



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2024년 2월
석사학위 논문

전류 및 유량 조건에 따른
VRFB 시스템 특성 분석 및 BMS
알고리즘 설계

조선대학교 대학원

기계공학과

정 현 홍

전류 및 유량 조건에 따른
VRFB 시스템 특성 분석 및 BMS
알고리즘 설계

**Analysis of VRFB system characteristics and BMS algorithm
design according to current and flow conditions**

2024년 2월 23일

조선대학교 대학원

기계공학과

정 현 홍

전류 및 유량 조건에 따른
VRFB 시스템 특성 분석 및 BMS
알고리즘 설계

지도교수 이 성 준

이 논문을 공학석사학위 신청 논문으로 제출함

2023년 10월

조선대학교 대학원

기계공학과

정 현 홍

정현홍의 석사학위논문을 인준함

위원장 곽재복 (인)

위원 고광준 (인)

위원 이성준 (인)

2023년 12월

조선대학교 대학원

목 차

LIST OF TABLES	I
LIST OF FIGURES	II
ABSTRACT	IV
제 1장 서 론	1
1.1 연구 배경 및 필요성	1
1.2 연구목적 및 내용	8
제 2장 VRFB 셀/스택 시스템 및 실험 프로파일 ...	10
2.1 VRFB 셀/스택 시스템 구성	10
2.2 실험 세트 및 계측 시스템 구성	12
2.3 전류 및 유량 조건에 따른 특성 분석을 위한 충·방전 실험 프로파일	17
제 3장 VRFB 스택 실험 결과	23
3.1 전류 및 유량 조건별 충·방전 실험 및 효율 분석 결과	23
3.2 스택 내부 파라미터 및 가용전력 분석 결과	33
제 4장 VRFB 용량 및 상태 추정	42
4.1 전해액 부피 및 누적 전하량을 이용한 용량 추정 ..	42
4.2 전류적산법 기반 상태 추정 알고리즘 설계	53
제 5장 결 론	60
[참고문헌]	61

LIST OF TABLES

Table 1.1 Energy and Efficiency of energy storage system.....	3
Table 1.2 Advantages/Disadvantages and Lifetime of lithium ion and VRFB.....	6
Table 2.1 Specification for VRFB single cell system.....	14
Table 2.2 Specification for VRFB stack system.....	16
Table 3.1 Equivalent electrical circuit model parameters of VRFB stack.....	34
Table 3.2 VRFB power capability at a specific SOC.....	39
Table 4.1 Charge and Discharge capacity at the time of rebalancing.....	48
Table 4.2 Parameters of VRFB capacity estimation model.....	51

LIST OF FIGURES

Figure 1.1 Global average annual investment in the power sector by category	1
Figure 1.2 Primary energy consumption by fuel, Net Zero Scenario.....	2
Figure 1.3 Diagram of a VRFB energy storage system.....	4
Figure 1.4 Power and Energy correlation between cells and electrolytes in VRFB system.....	6
Figure 1.5 Research objective for analyzing the characteristics of VRFB system.....	9
Figure 2.1 The VRFB cell and stack configuration diagram.....	11
Figure 2.2 VRFB single cell system configuration.....	13
Figure 2.3 VRFB stack system configuration.....	15
Figure 2.4 VRFB charging and discharging cycling procedure.....	18
Figure 2.5 VRFB OCV charging and discharging cycling procedure.....	20
Figure 2.6 VRFB equivalent circuit model.....	21
Figure 2.7 VRFB direct current internal resistance(DCIR) experimental procedure ..	22
Figure 3.1 VRFB charge/discharge experimental voltage and currents waveform results.....	23
Figure 3.2 Voltage waveforms under different current and flow conditions.....	24
Figure 3.3 VRFB charge/discharge capacity under different current and flow conditions.....	25
Figure 3.4 VRFB charge/discharge energy under different current and flow conditions.....	26
Figure 3.5 Pump consumption energy under different current and flow conditions...	27
Figure 3.6 VRFB system charge/discharge process energy under different current and flow conditions.....	28
Figure 3.7 VRFB stack efficiency result.....	30
Figure 3.8 VRFB self-discharging test voltage waveform result.....	31
Figure 3.9 VRFB capacity and coulombic efficiency considering self-discharge.....	32
Figure 3.10 VRFB OCV cycling test voltage and currents waveform result.....	33
Figure 3.11 Comparing VRFB cells and stack parameters.....	35

Figure 3.12 VRFB DCIR test voltage and currents waveform result	36
Figure 3.13 Battery voltage response during the pulse current	36
Figure 3.14 VRFB charge/discharge internal resistance parameter	37
Figure 3.15 VRFB power capability waveform during charging and discharging	39
Figure 3.16 VRFB power capability waveform at a specific SOC	40
Figure 3.17 Temperature variation waveform of VRFB under different current conditions and 200mLPM flow rate	41
Figure 4.1 Volume change of VRFB cathode electrolyte	44
Figure 4.2 VRFB cell charge/discharge experimental results	46
Figure 4.3 Capacity and Coulombic efficiency during 99 cycle charge/discharge experiment of VRFB cell	47
Figure 4.4 Estimated capacity by discharge interval after rebalancing	50
Figure 4.5 Discharge capacity according to the volume of the cathode electrolyte	51
Figure 4.6 Proposed capacity estimation results	52
Figure 4.7 Flow-chart of VRFB SOC estimation algorithm based on the ampere-hour counting method	54
Figure 4.8 Capacity and SOC estimation results of the VRFB cell during 15-24 cycles (cumulated capacity 40-64 Ah)	56
Figure 4.9 Capacity and SOC estimation results of the VRFB cell during 76-85 cycles (cumulated capacity of 188-208 Ah)	58

ABSTRACT

Analysis of VRFB system characteristics and BMS algorithm design according to current and flow conditions

Jung, HyeonHong

Advisor : Prof. Lee, Seongjun, Ph.D.

Department of Mechanical Engineering,

Graduate School of Chosun University

In recent years, the renewable energy industry has been attracting attention in the energy sector due to resource depletion problems and environmental pollution. Due to a chronic problem with renewable energy, renewable energy generation systems have intermittent generation characteristics depending on environmental conditions. Energy storage systems (ESSs), which are applied for stable and efficient power use, such as frequency regulation and peak load reduction, are also growing steadily to solve the problems of renewable energy. ESS systems are currently used as energy storage devices for renewable energy generation systems such as solar, wind, and hydropower. They are made of various types of batteries, including lead-acid batteries, lithium-ion batteries, RFBs, Nas, super capacitors, and CAES. In most applications, lithium-ion batteries with high energy density and efficiency are applied. However, as is known from the large-capacity lithium batteries applied to electric vehicles, the limitations of lithium-ion battery life and fire vulnerability are also problems that occur in ESSs. Accordingly, VRFBs, which have the strengths of longer life and fire safety due to aqueous electrolytes, are being actively studied recently. VRFBs have lower energy density and efficiency than lithium-ion batteries, and there are high initial installation costs. In addition, it has a disadvantage that the capacity decreases due to the electrolyte crossover phenomenon, in which the electrolyte volume becomes unbalanced due to the difference in ion concentration during charging and discharging. Therefore, research is needed to increase the efficiency of VRFB systems, including research on optimal efficiency operation for efficient energy management and use of VRFBs and research that can recover capacity through the rebalancing process of mixing the electrolyte of the anode and cathode to solve the capacity reduction caused by the electrolyte crossover phenomenon. As a result, research on VRFB optimal efficiency operation and rebalancing, as mentioned earlier, is being conducted on VRFBs recently. Previous studies have presented results on battery efficiency under different current and flow conditions, but internal parameter analysis and available power for optimal efficiency

operation were not analyzed. In addition, research is being conducted on capacity and state estimation for efficient energy management, safety and life management of VRFBs. However, the results are presented for short-term experimental conditions with little capacity change, without considering the electrolyte rebalancing process. Therefore, this paper presents the results of voltage/current analysis, charge/discharge efficiency, energy efficiency, system efficiency, internal parameter analysis, and available power for optimal efficiency operation through 40W-class VRFB stack charging/discharging cycling experiments considering currents and electrolyte flow conditions, OCV and internal parameter measurement cycling, and DCIR experiments. In addition, we propose a VRFB capacity estimation method using the cumulative charge amount and electrolyte volume used in long-term cycling conditions with rebalancing at the 10W-class single cell of VRFBs. We also propose the state of charge estimation method based on current integration method using the capacity estimation model presented in this study.

제 1장 서론

1.1 연구 배경 및 필요성

석유, 석탄과 같은 화석 연료 사용으로 지구 온난화 및 환경 오염, 자원고갈 문제가 발생하면서 이를 해결하기 위해 태양광, 풍력과 같은 친환경 신재생 에너지를 적용한 산업들이 주목받고 있다. 그림 1.1은 국제 에너지 기구(IEA, International Energy Agency)의 World Energy Investment 2023 Report에서 제시하는 전력 산업 투자 현황이다. 그림 1을 보았을 때 2011년도부터 2023년까지 Renewable Power 와 Battery Storage는 성장세를 보이고, Fossil Fuel Power는 감소하는 추세이다[1]. 그림 1.2는 블룸버그 뉴 에너지 파이낸스(BNEF, Bloomberg New Energy Finance)에서 예측한 2050년도까지의 에너지 종류별 소비량을 나타낸다. 그림 2를 보았을 때 향후 2025년 이후부터 석탄, 기름, 가스의 사용량은 감소하고 풍력 및 태양광, 그 외 신재생 에너지원이 주 에너지원으로써 사용됨을 제시한다[2].



Figure 1.1 Global average annual investment in the power sector by category[1]

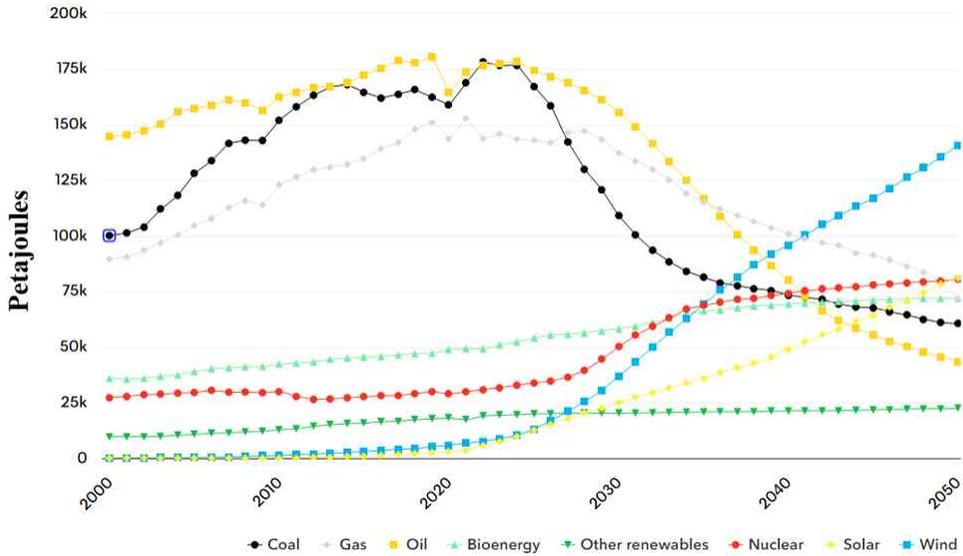


Figure 1.2 Primary energy consumption by fuel, Net Zero Scenario[2]

그러나 신재생 에너지 발전 시스템은 일사량 및 풍량 등의 환경 조건에 따라 간헐적인 발전 특성이 존재한다. 이러한 신재생 에너지의 문제점을 해결하기 위해 침투 부하 저감 및 주파수 조정 등 안정적인 효율적인 전력 사용을 목적으로 적용하는 에너지저장장치시스템(ESS, Energy Storage System) 또한 꾸준히 성장하고 있다[3,4]. ESS에서 거론되고 있는 전기에너지원으로는 납축전지(Lead-Acid), 리튬이온(Lithium-ion) 배터리, 나트륨황(NaS) 배터리, 레독스 플로우 배터리(RFB, Redox Flow Battery), 슈퍼 커패시터(Super Capacitor), 압축공기(CAES, Compressed Air Energy Storage) 등이 있다. 표 1.1은 전기 에너지 저장장치별 에너지 밀도 및 효율을 정리한 표이다[4]. 이 중에서 현재 ESS에 적용되는 배터리 셀은 에너지 사용의 효율을 극대화하기 위해서 에너지 밀도가 높은 리튬 이온 배터리를 대용량 에너지 저장장치 시스템으로 주로 사용하고 있다[4,5].

Table 1.1 Energy and Efficiency of energy storage system[4]

구분	Lead Acid	Lithium Ion	Nas	VRFB	Super Capacitors	CAES
Energy Density (Wh/L)	50-80	200-500	150-250	16-33	2-10	3-6
Energy Efficiency (%)	70-90	85-95	80-90	70-85	90	45-60

그러나 현재 리튬 이온 배터리 기반 배터리 팩 또는 시스템을 사용하는 응용 분야에서 몇몇 문제점이 대두되고 있다. 전기자동차의 대용량 배터리의 화재 사고에서 볼 수 있듯이 가연성의 비수계 유기용매를 사용하는 리튬 이온 배터리로 구성된 에너지 저장장치는 연소성이 높아 화재에 취약하고, 내부 단락의 현상에 의한 열폭주(Thermal Runaway)가 발생하여 화재를 쉽게 진압하기 어렵다[6-8]. 특히 다량의 리튬 이온 배터리 셀이 직병렬로 조합되어 제작된 에너지저장장치는 적용된 배터리 셀의 최대, 최소 전압 관리 및 고장 상태를 정확히 예측 및 유지 보수하지 못한 경우 화재에 취약한 특징을 갖는다. 따라서 대용량 에너지저장장치 애플리케이션에 리튬 이온 배터리가 적용되는 경우 화재 발생 및 전파 방지에 큰 노력을 쏟아야 한다. 또한, 리튬 이온 배터리는 수명이 종료된 후 폐기되는 과정에서 환경오염을 야기시킨다[9]. 이러한 리튬 이온 배터리의 문제점을 해결하기 위해 리튬 이온 배터리의 열화 진단, 재사용 등의 개선 연구가 진행되고 있으나, 이는 시스템의 운영 복잡성 및 가격을 증가시키는 요인이 된다[10,11].

따라서 ESS에서는 리튬 이온 배터리를 대체할 수 있는 차세대 배터리 시스템에 관한 연구가 진행되고 있고, 그중 수계 용매를 사용하는 바나듐 레독스 플로우 배터리(VRFB, Vanadium Redox Flow Battery)를 많이 연구하고 있다[12-21].

VRFB 시스템은 양극 전해액과 음극 전해액이 구분된 두 개의 전해액 탱크에 저장되어 있고 유체 펌프를 통해 셀 또는 스택으로 전해액이 순환 공급되는 시스템이다. 이렇게 이송된 전해액은 전극에서 산화/환원 반응이 이루어지고 Nafion 물질로 제작된 이온교환막을 기준으로 이온이 이동하며 전해액에 에너지가 저장된다 [12-21]. VRFB의 산화/환원 반응은 그림 1.3과 같이 나타낼 수 있으며 식 1.1-1.2와 같이 전기화학반응식으로 양극 및 음극 반응을 나타낼 수 있고 전체적인 전기화학 반응식은 식 1.3과 같이 나타낼 수 있다. 바나듐 전해액의 이온 반응은 충전 시 음극의 V^{3+} 이온이 V^{2+} 이온으로 환원되며, 양극의 V^{4+} 이온이 V^{5+} 이온으로 산화된다. 방전 과정에서는 양극에서 V^{5+} 이온이 V^{4+} 이온으로, 음극에서는 V^{2+} 이온이 V^{3+} 이온으로 산화 반응하여 충전 및 방전을 수행하게 된다[13-21].

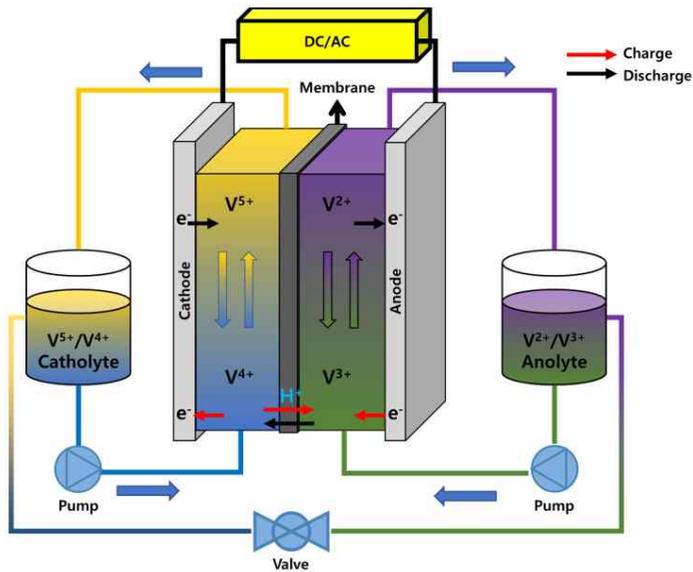
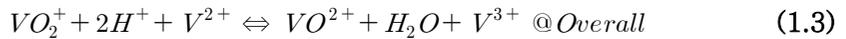
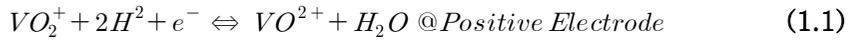


Figure 1.3 Diagram of a VRFB energy storage system[20]

불연성의 수계용매를 사용하는 VRFB는 화재의 위험성이 낮고, 전해질의 순환으로 배터리 셀과 스택의 방열을 제거하기 때문에 열관리가 수월하다는 장점이 있다. 또한, 2,500 Cycle, 약 10년의 수명을 갖는 리튬 이온 배터리와 달리 VRFB는 10,000 Cycle 이상 충·방전이 가능한 약 15년~20년의 셀 수명을 갖는다[5,12,13,19]. 또한, VRFB는 양극과 음극이 동일한 전해액을 사용하여 전해액 혼합으로 인한 오염 및 단락의 위험성이 낮고 반영구적으로 사용 가능할 것으로 평가되고 있어 리튬 이온 배터리를 대체할 수 있는 장주기 에너지저장 장치로 사용하기 적합한 것으로 제시되고 있다.

VRFB 시스템 구성에 따른 출력 및 용량은 그림 1.4와 같다. VRFB의 출력은 전극의 면적에 의해 결정되고, 시스템의 전압은 셀의 직렬연결 수에 의해 결정된다. 배터리 용량은 병렬연결을 통해 용량을 증가시키는 리튬 이온 배터리와 달리 VRFB는 전해액의 총량에 의해 결정된다. 따라서 VRFB는 용량 증대가 쉽고 많은 배터리를 관리 하지 않아도 되는 장점이 있고, 기존의 원통형, 각형, 파우치 형태의 리튬 이온 배터리 기구 형상과 다르게 기구 형상이 자유롭다는 장점이 있다[13]. 그러나 표 1.2와 같이 VRFB는 리튬 이온 배터리보다 에너지 밀도 및 효율이 낮아 리튬 이온 배터리로 구성된 ESS 시스템과 동일한 에너지 용량을 맞추기 위해서는 VRFB 시스템의 설치 면적 및 초기 투자비용이 더 요구되는 단점이 있다. 하지만 장기적인 측면에서는 리튬 이온 배터리를 사용한 ESS는 화재 안전을 위한 소방시설이 요구되고 배터리 방열 관리와 같은 유지 보수 비용이 발생한다. 따라서 긴 수명과 유지 보수 비용이 적은 VRFB가 대용량 장주기 에너지저장 장치로써 활용되는 경우에는 리튬 이온 배터리보다 경제성이 있는 것으로 분석된다[14-21].

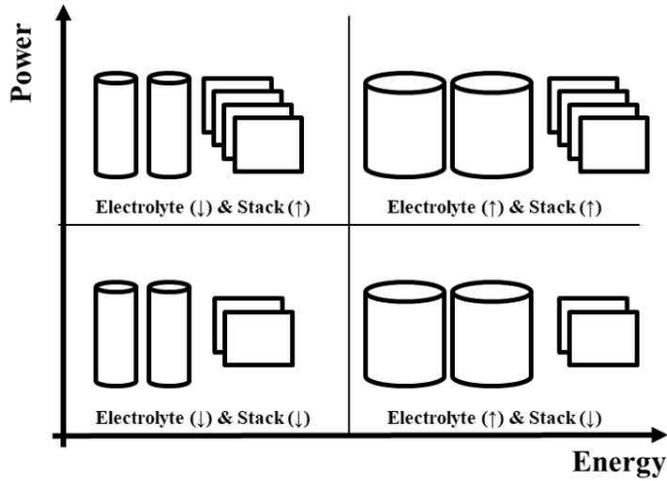


Figure 1.4 Power and Energy correlation between cells and electrolytes in VRFB system

Table 1.2 Advantages/Disadvantages and Lifetime of lithium ion and VRFB[4]

구분	Lithium-Ion	VRFB
Lifetime(years)	10-15	5-20+
Lifetime(Cycle)	2000-3000	1500-15,000
Capital Cost Per Power (\$/kW)	400-1000	1200-2000
Capital Cost Per Capacity (\$/kWh)	500-1500	350-800
Advantage	High energy density and efficiency	Aqueous organic-based electrolyte provides fire safety
Disadvantage	Fire can occur due to short circuit and thermal runaway	Low energy density and efficiency

VRFB의 에너지 및 비용의 단점을 극복하기 위해서는 시스템 구성을 간소화하고 VRFB의 고용량 유지를 위해 시스템의 최적 효율 운전 방법 및 전해액 크로스오버에 대한 연구가 필요하다.

따라서 앞선 연구를 위해서는 전류 조건 및 유량 조건을 고려한 충·방전 실험을 통해 조건별 방전 특성 및 효율, 파라미터 분석, 가용전력에 관한 연구가 필요하다. 또한, VRFB 시스템은 충전 및 방전, 휴식과 같은 대기 상태에서 양극과 음극의 전해액의 농도가 변화하고, 이러한 농도 차이로 인한 삼투압 현상이 발생한다. 이러한 과정에서 이온교환막을 통해 물이 이동하는 현상이 발생하게 되고 초기에 동일하게 저장하였던 양극 및 음극 전해액의 균형이 틀어지는 크로스오버 현상이 발생하게 된다. 또한, 전해액 불균형은 전해액이 공기 중에 노출되어 산화되거나 수소가 발생하는 부반응으로 인해서 발생하기도 한다. 앞서 언급한 크로스오버 현상은 VRFB 시스템의 용량 감소를 일으킨다[15,16,18,19,20-24]. 따라서 VRFB 시스템의 가용 용량 최대화를 위해서는 크로스오버 현상이 발생하는 경우 이를 완화시켜 용량을 회복하는 작업 프로세스가 필요하고 이를 고려한 배터리 관리 시스템(BMS) 알고리즘 설계가 필요하다.

VRFB BMS를 설계하기 위해서는 용량 및 상태 추정에 대한 알고리즘 설계가 필요하고 현재 대부분의 VRFB 용량 및 상태 추정에 관한 연구에서는 이온 농도 분석과 같은 화학적 분석이 진행되었다[22-24]. 이는 시스템의 복잡성을 증가시키기 때문에 VRFB 시스템 설계 시 필수적으로 구성되어야 하는 계측 장치들을 이용한 VRFB의 용량 및 상태 추정의 설계는 VRFB 시스템 설치비용을 감소시키고 가용 용량 극대화를 가져올 수 있다[20-24].

기존 VRFB 효율 운전방안에 관한 연구는 다음과 같다. Kim.S.H는 혼합 산 전해액을 이용한 1kW/1kWh급 VRFB의 방전 특성 및 혼합 산 전해액에 대한 장점을 제시하였다[25]. 해당 연구는 전류 및 유량 조건별 VRFB 방전 특성 및 효율에 관한 결과를 제시하였으나, 혼합 산 전해액의 장점에 관한 내용이 주이며 가용전력에 관한 결과는 제시하지 않았다. A. karrech는 가변 유량 조건에 따른 VRFB 충·방전 실험을 통해 운전 시점별 최적 효율을 위한 유량 제어 방법을 제시하였다[26]. 그러나 해당 연구는 단일 셀에서 진행되었으며 전류 조건은 고려되지 않았다. Ma, X는 VRFB 스택 레벨에서 최적 유량 조건에 관한 연구를 진행하였다. 해당 연구에서는 전류 조건에 따른 실험 결과는 제시하였으나 결론에서는 유량 제어만을 고려하였고 가용전력에 관한 연구 결과는 제시되지 않았다[27]. 배터리 시스템에서 가용전력을 고려하지 않으면 최대 출력으로 사용하지 못하거나 최대 출력 이상으로 사용하여 배터리 과전류를 발생시켜 효율 감소, 수명 저하 등의 결과를 가져온다[28].

1.2 연구목적 및 내용

이처럼 VRFB로 구성된 배터리 시스템의 효율성을 극대화하고 단점을 극복하기 위해서는 운전 시 충·방전 전류 조건 및 유량 조건, 크로스오버에 대한 VRFB의 특성 분석이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 VRFB 셀/스택 충·방전 실험 세트를 구축하여 그림 1.5와 같은 VRFB 실험 및 분석 과정을 통해 VRFB 최적 효율 운전을 위한 전압/전류, 용량, 효율, 내부 파라미터 및 가용전력 분석 결과를 제시하고 전해액 부피 및 누적 전하량을 이용한 용량 추정 및 상태 추정에 관한 연구 결과를 제시한다. 40W급 VRFB 스택 시스템을 구성하여 전류 및 유량 조건별 충·방전 실험을 통해 전압, 전류, 용량 데이터를 확보하고 이를 이용하여 전류 및 유량 조건별 충·방전 효율(CE, Coulombic Efficiency) 및 에너지 효율(EE, Energy Efficiency), 시스템 효율(SE, System Efficiency)을 분석한다. 내부 파라미터는 배터리 전기적 등가회로 기반으로 OCV (Open Circuit Voltage), R_i , R_{diff} , C_{diff} 등의 배터리 내부 파라미터로 구성되고 OCV 실험 및 DCIR(Direct Current Internal Resistance) 실험으로부터 파라미터를 구한다. 확보된 내부 파라미터를 통해 전류 및 유량 조건별 가용전력을 분석한다.

크로스오버 현상을 고려한 BMS 알고리즘 설계는 스택 레벨 적용 가능성을 검토하기 위한 기초 연구 단계로 먼저 단일 셀 레벨에서 진행한다. 알고리즘 설계를 위해 10W급 VRFB 단일 셀 시스템을 구성하고 장기 충·방전 실험으로 전해액 부피 및 전압, 전류 데이터를 확보하였다. 확보된 데이터를 이용하여 용량 추정 모델과 상태 추정 알고리즘을 제시하고 시뮬레이션을 통한 성능 검증을 진행한다[20].

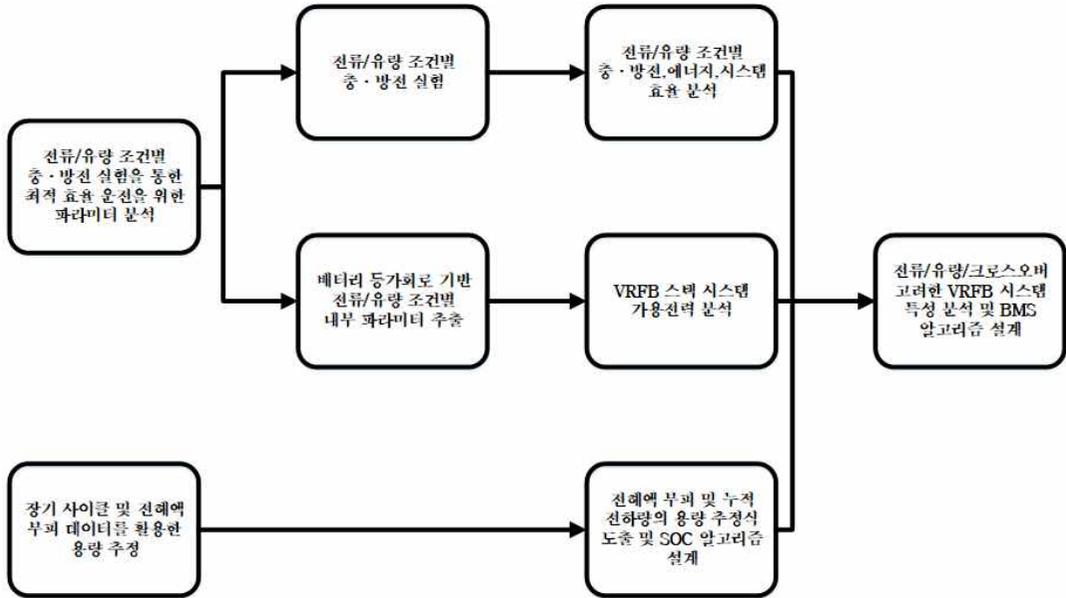


Figure 1.5 Research objective for analyzing the characteristics of VRFB system

제 2장 VRFB 셀/스택 시스템 및 실험 프로파일

2.1 VRFB 셀/스택 시스템 구성

VRFB 셀/스택은 그림 2.1과 같이 여러 개의 금속판(Plate)과 전극 판(Currents Collectors), 이온 분리막(Membrane), 펠트(Felt)로 구성된다. 스택의 기본이 되는 셀은 End Plate - Insulation Plate - Currents Collector - Bipolar Plate - Flow Frame - Felt - Membrane - Felt - Flow Frame - Bipolar Plate - Currents Collector - Insulation Plate - End Plate 순서로 구성되어 있으며, 스택은 셀의 구조에서 이온 분리막, 펠트, Flow Frame, Bipolar Plate가 직렬 연결된 셀의 개수만큼 구성되어 있다.

본 연구에 사용된 VRFB 셀/스택은 End Plate에 전해액 이송을 위한 4개의 입출력 Port를 갖는다. 4개의 Port는 전해액이 셀/스택 내부로 이송되는 2개의 Inlet Port, 셀/스택 내부에서 산화/환원 반응을 거친 전해액이 외부로 이송되는 2개의 Out Port로 구성되어 있다. End Plate와 접촉된 Plate는 전도 현상을 방지하기 위해 절연체로 제작되었고, 펠트와 Bipolar Plate는 전기적 전도를 위해 흑연 재질로 제작되었다. 이온 분리막은 50 μ m 두께를 가진 NR212를 사용하였다[29].

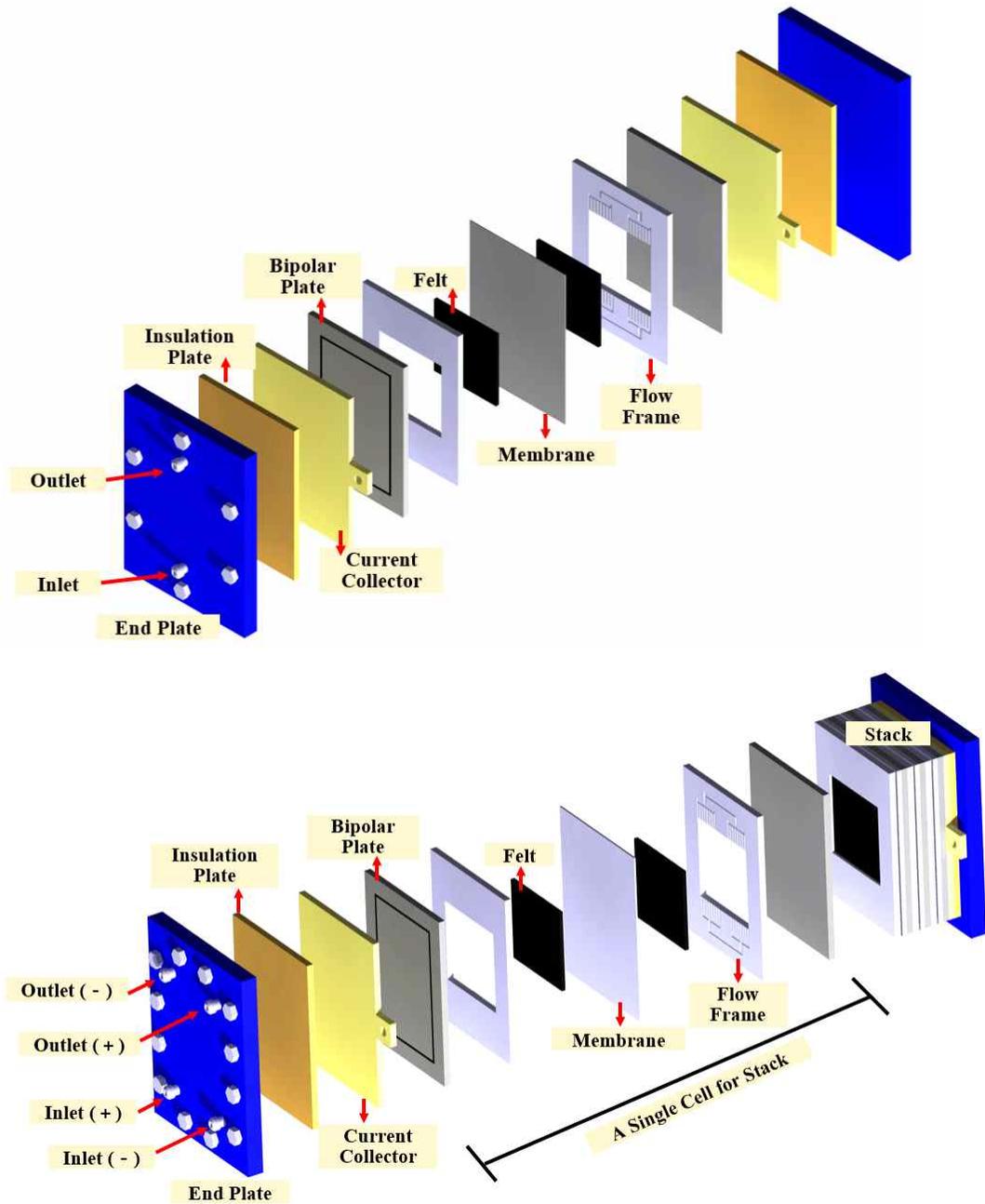
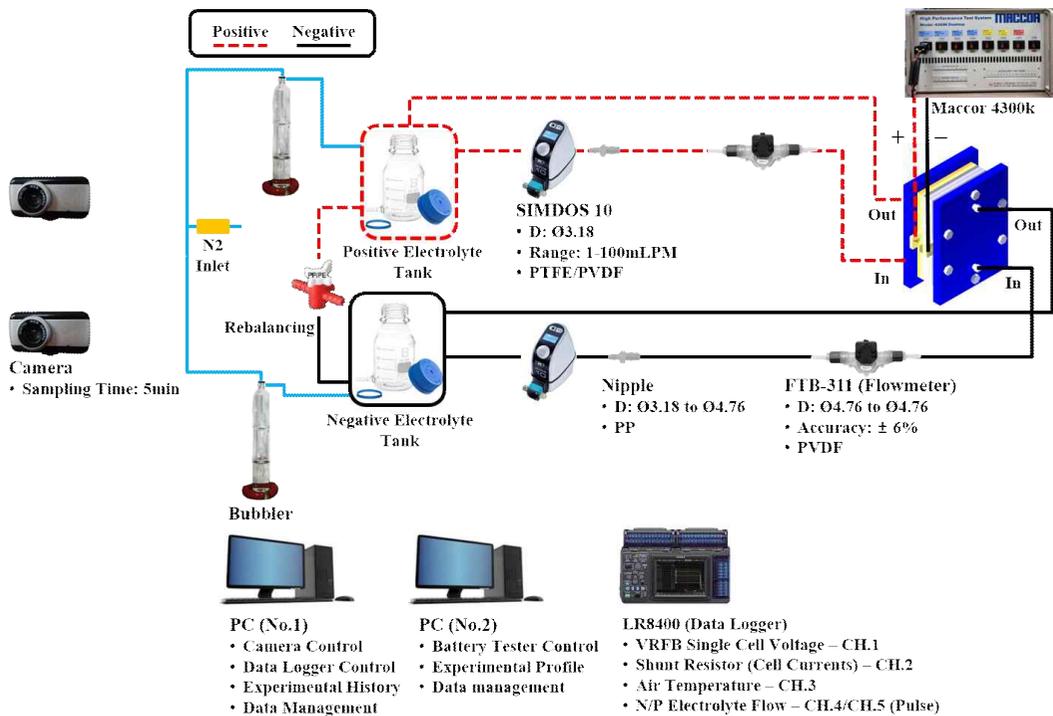


Figure 2.1 The VRFB cell and stack configuration diagram

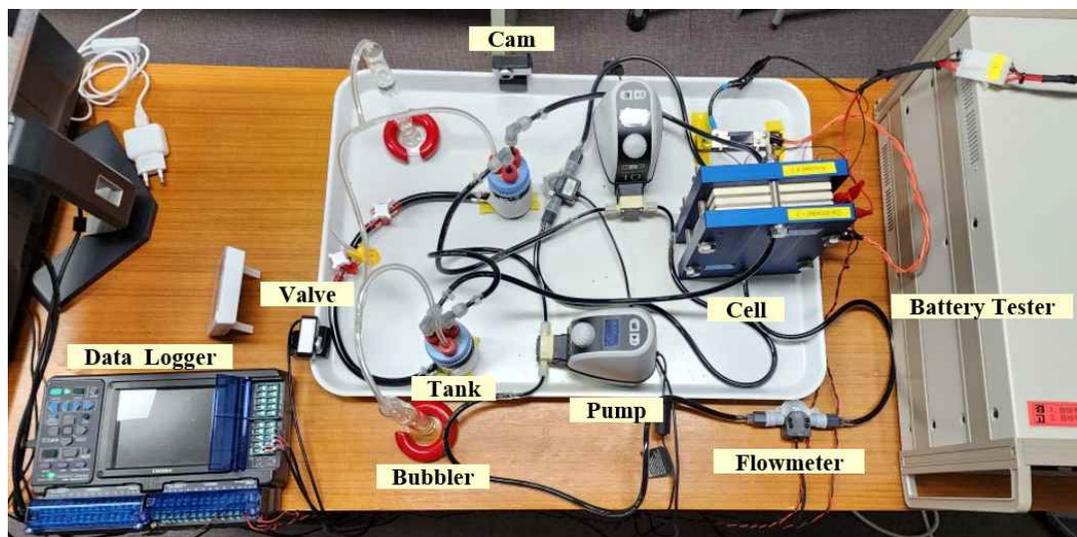
2.2 실험 세트 및 계측 시스템 구성

본 연구의 VRFB 셀/스택 충·방전 실험 구성은 그림 2.2와 2.3과 같으며 Table 2.1과 Table 2.2는 본 실험에 적용된 셀/스택 및 주변장치의 주요 사양을 나타낸다.

본 연구에서는 10W급 단일 셀과 10W급 셀 4개가 직렬 연결된 40W급 VRFB 스택이 사용되었다. 배터리를 제외한 주변장치는 3.9pH 정도의 약산성을 가지는 바나듐 전해액을 견딜 수 있는 내화학성의 재질로 구성된다. 주변장치 구성은 양극과 음극의 전해액 탱크, 1.6M V3.5+/2M H2SO4 성분을 갖는 바나듐 전해액, 각 전해액 탱크의 전해액을 순환시키기 위한 다이어프램 유체 펌프, 리밸런싱 및 유량 제어를 위한 밸브, 질소 퍼지를 통해 전해액 탱크 내부의 공기를 차단하여 전해액이 산화되는 부반응을 방지하기 위한 버블러, 전해액의 수위 계측을 위한 카메라, 스택 및 전해액의 주변 온도 계측을 위한 온도 센서, 유량 계측을 위한 유량 센서(Omega, FTB-300 Series), 센서로부터 계측된 데이터를 저장하기 위한 데이터로거(HIOKI, LR-8400)로 구성된다. 실험 세트 주변 온도는 냉방기를 통해 24°C(±1°C) 조건으로 유지하였으며, 전해액 산화를 막기 위한 질소 퍼지 작업은 0.1bar 이하의 압력에서 내부 가스로 인해 버블러 물기둥의 수위가 높아질 경우 0.2LPM 조건으로 30초 이상 진행한다.



(a)

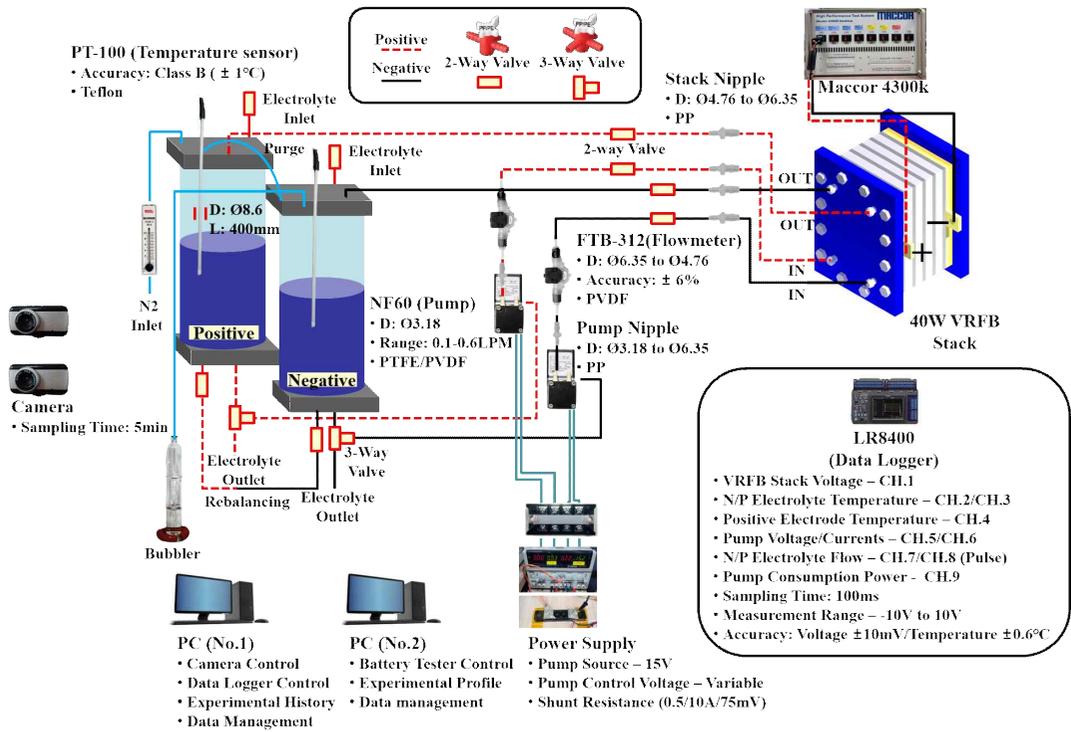


(b)

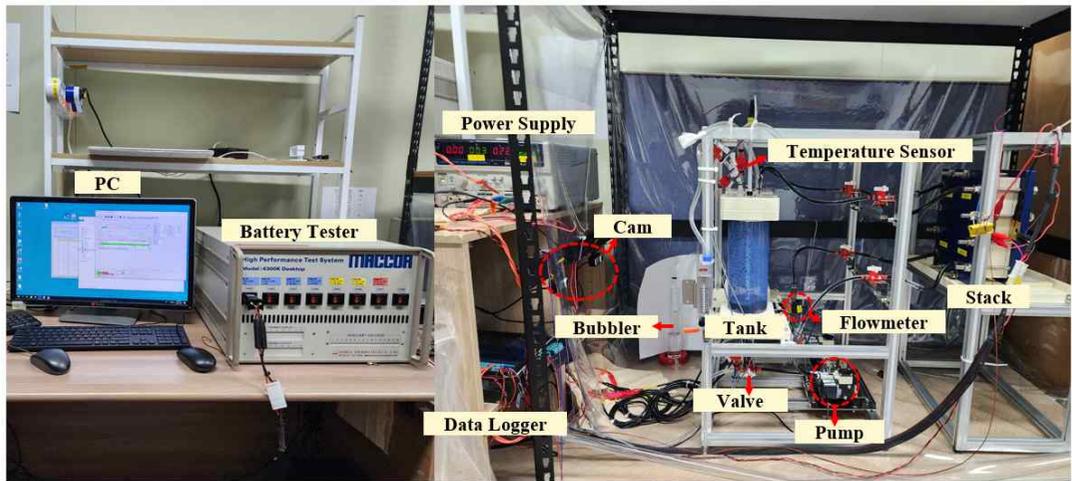
Figure 2.2 VRFB single cell system configuration (a) Experimental diagram (b) In-situ experimental environment

Table 2.1 Specification for VRFB single cell system

10W VRFB Single Cell System		
VRFB Single Cell	Electrode Area	100cm ² (10×10)
	Electrolyte	1.6M V3.5+/2M H2SO4
	Membrane	Nafion-212
	Electric Collector	Brass
	Electrode	Carbon Felt
Battery Simulator	Maccor 4300K	
Electrolyte Volume	약 50mL (±5mL)	
Pump	KNF, SIMDOS 10	
Flow Meter	Omega, FTB-311	
Thermal Sensor	Thermocouple (T-type)	



(a)



(b)

Figure 2.3 VRFB stack system configuration (a) Experimental diagram (b) In-situ experimental environment

Table 2.2 Specification for VRFB stack system

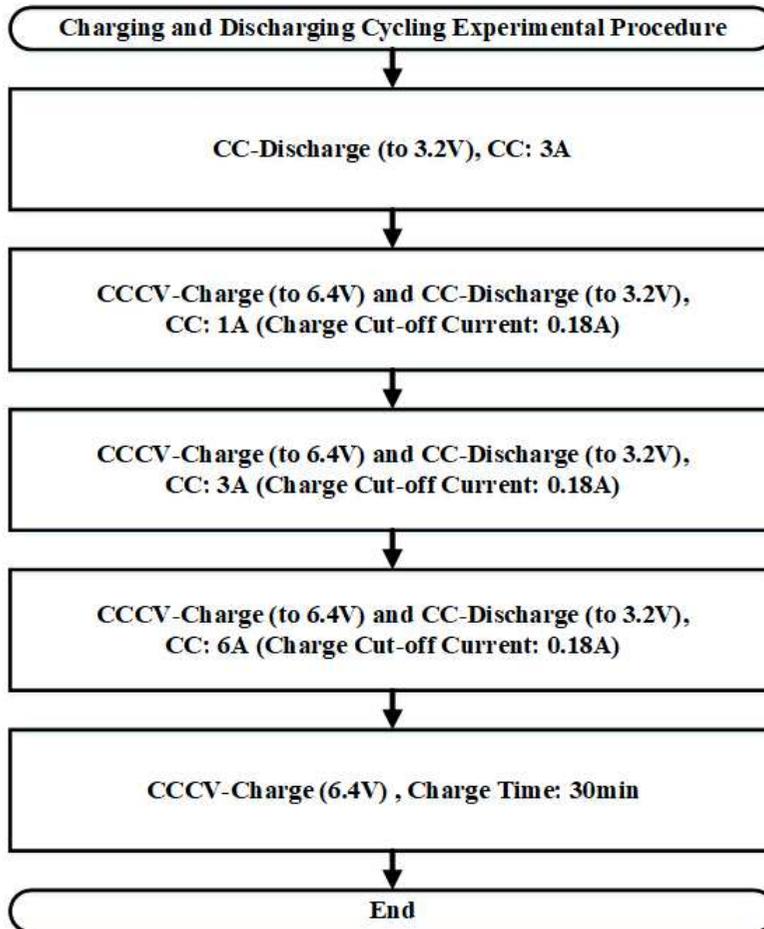
40W VRFB Stack System		
VRFB Stack	Electrode Area	100cm ² (10×10)
	Electrolyte	1.6M V3.5+/2M H2SO4
	Membrane	Nafion-212
	Electric Collector	Brass
	Electrode	Carbon Felt
Battery Simulator	Maccor 4300K	
Electrolyte Volume	약 210mL (±5mL)	
Pump	KNF, NF60	
Flow Meter	Omega, FTB-312	
Thermal Sensor	Teflon PT100Ω / Thermocouple (T-type)	

VRFB 충·방전 특성 및 파라미터 분석을 위해 샘플링 시간 100ms 간격으로 배터리 시뮬레이터 소프트웨어를 통해 전압 및 전류 데이터를 저장하였다. 외부 계측 장치로는 데이터로거를 이용하여 샘플링 시간 100ms 간격으로 VRFB 스택 전압 및 온도, 양극 및 음극 전해액 내부 온도, 2개의 다이어프램 유체 펌프에서 소비되는 전압과 전류, 유량 센서를 통해 유체 흐름에 따른 Pulse Data를 계측하였다.

충·방전 실험 전 스택 전처리 과정으로 전해액을 순환하여 스택 유로 및 펠트, 이온 분리막을 1시간가량 충분히 적셔 부하로 인한 손상으로 내부저항 변화가 생기는 것을 방지하였다. 충·방전 실험을 진행하기 전 전기화학 반응이 발생하지 않은 바나듐 전해액은 중립적인 이온 상태(V3.5+)로 존재하여 실제 운전 조건과 같이 데이터를 계측하기 위해서는 초기에 1~2회 충·방전 과정을 통해 새 전해액의 이온 분리를 하는 과정이 필요하다. 따라서 본 연구를 위한 실험에 앞서 초기 용량 계산 및 이온 분리를 위해 유량 250mLPM 조건으로 충전 조건 6.4V/3A(Cut-off 0.18A), Cut-off 전압인 3.2V 지점까지 1회 충·방전 실험을 진행하였다.

2.3 전류 및 유량 조건에 따른 특성 분석을 위한 충·방전 실험 프로파일

전류 및 유량 조건별 충·방전 실험을 위한 실험 프로파일은 그림 2.4와 같은 flow-chart 순서로 진행된다. 전류 조건은 최대 전류 운전 시 안전성 및 배터리 노화 문제가 발생할 수 있으므로, 본 연구에 사용된 스택의 최대 전류 값 9A의 중간값 수준인 6A를 고전류 조건으로 선정하였다. 이후 6A 기준 2A씩 등간격 조건으로 1A, 3A, 6A 순서로 충·방전 사이클링 실험을 연속적으로 진행하였다. 유량 조건은 200mLPM(셀 당 50mLPM, 0.5mL/min·cm), 250mLPM(셀 당 62.5mLPM, 0.625mL/min·cm), 300mLPM(셀 당 75mLPM, 0.75mL/min·cm), 350mLPM(셀 당 87.5mLPM, 0.875mL/min·cm), 400mLPM(셀 당 100mLPM, 1mL/min·cm) 5개 조건으로 진행하였다. 본 실험에서 만충 조건은 CC-CV 조건으로 6.4V(셀 당 1.6V), Cut-off 0.18A까지 충전하였고, 만방 조건은 Cut-off 전압인 3.2V(셀 당 0.8V)까지 방전을 진행하였다.



※ 10 minutes rest after the step ends

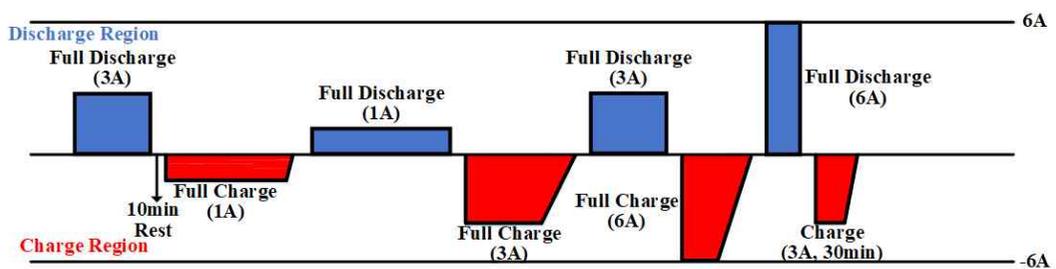


Figure 2.4 VRFB charging and discharging cycling procedure

또한, 유체 펌프 순환에 의한 스택 자가방전 전류 또는 저항값을 계산하기 위해 유량 조건 250mLPM 조건에서 만충 조건 6.4V/3A(Cut-off 0.18A), 만방 조건은 전류 조건 없이 3.2V가 될 때까지 자가방전 사이클링 실험을 진행하였다.

그림 2.5는 VRFB 스택 OCV 및 내부 파라미터 분석을 위한 OCV 충·방전 실험 프로파일에 대한 Flow-Chart이다. 유량 조건 250mLPM 조건에서 만충 조건은 6.4V/3A(Cut-off 0.18A)의 CC(Constant Currents)-CV(Constant Voltage) 조건으로 충전하였고, 방전 조건은 SOC에 따른 OCV 측정 및 배터리 특성 분석을 위해 3A 크기의 전류로 2분 49초간 방전한 뒤 20분간의 휴식시간을 반복하여 Cut-off 전압인 3.2V 까지 방전을 진행하였다.

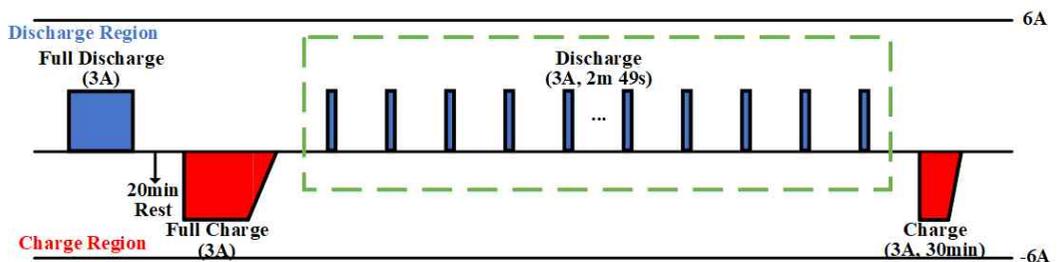
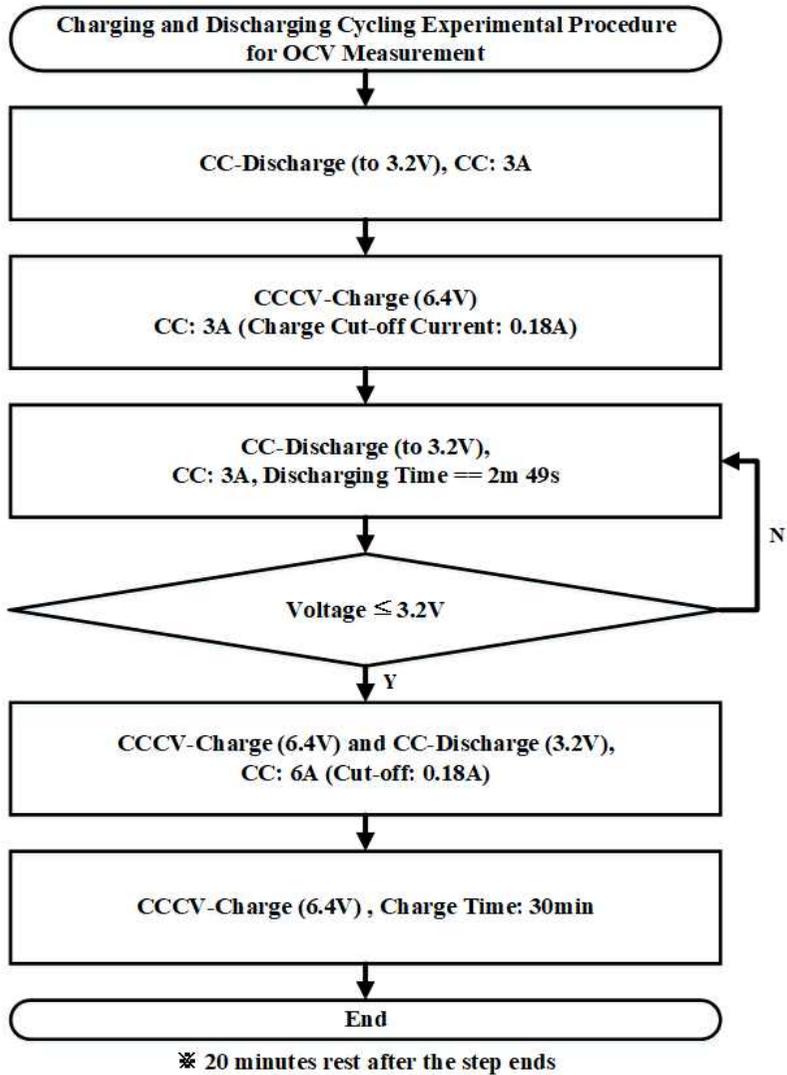


Figure 2.5 VRFB OCV charging and discharging cycling procedure

VRFB 내부 파라미터는 OCV 충·방전 실험을 통한 전압 및 전류 데이터를 이용하여 그림 2.6과 같은 기존 리튬 이온 배터리와 유사한 배터리 전기적 등가회로 모델을 적용하여 계산하였다. $V_{terminal}$ 은 식 2.1로 표현할 수 있으며, 등가 모델의 C_{diff} 파라미터는 식 2.2와 같이 계산된다. 개방전압인 OCV는 실험 중 휴지 기간의 전압을 측정한 값이며, 내부저항 R_i 는 부하전류 인가에 따른 IR drop으로부터 계산하였다. RC 병렬회로의 R_{diff} 와 C_{diff} 파라미터는 $V_{terminal}$ 에서 OCV와 IR drop 값을 제외한 전압값으로부터 fitting 과정을 통해 도출하였다[21].

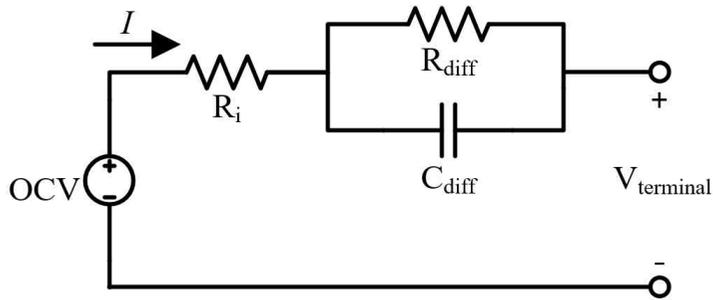


Figure 2.6 VRFB equivalent circuit model

$$V_{terminal} = V_{OCV} - IR_i - IR_{diff}(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (2.1)$$

$$C_{diff} = \frac{\tau}{R_{diff}} \quad (2.2)$$

그림 2.7은 VRFB 스택 순간 전압 드랍 및 가용전력 계산을 위한 DCIR 실험 프로파일에 대한 Flow-Chart이다. 6.4V/3A(Cut-off 0.18A) 만충 조건에서 SOC 80%, 50%, 30%에 해당하는 전압 지점에 차례대로 방전을 진행하면서 목표 SOC 지점에 도달할 경우 전류 조건 1A, 3A, 6A 별로 28초 동안 충·방전 및 5분 휴식을 번갈아가며 진행하였다[28].

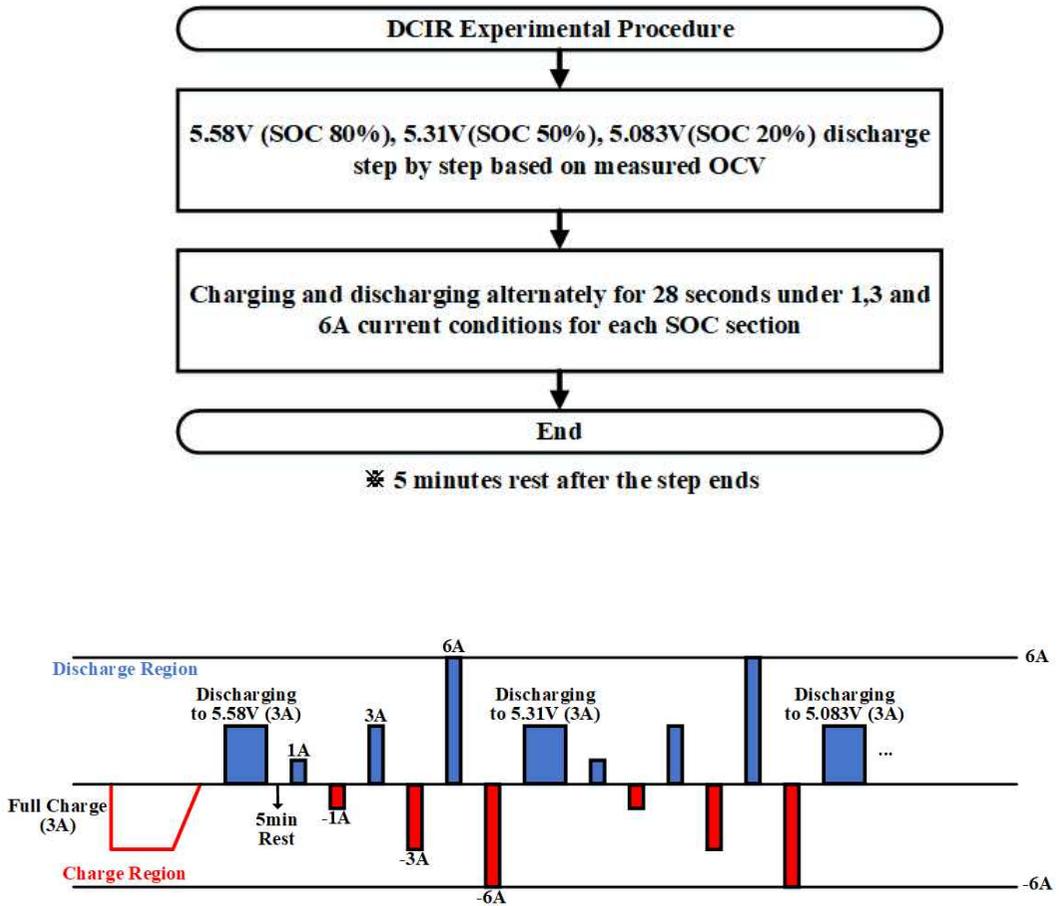


Figure 2.7 VRFB direct current internal resistance(DCIR) experimental procedure[28]

제 3장 VRFB 스택 실험 결과

3.1 전류 및 유량 조건별 충·방전 실험 및 효율 분석 결과

그림 3.1은 전류 및 유량 조건별 충·방전 실험 전압 및 전류 파형을 나타낸다. 그림 3.1을 보았을 때 충·방전 전류 조건이 커질수록 전압의 CV 구간의 시간이 증가하였고, IR Drop 범위가 늘어난 것을 확인할 수 있다.

동일한 전류 조건에서 유량 조건별 전압 파형은 그림 3.2와 같다. 동일한 전류 조건일 때 유량이 상승하면 CV 구간 및 방전 시간이 감소한 것을 확인할 수 있다. 이는 동일한 전류 조건일 때 가용 용량이 감소함을 알 수 있다. 따라서 가용 용량 측면에서 효율적으로 사용하기 위해서는 유량 조건별로 적절한 전류 조건을 설정하는 과정이 필요하다.

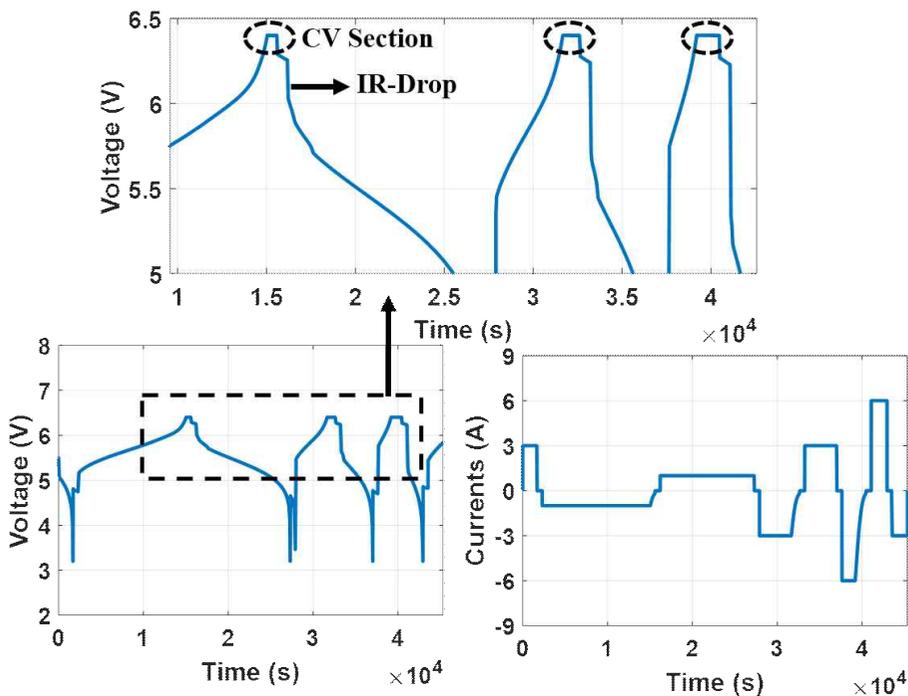
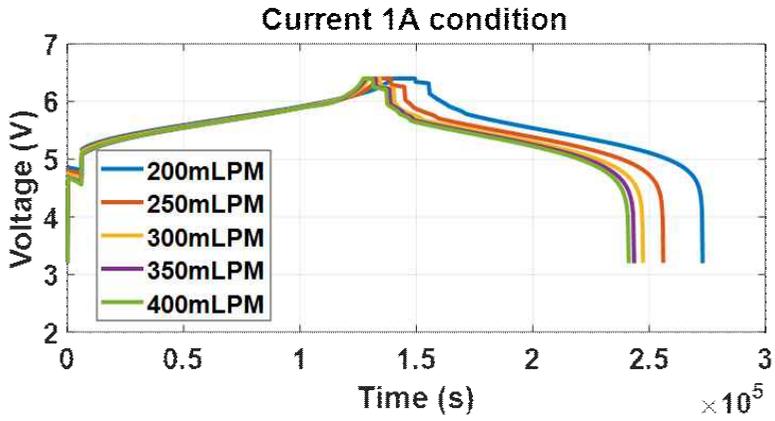
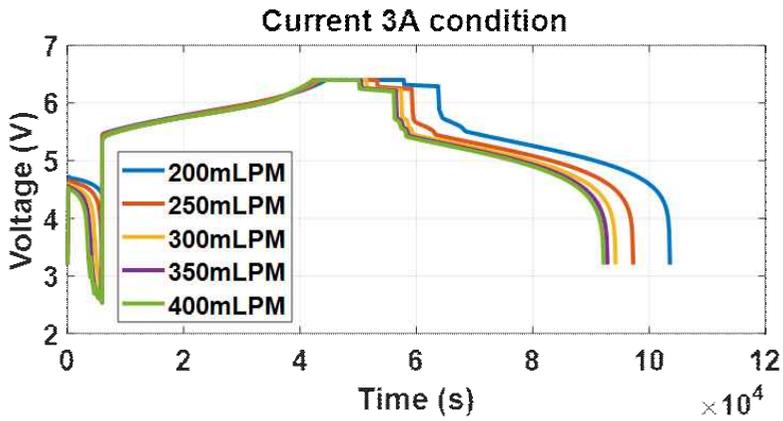


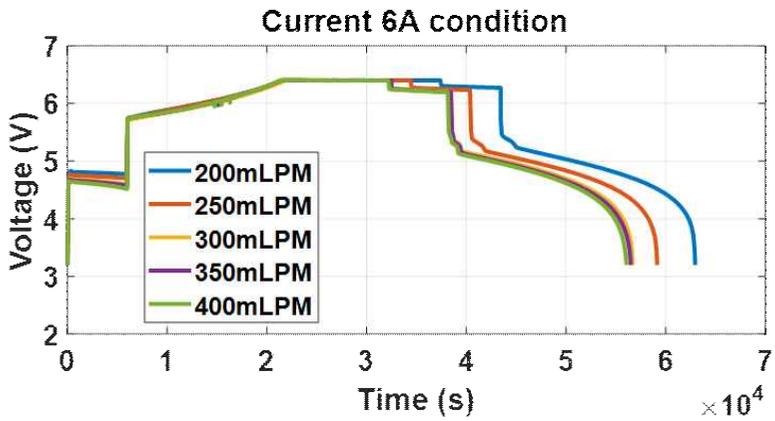
Figure 3.1 VRFB charge/discharge experimental voltage and currents waveform results



(a)



(b)



(c)

Figure 3.2 Voltage waveforms under different current and flow conditions (a) 1A, (b) 3A, (c) 6A

그림 3.3은 진행된 사이클링 결과별 충·방전 용량 변화를 나타내는 그래프이다. 충·방전 실험이 진행될수록 충전 및 방전 용량은 감소하였다. 충전 용량은 전류 1A 조건에서 가장 크게 나타났고, 전류 조건이 증가할수록 충전 용량은 감소함을 알 수 있다. 따라서 충전 용량 최대화를 위해 전류 조건을 작게 하여 충전해야 한다. 방전 용량은 전류 조건 3A에서 가장 크게 나타났고, 유량 200mLPM 조건에서는 1A와 6A 조건 간 방전 용량 차이가 크게 나지 않았으나 250mLPM 조건부터 유량 조건이 커질수록 전류 6A 조건일 때 방전 용량이 더 크게 나타났고 1A에서 가장 작은 방전 용량 값을 나타냈다. 가용 용량을 효율적으로 사용하기 위해서는 충전 과정에서는 1A 수준의 저전류 조건에서 진행하고, 방전 과정에서는 3A 수준의 전류 조건으로 운전하는 것이 가용 용량 측면에서 효율적이라 판단된다.

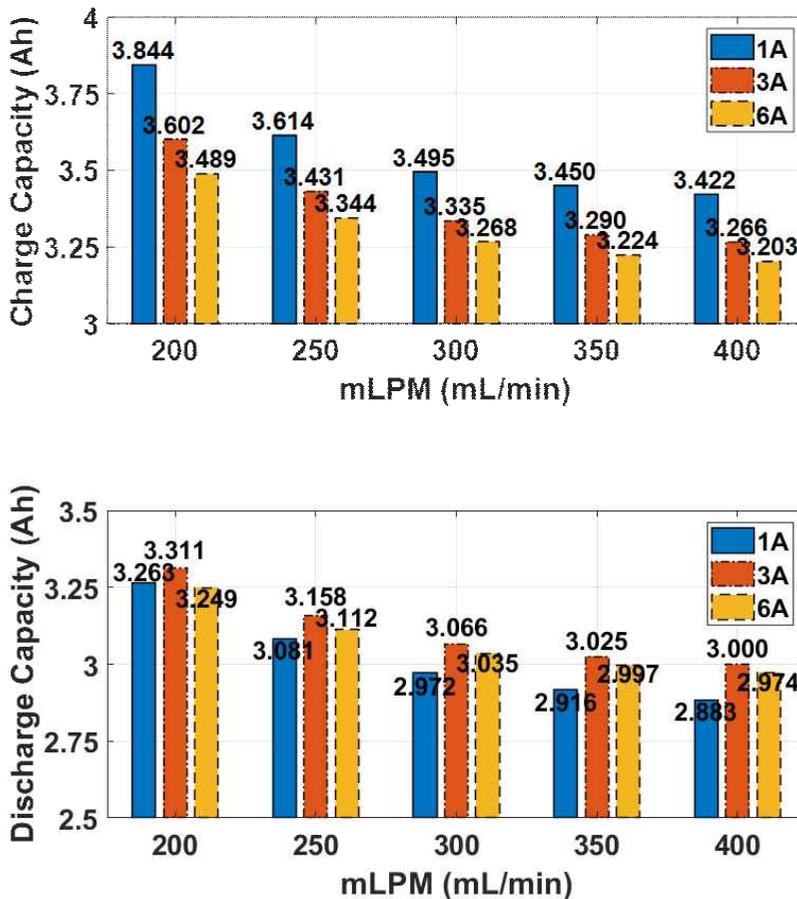


Figure 3.3 VRFB charge/discharge capacity under different current and flow conditions

그림 3.4는 사이클링 결과별 충·방전 에너지 변화를 나타낸다. 충전 에너지는 유량 200LPM 조건에서 전류 1A 조건일 때 가장 크게 나타났다. 충·방전 실험 및 유량 조건이 증가할수록 전류 1A 조건일 때 충전 에너지가 급격히 감소하여 유량 350mLPM 조건부터는 전류 6A 조건일 때 충전 에너지가 가장 크게 나타났고, 전류 3A 조건은 전반적으로 가장 낮은 충전 에너지를 보여준다. 방전 에너지는 전류 조건이 커질수록 방전 에너지값이 감소함을 알 수 있고 전류 1A, 3A, 6A 순서로 방전 에너지 크기를 보였다.

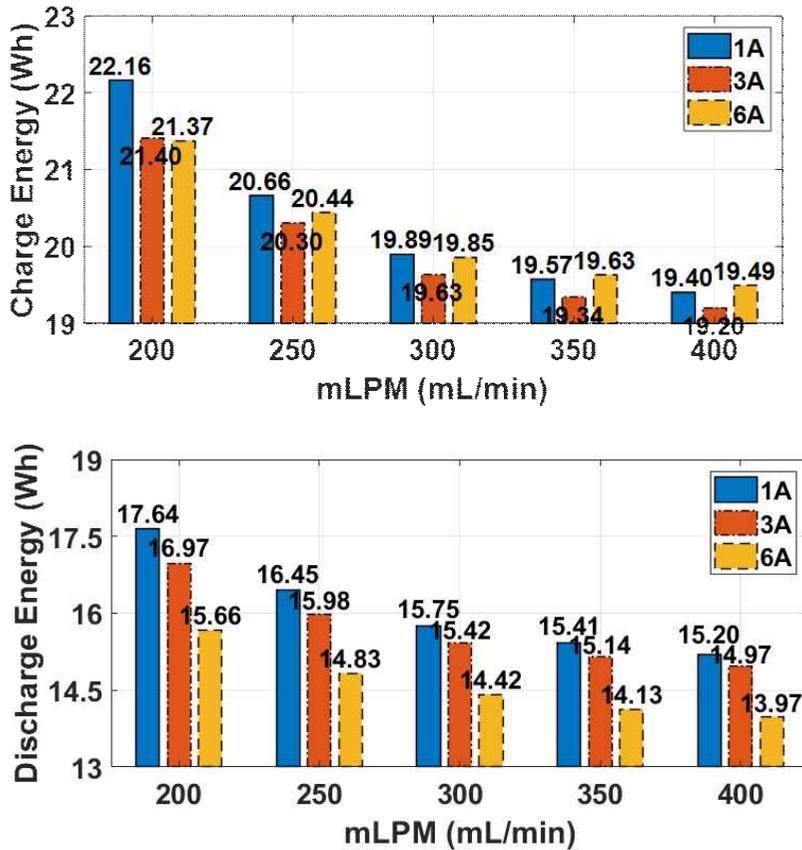


Figure 3.4 VRFB charge/discharge energy under different current and flow conditions

그림 3.5는 전류 및 유량 조건별 충·방전 실험 간 전해액 이송을 위한 펌프의 소비 에너지를 나타낸다. 그림 3.5를 보았을 때 펌프 소비 에너지는 유량 조건이 증가할수록 상승하였고, 충전 및 방전 시간이 짧은 전류 6A 조건에서 가장 낮게 나타났다.

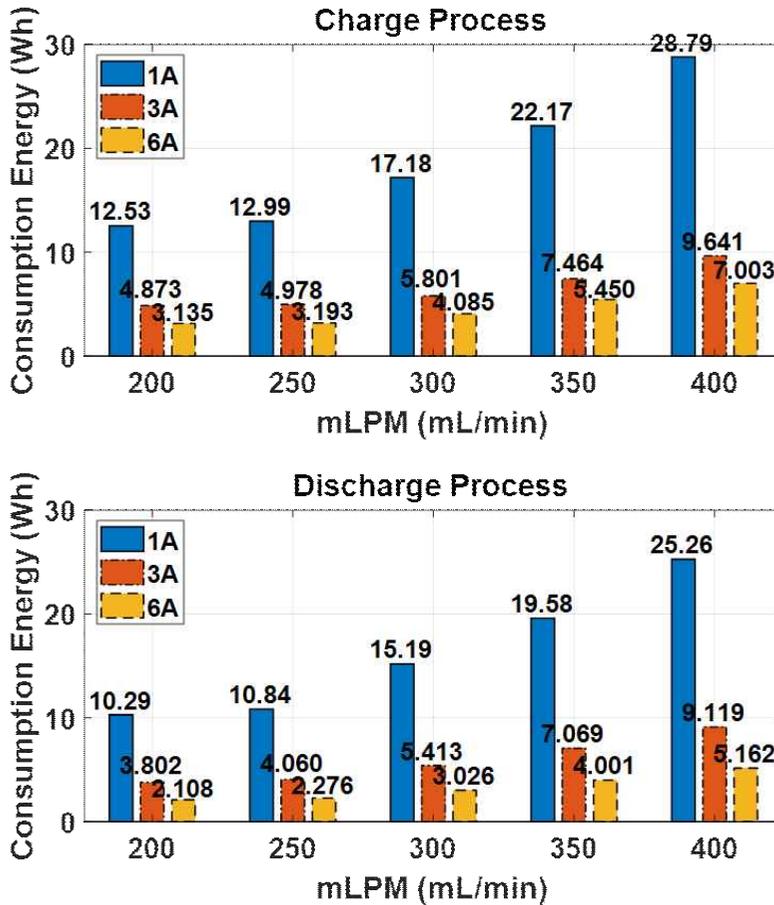


Figure 3.5 Pump consumption energy under different current and flow conditions

그림 3.6은 배터리 충전 및 방전 에너지와 펌프 소모 전력량의 차를 나타낸다. 충전 및 방전 시스템 에너지는 전류 6A, 3A, 1A 순서로 6A가 가장 크게 나타났고, 전류 1A 조건에서는 충·방전 시간이 길어 유량 350mLPM 부터는 충전 및 방전 간 에너지 손실이 발생함을 알 수 있다.

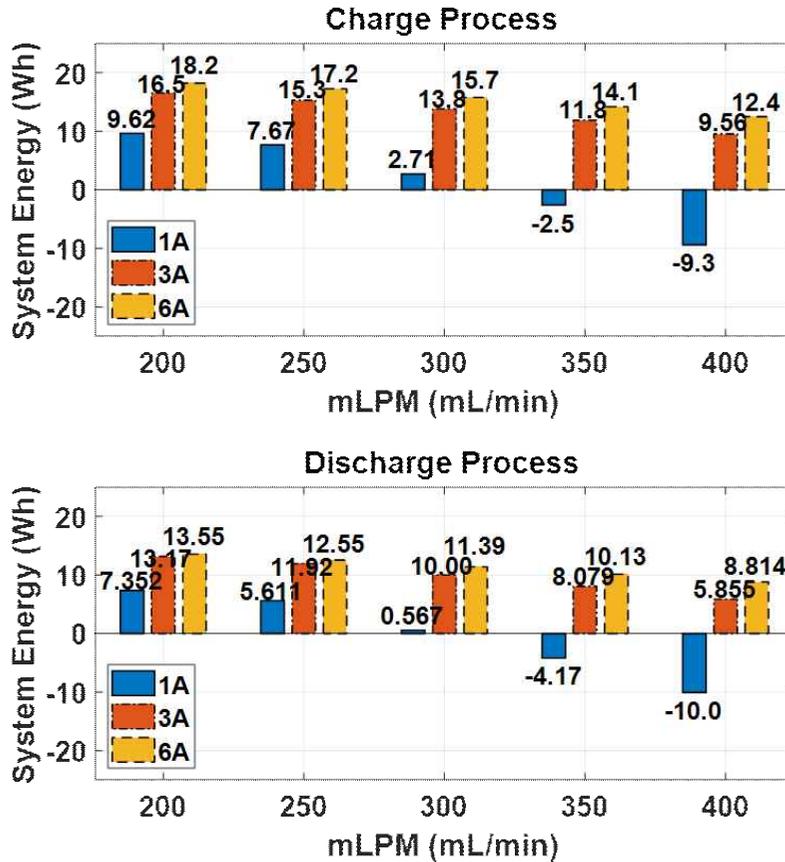


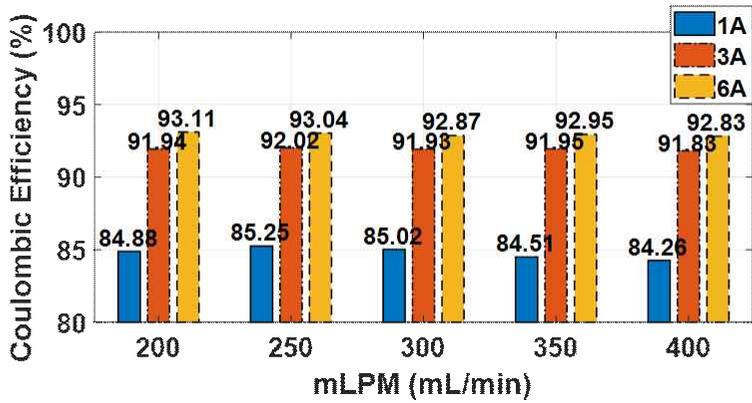
Figure 3.6 VRFB system charge/discharge process energy under different current and flow conditions

그림 3.7은 전류 및 유량 조건별 충·방전 실험으로부터 도출한 충·방전 효율 및 에너지 효율, 시스템 효율 결과이다. VRFB 스택 효율을 계산하기 위한 식은 식 3.1~3.3과 같이 정의된다[25-27]. 충·방전 효율 그래프를 보았을 때 충·방전 전류 조건이 커질수록 충·방전 효율이 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 에너지 효율 관점에서는 충·방전 전류 조건이 커질수록 감소함을 보였다. 시스템 효율은 유량 200~250mLPM 조건에서는 전류 3A 조건에서 높게 나타났으나, 300mLPM 이후의 유량 조건에서는 6A 조건이 가장 크게 나타났다. 또한, 시스템 효율은 유량 조건이 증가할수록 감소하며 유량 350mLPM 조건부터는 충전 및 방전 시스템 에너지 손실로 인해 효율성이 음의 값인 좋은 운전 방법이 아닌 것으로 나타났다.

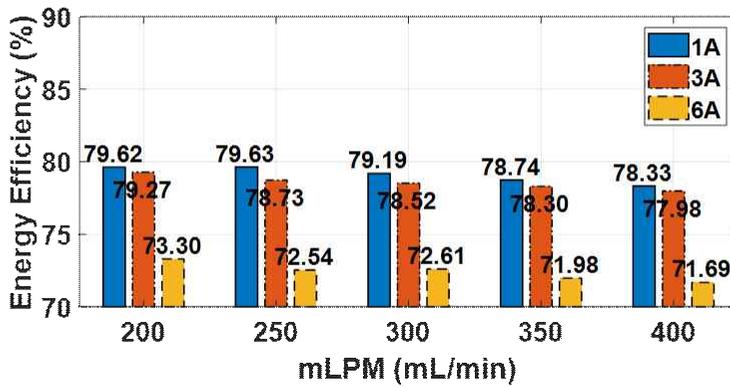
$$Coulombic\ Efficiency\ (\%) = \frac{Discharge\ Capacity\ (Ah)}{Charge\ Capacity\ (Ah)} \quad (3.1)$$

$$Energy\ Efficiency\ (\%) = \frac{\int V_{Dis}(t) \times I_{Dis}(t) dt}{\int V_{Char}(t) \times I_{Char}(t) dt} \quad (3.2)$$

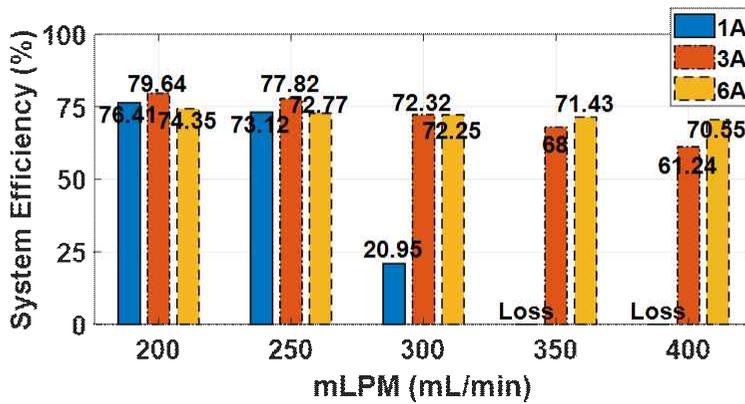
$$System\ Efficiency\ (\%) = \frac{\int (V_{Dis}(t) \times I_{Dis}(t)) - P_{Pump, Dis} dt}{\int (V_{Char}(t) \times I_{Char}(t)) - P_{Pump, Char} dt} \quad (3.3)$$



(a)



(b)



(c)

Figure 3.7 VRFB stack efficiency result (a) Coulombic Efficiency (b) Energy Efficiency (c) System Efficiency

그림 3.8은 유량 250mLPM 조건에서 6.4V/3A(Cut-off 0.18A) 조건으로 만충 한 뒤 Cut-off 전압 3.2V까지 자가 방전한 결과이다. 충전 용량은 3.3870Ah으로 전류 3 A 조건에서의 충·방전 효율 92%로 방전 용량을 추정하였을 때 방전 용량은 3.160Ah로 추정된다. 만충 시점에서 자가방전을 통해 만방 전 전압 3.2V 지점까지 도달하는데 44.43시간 소요되는 것으로 계측되었다. 추정된 방전 용량 값을 시간에 따른 전류값으로 나타내었을 때 펌프 순환에 의한 자가방전으로 인해 0.07Ah 에너지 손실이 발생하였다. 그림 3.9는 자가방전으로 인한 에너지 손실이 없는 경우의 전류 및 유량 조건별 충전 및 방전 용량, 쿨롱 효율을 나타낸다. 이전 그림 3.3 충·방전 용량의 결과와 비교 하였을 때 저전류 일 때 방전 용량이 가장 높게 나타났으며 충전 용량은 저유량 조건에서는 1A 조건일 때 가장 높았으나 유량이 빨라지면 3A 조건에서 높게 나타났다. 그림 3.7 (a) 쿨롱 효율과 자가방전으로 인한 에너지 손실이 없는 경우의 쿨롱 효율을 비교하면 충·방전 시간이 가장 긴 1A 조건에서 쿨롱 효율이 평균 13% 상승하였다. 따라서 낮은 전류 조건으로 운전을 하여 방전 시간이 길어지면 에너지 손실이 상승하여 좋지 않다.

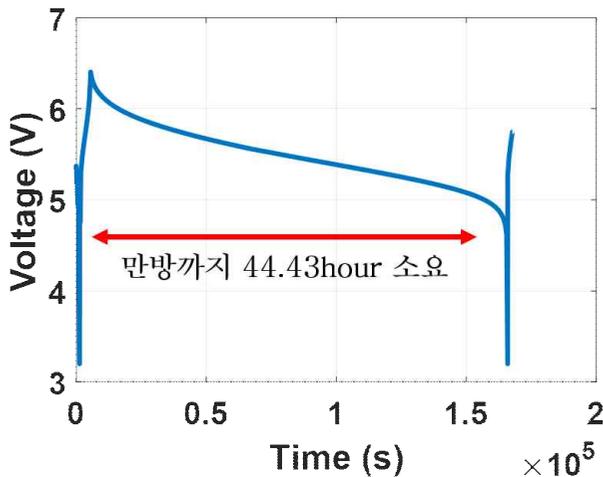
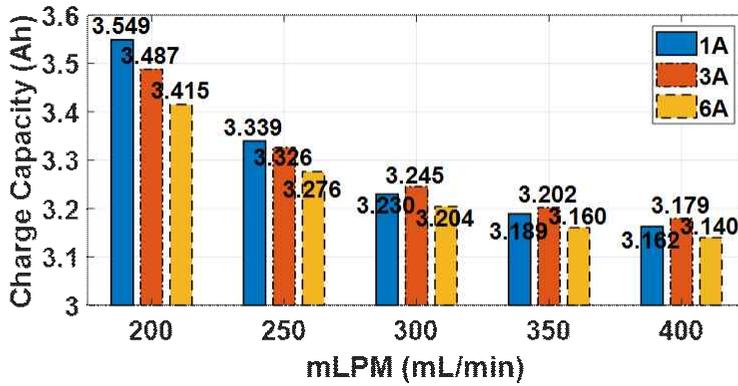
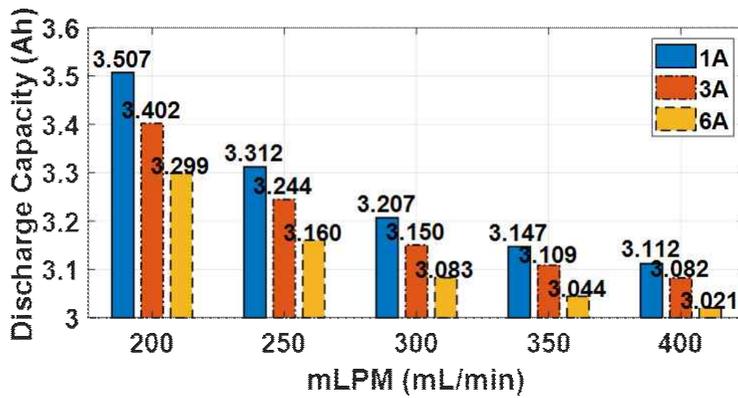


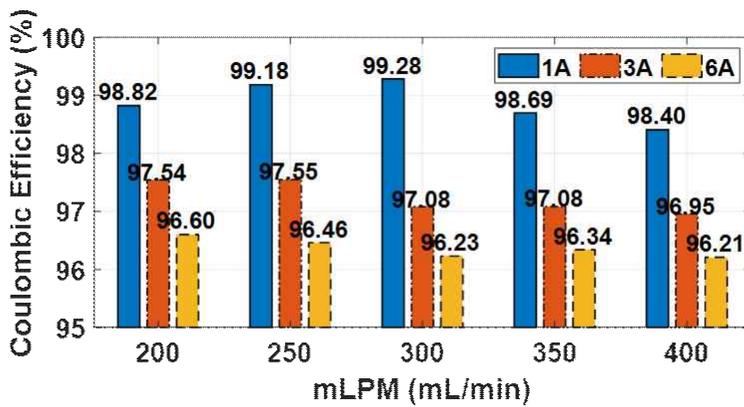
Figure 3.8 VRFB self-discharging test voltage waveform result



(a)



(b)



(c)

Figure 3.9 VRFB capacity and coulombic efficiency considering self-discharge (a) charge capacity (b) discharge capacity (c) coulombic efficiency

3.2 스택 내부 파라미터 및 가용전력 분석 결과

그림 3.10은 OCV 사이클링 실험에 대한 전압과 전류 파형을 나타낸다. 배터리 전기적 등가회로 기반으로 도출한 스택 내부 파라미터는 그림 3.11과 Table 3.1과 같으며 셀과 스택의 내부 파라미터 비교를 위해 단일 셀의 내부 파라미터 값을 스택에 적용된 셀의 개수만큼 비례하여 그림 3.11에 함께 표현하였다. 동일한 이온 분리막과 펠트로 구성된 10W급 셀 내부 파라미터 성분과 비교하였을 때 OCV, R_i , R_{diff} 는 약 4배, C_{diff} 는 1/4배로 스택의 내부 성분은 셀 직렬 개수만큼 비례함을 알 수 있다. 해당 내부 파라미터 결과는 VRFB 시스템을 묘사한 시뮬레이션 모델링의 핵심 인자로 사용되며 가용전력 계산을 위한 변수로 사용된다.

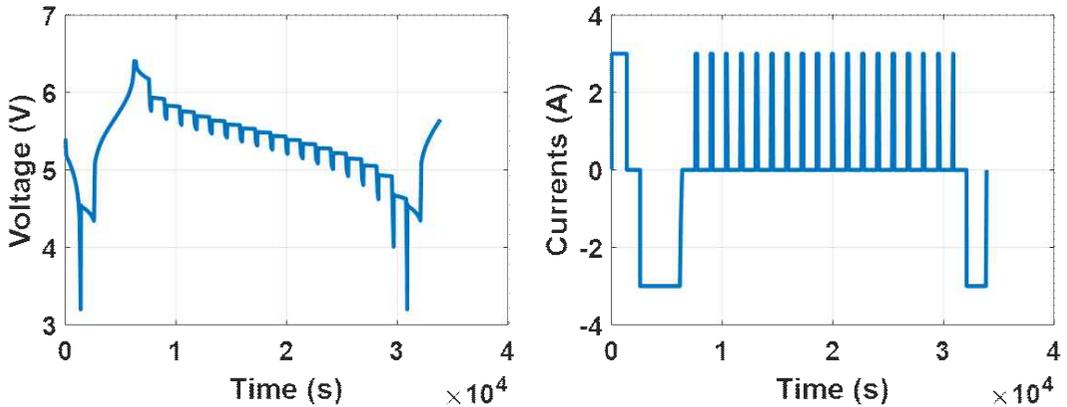


Figure 3.10 VRFB OCV cycling test voltage and currents waveform result

Table 3.1 Equivalent electrical circuit model parameters of VRFB stack

SOC (%)	OCV (V)	Ri (Ω)	Rdiff (Ω)	Ri+Rdiff (Ω)	Cdiff (F)
0	4.552	0.1753	0.8473	1.0226	14.731
5	4.840	0.1166	0.2648	0.3813	97.658
10	4.996	0.0846	0.0419	0.1265	166.401
15	5.090	0.0733	0.0326	0.1059	219.351
20	5.162	0.0666	0.0281	0.0947	255.471
25	5.222	0.0621	0.0253	0.0874	270.665
30	5.276	0.0593	0.0230	0.0823	308.825
35	5.324	0.0570	0.0219	0.0789	312.892
40	5.369	0.0552	0.0212	0.0764	333.144
45	5.412	0.0539	0.0206	0.0745	347.422
50	5.454	0.0527	0.0201	0.0729	349.193
55	5.495	0.0517	0.0195	0.0712	339.526
60	5.537	0.0509	0.0190	0.0699	327.877
65	5.579	0.0507	0.0194	0.0701	338.379
70	5.623	0.0507	0.0193	0.0700	351.241
75	5.670	0.0509	0.0194	0.0703	345.407
80	5.720	0.0516	0.0199	0.0715	337.112
85	5.777	0.0516	0.0214	0.0729	315.500
90	5.846	0.0504	0.0238	0.0742	277.435
95	5.953	0.0523	0.0284	0.0807	222.684
100	6.170	0.0722	0.0434	0.1156	112.676

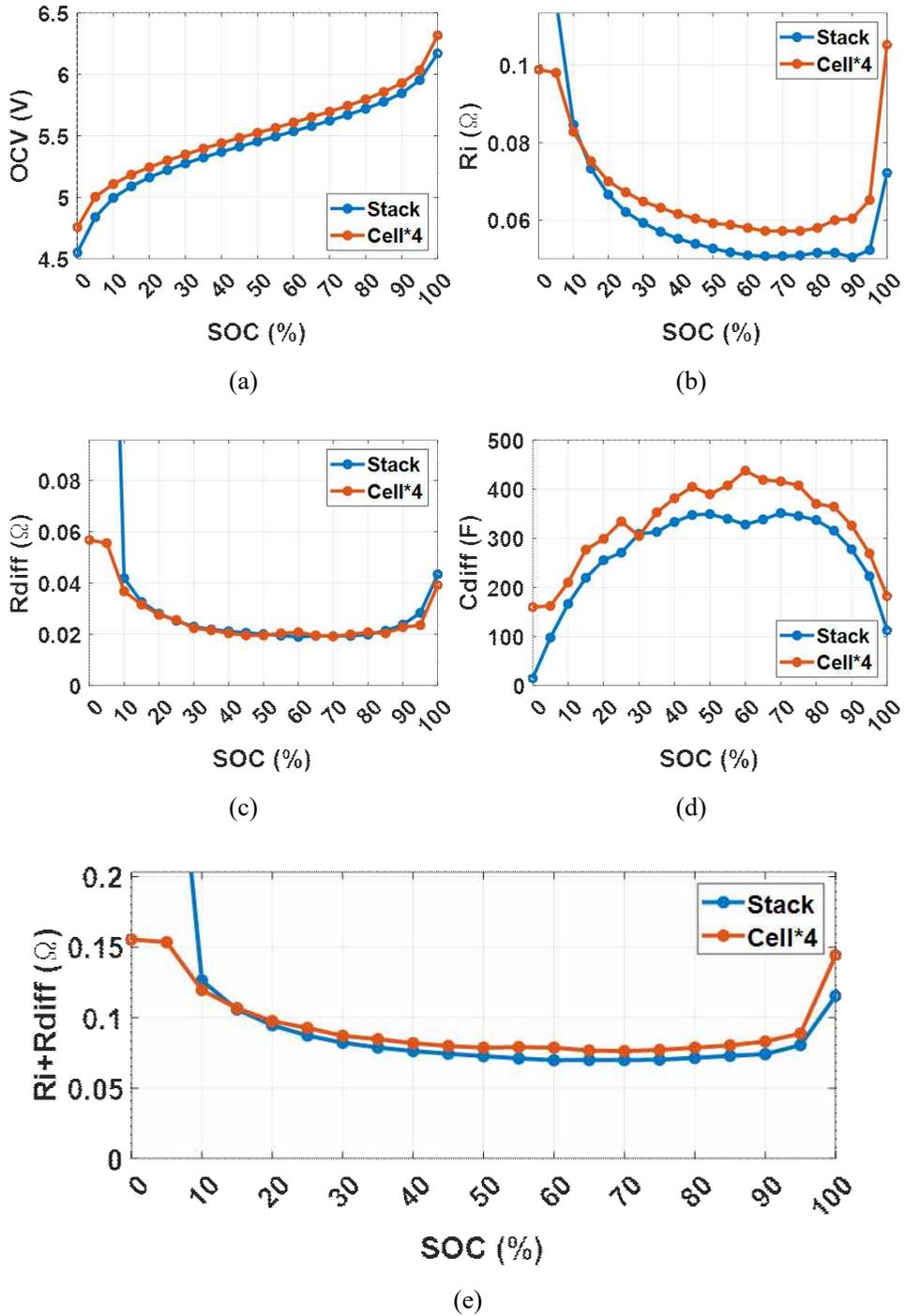


Figure 3.11 Comparing VRFB cells and stack parameters (a) SOC-OCV, (b) SOC-Ri, (c) SOC-Rdiff, (d) SOC-Cdiff, (e) SOC-Ri+Rdiff

그림 3.12은 전류 및 유량 조건별 DCIR 실험의 전압과 전류 파형을 나타낸다. 실험을 통해 얻어진 전압/전류 데이터를 이용하여 그림 3.13와 식 3.4처럼 표현된 계산식으로 DCIR 성분을 계산하였다[28]. 그림 3.14은 전류 및 유량 조건별 충·방전 DCIR 성분이다. SOC 80%, 50%, 30% 구간별 DCIR 성분을 분석한 결과 충전 DCIR 성분은 SOC가 감소할수록 상승하였고 SOC 3개 구간 모두 유량 조건이 높을수록 DCIR 성분이 상승하였다. 또한, 충전 DCIR 성분은 전류 1A 조건에서 가장 높게 나타났다. 방전 DCIR 성분 또한 SOC가 감소할수록 상승하였고, 유량 조건이 높을수록 방전 DCIR 성분이 상승하였다. 반면 충전 DCIR 성분과는 다르게 SOC가 감소할수록 고전류 조건에서 DCIR 성분이 가장 높게 나타나는 것으로 나타났다.

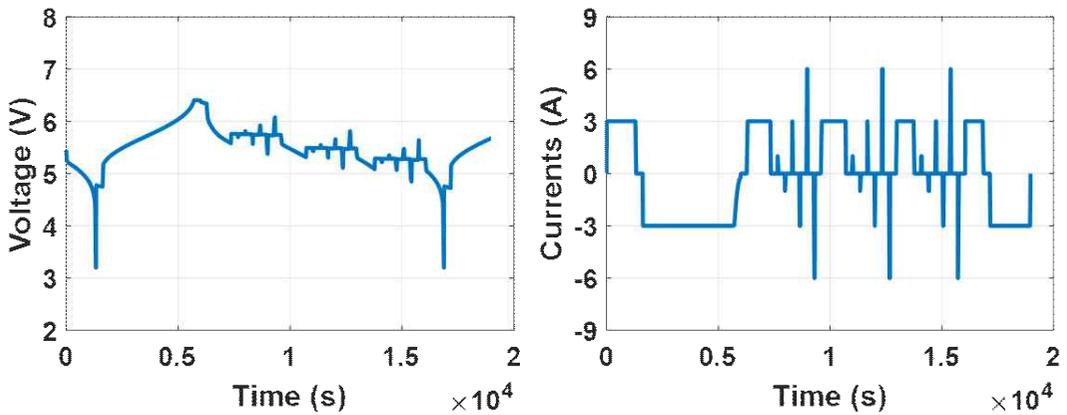


Figure 3.12 VRFB DCIR test voltage and currents waveform result

$$R_{bat,lumped} = \frac{\Delta V}{\Delta I} = \frac{V_{bat,t1} - V_{bat,t2}}{I} \quad (3.4)$$

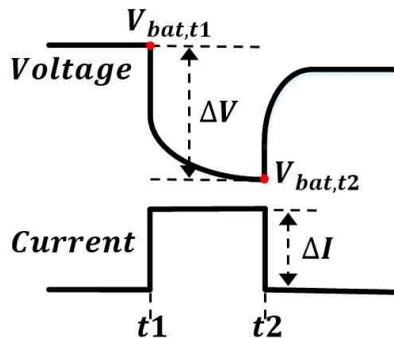
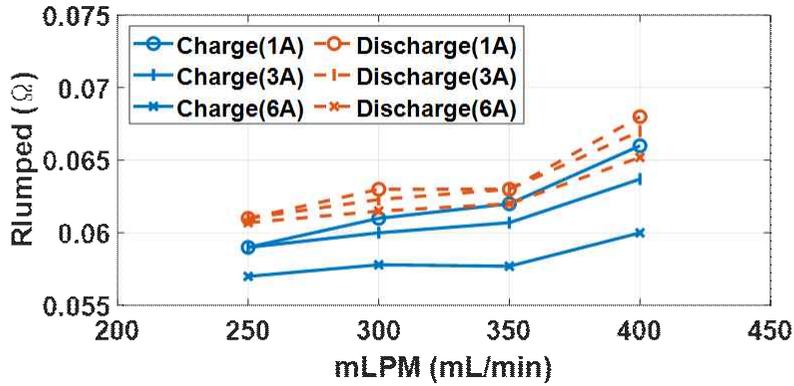
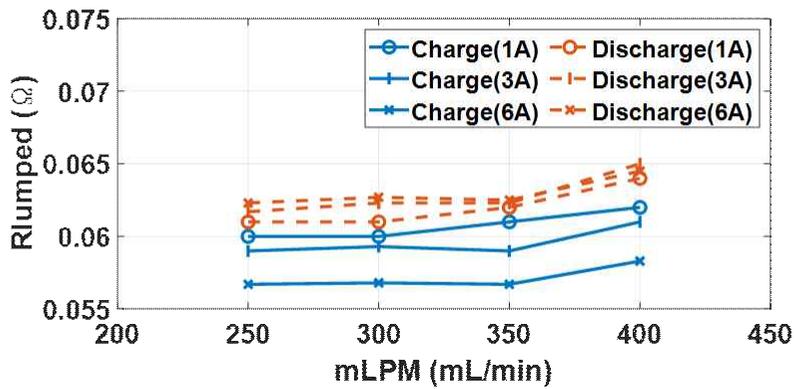


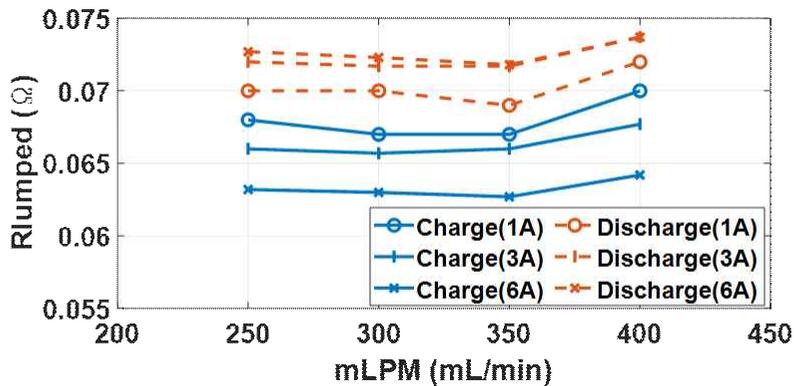
Figure 3.13 Battery voltage response during the pulse current



(a)



(b)



(c)

Figure 3.14 VRFB charge/discharge internal resistance parameter (a) SOC 80%, (b) SOC 50%, (c) SOC 30%

그림 3.15는 전류 3A 조건일 때 유량별 충전 및 방전 가용전력을 나타낸다. 가용전력은 식 3.5-3.6과 같이 계산되었다[28]. 식 3.5-3.6에서 제시하는 배터리 전압은 OCV 사이클링 실험을 통해 도출된 OCV 값으로 설정하였고, min, max 전압은 만충, 만방 지점의 전압으로 한다. $R_{bat,lumped}$ 파라미터는 SOC에 따른 DCIR 성분을 평균 내어 전류 및 유량 조건별로 설정하였다. 그림 3.15를 보았을 때 유량 조건이 증가할수록 충전 및 방전 가용전력이 미소하게 감소함을 알 수 있다. 충전 및 방전 가용전력은 유량 250mLPM에서 최대 162.8W, 113.48W로 나타났다. 본 연구에 사용된 스택의 제조사에서 권장하는 전력값인 40W로 가용전력 최대값을 설정하였 때 충전 가용전력은 SOC 80% 이상, 방전 가용전력은 SOC 20% 이하에서 최대로 사용할 수 있는 전력 40W 이하의 값을 나타내었다. 전류 조건 및 유량 조건별 가용전력을 비교하기 위해 가용전력이 40W 이하가 되는 SOC 구간에 대하여 그림 3.16과 표 3.2와 같이 나타내었다. 그림 3.16과 표 3.2를 보았을 때 가용전력 측면에서 효율적으로 운전하기 위해서 저유량 조건에서 충전 과정에서는 High SOC 구간에서 고전류 조건으로 운전을 진행하고, 방전 과정에서는 Low SOC 구간에서 저전류 조건으로 운전하는 것이 가용전력을 최대한으로 사용 가능할 것으로 판단된다. 또한 데이터로거로 계측된 전압 및 온도 파형을 나타낸 그림 3.17를 보았을 때 Low SOC에서 내부 임피던스 상승으로 인해 전극 단자의 온도가 상승한다. 특히 24°C로 공냉중인 실험 환경에서 6A 조건으로 방전될 때 약 28°C까지 온도가 상승하였다. VRFB의 온도가 상승하면 전해액의 이온이 침전되는 열침전 현상이 발생할 수 있다[30,31]. VRFB의 이온 특성으로 인한 열침전 현상을 방지하기 위해서는 15~35°C 온도 조건에서 운전해야 한다[30,31]. 따라서 Low SOC 구간에서는 저전류 조건의 운전이 필수적이다.

$$P_{Capability, Charge} = \frac{V_{bat,max} (V_{bat,t1} - V_{bat,max})}{R_{bat,lumped, char}} \quad (3.5)$$

$$P_{Capability, Discharge} = \frac{V_{bat,min} (V_{bat,t1} - V_{bat,min})}{R_{bat,lumped, dis}} \quad (3.6)$$

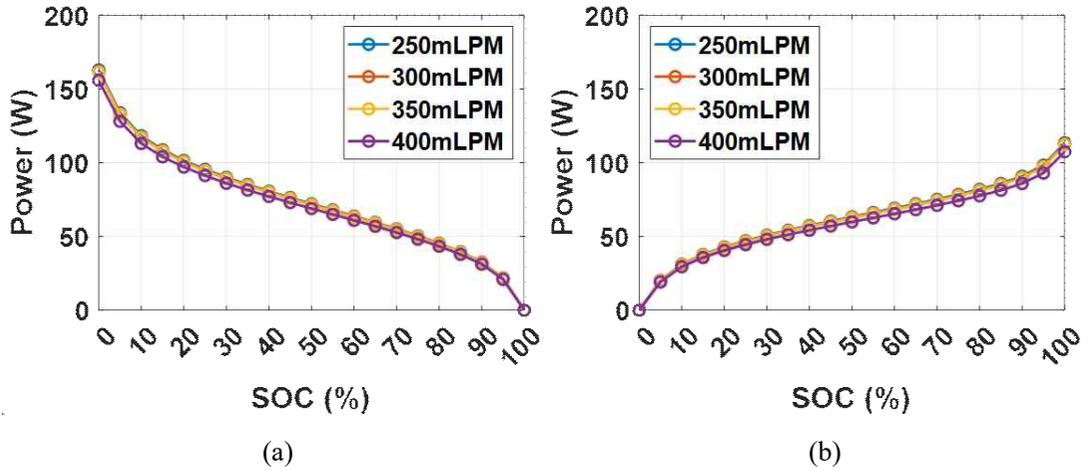
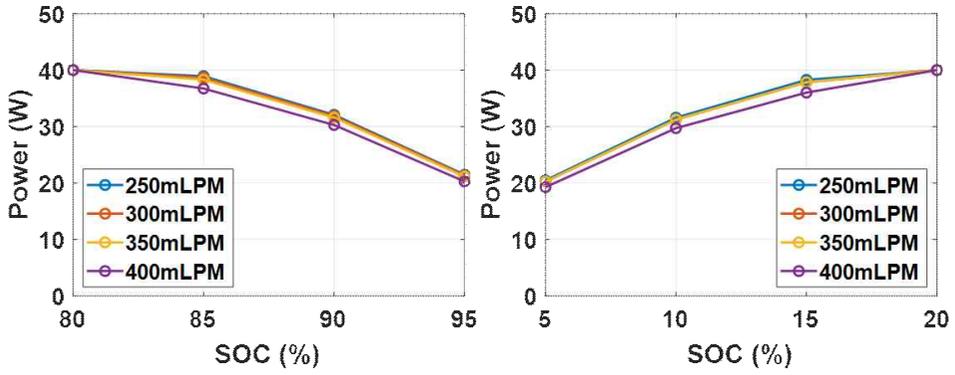


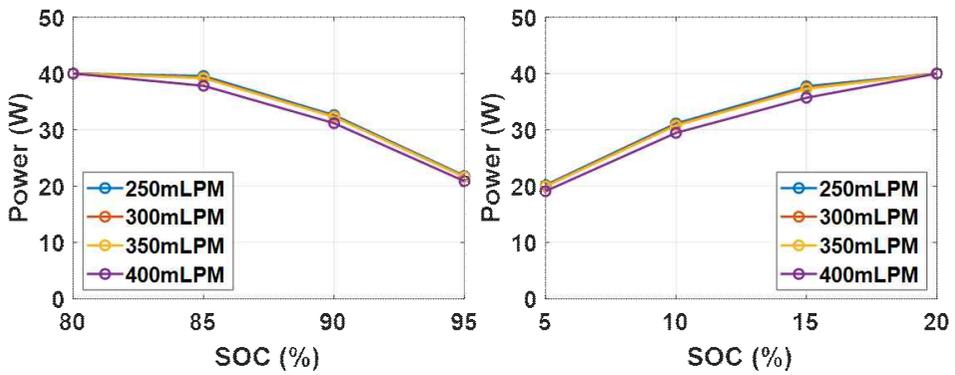
Figure 3.15 VRFB power capability waveform during charging and discharging
(a) charge (b) discharge

Table 3.2 VRFB power capability at a specific SOC

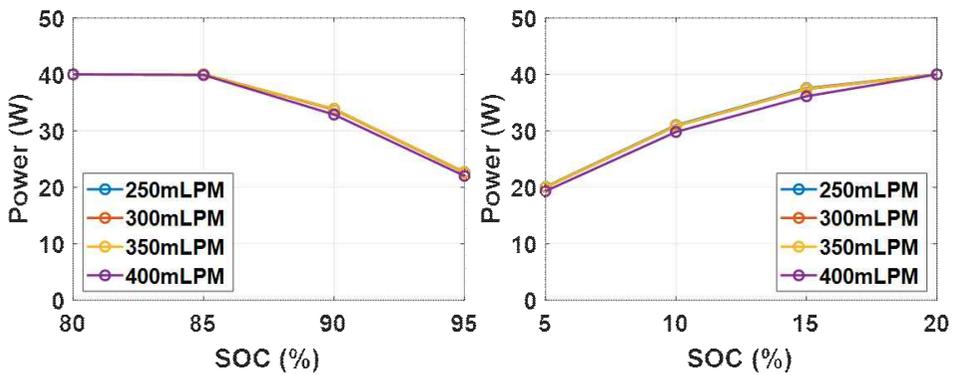
mLPM	Current (A)	Charge				Discharge			
		80	85	90	95	5	10	15	20
250	1	40	38.92	32.09	21.49	20.48	31.58	38.27	40.00
	3	40	39.56	32.61	21.84	20.20	31.14	37.73	40.00
	6	40	40.00	33.88	22.69	20.11	31.00	37.56	40.00
300	1	40	38.67	31.88	21.35	20.26	31.24	37.85	40.00
	3	40	39.30	32.40	21.70	20.05	30.90	37.45	40.00
	6	40	40.00	33.77	22.62	20.01	30.86	37.39	40.00
350	1	40	38.31	31.58	21.15	20.26	31.24	37.85	40.00
	3	40	39.17	32.30	21.63	19.95	30.76	37.28	40.00
	6	40	40.00	33.88	22.69	20.05	30.90	37.45	40.00
400	1	40	36.74	30.29	20.29	19.28	29.72	36.01	40.00
	3	40	37.83	31.19	20.89	19.11	29.46	35.70	40.00
	6	40	39.88	32.88	22.02	19.34	29.81	36.12	40.00



(a)



(b)



(c)

Figure 3.16 VRFB power capability waveform at a specific SOC (a) 1A, (b) 3A, (c) 6A

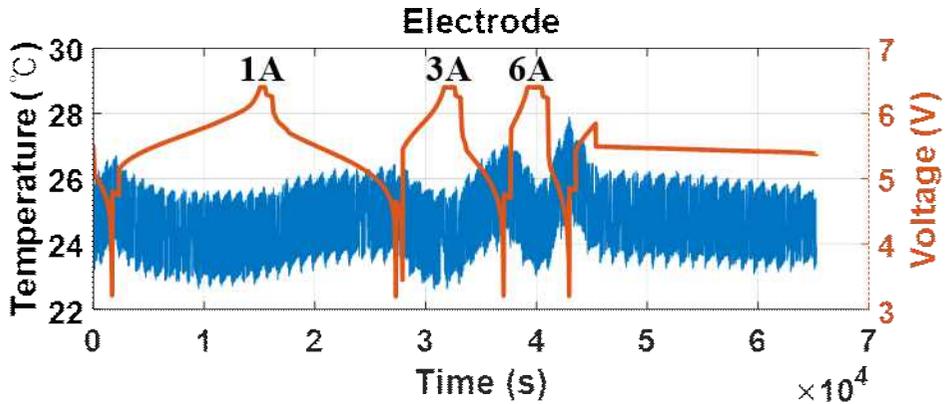


Figure 3.17 Temperature variation waveform of VRFB under different current conditions and 200mLPM flow rate

전류 및 유량 조건에 따른 VRFB 시스템 특성을 분석한 결과 용량 및 에너지, 시스템 효율, 가용전력을 고려하였을 때 저유량 조건($0.5\text{mL}/\text{min}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{Cell}$)에서 전류 3A ($30\text{mA}/\text{cm}^2$) 수준의 조건에서 운전하는 것이 가장 효율적이다. 선행 연구에서 A Karrech 는 충·방전 효율 및 에너지 효율을 고려하였을 때 $0.42\text{mL}/\text{min}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{Cell}$ 유량 조건에서 운전하는 것이 효율적이라 제시한다. 해당 연구 결과는 단일 셀의 단일 전류 조건 ($40\text{mA}/\text{cm}^2$)에서 진행되었고, 가용전력과 에너지 손실을 고려하지 않았다 [26]. Ma x. 는 에너지 효율, 시스템 효율, 방전 용량을 고려하였을 때 $45\text{mA}/\text{cm}^2$ 조건에서 $0.507\sim 0.634\text{mL}/\text{min}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{Cell}$ 운전하는 것이 효율적이라 제시하였다. 하지만 가용전력과 에너지 손실은 분석되지 않았다[27]. 따라서 스택 레벨에서 전류 및 유량 조건별 VRFB의 시스템 특성을 분석하고 가용전력 및 에너지 손실까지 고려한 본 연구 결과가 선행 연구 대비 VRFB 효율 운전 조건 선정의 근거가 타당하다고 판단된다.

제 4장 VRFB 용량 및 상태 추정

4.1 전해액 부피 및 누적 전하량을 이용한 용량 추정

VRFB 시스템은 전해액 양에 따라 용량이 변동되는 특성이 있으므로 리밸런싱 과정을 고려한 용량 추정 모델이 설계되어야 하고 효율적인 VRFB 시스템 운영을 위한 SOC 추정 시 이러한 용량 변동 특성이 반영되어야 한다. 배터리의 충전 용량 및 잔존 용량을 나타내는 지표인 SOC는 물리적인 방법으로는 직접 측정이 불가능하여 계산 및 다양한 추정 방법을 통해 판단하고 있다. 전지 시스템에서 정확하지 못한 SOC를 산출할 경우 요구하는 에너지를 효율적으로 관리하지 못하게 되고, 과충·방전 사용됨에 따라 배터리에 치명적인 영향을 주어 노화를 가속화 시킨다. 따라서 VRFB 배터리 시스템을 효율적으로 운전하기 위해서는 리밸런싱을 고려한 배터리 용량 및 SOC를 산출하는 과정은 필수적이다.

VRFB 용량 추정 및 상태 추정에 관한 선행 연구로는 셀 또는 스택을 전기적 등가회로로 모델링 한 후 Neural Network 또는 EKF(Extend Kalman Filter) 등을 이용한 추정 방법이 있었다[32,33]. 그러나 해당 선행 연구들은 용량 변동이 없는 단기간 조건에서의 상태 추정 결과만을 제시하였다. 또한, 용량 감소를 충·방전의 사이클에 대한 함수로 나타낸 후 전류 적산법으로 에너지 충전 상태를 추정하는 방법이 제시되었다[34]. 하지만 해당 연구는 VRFB 배터리에서 고려해야 하는 전해액 크로스오버 및 리밸런싱에 대한 언급이 없고 또한 용량 감소에 대한 독립 변수를 사이클 카운트로 선정했으나 카운트의 적용 기준을 결정하기 어려운 문제점을 갖고 있다. 또 다른 연구에서는 레퍼런스 셀 또는 하프 셀을 이용하여 양극과 음극의 전위를 측정하여 충전 상태를 추정하는 방법을 제시하였다[22,24]. Corcuera와 Skyllas-Kazacos는 하프 셀 전위와 전해액 전도도를 충전 상태 함수로 보정 하여 용량 회복 및 제어를 목적으로 각각의 하프셀 전해액에 대한 충전 상태 모니터링을 평가하였다. 또한, 전해액 불균형을 감지하기 위해 양극 하프 셀과 음극 하프 셀에 대해 각각 모니터링하여 각각의 하프셀 전해액의 충전 상태를 결정하였고 해당 연구 결과로 전해액 불균형 원인에 따라 용량을 회복하는 방법을 제시하였다[22]. T.Haisch et al. 는 양극 전해액과 음극 전해액이 순환되는 각각의 루프에서 하프 셀의 OCP(Open Circuit potential)를 측정하여 Nernst 방정식을 이용해 용량 추정 및 전해액

불균형에 따른 리밸런싱 타이밍을 결정하는 연구를 진행하였다[24]. 앞선 연구와 같이 하프 셀 또는 레퍼런스 셀을 이용한 용량 추정 방법은 별도의 셀이 필요하고 각각의 전해액의 전위를 계측하는 시스템이 필요하다. 또한, 전해액 이온 농도 분석을 위한 장비 또는 센서 추가 및 이의 화학적 분석이 필요하여 실시간 구현하기 어려운 문제점이 있다. 이처럼 사전 연구에서는 전해액 이온 농도와 같은 화학적 기반의 분석이 대부분이고 전해액 부피에 따른 연구 결과는 거의 제시되어 있지 않다.

따라서 본 장에서는 VRFB 시스템에서 필수적으로 계측되어야 하는 음극 전해액 부피와 충·방전 누적 전하량을 이용하여 VRFB 단일 셀 레벨의 용량 추정 및 상태 추정에 관한 연구 결과를 제시한다[20]. 본 연구 결과는 VRFB 스택 용량 및 상태 추정에 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

그림 4.1은 본 연구에서 실험한 리밸런싱 조건의 VRFB 단일 셀의 99Cycle 장기 충방전 실험 도중 측정된 만충 시점의 음극 전해액의 부피 변화 결과를 나타낸다. 사이클링 실험 과정 동안 양극 전해액 탱크와 음극 전해액 탱크의 전해액을 카메라를 이용하여 5분 간격으로 촬영하였다. 초기 양극 전해액 및 음극 전해액을 약 45mL씩 분배한 상태에서 실험하였고, 그림에서 볼 수 있듯이 약 40mL 수준이었던 음극 전해액 부피가 사이클 실험이 진행될수록 감소하는 것을 확인할 수 있다. 크로스오버로 인해 음극 전해액이 특정 부피 이하(본 시스템의 경우 29mL 이하) 이 하가 되면 전해액 탱크 사이에 연결된 밸브를 수동 제어함으로써 리밸런싱을 진행하였고, 전체 실험 과정에서 총 6번의 리밸런싱이 진행되었다. 리밸런싱을 진행한 경우 음극 전해액 부피가 다시 증가하게 되고 충·방전이 진행되면서 이온 안정화 과정을 거친 후에는 배터리 용량이 회복되었다.

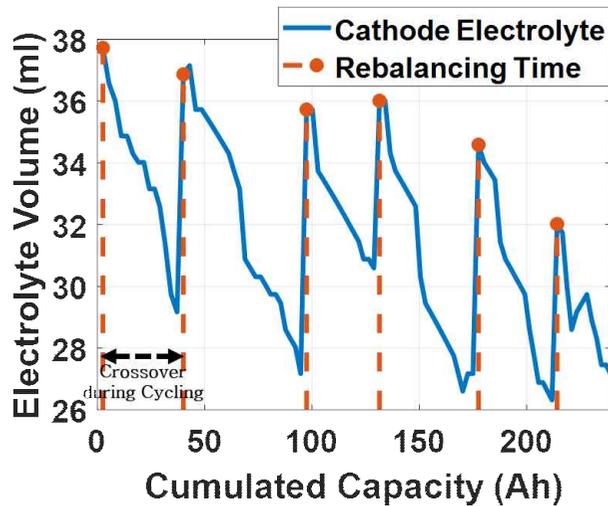


Figure 4.1 Volume change of VRFB cathode electrolyte

단일 셀 충·방전 실험은 스택의 OCV 충·방전 사이클링과 동일한 실험 절차로 설계하였다. 만충 조건은 CC-CV 조건으로 1.6V/3A(Cut-off 0.15A)까지 충전 하였고, 방전은 SOC에 따른 OCV 측정 및 배터리 특성 분석을 위한 데이터 확보를 위해 3 A 크기의 전류로 4min 방전한 뒤 5분간 휴지하는 패턴을 Cut-off 전압인 0.8V까지 반복 진행하였다. 실험 1회당 앞서 언급한 만충, 만방의 프로파일이 10번 연속적으로 진행된다.

그림 4.2 (a)와 (b)는 총 10번의 단일 셀 충·방전 실험 전압/전류 파형과 첫 번째 사이클을 확대한 그래프를 나타내고, 그림 4.2 (c)는 해당 10 사이클 실험 동안의 용량 감소 결과를 나타낸다. 장기간 충·방전 사이클이 진행되면 용량은 지속적으로 감소하기 때문에 배터리를 효율적으로 사용하기 위해서는 용량 회복을 위한 리밸런싱 과정이 필요하다.

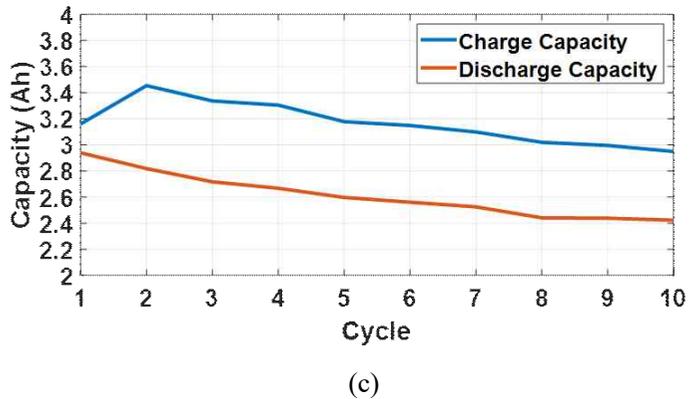
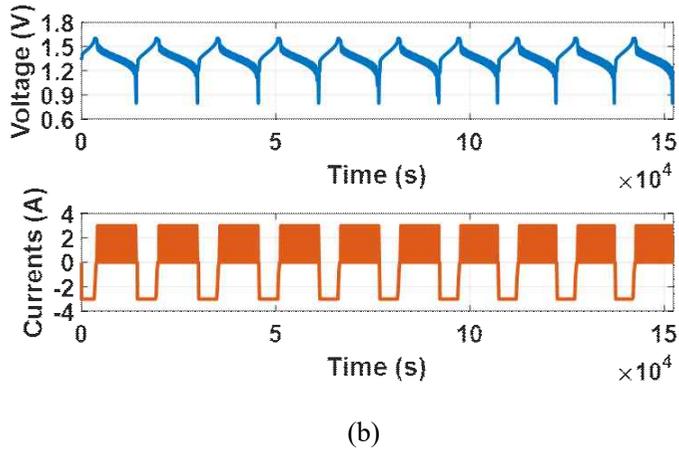
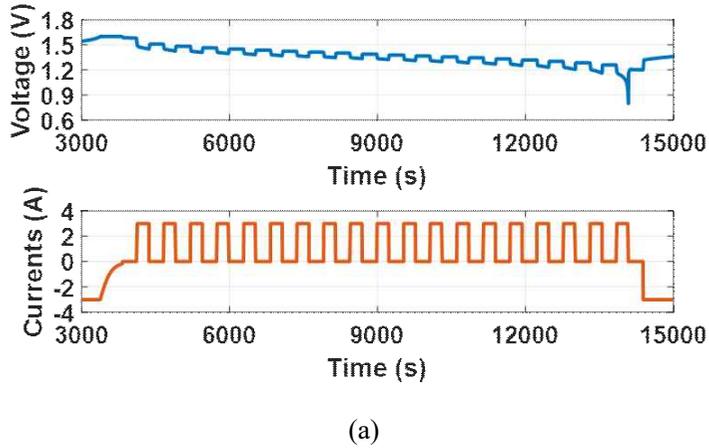


Figure 4.2 VRFB cell charge/discharge experimental results (a) Voltage/Current results during 10 cycles, (b) enlarged voltage and current waveform of the first cycle, and (c) charge/discharge capacity during 10 cycles

6번의 리밸런싱 과정을 포함한 VRFB의 단일 셀의 99회 사이클 실험에 대한 충전 및 방전 용량, 충·방전 효율은 그림 4.3과 같다. 그림 6 (a) 과형은 충전 및 방전 용량 변화를 나타내는 그림으로 충전 및 방전 용량은 초기에는 각각 4.184Ah, 2.634Ah에서 시작하여 일반적인 이차전지의 용량 감소 형태인 지수 함수의 형태로 감소하다가 전해액을 섞어 리밸런싱을 하게 되면 용량이 회복되는 것을 확인할 수 있다. 리밸런싱 시점의 충전 및 방전 용량의 크기를 표 4.1에 정리하였다. 배터리의 충전 용량 대비 방전 용량 효율인 충·방전 효율은 리밸런싱이 진행되는 시점과 장기간 대기 후 충방전이 시작되는 시점에서 일시적으로 효율이 감소하는 것을 제외하면 평균적으로 81.5% 수준의 효율을 나타낸다. 리밸런싱을 진행하는 경우에도 장기 사이클 동안 용량이 줄어드는 형태의 전해액의 미세한 기화 현상으로 인한 것이지만, 앞서 언급한 바와 같이 리밸런싱이 진행된 시점을 기준으로 용량이 회복되고 이후 사이클링이 진행됨에 따라 용량 저하 경향이 있는 것을 볼 수 있다. 따라서, 본 장에서는 이를 기반으로 전해액 부피와 누적 전하량을 입력 변수로 하는 용량 추정 모델을 설계한다.

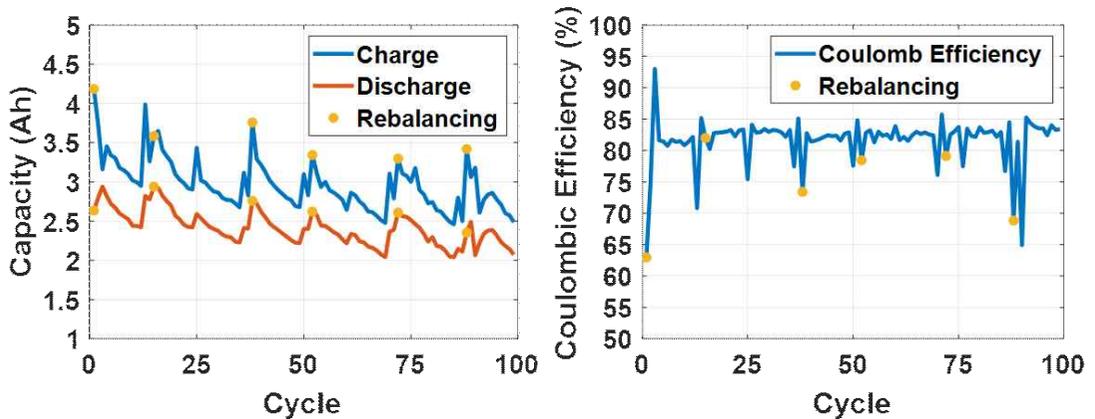


Figure 4.3 Capacity and Coulombic efficiency during 99 cycle charge/discharge experiment of VRFB cell

Table 4.1 Charge and Discharge capacity at the time of rebalancing

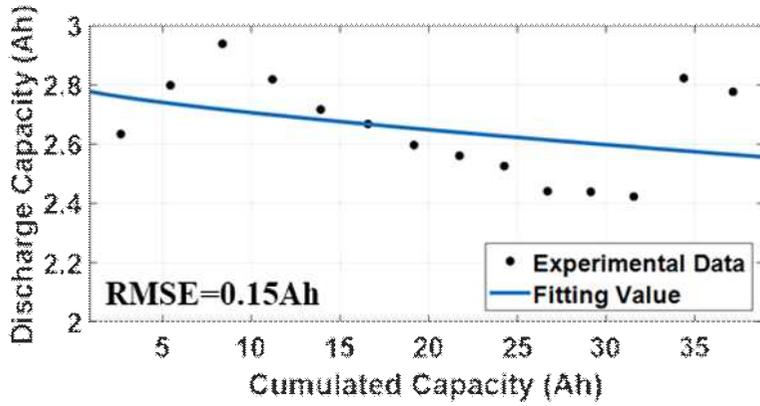
Rebalancing Points	Charge Capacity (Ah)	Discharge Capacity (Ah)
#1	4.184	2.634
#2	3.584	2.938
#3	3.757	2.758
#4	3.343	2.623
#5	3.298	2.609
#6	3.420	2.354

전해액 부피 및 누적 전하량을 이용한 VRFB 용량 및 상태 추정을 위해 식 4.1과 같은 멱급수(Power Series) 형태의 사용된 누적 전하량에 따라 용량 감소가 발생하는 용량 추정 모델을 제안한다[20,21]. 식 4.1에서 Capacity는 VRFB의 용량을 나타내고, A,B 및 C는 용량 감소를 모사하기 위한 변수, Cumulated Capacity는 사용된 누적 전하량을 나타낸다. A와 B 파라미터는 VRFB 셀 특성에 의해 결정되며 전하량이 누적됨에 따라 초기 용량에서 감소 되는 비율을 나타내는 변수로써 A는 음의 값, B는 양의 값으로 fitting 된다. 파라미터 C는 초기 용량값으로 전해액 탱크에 저장된 음극 전해액의 부피에 의해 결정된다.

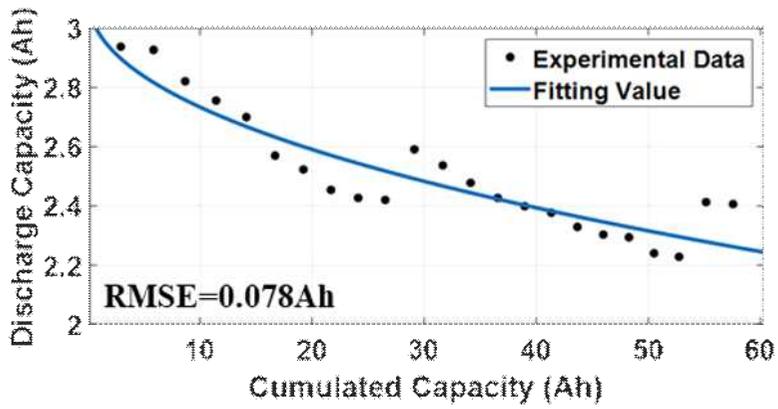
$$Capacity = A \times Cumulated Capacity^B + C \quad (4.1)$$

제안하는 용량 추정 모델은 4번째 리밸런싱이 진행되기 전 실험 데이터를 이용하여 설계하였다. 리밸런싱이 진행된 시점부터 다음 리밸런싱이 진행되기 전 까지의 총 3개의 사이클링 구간별 용량 추정식의 파라미터를 최소자승법으로 추정하였고, 용량 추정 결과를 그림 4.4에 제시한다.

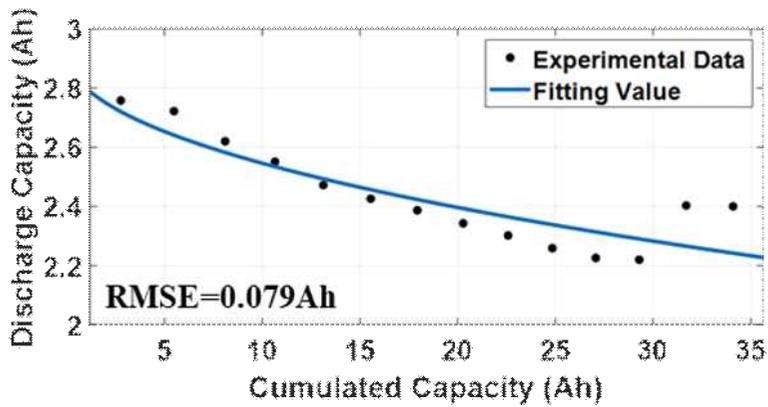
A와 B 파라미터는 각 구간별 추출된 파라미터의 평균값으로 설정하였고, 상수 C는 그림 4.5의 결과와 같이 리밸런싱 시점에서 측정한 전해액 부피에 대한 방전 용량값에 스케일링 된 값으로 초기화 되는 것으로 정의 하였다. 이때 스케일링 값은 실험 결과 분석을 통해 결정하였고, 본 실험의 경우는 1.06배로 하였다. 또한 용량 추정을 위해 사용된 누적 전하량 변수는 리밸런싱이 수행되면 0으로 초기화된다. 앞서 언급한 용량 추정식의 주요 파라미터 설계 변수를 표 4.2에 정리하였다.



(a)



(b)



(c)

Figure 4.4 Estimated capacity by discharge interval after rebalancing (a) 1st period, (b) 2nd period, (c) 3rd period

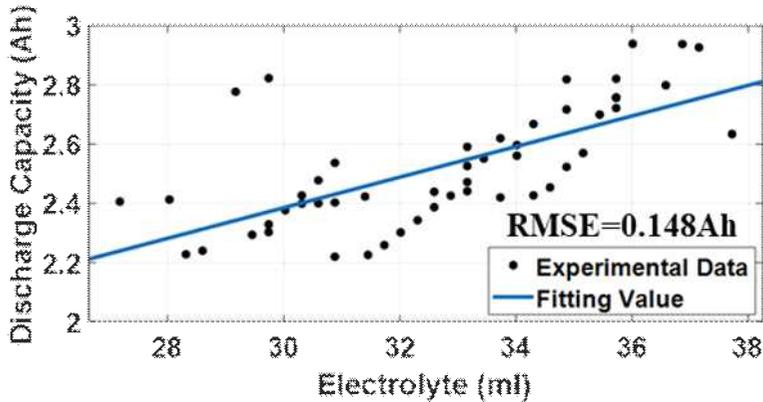


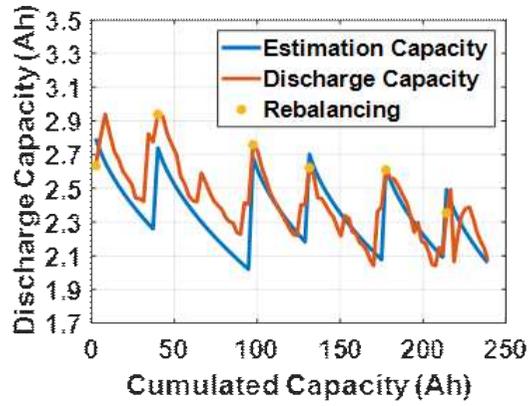
Figure 4.5 Discharge capacity according to the volume of the cathode electrolyte

Table 4.2 Parameters of VRFB capacity estimation model

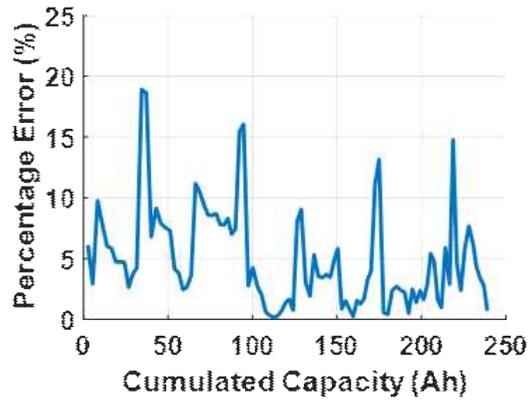
$Capacity = A \times Cumulated\ Capacity^B + C$	
A	-0.0905
B	0.5626
C	$(0.0517 \times Electrolyte\ Volume + 0.8349) \times 1.06$

추정된 파라미터를 반영한 용량 추정 결과는 그림 4.6과 같다. 그림 4.6 (a)는 측정된 실제 방전 용량과 추정된 용량 결과를 나타낸다. 용량 추정 모델은 사이클링이 진행됨에 따른 용량 감소를 잘 모사하고 있는 것을 볼 수 있고, 노란색 점으로 표시한 리밸런싱이 진행된 시점에서도 용량 추정 모델의 상수 C값이 업데이트 되어 용량이 추정되는 것을 볼 수 있다. 용량 추정 결과는 누적 전하량이 34.38Ah 인 지점에서 가장 큰 18.9% 수준의 오차를 보이지만, 평균적으로 4.94% 오차 이내로 실제 용량을 추정하고 있다.

일부 구간에서 용량 추정 오차가 크게 나타난 결과는 실험 종료 후 대기 상태에 따른 용량 회복과 리밸런싱 이후 이온 안정화로 인해 용량 회복까지의 시간이 소요되어 오차가 크게 발생한 것으로 판단된다[35].



(a)



(b)

Figure 4.6 Proposed capacity estimation results (a) Measured/Estimated capacity, (b) Percentage Error

4.2 전류적산법 기반 상태 추정 알고리즘 설계

배터리 충전 상태의 추정은 전류 적산법(Coulomb Counting)과 룩업 테이블(Lookup Table) 기반의 OCV를 이용하여 초기 오차를 보정 하는 방법이 많이 사용되고 있다[36,37]. 본 연구에서는 VRFB의 SOC 추정을 위해서 제안된 용량 추정 방법이 적용된 전류 적산법 알고리즘을 제안하고, 실측된 전압과 전류의 실험 데이터를 이용한 시뮬레이션을 통해 SOC 추정 성능을 검증하였다.

본 연구에서 제안한 VRFB의 전류 적산법 기반 SOC 추정 알고리즘의 순서도는 그림 4.7과 같다. 최초 SOC 추정 알고리즘이 동작하게 되면 리셋 과정에서 이전값의 누적 용량(Cumulated Capacity)과 충전 상태(SOC)값을 불러오고, VRFB 셀의 전압, 전류, 전해액 양 및 리밸런싱 진행 여부 플래그를 센싱한다. 이후 계측된 전류로부터 누적 전하량인 Cumulated Capacity(Ah)를 계산된 후 제안된 용량 추정 모델 식 4.1을 적용하여 배터리의 용량이 업데이트된다. 배터리의 충전 상태는 전류 적산법으로 계산할 수 있고 이때 충·방전 전류에 대한 충·방전 효율이 반영되어 추정된다. 충·방전 효율은 VRFB의 충전 용량에 대한 방전 용량의 비율로 정의할 수 있으므로 본 연구에서는 VRFB 단일 셀의 충·방전 실험에서 계산된 평균 충·방전 효율 81%를 반영하였다.

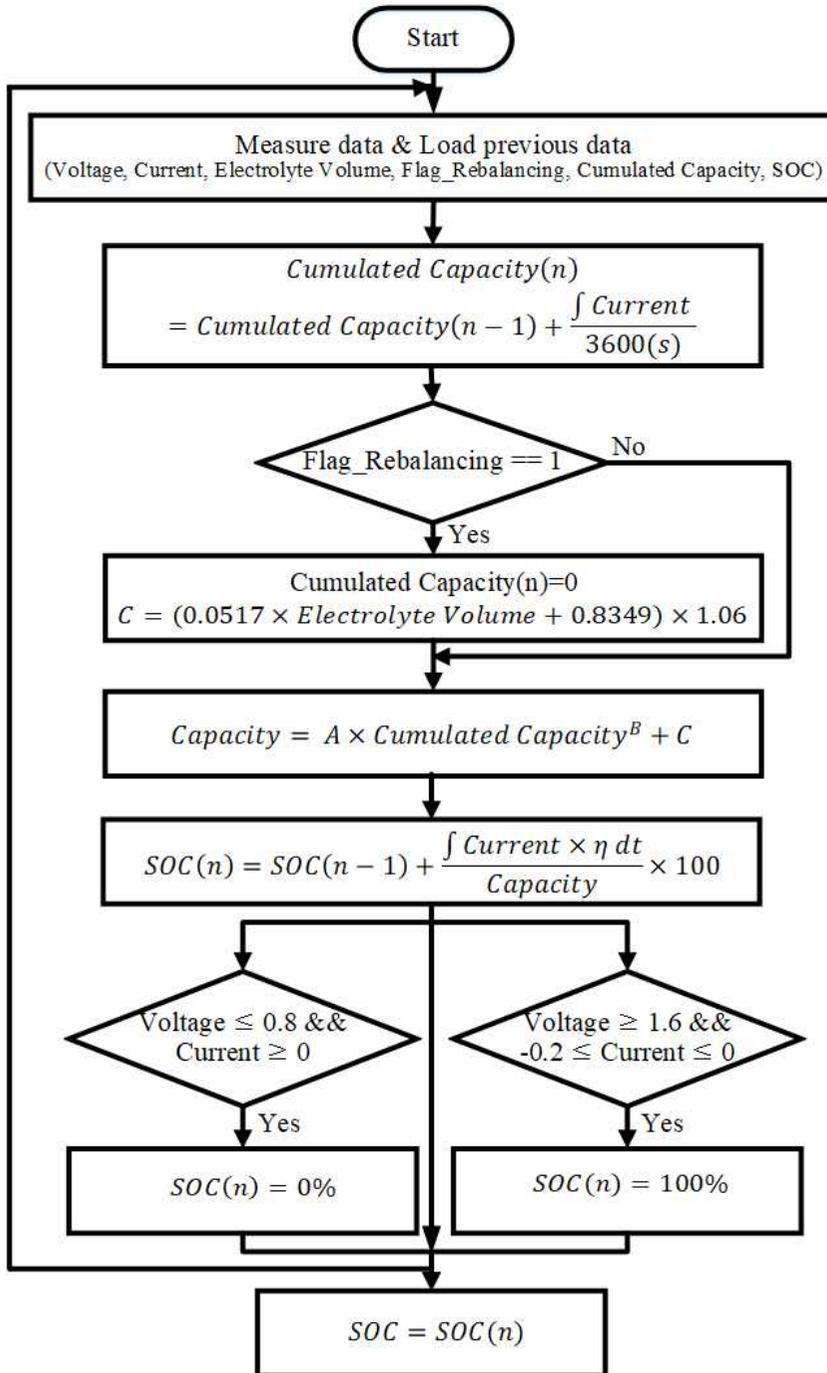
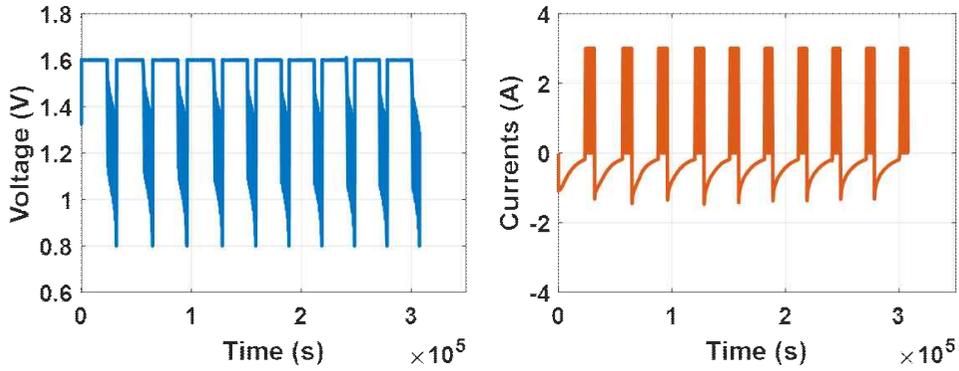


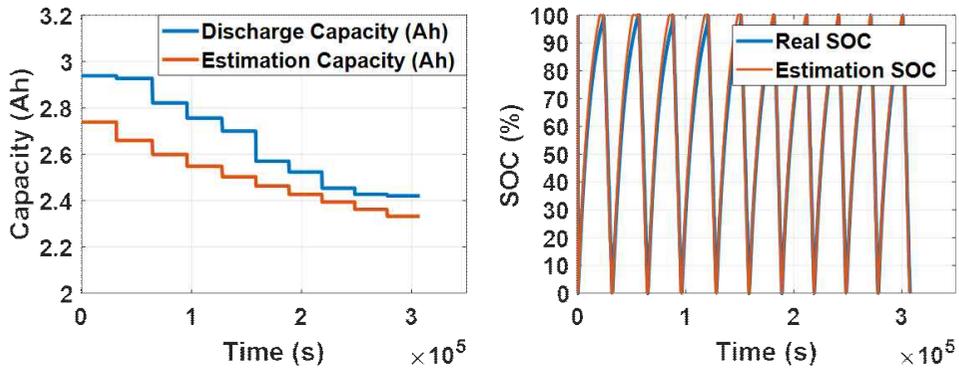
Figure 4.7 Flow-chart of VRFB SOC estimation algorithm based on the ampere-hour counting method.

본 연구에서 제안한 SOC 추정 알고리즘은 VRFB의 총 99Cycle의 충방전 사이클 실험 결과 중 용량 추정 오차가 컸던 15~24Cycle과 용량 추정 오차가 가장 작았던 76~85Cycle의 전압, 전류 및 용량 측정 결과를 이용한 시뮬레이션을 통해 SOC 추정 성능을 검증하였다.

그림 4.8은 15~24 사이클에 대한 용량과 SOC 추정 결과를 나타낸다. (a)는 실험에서 측정된 전압과 전류 파형이고, (b)는 실험에서 측정된 용량과 제안된 용량 추정 방법에 따른 추정된 용량을 나타낸다. 실험에서 측정된 실제 용량 대비 최대 0.2675Ah 오차를 보인다. (c)와 (d)는 실제 SOC와 추정된 SOC 및 오차를 나타낸다. 그림에서 볼 수 있듯이 최대 오차는 9%이지만 RMSE(Root Mean Square Error) 식을 통하여 RMSE 값 3.9749 이내로 추정할 수 있음을 확인하였다.

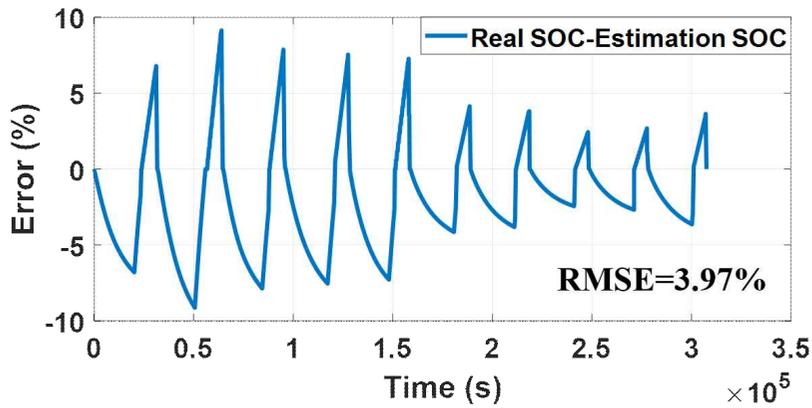


(a)



(b)

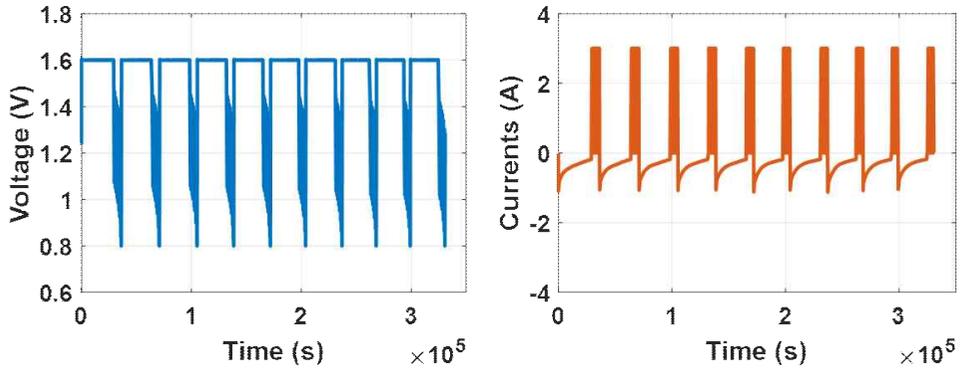
(c)



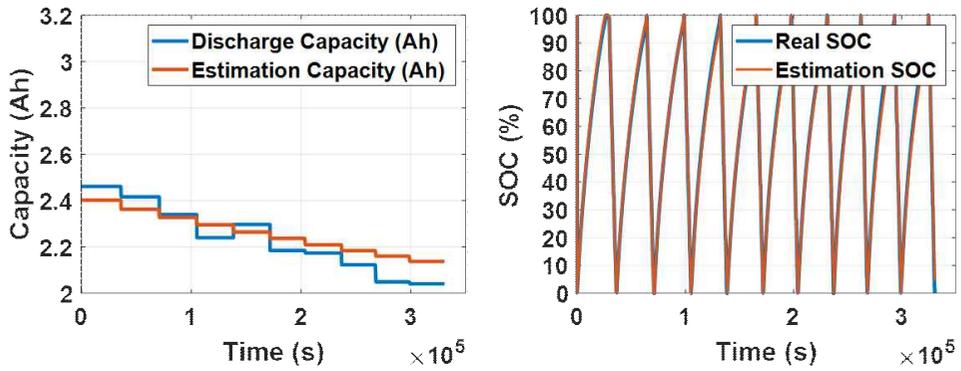
(d)

Figure 4.8 Capacity and SOC estimation results of the VRFB cell during 15–24 cycles (cumulated capacity 40–64 Ah). (a) voltage and current waveform, (b) capacity estimation result, (c) SOC estimation result, and (d) SOC error.

다음 그림 4.9는 76~85 사이클에 대한 용량과 SOC 추정 결과를 나타낸다. (a)는 실험에서 측정된 전압과 전류 파형이고, (b)는 실험에서 측정된 용량과 제안된 용량 추정 방법에 따른 추정된 용량을 나타낸다. 실험에서 측정된 실제 용량 대비 최대 0.0596Ah 오차를 보인다. (c)와 (d)는 실제 SOC와 추정된 SOC 및 오차를 나타낸다. 그림에서 볼 수 있듯이 최대 오차는 5%이지만 RMSE 값 1.8299 이내로 추정할 수 있음을 확인하였다.

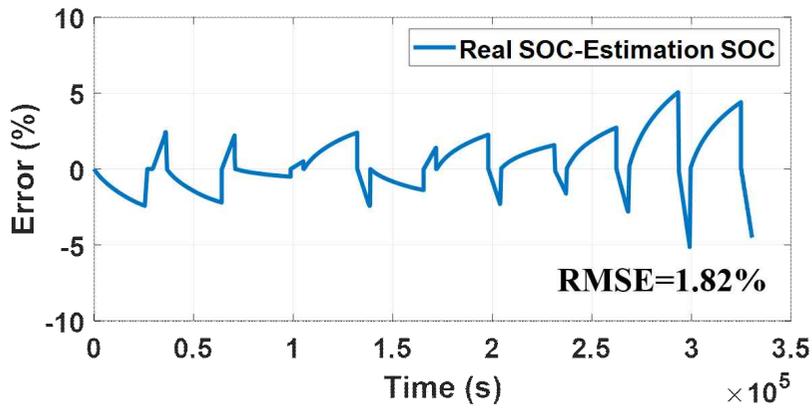


(a)



(b)

(c)



(d)

Figure 4.9 Capacity and SOC estimation results of the VRFB cell during 76–85 cycles (cumulated capacity of 188–208 Ah). (a) Voltage and current waveform, (b) capacity estimation result, (c) SOC estimation result, and (d) SOC error.

제안된 용량 추정 및 상태 추정 방법의 추정 성능은 용량의 경우 4.94%, SOC의 경우 3.97%의 RMSE 오차 성능을 보인다. 본 용량 추정 및 상태 추정 연구의 결과는 기존 연구의 결과와 비교하였을 때 다음과 같은 차이점이 있다. Wei et al. 가 제시하였던 확장 칼만 필터의 추정기를 이용한 용량 추정 및 상태 추정 연구에서는 용량 추정 오차 3.06%, SOC 오차 성능 0.69%를 제시하였다[32]. 해당 결과는 본 연구에서 제시하는 방법보다 높은 정확도를 보이지만, 해당 연구는 용량 감소가 발생하지 않은 단기 사이클에 대한 추정 성능만을 제시하였기 때문에 장기 사이클 조건에서 추가적인 연구가 필요하다. Cao et al. 가 제시한 용량 추정 및 상태 추정에 관한 연구는 2개의 확률론적 신경망 모델을 이용하여 총 20개의 단시간 샘플에 대한 테스트를 실시한 결과 용량 추정 오차는 5.4%, SOC 성능 오차는 2.3%으로 나타났다[33]. 해당 결과는 본 연구에서 제시한 추정 방법과 유사한 추정 성능 결과를 보이지만 신경망을 짧은 주기별로 평가하였기 때문에 긴 시간 동안의 추정 알고리즘의 성능을 분석해야 한다.

본 연구에서는 전해액의 리튬이온 이동 과정을 고려하면서 전압과 전류 외 전해액 부피 변수를 이용하여 용량 추정 및 상태 추정하는 방법을 제시하였으며, 알고리즘은 장기 사이클 조건에서 검증되었기 때문에 기존 연구보다 우수하다고 판단된다. 제안된 용량 추정 모델의 성능을 향상시키기 위해 내부 파라미터, 온도, 각 사이클 별 만충 시점의 전해액 부피 등의 인자를 추가 변수로 설계하여 모델링을 설계해야 하고 셀과 스택의 내부 파라미터가 비례 관계에 있음을 본 연구에서 확인하였기 때문에 셀 추정 모델을 기반으로 한 스택 용량 추정 및 상태 추정 연구가 수행되어야 한다.

제 5장 결론

본 연구에서는 다변수 인자를 고려한 40W급 VRFB 스택 효율 및 내부 파라미터, 가용전력 등의 시스템 특성 분석 결과를 제시하였다. 또한, 크로스오버로 인한 용량 저감을 회복시키기 위한 리밸런싱 과정을 고려한 전해액 부피 및 누적 전하량을 이용한 10W급 VRFB 단일 셀 레벨의 용량 추정 및 상태 추정에 관한 연구 결과를 제시하였다.

전류 조건 및 유량 조건별 VRFB 충·방전 사이클링 실험, OCV 및 내부 파라미터 측정 사이클링 실험, 가용전력 계산을 위한 DCIR 실험, 자가방전 실험 등 VRFB 스택 시스템 특성 분석을 위한 실험을 진행하였다. 앞선 실험을 통해 도출한 파라미터들을 분석하여 효율 운전을 위한 전류 조건 및 유량 조건을 제시하였다. VRFB 시스템을 효율적으로 운전하기 위해서는 단일 셀 당 50mLPM, 0.5mL/min·cm 수준의 저유량 조건으로 운전을 하는 것이 좋다. 가용 용량을 최대로 사용하기 위해서는 충전 과정은 전류 1A 조건, 방전 과정은 자가방전으로 인한 용량 손실을 고려하여 3A 조건으로 운전하는 것이 좋다. 가용전력은 낮은 유량 조건에서 High SOC 구간에서는 6A 조건으로 운전하고 Low SOC 구간에서는 1A 조건으로 운전하였을 때 최대값을 보였다. 특히 Low SOC 구간에서는 내부 임피던스 증가로 인해 전극 단자의 온도가 상승하였고 6A 조건에서는 28℃까지 증가하였다. VRFB의 열침전 현상을 방지하기 위해서는 Low SOC 구간에서는 저전류 운전이 필수적이라 판단된다.

BMS 알고리즘 설계 측면에서는 VRFB의 문제인 크로스오버 현상을 고려한 VRFB 용량 추정 및 상태 추정 결과를 제시함으로써 크로스오버로 인한 용량 저하 및 노화 문제를 해결하였다. 전해액 부피와 누적 전하량을 이용한 용량 추정 및 상태 추정에 관한 결과는 용량 추정 오차는 약 4.94%, SOC 오차는 RMSE 3.97% 수준으로 장기 사이클링 및 리밸런싱을 고려하지 않았던 기존 연구들과 대비하였을 때 추정 성능이 우수함을 확인하였다.

향후 연구에서는 본 연구에서 제시한 최적 효율 운전을 위한 파라미터 분석 결과를 활용한 VRFB 스택 최적 효율 운전 제어 연구가 진행되어야 한다. 또한, 용량 추정 및 상태 추정에 대한 정확도 상승을 위해 전류 밀도 및 유량 조건, 휴지 시간, 내부 파라미터 성분 등을 반영한 스택 용량 추정 모델 및 알고리즘 설계가 필요하다.

【참고문헌】

- [1] IEA, International Energy Agency World Energy Investment 2023 Report
- [2] BloombergNEF New Energy Outlook 2022, <https://about.bnef.com/new-energy-outlook/>
- [3] Guney, Mukrimin Sevket, and Yalcin Tepe. "Classification and Assessment of Energy Storage Systems." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 75 (2017): 1187-97.
- [4] Castillo, Anya, and Dennice F Gayme. "Grid-Scale Energy Storage Applications in Renewable Energy Integration: A Survey." *Energy Conversion and Management* 87 (2014): 885-94.
- [5] da Silva Lima, Lúcia, Mattijs Quartier, Astrid Buchmayr, David Sanjuan-Delmás, Hannes Laget, Dominique Corbisier, Jan Mertens, and Jo Dewulf. "Life Cycle Assessment of Lithium-Ion Batteries and Vanadium Redox Flow Batteries-Based Renewable Energy Storage Systems." *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 46 (2021): 101286.
- [6] Diaz, Laura Bravo, Xuanze He, Zhenwen Hu, Francesco Restuccia, Monica Marinescu, Jorge Varela Barreras, Yatish Patel, Gregory Offer, and Guillermo Rein. "Meta-Review of Fire Safety of Lithium-Ion Batteries: Industry Challenges and Research Contributions." *Journal of The Electrochemical Society* 167, no. 9 (2020): 090559.
- [7] Kong, Lingxi, Chuan Li, Jiuchun Jiang, and Michael G Pecht. "Li-Ion Battery Fire Hazards and Safety Strategies." *Energies* 11, no. 9 (2018): 2191.

- [8] Chen, Yuqing, Yuqiong Kang, Yun Zhao, Li Wang, Jilei Liu, Yanxi Li, Zheng Liang, et al. "A Review of Lithium-Ion Battery Safety Concerns: The Issues, Strategies, and Testing Standards." *Journal of Energy Chemistry* 59 (2021): 83-99.
- [9] Mrozik, Wojciech, Mohammad Ali Rajaeifar, Oliver Heidrich, and Paul Christensen. "Environmental Impacts, Pollution Sources and Pathways of Spent Lithium-Ion Batteries." *Energy & Environmental Science* 14, no. 12 (2021): 6099-121.
- [10] Birkl, Christoph R, Matthew R Roberts, Euan McTurk, Peter G Bruce, and David A Howey. "Degradation Diagnostics for Lithium Ion Cells." *Journal of Power Sources* 341 (2017): 373-86.
- [11] Velázquez-Martínez, Omar, Johanna Valio, Annukka Santasalo-Aarnio, Markus Reuter, and Rodrigo Serna-Guerrero. "A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective." *Batteries* 5, no. 4 (2019): 68.
- [12] Alotto, Piergiorgio, Massimo Guarnieri, and Federico Moro. "Redox Flow Batteries for the Storage of Renewable Energy: A Review." *Renewable and sustainable energy reviews* 29 (2014): 325-35.
- [13] Weber, Adam Z, Matthew M Mench, Jeremy P Meyers, Philip N Ross, Jeffrey T Gostick, and Qinghua Liu. "Redox Flow Batteries: A Review." *Journal of applied electrochemistry* 41 (2011): 1137-64.
- [14] Jeong, Daein, and Seunghun Jung. "Numerical Analysis of Cycling Performance of Vanadium Redox Flow Battery." *International Journal of Energy Research* 44, no. 7 (2020): 5209-22.

- [15] Bhattarai, Arjun, Purna C Ghimire, Adam Whitehead, Rüdiger Schweiss, Günther G Scherer, Nyunt Wai, and Huey Hoon Hng. "Novel Approaches for Solving the Capacity Fade Problem During Operation of a Vanadium Redox Flow Battery." *Batteries* 4, no. 4 (2018): 48.
- [16] Xiong, Binyu, Jiyun Zhao, Zhongbao Wei, and Maria Skyllas-Kazacos. "Extended Kalman Filter Method for State of Charge Estimation of Vanadium Redox Flow Battery Using Thermal-Dependent Electrical Model." *Journal of Power Sources* 262 (2014): 50-61.
- [17] Kim, Jungmyung, and Heesung Park. "Experimental Analysis of Discharge Characteristics in Vanadium Redox Flow Battery." *Applied Energy* 206 (2017): 451-57.
- [18] Kim, Jungmyung, and Heesung Park. "Experimental Analysis of Discharge Characteristics in Vanadium Redox Flow Battery." *Applied Energy* 206 (2017): 451-57.
- [19] Cunha, Álvaro, Jorge Martins, Nuno Rodrigues, and FP Brito. "Vanadium Redox Flow Batteries: A Technology Review." *International Journal of Energy Research* 39, no. 7 (2015): 889-918.
- [20] Jung, Hyeonhong, and Seongjun Lee. "A Study on Capacity and State of Charge Estimation of VRFB Systems Using Cumulated Charge and Electrolyte Volume under Rebalancing Conditions." *Energies* 16, no. 5 (2023): 2478.
- [21] 임남규, 송희욱, 정현홍, and 이성준. "누적 전하량을 이용한 VRFB 시스템의 용량 추정에 관한 연구." *전기학회논문지* 70, no. 9 (2021): 1304-11.

- [22] Skyllas-Kazacos, Maria, and Michael Kazacos. "State of Charge Monitoring Methods for Vanadium Redox Flow Battery Control." *Journal of Power Sources* 196, no. 20 (2011): 8822-27.
- [23] Wei, Zhongbao, Arjun Bhattarai, Changfu Zou, Shujuan Meng, Tuti Mariana Lim, and Maria Skyllas-Kazacos. "Real-Time Monitoring of Capacity Loss for Vanadium Redox Flow Battery." *Journal of Power Sources* 390 (2018): 261-69.
- [24] Haisch, T, H Ji, and C Weidlich. "Monitoring the State of Charge of All-Vanadium Redox Flow Batteries to Identify Crossover of Electrolyte." *Electrochimica Acta* 336 (2020): 135573.
- [25] Kim, Soowhan, Edwin Thomsen, Guanguang Xia, Zimin Nie, Jie Bao, Kurtis Recknagle, Wei Wang, et al. "1 Kw/1 Kwh Advanced Vanadium Redox Flow Battery Utilizing Mixed Acid Electrolytes." *Journal of Power Sources* 237 (2013): 300-09.
- [26] Karrech, A, K Regenauer-Lieb, and F Abbassi. "Vanadium Flow Batteries at Variable Flow Rates." *Journal of Energy Storage* 45 (2022): 103623.
- [27] Ma, Xiangkun, Huamin Zhang, Chenxi Sun, Yi Zou, and Tao Zhang. "An Optimal Strategy of Electrolyte Flow Rate for Vanadium Redox Flow Battery." *Journal of power sources* 203 (2012): 153-58.
- [28] Lee, Seongjun, and Jonghoon Kim. "Power Capability Analysis of Lithium Battery and Supercapacitor by Pulse Duration." *Electronics* 8, no. 12 (2019): 1395.
- [29] Schwenzer, Birgit, Jianlu Zhang, Soowhan Kim, Liyu Li, Jun Liu, and Zhenguo Yang. "Membrane Development for Vanadium Redox Flow Batteries." *ChemSusChem* 4, no. 10 (2011): 1388-406.

- [30] Tang, Ao, Simon Ting, Jie Bao, and Maria Skyllas-Kazacos. "Thermal Modelling and Simulation of the All-Vanadium Redox Flow Battery." *Journal of Power Sources* 203 (2012): 165-76.
- [31] Parasuraman, Aishwarya, Tuti Mariana Lim, Chris Menictas, and Maria Skyllas-Kazacos. "Review of Material Research and Development for Vanadium Redox Flow Battery Applications." *Electrochimica Acta* 101 (2013): 27-40.
- [32] Wei, Zhongbao, King Jet Tseng, Nyunt Wai, Tuti Mariana Lim, and Maria Skyllas-Kazacos. "Adaptive Estimation of State of Charge and Capacity with Online Identified Battery Model for Vanadium Redox Flow Battery." *Journal of Power Sources* 332 (2016): 389-98.
- [33] Cao, Hongfei, Xinjian Zhu, Haifeng Shen, and Meng Shao. "A Neural Network Based Method for Real-Time Measurement of Capacity and Soc of Vanadium Redox Flow Battery." Paper presented at the International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, 2015.
- [34] Xiong, Binyu, Jiyun Zhao, Yixin Su, Zhongbao Wei, and Maria Skyllas-Kazacos. "State of Charge Estimation of Vanadium Redox Flow Battery Based on Sliding Mode Observer and Dynamic Model Including Capacity Fading Factor." *IEEE Transactions on Sustainable Energy* 8, no. 4 (2017): 1658-67.
- [35] Yang, Bo, Advait Murali, Archith Nirmalchandar, Buddhinie Jayathilake, GK Surya Prakash, and SR Narayanan. "A Durable, Inexpensive and Scalable Redox Flow Battery Based on Iron Sulfate and Anthraquinone Disulfonic Acid." *Journal of The Electrochemical Society* 167, no. 6 (2020): 060520.
- [36] Rivera-Barrera, Juan Pablo, Nicolás Muñoz-Galeano, and Henry Omar Sarmiento-Maldonado. "Soc Estimation for Lithium-Ion Batteries: Review and Future Challenges." *Electronics* 6, no. 4 (2017): 102.

- [37] Kim, Taesic, Wei Qiao, and Liyan Qu. "Online State of Charge and Electrical Impedance Estimation for Multicell Lithium-Ion Batteries." Paper presented at the 2013 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC), 2013.