

바나듐 전해액 제조공정에서 glycerol의 활용

조철완, 김용철, 노선균
 호남대학교 소방행정학과
 e-mail:skno@honam.ac.kr

Using of glycerol in vanadium electrolyte process manufacturing

Cheol-Wan Choi, Yong-Cheol Kim, Seon-Gyun Rho,
 Dept. of fire Service Administration, Honam University

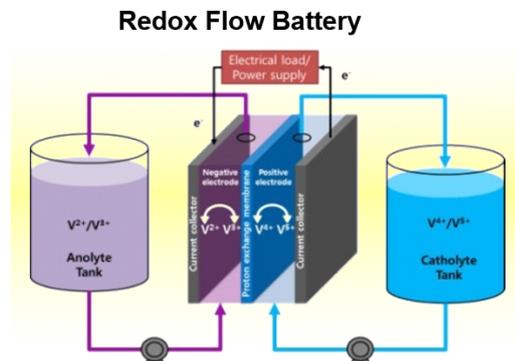
요약

화석연료의 고갈에 대비하고 탄소중립을 위한 방법중의 하나는 신재생에너지의 사용이다. 이는 기후 온난화에 대응할 수 있는 가장 좋은 방법중 하나이다. 신재생에너지 중 대표적인 에너지원이 태양에너지와 풍력에너지 등과 같은 전기에너지이다. 무공해 에너지원인 전기에너지는 저장에 많은 한계점을 노출하고 있다. 이런 단점을 보완하기 위하여 고효율과 대용량의 에너지저장장치들을 개발하고 사용하고 있다. 그러나 고효율인 ESS는 폭발의 사고 위험성이 존재한다. 이런 문제점을 해결하기 위한 저장장치 중 하나가 바나듐레독스흐름전지이다. 이 전지는 생산된 잉여 전력을 저장한 후 필요할 때 사용할 수 있는 대용량 저장장치이다. 본 연구에서는 전해질용액을 제조할 때 안전성을 향상과 환원능력을 동시에 가지는 glycerol을 사용하여 전해액의 특성을 관찰하였다.

1. 서론

화석연료의 고갈과 지구온난화 등의 문제에 대비하기 위한 여러 방법들과 활동들이 시도되어 오고 있다. 그럼에도 불구하고 여전히 기후변화와 같은 자연재해 등이 발생하고 있다. 기후변화 등과 같은 재해로부터 국민의 생명과 재산을 지키는 방법들 중의 하나는 화석연료의 사용 감축으로 지구온난화 현상들을 줄여나가는 것이다. 그중 가장 효과적인 방법 중의 하나가 에너지 부분의 온실가스 감축이다. 에너지중 가장 많은 부분을 차지하는 전기에너지의 효율적 관리는 필수적이다. 전기에너지의 효율적 관리를 위하여는 에너지 저장이 많은 부분을 담당하여야 한다. 또한 환경문제 해결과 부족한 전력난 해소의 방법들 중의 하나이기도 하다. 야간에 전기를 저장한 후 전력 피크타임에 에너지저장장치를 사용하게 되면 부족한 전력난과 환경문제를 동시에 해소할 수 있는 가장 효과적인 방법 중 하나이다. 에너지저장장치는 온실가스 저감 및 수입에 의존하는 화석에너지 절감에 기여하는 기술이다. 현재 에너지저장장치 중 가장 효율적인 에너지저장장치는 리튬전지이다. 그러나 리튬전지는 에너지저장에 가장 탁월한 능력을 가지고 있으나 폭발이나 화재로 인해 안전성에 문제점을 보여 대용량 에너지저장장치에는 한계성에 직면해 있

다. 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 전지 중 하나이다. 특히 양극과 음극의 전해질용액이 바나듐 전해액으로 같은 종류여서 폭발의 위험성이 없는 안전한 전해질 용액이다. 두 전극의 차이인 기전력은 1.26V로서 상용화 가능한 기전력을 보여주고 있다. 그러나 이런 장점에도 불구하고 양극에서의 열안정성은 여전히 문제점으로 대두되고 있다. 높은 온도에서 V_2O_5 의 석출은 효율의 저하와 멤브레인의 수명을 단축시키는 원인이 된다. 이런 이유로 많은 연구자들은 열적 안전성을 높이기 위한 연구들을 진행하고 있는 실정이다[2, 3].

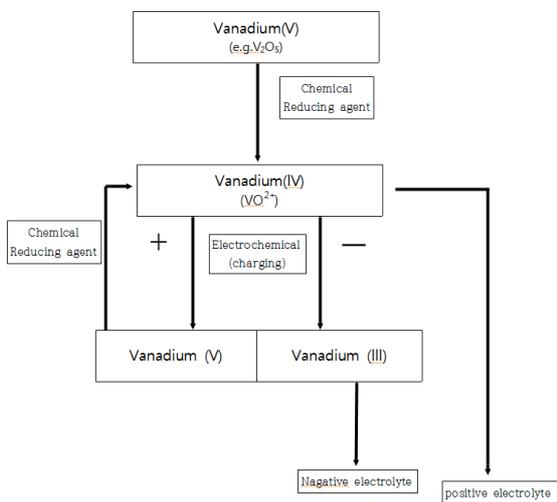


[그림 1]. 바나듐레독스흐름전지의 모식도

2. 실험

2.1 Glycerol을 이용한 바나듐 전해액의 제조

바나듐 전해액은 2가, 3가, 4가, 5가로 존재한다. 그러나 바나듐 전해액 원료물질은 수화물형태의 4가인 VO_2 와 5가인 V_2O_5 로 존재하며 이물질들을 이용하여 바나듐 전해액을 만든다. VO_2 를 이용한 제조는 높은 가격으로 인해 연구 목적으로 제한하여 사용하고 있으며 상용화에서는 V_2O_5 를 사용하여 전해액을 제조한다. 본 연구에서는 그림 2에서 보인 바와 같이 V_2O_5 를 사용하여 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 교반하였다. V_2O_5 와 옥살산과의 농도는 화학양론비로 결정된 등몰로 제조하였다. 제조된 4가 전해질용액은 충전전기를 사용하여 충전 전 하면 3가와 5가 전해질용액이 제조된다. 그러나 충전 전 실험은 3가와 4가를 동일한 양으로 양극과 음극의 전해액으로 사용하던지 또는 혼합하여 3.5가를 제조한 후 충전 전 실험을 행한다. 이때 초기 충전전으로 제조된 5가는 잉여 전해액에 해당되므로 다시 4가로 환원하여 사용하였다. 이때 사용된 환원제는 Glycerol을 첨가하여 반응시킴으로써 4가 전해액을 제조하여 충전전에 사용하였다.

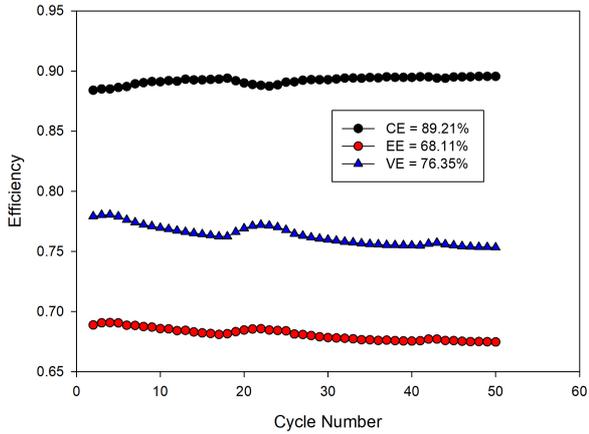


[그림 2] V_2O_5 로부터 바나듐 전해액 제조 메카니즘

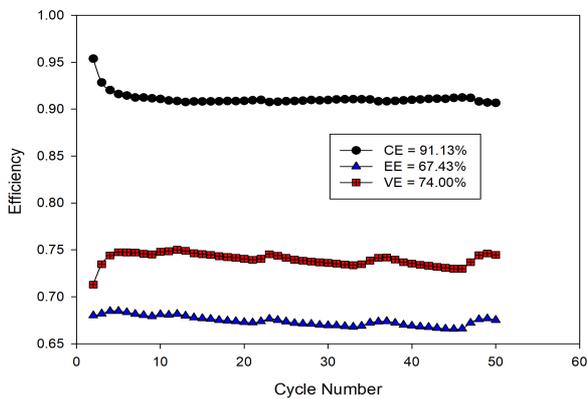
3. 결과 및 고찰

양극에서 생성된 바나듐 5가 전해질용액은 $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ 이온으로 존재한다. 이때 수화된 구조(hydrate structure)는 높은 온도에서 불완전하고 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. 이런 이유로 5가 전해액의 열적 안전성을 확보하기 위하여 첨가제를 첨가한다. 일반적인 첨가제들은 phosphate 계열을 사용하는데 대표적인 첨가제는 SPD(sodium pyrophosphate decahydrate)이다. 그러나 본 연구에서는 SPD와 더불어 glycerol도 사용하였다. Glycerol은 전자기동속도가 빠르고 전기화학적 가역성이 뛰어나면서 무독성이다. 또한 높은 보일링 포인트로 인해 높은 온도에서도 잘 견디는 물질이므로 5가 전해질에서 석출을 억제하는 효과가 있다. 이와 더불어 글리세롤은 강한 산성화를 띄는 바나듐 전해액에서는 쉽게 산화하는 경향이 있어 충전 전 실험시 반응에 관여하여 탄소 가스를 방출하는 단점을 지니고 있다. 또한 일정 온도 이상에서는 반응에 관여하여 4가로 환원되는 특성을 지니고 있다. 그림 3과 4는 SPD 첨가제의 유무에 따른 전해액의 50회 충전 전 효율을 측정된 그림이다. 쿨롱 효율의 경우 첨가제를 첨가한 경우가 약간 높은 효율을 보였다. 그러나 볼테이지 효율의 경우 SPD를 무첨가한 전해액이 더 좋은 효율을 보였다. 에너지 효율의 경우 비슷한 값을 보였으나 0.68% 정도의 에너지 효율이 무첨가한 경우가 더 우수하였다. 이는 볼테이지 효율이 무첨가한 경우가 좀 더 우수하여 나온 현상이다. 그림 5는 Glycerol을 사용하여 환원된 전해액으로 충전 전 효율을 측정하였다. 약 35회까지는 효율이 매우 우수함을 알 수 있다. 그러나 약 35회 이후 효율이 급격히 감소하는 경향을 보였다. 총 50회 충전전에서 비교하였을 때 에너지 효율이 SPD 첨가보다 약간 우수함을 알 수 있었다. 이는 유기물이 충전 전시 가스가 발생하는 특성에 따라 효율 감소로 이어지는 결과로 해석된다. 충전 전시 발생하는 가스를 제거하면 전체적으로 효율적인 첨가제가 될 수 있을 것으로 판단된다.

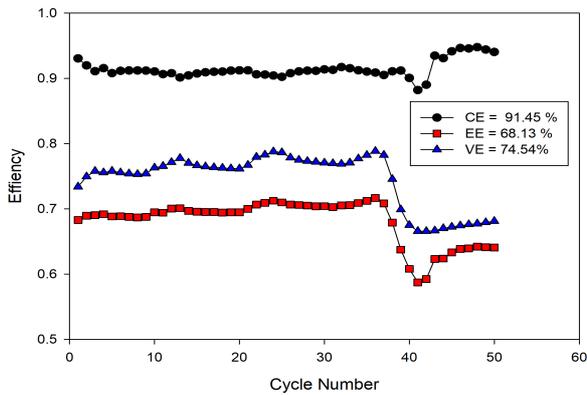
[3] G.J. Hwang, Y. H. Oh, C. H. Ryu, H.-S. Choi, "Electrochemical Properties of Current Collector in the All-vanadium Redox Flow Battery", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol.52 No.2, pp.182-186, 2014.



[그림 3] SPD 첨가제를 무첨가한 바나듐 전해액의 충방전 효율



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



[그림 5] Glycerol을 첨가한 바나듐 전해액의 충방전 효율

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.