

가속열화 시험특성 기반의 VRFB 내부 임피던스 열화 모델에 관한 연구

신건*, 정재범*, 박찬욱*, 최익준*, 노대석*

*한국기술교육대학교

e-mail:sheengun@koreatech.ac.kr

A Study on Degradation Model of Internal Impedance based on Characteristics of Accelerated Aging Test in VRFB

Jian Shen*, Jae-beom Jung*, Chan-wook Park*, Ik-joon Choi*, Dae-seok Rho*

*Dept. of Electric, Electronics & Communication Engineering, Koreatech

요약

일반적으로, ESS용 VRFB의 전체 운용수명에 대하여 열화특성을 평가하는 것은 많은 시간과 비용이 소요되므로, 일부 운용 데이터를 바탕으로 전체 수명을 예측하는 방안이 필요한 실정이다. 따라서, 본 논문에서는 VRFB부, 내부 임피던스 측정장치부, 감시제어 장치부로 구성된 ESS용 VRFB의 열화 시험장치를 구현하여 2,500 cycle의 가속열화 시험을 수행하고, VRFB의 열화 정도를 평가하는 중요 지표중 하나인 내부 임피던스에 대한 열화특성을 제시한다. 또한, 상기의 열화특성 시험결과를 바탕으로, 선형 회귀분석법을 사용하여 수학적인 정식화에 의한 VRFB의 열화 예측 모델을 제안한다. 이를 바탕으로 3,000 cycle에 대한 시뮬레이션을 수행한 결과, VRFB용 열화 시험장치의 실측에 의한 열화 지표의 값과 본 논문에서 제시한 수식화에 의한 열화 예측 모델의 값이 거의 유사하여, 본 논문에서 제안한 열화 예측 모델의 정확도가 적정함을 알 수 있다.

1. 서론

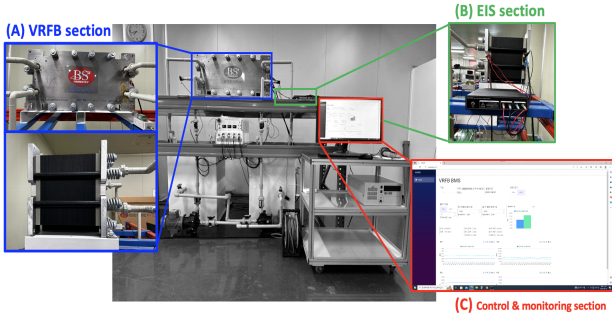
일반적으로, VRFB는 15,000 ~ 20,000 cycle의 비교적 긴 수명을 가지고 있고, 인체 유해성, 인화성, 화학반응성 위험도가 리튬이온배터리보다 낮아 안정성이 매우 뛰어나며, 설치 후 전해액 저장탱크를 증설하여 충·방전 용량을 증가시킬 수 있는 이점이 있다. 하지만, ESS용 VRFB가 배전계통에 연계되어 운용될 경우, 계통으로부터 누설전류, 사고전류, 순환전류, 서지 등과 같은 전기적 위해요인들의 유입으로 스택이 열화될 수 있고, 장기간의 사용으로 인하여 멤브레인과 전극, 등 스택 내 구성요소가 노화될 가능성이 있다[1]. 이러한 VRFB의 열화 현상은 출력성능 및 수명의 저하로 이어질 수 있으므로, 이를 정확하게 예측하여 적절한 시기에 유지보수 작업을 수행하는 것이 VRFB의 안정적인 운용에 있어서 매우 중요하다[2]. 하지만, VRFB 전체 운용수명에 대하여 열화특성을 평가하는 것은 많은 시간과 비용이 소요되므로, 일부 운용 데이터를 바탕으로 전체 수명을 예측하는 방안이 필요한 실정이다.

따라서, 본 논문에서는 VRFB의 열화 정도를 평가하는 중요 지표인 충방전 에너지 효율, 내부 임피던스, 자기방전에 의한 OCV 기울기 및 전위차 적정에 대한 열화특성을 바탕으로, 선형 회귀분석법을 사용하여 수학적인 정식화에 의한 VRFB

의 열화 예측 모델을 제안한다. 이를 바탕으로 3,000 cycle에 대한 시뮬레이션을 수행한 결과, VRFB용 열화 시험장치의 실측에 의한 내부 임피던스의 값과 본 논문에서 제시한 수식화에 의한 열화 예측 모델의 값이 거의 유사하여, 본 논문에서 제안한 열화 예측 모델의 정확도가 적정함을 알 수 있다.

2. ESS용 VRFB의 열화 시험장치 구현

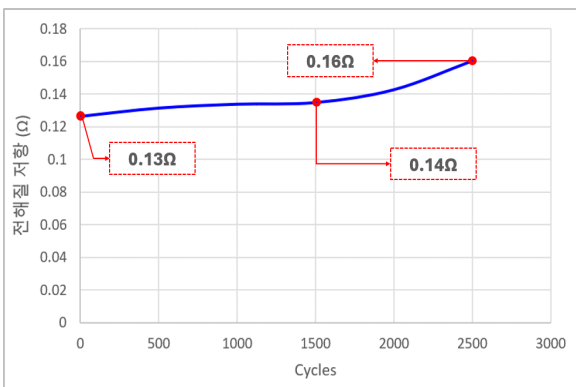
본 논문에서는 VRFB의 열화특성을 평가하기 위하여, 그림 1과 같이 200[W]급 VRFB용 내부저항 시험장치의 전체 시스템을 구성한다. 여기서, 그림 1의 (A)는 전해질의 산화, 환원반응이 일어나는 VRFB 스택과 음극 및 양극 전해질을 스택으로 공급하는 펌프, 전해질 탱크, 등으로 구성된 VRFB부를 나타낸다. 또한, 그림 1의 (B)는 oscillator, ADC (analog-to-digital converter), DFT(discrete fourier transform)으로 구성되며, VRFB부 스택의 입출력 단자에 연결하여 구현한 임피던스 측정장치부를 나타낸다. 한편, 그림 1의 (C)는 VRFB부와 내부 임피던스 측정장치부의 출력 전압 및 전류, 온도, 바나듐 전해질의 유속, 전해질 탱크의 압력, 전해질 수위 등과 같은 파라미터들을 모니터링하고, 이를 바탕으로 펌프의 인가전류, 동작주파수 등을 제어하기 위한 감시제어 장치부를 나타낸다.



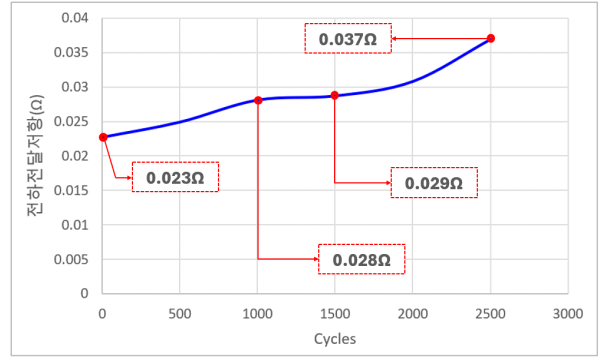
[그림 1] 전체 시스템

3. ESS용 VRFB 내부 임피던스의 열화특성

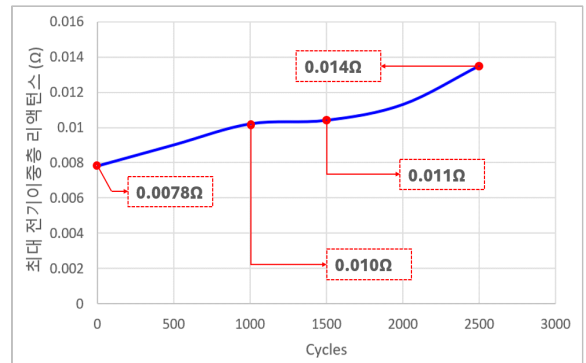
상기에서 제시한 시험장치를 바탕으로, 초기 상태에서 2,500 cycle 동안, VRFB 스택의 내부 임피던스를 구성하는 전해질 저항, 전하전달 저항, 최대 전기이중층 리액턴스의 열화특성을 나타내면 그림 2와 같다. 여기서, 전해질 저항은 그림 2(a)와 같이 초기 상태(0.13[Ω])에서 1,500 cycle(0.14[Ω])까지 서서히 증가하다가, 2,500 cycle까지의 구간에서 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 초기 상태에서 2,500 cycle까지의 전해질 저항은 25.00[%] 정도 증가함을 알 수 있다. 또한, 와버그곡선에서 저항 성분과 전해질 저항의 차를 나타내는 전하전달 저항은 그림 2(b)와 같이 초기 상태(0.023[Ω])에서 1,000 cycle(0.028[Ω])까지 서서히 증가하다가, 1,500 cycle(0.029[Ω])까지 거의 변화가 없으며, 2,500 cycle까지의 구간에서 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 초기 상태에서 2,500 cycle까지의 전하전달 저항은 60.87[%] 정도 증가함을 알 수 있다. 한편, 전기이중층 리액턴스는 그림 2(c)와 같이 초기 상태(0.0078[Ω])에서 1,000 cycle(0.010[Ω])까지 서서히 증가하다가, 1,500 cycle(0.011[Ω])까지 거의 변화가 없으며, 2,500 cycle(0.014[Ω])까지 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 초기 상태에서 2,500 cycle까지의 전기이중층 리액턴스는 75.00[%] 정도 증가함을 알 수 있다.



(a) 전해질 저항



(b) 전하전달 저항



(c) 최대 전기이중층 리액턴스

[그림 2] VRFB 내부 임피던스의 열화특성

4. ESS용 VRFB의 열화 예측 모델의 정식화

4.1 회귀분석 방법

본 논문에서는 VRFB의 열화 예측 모델을 산정하기 위하여, 충방전 cycle에 따른 내부 임피던스의 열화 지표에 대한 정식화를 수행한다. 즉, 열화특성 시험결과를 바탕으로 표준형태의 정식화를 구현하기 위해, 하나의 독립변수와 종속변수 사이의 관계를 분석하는 선형 회귀분석법(linear regression method)을 적용한다. 여기서, 독립변수에 1차 항만 포함된 선형 회귀분석법과 다차 항이 포함된 2차 회귀분석법을 적용하며, 식 (1)과 같이 결정 계수(coefficient of determination)에 의하여 1에 근접한 최적의 모델을 선정한다.

$$R^2 = \frac{\text{예측값의 분산}}{\text{측정값의 분산}} = \frac{\sum (y_i' - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (1)$$

여기서, y_i : 측정값, y_i' : 예측값, \bar{y} : 평균값

4.2 VRFB의 열화 모델의 정식화

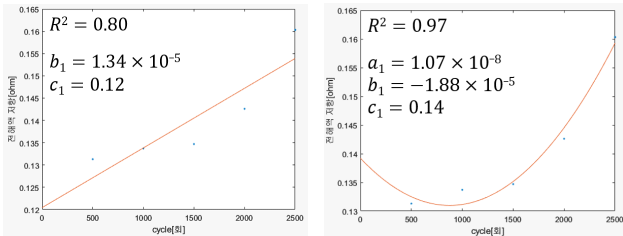
MATLAB S/W를 이용하여 선형 및 2차 회귀분석법을 적용하면, VRFB의 전해질 저항의 열화 모델은 그림 3과 같이

나타낼 수 있다. 여기서, 선형 및 2차 회귀분석법에 의하여 산정된 결정계수는 각각 0.80, 0.97이므로, 본 논문에서는 1에 더 근접한 2차 회귀분석법을 채용한다. 따라서, 전해질 저항의 열화 모델을 수식으로 나타내면 식 (2)와 같다. 여기서, 2차항 계수(a_1)는 1.07×10^{-8} 이고, 1차항 계수(b_1)는 -1.88×10^{-5} 이며, Y 절편(c_1)은 0.14로 산정된다. 또한, 이를 바탕으로 열화율을 나타내는 예측 운용 cycle 수는 식 (3)에 의하여 산정된다.

$$Y_{electro} = a_1 X_{electro}^2 + b_1 X_{electro} + c_1 \quad (2)$$

$$X_{electro} = \frac{-b_1 - \sqrt{b_1^2 - 4a_1 \cdot (c_1 - Y_{electro})}}{2a_1} \quad (3)$$

여기서, $Y_{electro}$: VRFB의 전해질 저항, $X_{electro}$: 전해질 저항에 의한 운용 cycle 수



(a) 선형 회귀분석 모델 (b) 2차 회귀분석 모델

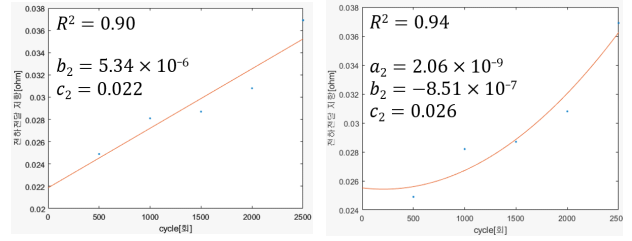
[그림 3] 회귀분석 모델을 적용한 전해질 저항 그래프

또한, VRFB의 전하전달 저항의 열화 모델은 그림 4와 같이 나타낼 수 있다. 여기서, 선형 및 2차 회귀분석법에 의하여 산정된 결정계수는 각각 0.90, 0.94이므로, 본 논문에서는 1에 더 근접한 2차 회귀분석법을 채용한다. 따라서, 전하전달 저항의 열화 모델을 수식으로 나타내면 식 (4)와 같다. 여기서, 2차항 계수(a_2)는 2.06×10^{-9} 이고, 1차항 계수(b_2)는 -8.51×10^{-7} 이며, Y 절편(c_2)은 0.026으로 산정된다. 또한, 이를 바탕으로 열화율을 나타내는 예측 운용 cycle 수는 식 (5)에 의하여 산정된다.

$$Y_{charg} = a_2 X_{charg}^2 + b_2 X_{charg} + c_2 \quad (4)$$

$$X_{charg} = \frac{-b_2 - \sqrt{b_2^2 - 4a_2 \cdot (c_2 - Y_{charg})}}{2a_2} \quad (5)$$

여기서, Y_{charg} : VRFB의 전하전달 저항, X_{charg} : 전하전달 저항에 의한 예측 운용 cycle 수



(a) 선형 회귀분석 모델 (b) 2차 회귀분석 모델

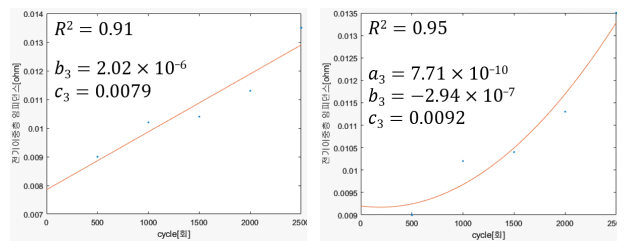
[그림 4] 회귀분석 모델을 적용한 전하전달 저항 그래프

한편, VRFB의 최대 전기이중층 리액턴스의 열화 모델은 그림 5와 같이 나타낼 수 있다. 여기서, 선형 및 2차 회귀분석법에 의하여 산정된 결정계수는 각각 0.91, 0.95이므로, 본 논문에서는 1에 더 근접한 2차 회귀분석법을 채용한다. 따라서, 최대 전기이중층 리액턴스 모델을 수식으로 나타내면 식 (6)과 같다. 여기서, 2차항 계수(a_3)는 7.71×10^{-10} 이고, 1차항 계수(b_3)는 -2.94×10^{-7} 이며, Y 절편(c_3)은 0.0092로 산정된다. 또한, 이를 바탕으로 열화율을 나타내는 예측 운용 cycle 수는 식 (7)에 의하여 산정된다.

$$Y_{d\ double} = a_3 X_{d\ double}^2 + b_3 X_{d\ double} + c_3 \quad (6)$$

$$X_{d\ double} = \frac{-b_3 - \sqrt{b_3^2 - 4a_3 \cdot (c_3 - Y_{d\ double})}}{2a_3} \quad (7)$$

여기서, $Y_{d\ double}$: VRFB의 최대 이중층 리액턴스, $X_{d\ double}$: 최대 이중층 리액턴스에 의한 예측 운용 cycle 수



(a) 선형 회귀분석 모델 (b) 2차 회귀분석 모델

[그림 5] 회귀분석 모델을 적용한 최대 전기이중층 리액턴스 그래프

따라서, 전체 내부 임피던스에 대한 열화특성 모델을 수식으로 나타내면 식 (8)과 같다.

$$X_{resis} = X_{electro} + X_{charg} + X_{d\ double} \quad (8)$$

여기서, X_{resis} : 내부 임피던스에 의한 VRFB의 예측 운용 cycle 수

5. 시뮬레이션 결과 및 분석

5.1 시뮬레이션 조건

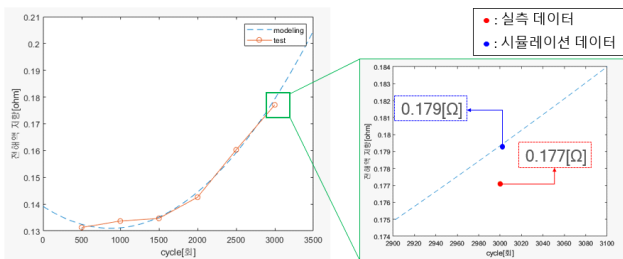
VRFB의 가속 열화 데이터를 바탕으로 제시한 열화 모델의 정확도를 평가하기 위하여, VRFB의 구성요소와 회귀분석 모델의 결정계수에 대한 시뮬레이션 조건을 상정하면 표 1과 같다.

[표 1] 시뮬레이션 조건

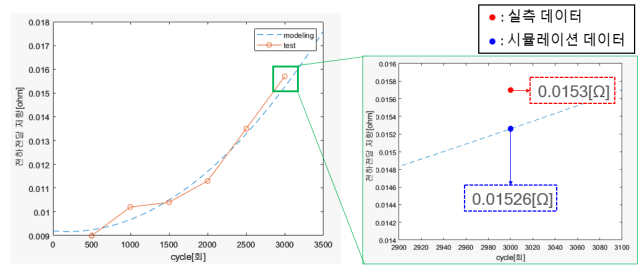
항목		내역
VRFB의 정격 출력 [W]		200
VRFB의 정격 전압 [V]		25
VRFB의 초기 효율 [%]		69
확산 계수		15.51
VRFB의 초기 물성치	R_e [mΩ]	10.5
	R_{ct} [mΩ]	4
	C_{dl} [uF]	30
가속 열화 시험 cycle		2,500, 3,000
결정계수	$R_{electro}^2$	0.937
	R_{charg}^2	0.952
	R_{doble}^2	0.952

5.2 내부 임피던스에 따른 열화 예측 특성

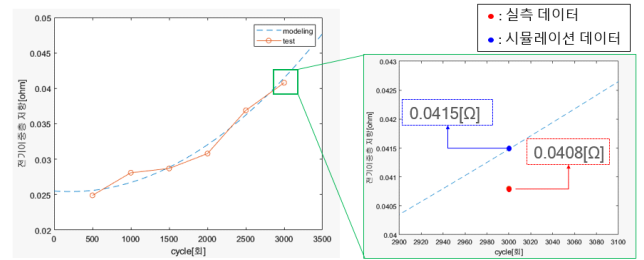
VRFB의 내부 임피던스에 대한 열화 예측 모델의 정확도를 평가하기 위하여, 상기의 시뮬레이션 조건을 바탕으로 500, 1,000, 1,500, 2,000, 2,500, 3,000 cycle에서의 전해질 저항, 전하전달 저항, 최대 전기이중층 리액턴스에 대한 가속 열화에 의한 실측값과 열화 모델에 의한 시뮬레이션 결과를 비교하면 그림 16과 같이 나타낼 수 있다. 그림 16 (a)와 같이 실측에 의한 전해질 저항은 0.18[Ω]이고, 열화 모델에 의한 전해질 저항은 0.18[Ω]로 산정되어, 약 1.26[%]의 오차가 발생함을 알 수 있다. 또한, 그림 16 (b)와 같이 실측에 의한 전하전달 저항은 0.041[Ω]이고, 열화 모델에 의한 전하전달 저항은 0.042[Ω]로 산정되어, 약 1.45[%]의 오차가 발생함을 알 수 있다. 한편, 그림 16 (c)와 같이 실측에 의한 최대 전기이중층 리액턴스는 0.015[Ω]이고, 열화 모델에 의한 최대 전기이중층 리액턴스는 0.015[Ω]로 산정되어, 거의 오차가 발생하지 않음을 알 수 있다. 따라서, 본 논문에서 제시한 내부 임피던스에 대한 열화 예측 모델의 정확도가 적정함을 알 수 있다.



(a) 전해질 저항



(b) 전하전달 저항



(c) 최대 전기이중층 리액턴스

[그림 5] 내부 임피던스에 의한 VRFB 열화 예측 특성

6. 결 론

본 논문에서는 VRFB의 열화정도를 정확하게 산정하기 위하여, ESS용 VRFB의 열화 시험장치를 구현하여 열화특성을 분석하고, 이를 바탕으로 측정된 데이터를 회귀분석법에 따라 각 지표별 열화 모델 및 전체 열화 예측 모델을 제시한다. 상기의 열화 모델을 바탕으로 3,000 cycle에서 열화 지표별 시뮬레이션을 수행한 결과, 오차는 최소 0.01[%]에서 최대 2.41[%]까지 발생하므로, VRFB의 열화 예측 모델의 정확도가 적정함을 알 수 있다.

참고문헌

- [1] Jian Shen, Sung-Moon Choi, Hyun-Sang You, Chan-Wook Park, Ji-Myung Kim, & Dae-Seok Rho, "A Study on Characteristics Evaluation of Internal Resistance of VRFB for ESS", Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society, 25(2), 779-786, 2024.
- [2] Xiao-Zi Yuan, Chaojie Song, Alison Platt, Nana Zhao, Haijiang Wang, Hui Li, Khalid Fatih, Darren Jang, "A review of all-vanadium redox flow battery durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies", Energy Research, Volume43, Issue13, Pages 6599-6638, 2019.