

ESS용 VRFB의 내부저항 특성 평가에 관한 연구

신건, 박찬욱, 박동명, 전진택, 노대석
한국기술교육대학교
e-mail:sheengun@koreatech.ac.kr

A Study on Internal Resistance Evaluation of VRFB for ESS

Jian Shen, Chan-Wook Park, Dong-Myoung Park, Jin-Taek Jeon, Dae-Seok Rho
Korean University of Technology and Education

요약

일반적으로, VRFB(vanadium redox-flow battery)는 20년 이상 반영구적으로 사용할 수 있고, 인체 유해성, 인화성, 화학반응성에 따른 위험도가 리튬이온배터리보다 낮아 안전성이 매우 뛰어나므로, 차세대 ESS로 주목받고 있다. 하지만, VRFB는 배전계통에 연계되어 운용될 경우, 계통으로부터 위해요인들이 유입되어 VRFB 스택이 열화되고 내부 임피던스가 증가되어 출력성능과 수명이 저하될 가능성이 있다. 따라서, 본 논문에서는 VRFB의 열화정도를 나타내는 중요한 지표의 하나인 내부 임피던스의 특성을 정확하게 평가하기 위하여, VRFB의 운용특성을 모의하는 VRFB부와 주파수별로 저항과 리액턴스성분에 따라 Nyquist plot을 산정하는 임피던스 분광시험장치부의 모델링을 제시한다. 또한, VRFB 출력특성 및 내부 임피던스 특성을 평가하기 위하여, VRFB부, 임피던스 분광시험장치부 및 VRFB의 BMS부 등으로 구성된 6[kWh]급 VRFB용 내부저항 시험장치를 구현한다. 상기에서 제시한 VRFB용 임피던스 분광시험장치를 바탕으로 시뮬레이션 및 시험을 수행한 결과, VRFB의 전해질 저항, 전하전달 저항 및 Warburg 임피던스는 초기상태와 160 사이클 운용된 열화상태에서 모두 유사한 특성을 나타내어, 본 연구에서 제시한 모델링의 유효성을 확인할 수 있었다.

1. 서론

2017년 8월 고창 전력시험센터에서 발생한 ESS 화재 사고를 시작으로 현재까지 총 44건의 ESS 화재사고가 보고되고 있다. 이에 따라 화재위험성이 높은 리튬이온배터리 기반 ESS의 대안으로, 화재 안전성이 확보되고, 안정적이며, 폐기처리가 용이한 VRFB기반의 ESS가 주목을 받고 있다 [1]. 하지만, ESS용 VRFB가 배전계통에 연계되어 운용될 경우, 계통으로부터 누설전류, 사고전류, 순환전류, 서지 등과 같은 위해요인들의 유입으로 인하여 VRFB 스택이 열화되고 내부 임피던스가 증가되어 VRFB의 출력성능과 수명을 저하시킬 가능성이 있다. 이러한 열화에 따른 VRFB의 내부임피던스 특성을 평가하기 위하여, 일반적으로 AC-IR(alternative current internal resistance)법과 임피던스 분광법을 적용한다. 여기서, AC-IR법은 VRFB 스택에 특정 주파수의 전압을 인가하여 전체 내부임피던스의 크기를 측정하므로, 평가 과정이 빠르게 이루어지지만 세분화된 VRFB의 열화특성은 평가하기 어렵다. 하지만 내부임피던스 분광법은 높은 주파수에서 낮은 주파수의 정현파 전류

또는 전압을 차례로 VRFB에 인가하고, 입출력 전압, 전류의 진폭 및 위상의 변화특성을 바탕으로 주파수별 임피던스를 측정하여 Nyquist plot을 작성하며, 이를 바탕으로 저항 성분과 리액턴스성분의 증가분에 따른 VRFB의 전해액, 이중층 저항, 전하전달항과 같이 세부적인 열화특성을 평가할 수 있다[2].

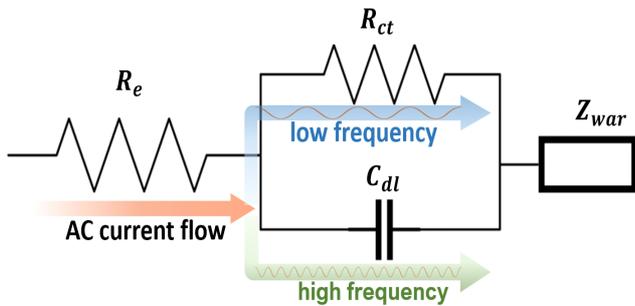
따라서, 본 논문에서는 VRFB의 열화정도를 나타내는 중요한 지표의 하나인 내부 임피던스의 특성을 정확하게 평가하기 위하여, VRFB의 운용특성을 모의하는 VRFB부와 주파수별로 저항과 리액턴스성분에 따라 Nyquist plot을 산정하는 임피던스 분광시험장치부의 모델링을 제시한다. 또한, VRFB 출력특성 및 내부 임피던스 특성을 평가하기 위하여, VRFB부, 임피던스 분광시험장치부 및 VRFB의 BMS부 등으로 구성된 6[kWh]급 VRFB용 내부저항 시험장치를 구현한다. 상기에서 제시한 VRFB용 임피던스 분광시험장치를 바탕으로 시뮬레이션 및 시험을 수행한 결과, VRFB의 전해질 저항, 전하전달 저항 및 Warburg 임피던스는 초기상태와 160 사이클 운용된 열화상태에서 모두 유사한 특성을 나타내어, 본 연구에서 제시한 모델링의 유효성을 확인할 수 있었다.

2. ESS용 VRFB의 내부저항 측정 메커니즘

상기의 VRFB 등가회로의 내부 임피던스를 평가하기 위하여, 본 논문에서는 임피던스 분광법을 이용하여 그림 1의 등가회로에 대한 주파수별 임피던스를 산정하면 Eq. (1)과 같다. 가변주파수에 대한 VRFB의 전체 내부 임피던스는 전해액 저항성분, 계면특성 임피던스성분, Warburg 임피던스 성분의 합으로 나타낼 수 있다[1]. 여기서, 식 (1)의 1항은 전해질 저항을 나타내고, 2항은 계면특성 임피던스성분으로 전하전달 저항과 전기이중층 임피던스 및 입력전류의 각속도로 구성된 식으로 나타낼 수 있으며, 3항은 와버그 임피던스성분으로 확산계수와 입력전류의 각속도의 관계식으로 나타낼 수 있다.

$$Z_{total} = R_e + \frac{R_{ct} - jw C_{dl} R_{ct}^2}{1 + w^2 C_{dl}^2 R_{ct}^2} + \frac{\sigma - j\sigma}{\sqrt{w}} \quad (1)$$

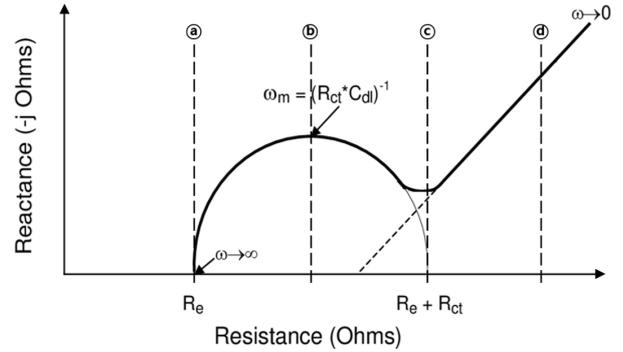
여기서, Z_{total} : VRFB의 전체 내부 임피던스 σ : 확산계수, w : 각속도, R_e : 전해질 저항 (순서), R_{ct} : 전하전달 저항, C_{dl} : 전기이중층 임피던스



[그림 1] VRFB에 대한 Randles 등가회로

한편, 상기의 식 (1)을 바탕으로 Nyquist plot을 작성하면 그림 2와 같이 나타낼 수 있다. 이 그림에서, 높은 주파수에서 낮은 주파수의 정현파 전류 또는 전압을 VRFB에 인가하면, 입출력 전압, 전류 신호의 진폭 및 위상 변화특성을 바탕으로 주파수별 임피던스가 복소수 형태로 산정된다. 여기서, 복소수의 실수부는 전해질 저항 성분을 나타내고, 허수부는 전하전달 저항 및 전기 이중층 임피던스로 구성된 리액턴스 성분을 나타낸다. 여기서, 그림 2의 ㉠ ~ ㉢ 부분은 높은 주파수 영역으로, 내부임피던스 가운데 저항성분 (R_e)의 지점부터 최대 리액턴스성분(w_m)의 지점까지의 구간을 나타내는데, 여기서 최대 리액턴스성분은 전하전달 저항과 전기이중층 임피던스 곱의 역수로 나타낼 수 있다. 또한, ㉢ ~ ㉣ 부분은 중간 주파수 영역으로, 최대 리액턴스 성

분의 지점부터 Warburg 임피던스(Z_{war})의 시작점까지의 구간을 나타내는데, 여기서, Warburg 임피던스의 시작점은 전해질 저항(R_e)과 전하전달 저항(R_{ct})의 합인 값이 발생하는 지점이다. 한편, ㉢ ~ ㉣ 부분은 저주파수 영역으로, 주파수 감소에 따라 Warburg 임피던스가 일정 기울기로 발생하는 구간을 나타낸다.



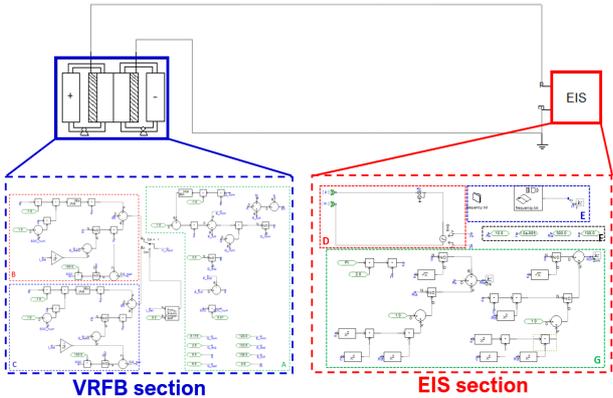
[그림 2] VRFB의 Nyquist plot

3. PSCAD/EMTDC를 이용한 VRFB용 임피던스 분광시험장치의 모델링

본 논문에서는 VRFB의 내부 임피던스 특성을 평가하기 위하여, 그림 3과 같이 PSCAD/EMTDC를 이용하여 VRFB부, 임피던스 분광시험장치부에 대한 모델링을 수행한다. 여기서, VRFB부는 R, S, T부분으로 성되는데, 그림 3의 R 부분은 VRFB의 정격용량, 최대용량, 정격전압, 최대전압, 분극 전압, 초기 내부저항, 초기 SOC 등과 같은 파라미터들을 설정하고, 이를 바탕으로 VRFB의 개방 전압을 산정한다. 또한, 그림 3의 S 부분은 R 부분에서 설정한 파라미터들을 바탕으로, 방전 시 VRFB의 실시간 SOC 및 출력전압을 산정한다. 여기서, 실시간 SOC는 AH 적산법에 따라 방전 전류를 적분하여 방전용량을 산정한다. 그리고, 출력전압은 그림 3의 R 부분에서 산정된 개방 전압값을 바탕으로 실시간 SOC에 따른 분극전압 등을 보상하여 산정한다. 한편, 그림 3의 T 부분은 VRFB의 충전 전압과 실시간 SOC를 산정하는데, 상기의 방전 시 방법과 동일하지만, 음의 값을 가지게 된다.

또한, 임피던스 분광시험장치부는 α , β , γ 3개 부분으로 구성되는데, 여기서 그림 3의 α 부분은 전압과 주파수를 가변할 수 있는 전원을 나타내고, β 부분은 전해질 저항, 전하전달 저항, 전기이중층 임피던스, 확산계수 등 입력데이터를 나타낸다. 또한, 그림 3의 γ 부분은 내부 임피던스의 실수부와 허수부를 각각 그래프의 x축과 y축에 주파수별

로 나타내어 Nyquist plot을 작성한다. 여기서, Warburg 임피던스는 VRFB의 확산 임피던스에 따라 산정한다.



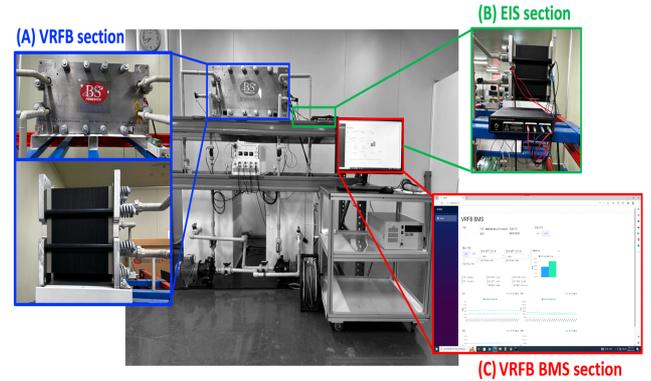
[그림 3] 전체 VRFB용 임피던스 분광시험장치의 모델링

4. 6kWh급 VRFB용 내부저항 시험장치의 구현

본 논문은 VRFB 출력특성 및 내부 임피던스 특성을 평가하기 위하여, VRFB부, 임피던스 분광시험장치부 및 BMS부 등으로 구성된 6[kWh]급 VRFB용 내부저항 시험장치의 전체 시스템을 구현하면 그림 4와 같이 나타낼 수 있다. 여기서, VRFB부는 전해질의 산화와 환원반응이 발생하는 스택과 음극 및 양극 전해질을 스택으로 공급하는 펌프, 전해질 탱크로 구성된다. 여기서, VRFB 스택은 전해질의 크로스오버로 인한 전해질 불균형 현상을 방지하기 위하여, 음극분리막을 사용하고, 총 40개의 셀로 구성한다. 즉, VRFB 스택의 출력전압 범위는 40[V] ~ 62[V]이고, 정격전압은 58[V]이며, 정격출력 전류는 105[A]이다. 또한, 펌프는 전해질 탱크의 하단부에 설치하여 전해질을 스택으로 공급하고, 스택의 출력상태에 따라 PID제어를 통하여 0[Hz] ~ 30[Hz]의 주파수에서 동작시킨다. 한편, 6kWh의 출력을 구현하기 위하여, 양극과 음극 전해액의 탱크는 각각 40[L]의 용량으로 구성한다.

또한, 임피던스 분광시험장치부를 VRFB부의 스택의 입출력 단자에 연결한다. 여기서, 분광시험장치부의 oscillator는 0[Hz] ~ 4[kHz] 주파수의 전류를 VRFB 스택에 공급하고, 이에 따른 임피던스 응답 신호는 ADC (analog-to-digital converter)에서 샘플링된다. 또한, 샘플링 데이터는 DFT(discrete Fourier transform) 알고리즘에 의해 각 출력 주파수에 따라 산정된 실수 및 허수 값은 I2C 인터페이스에서 Nyquist plot으로 작성된다. 한편, VRFB의 BMS부는 상기의 VRFB부와 임피던스 분광시험장치부에서 측정되는 출력 전압 및 전류, 온도, 바나듐 전해질의 유속, 전해질 탱크의

압력, 전해질 수위 등과 같은 파라미터들을 모니터링하고, 이를 바탕으로 펌프의 인가전류, 동작주파수 등을 제어한다. 또한, BMS부는 측정된 데이터를 바탕으로, VRFB의 상태를 모니터링하고, 부하의 크기에 따라 펌프의 인가전류를 제어하여 VRFB의 운용효율을 향상시킨다.



[그림 4] 전체 VRFB용 임피던스 분광시험장치

5. 시뮬레이션 결과 및 분석

5.1 시뮬레이션 조건

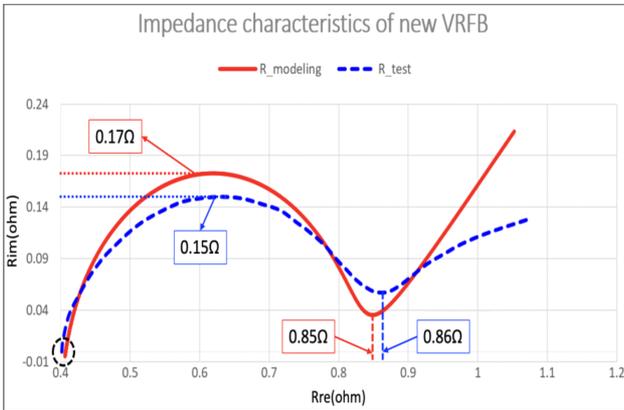
본 논문에서는 VRFB의 내부 임피던스 특성을 분석하기 위하여, 시뮬레이션 및 시험조건을 표 1과 같이 상정한다. 여기서, VRFB의 용량은 6[kWh], 정격전압은 58[V], 확산계수는 15.51, 임피던스 분광기의 주파수는 0~4[kHz]의 범위에서 가변하도록 상정한다. 또한, 본 논문에서는 열화된 VRFB의 내부저항 특성을 평가하기 위하여, 초기 조건과 160 cycle의 가속열화 조건에서의 Re, Rct, Cdl 값을 Table 1과 같이 상정하여 시뮬레이션 및 시험을 수행한다. 한편, VRFB용 내부저항 시험장치의 실측데이터와 모델링의 시뮬레이션 결과 값을 비교하여, 본 논문에서 제시한 모델링의 유효성을 확인한다.

[표 1] 시뮬레이션 및 시험조건

item	contents	
rated power of VRFB	6 [kW]	
rated voltage of VRFB	58 [V]	
initial SOC of VRFB	80 %	
diffusion coefficient	15.51	
coefficient of new VRFB	Re	10.5 [mΩ]
	Rct	4 [mΩ]
	Cdl	30 [uF]
coefficient of VRFB after 160 cycles	Re	10.5 [mΩ]
	Rct	11.7 [mΩ]
	Cdl	30 [uF]

5.2 초기상태 VRFB의 내부저항 특성

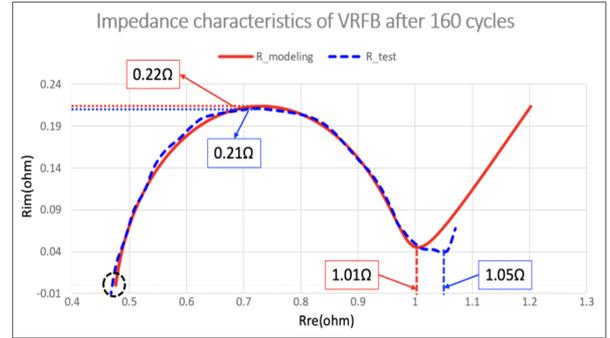
상기의 시뮬레이션 및 시험조건을 바탕으로, 초기 상태의 내부임피던스 특성을 평가하기 위하여, VRFB의 내부 임피던스에 대한 Nyquist Plot을 작성하면 그림 5와 같이 나타낼 수 있다. 여기서, VRFB의 전해질 저항, 즉 x축과의 교점에서의 순수 저항값은 시뮬레이션과 실측 시험에서 모두 약 0.4[Ω]로 나타나는 것을 알 수 있다. 또한, 시뮬레이션에 의하여 산정된 최대 리액턴스값은 0.17[Ω]이고, 시험장치를 통해 측정된 최대 리액턴스값은 0.15[Ω]이므로, 크게 벗어나지 않음을 알 수 있다. 한편, 시뮬레이션과 시험에서의 Warburg곡선의 저항은 각각 0.85[Ω]과 0.86[Ω]인 지점에서 발생하여 오차가 1.2[%] 정도임을 알 수 있다. 따라서, 본 논문에서 제시한 모델링이 시험장치의 전해질 저항, 최대 임피던스 및 Warburg 임피던스 특성을 정확하게 나타낼 수 있음을 확인 할 수 있다.



[그림 5] 초기상태에서 VRFB의 내부임피던스 특성

5.3 160 사이클 열화상태 VRFB의 내부저항 특성

본 논문에서는 160 사이클을 운용한 VRFB의 내부임피던스 특성을 평가하기 위하여, 모델링 및 시험장치를 바탕으로 VRFB의 내부 임피던스에 대한 Nyquist Plot을 작성하면 그림 6과 같이 나타낼 수 있다. 여기서, VRFB의 전해질 저항은 시뮬레이션과 시험장치에서 모두 0.48[Ω]로 나타나는 것을 알 수 있다. 또한, 시뮬레이션을 통하여 산정된 최대 리액턴스 값은 0.21[Ω]이고, 시험을 통해 측정된 최대 리액턴스 값은 0.22[Ω]이므로 큰 오차가 발생하지 않음을 알 수 있다. 한편, 시뮬레이션과 시험에서 Warburg 곡선의 저항은 각각 1.01[Ω]과 1.05[Ω]인 지점에서 나타나므로 3.8[%] 정도의 오차가 발생함을 알 수 있다. 따라서, 본 논문에서 제시한 모델링이 열화된 시험장치의 내부저항 특성을 정확하게 시뮬레이션할 수 있음을 확인할 수 있다.



[그림 6] 열화상태에서 VRFB의 내부임피던스 특성

6. 결 론

본 논문에서는 VRFB의 열화 정도를 나타내는 중요한 지표인 내부 임피던스 특성을 정확하게 평가하기 위하여, VRFB용 임피던스 분광법의 메커니즘에 따라, VRFB의 내부 임피던스의 모델링을 제시하고, VRFB부, 임피던스 분광 시험장치부 및 모니터링부로 구성된 60kW급 VRFB를 구현하였다. 이를 바탕으로 시뮬레이션 및 시험을 수행한 결과, 초기상태의 VRFB에 대한 시뮬레이션과 실측 시험에서 VRFB의 전해질 저항, 최대 리액턴스값, Warburg plot 저항의 오차는 각각 0[Ω], 0.02[Ω], 0.01[Ω]으로 산정되므로, 본 논문에서 제시한 모델링이 시험장치의 전해질 저항, 최대 임피던스 및 Warburg 임피던스 특성을 정확하게 나타낼 수 있음을 확인할 수 있다. 또한, 160 사이클 가속열화 상태의 VRFB에 대한 시뮬레이션과 실측 시험에서 VRFB의 전해질 저항, 최대 리액턴스값, Warburg plot 저항의 오차를 산정하면 각각 0[Ω], 0.01[Ω], 0.04[Ω]으로 산정되므로, 본 논문에서 제시한 모델링이 열화된 시험장치의 내부저항 특성을 정확하게 시뮬레이션할 수 있음을 확인할 수 있다. 따라서, 시뮬레이션 및 시험결과를 비교, 분석하면, VRFB의 초기상태와 열화상태에서 모두 유사한 내부저항 특성을 나타내어, 본 연구에서 제시한 모델링의 유효성을 확인할 수 있다.

참고문헌

- [1] Kyle Lourenssen, James Williams, Faraz Ahmadpour, Ryan Clemmer, Syeda Tasnim, "Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review", Journal of Energy Storage 25(2019)
- [2] J. Schneider, T. Tichter, P. Khadke, R. Zeis, C. Roth,, "Deconvolution of electrochemical impedance data for the monitoring of electrode degradation in VRFB,", Electrochimica Acta, Volume 336, 2020.