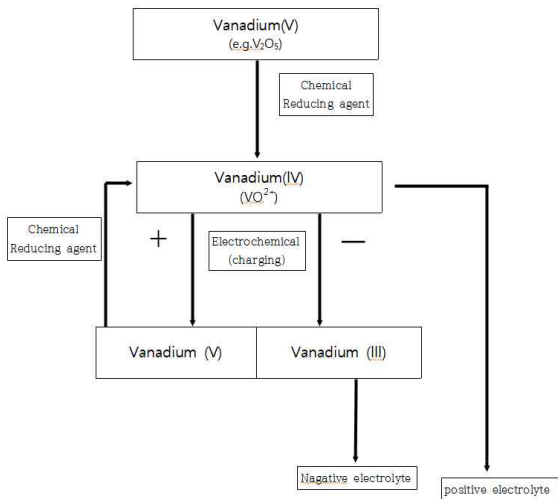
[그림 1]. 바나듐레독스흐름전지의 모식도



2. 실험

2.1 바나듐 전해액의 제조

바나듐 전해액은 2가, 3가, 4가, 5가로 존재한다. 그러나 바나듐 전해액 원료물질은 4가인 VO_2 와 5가인 V_2O_5 로 존재하며 이물질을 이용하여 바나듐 전해액을 만든다. 본 연구에서는 그림 2와 같은 공정으로 바나듐 전해액을 제조하였다. 제조는 V_2O_5 의 물질로부터 옥살산을 첨가하여 반응시켜 바나듐 4가를 제조하였다. 이때 제조실험은 5M 황산용액에 옥살산을 첨가한 후 V_2O_5 를 첨가하는 순서로 하였으며 1일 이상 교반하면서 실험하여 제조하였다. V_2O_5 와 옥살산과의 농도는 등몰로 제조하였다. 제조된 4가 전해질용액은 충방전기를 사용하여 충방전 하면 3가와 5가 전해질 용액이 제조된다. 이때 충방전 실험은 3가와 4가를 동일한 양으로 혼합하여 3.5가를 제조한 후 충방전 실험을 행하였다.



[그림 2] V_2O_5 로부터 바나듐 전해액 제조 메커니즘

2.2 전해액의 열적안정성

양극에서 생성된 바나듐 5가 전해질용액은 $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{1+}$ 이온으로 존재한다. 이때 수화된 구조(hydrate structure)는 높은 온도에서 불안정하고 탈 양성자공정을 통해 중성 H_3VO_4 분자로 변화시킨 후 V(V) 전해질 용액에서 V_2O_5 침전이 관찰된다. 2, 3, 4가 바나듐 전해액의 경우 온도가 높을수록, 황산 이온의 농도가 낮을수록 용해도가 상승한다. 그러나 5가 바나듐 전해액은 온도가 높아지면 쉽게 석출되고 황산이온의 농도가 높을수록 안정한 상태를 이루는 특성이 있다. 이리니유로 5가 전해액의 열적 안정성을 확보하기 위하여 첨가제를 첨가한다. 일반적으로 첨가제는 온도상승에 따른 양극전해액의 석출을 억제하기 위해 금속이온의 안정제인 phosphate 계

열의 SPD(sodium pyrophosphate decahydrate)를 사용한다. 그리고 열적 안정성 실험은 5가 전해질 용액을 채취한 후 SPD첨가제를 첨가하여 각온도에 따른 추출실험을 행하였다. 첨가된 SPD의 농도는 0.0~ 0.2M의 농도에서 실험하였으며 온도는 40, 50, 60 °C에서 각각 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

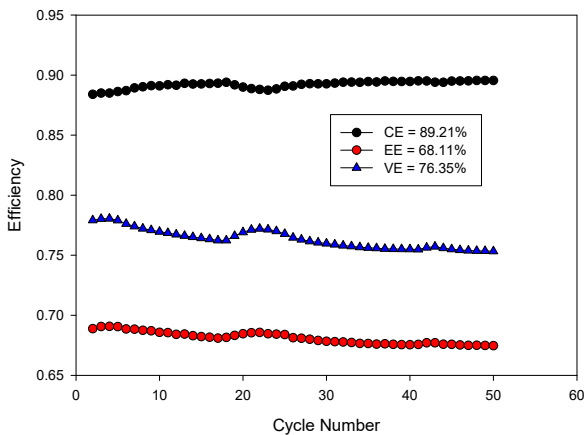
3.1 전해액의 열적안정성

바나듐 전해액은 3.5가로부터 충방전시 양극은 4가에서 5가로 상호 이동하고 음극은 2가에서 3가로 상호 이동하면서 충방전하게 된다. 이때 2, 3, 4가는 높은 온도와 낮은 황산농도에서 안정하지만 5가 전해질 용액은 높은 온도에서 석출되는 문제점이 발견된다. 이런 이유로 대부분의 연구는 5가 전해질 용액의 석출을 막기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 양극에서 생성된 바나듐 5가 전해질 용액은 열적 안정성을 확보하기 위하여 첨가제를 첨가한다. SPD 첨가제 외에도 유기물 첨가제인 글리세롤은 전하이동속도가 빠르고 전기화학적 가역성이 뛰어나며 무독성이다. 또한 높은 보일링 포인트로 인해 높은 온도에서도 잘 견디는 물질이다 때문에 5가 전해질에서 석출을 억제하는 효과가 있다. 그러나 유기화합물은 강한 산성화를 띄는 바나듐 전해액에서는 쉽게 산화하는 경향이 있어 충방전 실험시 반응에 관여하여 탄소가스를 방출하는 단점을 지니고 있다. 또한 일정온도 이상에서는 반응에 관여하여 4가로 환원되는 특성을 지니고 있다. 일반적으로 연구되고 있는 첨가제는 온도상승에 따른 양극 전해액의 석출을 억제하기 위해 금속이온의 안정제인 phosphate 계열의 SPD를 사용한다. 본 연구에서도 열적 안정성 실험을 위한 온도조건을 40°C, 50°C, 60°C 조건으로 황온조에서 일정시간 방치하면서 석출되는 바나듐 전해액을 관찰하였다. 표 1은 50°C에서 SPD의 농도에 따라 석출되는 바나듐 전해질을 관찰한 표이다. 열적 안정성이 확보되는 최적의 SPD 농도는 0.095M 일때가 가장 안정적임을 확인하였다. 이때 석출 시간은 6일이었다. SPD 농도가 0.095까지는 농도가 증가함에 따라 석출시간이 점점 증가함을 보였다. 그러나 0.095M 이상의 농도에서는 오히려 석출 시간이 감소하여 빠른 석출을 보였다. 40°C와 60°C에서는 같은 경향을 보였다. 40°C의 경우 0.095M 농도에서 7일 1시간 후 석출되었으며 60°C에서는 17시간에서 석출되었다. 이는 SPD 농도를 약 0.1M 농도로 가져갈 때 열적 안정성이 가장 우수함을 알 수 있는 결과이다. 이는 실제 공정 운전 조건이 실온에서 이루어지기 때문에 50°C의 조건을 적용하는 것이 열적으로 안정함을 알 수 있는 결과이다.

[표 1] 50°C에서 SPD($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 첨가제 농도에 대한 5가 바나듐 전해액의 석출실험

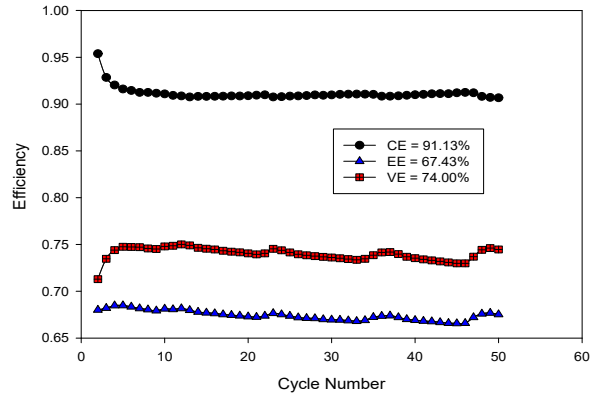
| SPD (mol) time (>) | 0 | 0.010 | 0.058 | 0.071 | 0.095 | 0.151 | 0.199 |
|-------------------------|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| sample | | | | | | | |
| 2 hr | | | | | | | 석출 |
| 8 hr | 석출 | | | | | | |
| 1 day 1 hr | | | | | | 석출 | |
| 2 day 3 hr | | 석출 | | | | | |
| 4 day 22 hr | | | 석출 | | | | |
| 5 day 6 hr | | | | 석출 | | | |
| 6day | | | | | 석출 | | |

그림 3과 4는 SPD 첨가제의 유무에 따른 전해액의 50회 충방전 효율을 측정한 그림이다. 쿨롱 효율의 경우 첨가제를 첨가한 경우가 약간 높은 효율을 보였다. 그러나 볼테이지효율의 경우 SPD를 무첨가한 전해액이 더 좋은 효율을 보였다. 에너지효율의 경우 비슷한 값을 보였으나 0.68% 정도의 에너지효율이 무첨가한 경우가 더 우수하였다. 이는 볼테이지효율이 무첨가한 경우가 좀더 우수하여 나온 현상이다. 그러나 석출의 경우를 비교하면 SPD를 첨가하여 전해액을 사용하여도 효율에는 별다른 영향을 보이지 않지만 양극의 5가 전해질의 열적 안정성에는 매우 큰 영향을 보임을 알 수 있었다.



[그림 3] SPD 첨가제를 무첨가한 바나듐 전해액의 충방전 효율

0.1M SPD



[그림 4] 0.1M SPD 첨가제를 첨가한 바나듐 전해액의 충방전 효율

4. 결론

본 연구에서는 V_2O_5 로 옥살산을 첨가하여 바나듐 전해액을 만든 후 SPD 첨가제에 따른 바나듐 5가의 열적 안정성 실험을 하였다.

1. 40°C, 50°C, 60°C 조건에서 SPD를 첨가하여 석출 실험 결과 0.095M 농도일 때가 석출에 가장 안정적임을 알 수 있었다.
2. 40°C에서는 7일, 50°C에는 6일 그리고 60°C에서는 17시간이 지나면 석출됨을 알 수 있었다. 이는 5가 바나듐은 높은 온도에서 쉽게 석출됨을 알 수 있다.
3. SPD 첨가제 유무에 따른 충방전 실험 결과 첨가제를 사용하여도 효율에 큰 영향을 보이지 않음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 본 과제(결과물)는 2020년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업과 광주녹색환경지원센터의 2020년도 연구사업비의 지원(20-04-90-94-12)지원에 의해 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] M. Skyllas-Kazacos, M. Rychick, "All-vanadium redox battery", US Patent, 4,786,567 (1988).
- [2] A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, Q. Liu, "Redox flow batteries: a review", *J Appl Electrochem* Vol.41, pp.1137 - 1164 2011.
- [3] G.J. Hwang, Y. H. Oh, C. H. Ryu, H.-S. Choi, "Electrochemical Properties of Current Collector in the All-vanadium Redox Flow Battery", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol.52 No.2, pp.182-186, 2014.