

Carbon/PVC 복합전극의 제조 및 전 바나듐계 레독스-흐름전지에의 응용

- Preparation of the Carbon/PVC Composite Electrode and application to All-Vanadium Redox Flow Battery -

유 철 휘*
장 인 영*
정 현 철*
김 종 철*
강 안 수*

Astract

All-vanadium redox flow battery(VRFB) has been studied actively as one of the most promising electrochemical energy storage systems for a wide range of applications such as electric vehicles, photovoltaic arrays, and excess power generated by electric power plants at night time. CPCE has been shown to have the characteristics as an excellent current collector for VRFB and electrochemical properties of specific resistivity 0.31 Ω cm, which were composed of G-1028 80 wt%, PVC 10 wt%, DBP 5 wt% and FS 5 wt%. Energy efficiencies of VRFB with the CPCE and the existing electrode assembly were 84.14 % and 77.24 % respectively, in charge/discharge experiments at constant current of 200 mA, and the CPCE was confirmed to be suitable as the electrode of VRFB.

1. 서론

전력 수요량은 국민생활 수준의 향상과 산업구조의 고도화에 따라 매년 급증하고 있으며 일간, 주간, 월간 및 계절간 전력수요의 변동이 심하게 되었다. 이는 발전원에서 부하변동에 따른 운전을 하기 때문에 가동률의 저하를 의미하며, 따라서 안정적인 전기 에너지의 공급과 효율을 높이기 위하여 전력을 적절히 저장하거나 방출할 수 있는 효율이 높은 에너지 저장시스템의 개발은 필수적이다. 또한 에너지 밀도가 낮아 실용화에 어려움을 겪고 있는 태양광 및 풍력 발전 등과 같은 대체에너지를 이용한 산간 오지의 전력 공급장치(remote area power supply system) 실용화를 위해서도 대용량의 에너지 저장시스템이 요구되고 있다[1,2].

* 명지대학교 화학공학과

이러한 문제 해결의 한 방법으로 양수발전, flywheel, 압축공기의 이용, 초전도 코일 및 대용량, 고효율의 2차전지 개발 등이 활발히 연구되고 있다. 이 중 2차전지와 양수발전이 현재 가장 유력한 에너지 저장시스템으로 연구되고 있으나, 양수발전은 수만, 수백만 kW급의 설비를 위해서는 입지 상의 제약과 경제적인 부담이 크기 때문에 신형 2차전지에 대한 연구가 집중되고 있다. 대용량의 전력저장을 위한 2차전지로서는 납축전지, Na/S전지, Zn/Br전지 및 레독스-흐름전지 등이 있다. 이 중 레독스-흐름전지는 최근에 많이 주목받고 있는 대용량의 2차전지로서 미국의 NASA(National Aeronautics and Space Administration), 호주의 NSWU(New South Wales University) 및 일본의 통산성 산하 ETL(Electro Technical Laboratory) 등에서 많은 연구가 수행되고 있는 유망한 에너지 저장시스템이다[3,4].

VRFB(all Vanadium Redox Flow Battery)의 구성 요소 중 이온교환막과 전극은 전지의 성능에 가장 중요한 역할을 하며, 전기전도도, 기계적 강도, 투과도, 전기화학적 반응성 및 전해질 내에서의 화학적 안정성 등이 양호한 carbon/polymer 복합전극의 제조와 carbon felt의 활성화는 VRFB의 연구 개발에서 필수적인 과제가 되고 있다. 본 연구에서는 범용 고분자인 PVC와 graphite powder를 이용하여 전기전도도가 우수하고 전해질의 투과를 방지할 수 있는 새로운 VRFB용 집전체로 CPCS(carbon PVC composite sheet)를 제조하였다. 또한 기존의 VRFB용 전극으로 사용되고 있는 carbon felt를 열 및 화학적 활성화에 비하여 간단한 전기화학적으로 양극 산화하여 친수성 관능기 도입과 표면의 원소함량 변화 등을 알아보았다. 새로운 집전체인 CPCS와 양극 산화 후의 carbon felt를 결합하여 VRFB용 복합전극 CPCE(carbon PVC composite electrode)를 제조하였고 VRFB를 구성하여 충/방전 실험을 통하여 본 연구에서 제조된 CPCE가 VRFB의 전류효율, 전압효율 및 에너지 효율에 어떠한 영향을 주었는지를 알아보았다.

2. 실험

CPCS의 제조를 위하여 사용한 고분자인 PVC (Polyvinyl Chloride, Aldrich, M_n 35,000, M_w 62,000)는 6대 범용 고분자로서 가격이 저렴하고, 내수성, 내산성, 내알칼리성 및 난연성이 우수한 특징이 있으며, 많은 용제에도 안정적이다. PVC를 용매인 THF에 교반하며 용해시킨 후에, CPCS에 유연성을 추가하기 위하여 가소제(plasticizer)를 첨가하였다. 가소제를 첨가하여 교반한 후 graphite powder G-1028(Osaka Gas, Japan, 비표면적 $2.07 \text{ m}^2/\text{g}$, particle size $13.2 \mu\text{m}$, 비중 2.2) 및 coconut shell계 activated carbon powder인 YP-17(Kuraray Chemical, Japan, 비표면적 $1,566 \text{ m}^2/\text{g}$, 세공부피 0.76 mL/g , 세공경 10.86 \AA)과 분산제인 FS(fumed Silica, CAV-O-SIL LM-150, 99.8 %, Belgium)를 첨가하여 1시간, 1,000 rpm으로 교반하였다. 균일하게 혼합된 slurry를 doctor blade위에서 일정한 두께로 casting하고, 상온에서 건조하여 CPCS를 제조하였고 상온 DC 전기전도도를 측정하였다.

본 연구에 사용된 VRFB용 carbon felt로는 현재 흐름전지용 전극으로 사용되고 있

는 PAN 계열의 GF20-3(Nippon Carbon, 두께 3mm, Japan) 및 rayon 계열의 GF20-5(Nippon Carbon, 두께 5mm, Japan) carbon felt를 사용하였다. 전극의 활성화 실험에서 전해질 용액으로는 H_2SO_4 와 KOH를 각각 사용하였다. 이 때 사용되는 전해질 용액은 산으로 0.05 M H_2SO_4 를 사용하였고, 염기로 0.1 M KOH를 사용하였다. 양극 산화를 위한 장치는 삼전극 시스템으로써, Potentio/Galvanostat(EG &G Princeton Applied Research, 273A) 기기를 사용하였다. 전극의 양극 산화 후 표면의 원소 함량 변화를 알아보기 위하여 XPS(VG, Escalab 210)를 이용하였다.

CPCS와 양극 산화 후의 carbon felt를 결합하여 CPCE를 제조하였고, VRFB를 구성하여 충/방전 실험을 하였고, 본 연구에서 제조된 CPCE가 VRFB의 전류효율, 전압효율 및 에너지 효율에 어떠한 영향을 주었는지를 알아보았다.

3. 결과

3.1. Carbon/PVC 집전체의 비저항

본 연구에서는 내식성을 고려하여 VRFB용 집전체로서 고분자로 PVC와 전도성 입자로 G-1028 및 YP-17을 단독 또는 혼합하여 CPCS를 제조하였고, CPCS 조성에 따른 비저항을 측정하였다. CPCS의 비저항은 고분자와 전도성 입자의 함량에 직결되며 전도성 입자의 함량이 증가하면서 지수함수적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 고분자의 함량이 낮을 때는 YP-17을 사용했을 때보다 G-1028을 사용했을 때의 비저항이 낮았으며, 전도성 입자로 G-1028을 사용하고 PVC 함량이 10 wt% 일 때 가장 낮은 비저항 0.26 Ωcm 를 나타내었다. 10 wt% 이하의 PVC 함량에서는 CPCS가 제조되지 않았으며, 이는 결합제로 쓰이는 PVC의 함량이 너무 낮아서 전도성 입자간의 결합력이 저하된 것으로 사료된다. 비저항을 측정해 본 결과 CPCS 제조 시 전도성 입자로 G-1028을 사용하고 PVC 함량이 10 wt% 이하일 때 비저항이 1 Ωcm 이하로 전기적 특성이 우수하고, 물리적 특성이 양호하여 이후의 실험에서는 PVC 함량을 10 wt%로 고정하였다. CPCS를 경질, 반경질 상태로 제조하기 위하여 DBP 함량을 5, 10, 20 및 30 wt%로 변화시켜 주었다. 비저항 측정 결과 DBP 함량이 증가하면 전도성 입자의 함량이 줄어들어, 비저항이 상승하였으나, 급격한 비저항 변화를 보이지는 않았으며 이는 DBP가 PVC 사슬 사이에 존재하여 전도성 입자가 보다 균일하게 분산되었기 때문이라고 생각되었다. PVC와 DBP의 wt% 비율이 1:1 이상에서 CPCS의 유연성이 급격히 증가하였고 CPCE를 제조하는데 어려움이 있었으며, 비저항도 같이 상승하여 이후의 실험에서 DBP의 함량은 5 wt%로 고정하였다. CPCS 제조 시 분산제로 FS를 사용하면서, doctor blade에서 casting할 때 흐름특성 및 균일성에 우수함을 나타내었다. 그러나 FS의 함량이 10 wt% 이상에서 CPCS표면에 FS가 용출되어 이후의 CPCS 제조 시 FS의 함량은 5 wt%로 고정하였다. DBP 및 FS 등의 첨가 없이 제조된 CPCS의 전기전도도가 가장 우수하였으나, 첨가제를 사용하여 제조한 CPCS의 제조 특성이 양호하여 DBP 및 FS를 첨가하여 집전체를 제조하였다. 실험 결과 G-1028 80 wt%,

PVC 10 wt%, DBP 5 wt% 및 FS 5 wt%의 조성에서 CPCS를 제조하였고, 이 때의 비저항은 $0.31 \Omega\text{cm}$ 로 VRFB용 집전체로 사용하는데 무리가 없었다.

3.2. 양극산화 후 carbon felt의 표면 특성

Carbon felt의 화학적, 전기화학적 및 열적 활성화 등을 통하여 전극표면에 도입되는 관능기로는 C-O와 C=O(carbonyl group), C-OH(phenol group), C-O-C(ether group) 및 -COOH(carboxyl group) 등을 들 수 있다. 이러한 친수성 관능기들이 소수성의 탄소전극 표면에 도입되면 전해질 내에서 산화/환원 반응을 원활하게 한다고 알려져 있다[5]. 본 연구에서는 KOH 및 H_2SO_4 를 이용하여 carbon felt를 양극 산화 후, carbon felt 표면의 원소비의 변화와 관능기 도입을 알아보기 위하여 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용 carbon felt 표면을 분석하였다. GF20-3 및 GF20-5 carbon felt의 wide scan 결과 전극의 표면에서 C와 O의 signal이 관측되었고 다른 원소의 signal은 거의 관측되지 않아 전극표면에서 C와 O 이외의 원소 함량이 매우 낮음을 알 수 있었다. GF20-3 및 GF20-5 carbon felt 모두 O의 함량은 매우 낮았으며 특히 rayon계열의 GF20-5 carbon felt에서 O의 함량이 매우 낮았다.

PAN 계열의 GF20-3 carbon felt를 H_2SO_4 로 양극 산화했을 때 O 1s/C 1s intensity 비율이 0.4328에서 0.9094로 약 2.1 배 가량 증가하였고 KOH로 양극 산화했을 때의 0.4328에서 0.9075로 약 2.1 배 가량 증가한 결과를 나타내었다. Rayon 계열의 GF20-5 carbon felt를 H_2SO_4 로 양극 산화했을 때 O 1s/C 1s 비율이 0.2985에서 처리 후 0.8572로 약 2.9 배 가량 증가하였고, KOH로 양극 산화했을 때 0.2985에서 0.4818로 약 1.6 배 가량 증가한 결과를 나타내었다. 실험 결과 GF20-3 및 GF20-5 carbon felt 모두 양극 산화 후에 O 1s의 intensity가 현저하게 증가함을 알 수 있었고 KOH보다는 H_2SO_4 가 더욱 효과적임을 알 수 있었다. 이상의 결과로 양극 산화 이후에 carbon felt 표면이 산화되어 산소가 포함된 관능기가 도입되었음을 알 수 있었다.

GF20-5 carbon felt를 KOH 및 H_2SO_4 로 양극 산화한 후 전극표면에 도입된 관능기를 분석하기 위하여 C 1s peak 및 O 1s peak를 curve fitting 하였다. Carbon felt 표면에서 발견될 수 있는 산화물의 관능기 peak는 기 연구자에 의하여 알려져 있으며, C-C main peak는 284 eV 정도에서 관측된다[5]. C 1s peak를 curve fitting한 결과, 전극표면에는 4 종류의 관능기가 분포하며, main peak로써 각각 1.5, 2.1, 4.5 및 5.9 eV shift 되어 있다[6]. Oxide 1은 hydroxide(C-OH) 또는 ether(C-O-C) group이며, oxide 2는 carbonyl(C=O) group, oxide 3은 ether carbonyl(COOH) 또는 ester(COOR) group이고 oxide 4는 carbon 사이의 $\pi-\pi^*$ 결합 또는 $-\text{CO}_3^-$ group임을 알 수 있었다. O 1s peak를 curve fitting한 결과 양극 산화 후에 전극의 표면에서 C-O 및 C=O 또는 C-O-C 두 종류의 관능기가 존재함을 확인할 수 있었고 그 비율은 약 2:1 정도이었다. 분석 결과 양극 산화 후 전극표면에 산소를 포함한 다양한 관능기가 도입됨을 알 수 있었으며, 특히 -OH group의 도입이 두드러졌다. 전극표면에 도입된 -OH group에 의한 C-O 관능기는 carbon felt의 소수성 구조를 친수성으로 전환시키면서 전기화학 반응의 활성점(active site) 증가효과를 일으킬 것으로 예상되었다.

3.3 VRFB의 충/방전 효율

기존의 VRFB 시스템에서 사용되었던 graphite plate 집전체와 양극 산화 이전의 GF20-5 전극을 사용한 VRFB와 본 연구에서 제조한 CPCE를 양/음극 재료로 채택한 VRFB를 구성하여 충/방전 효율을 비교하였다. 충/방전 실험은 0.2 A 정전류 에서 진행하였고 전해질은 2 M VOSO₄ 와 3 M의 H₂SO₄를 사용하였다.

실험 결과 기존의 전극 assembly를 사용한 VRFB에 비하여 CPCE를 사용한 VRFB의 경우 충전 시 전압이 낮고, 방전 시 전압이 높아 충/방전 특성이 상대적으로 우수하였다. 기존의 VRFB 시스템에서는 전류효율 91.81 %, 전압효율 84.13 % 및 에너지효율 77.24 %이었으며 CPCE를 이용한 VRFB에서는 전류효율 94.12 %, 전압효율 89.40 % 및 에너지효율 84.14 %로서 기존의 VRFB 시스템보다 모든 효율이 우수하였다. CPCE를 채택한 VRFB에서 기존의 VRFB 시스템보다 전류효율은 2.31 %, 전압효율은 5.27 % 증가하였고, 전압효율이 크게 증가했음을 알 수 있었다. 이는 활성화 과전압의 감소에 기인하는 것이며 carbon felt를 양극 산화했을 때 표면에서 관찰되었던, 친수성 관능기의 도입 때문이라고 사료된다. 이로써 carbon felt를 양극 산화하여 제조한 CPCE가 VRFB용 복합전극으로서 적합함을 다시 확인할 수 있었다.

4. 결론

기존의 VRFB 시스템에서 쓰이고 있는 전극 assembly를 대체하기 위하여, 양극 산화 후의 carbon felt와 CPCS를 결합하여 CPCE를 제조하였고 VRFB에 채택하여 그 성능을 측정하였다. 이상의 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전도성 입자로 G-1028, 고분자로 PVC, 가소제로 DBP 및 분산제로 FS를 사용하여 물리적, 전기화학적 특성이 양호한 CPCS를 제조하였고, 기존의 집전체 제조방법인 열압착 방법에 비하여 저렴하고 용이하게 집전체를 제조하였다. G-1028 80 wt%, PVC 10 wt%, DBP 5 wt% 및 FS 5 wt%의 조성에서 비저항 0.31 Ω cm인 우수한 VRFB용 집전체를 제조하였다.
2. 기존의 VRFB에서 전극으로 쓰이던 PAN 계열의 GF20-3 및 rayon 계열의 GF20-5 carbon felt를 0.05 M H₂SO₄와 0.1 M KOH 전해질에서 양극 산화하였다. GF20-5 carbon felt를 H₂SO₄ 전해질에서 0.1 A로 양극 산화했을 때 carbon felt 표면의 산소 농도가 가장 많이 증가하였다. XPS로 분석한 결과 네 가지 친수성 관능기가 carbon felt 표면에서 발견되었고 양극 산화법이 열적, 화학적 활성화와 동일한 효과를 나타냄을 알 수 있었다.
3. 기존의 전극 assembly로 구성된 VRFB와 CPCE를 채택한 VRFB 시스템을 충/방전 실험을 통하여 비교하였다. CPCE를 채택한 VRFB에서의 에너지 효율은 84.14 % 이었고 기존의 전극 assembly를 사용한 VRFB 시스템보다 전류효율은 2.31 %, 전압효율은 5.27 % 및 에너지효율은 12.16 % 증가하였다.

5. 참고문헌

- [1] Butler, D., "Requirements for Batteries in Remote Area Power Supply Systems Based on Technical Modelling and Field Experience", *J. Power Sources*, **59**, 99 (1995).
- [2] Tsuda, I., Kusuke, K., and Nozaki, K., "Annual Simulation Results of PV System with Redox Flow Battery", *Solar Materials and Solar Cells*, **35**, 503 (1994).
- [3] Sum, E. and Kazacos, M. S., "A Study of the V(II)/V(III) Redox Couple for Redox Flow Cell Application", *J. Power Sources*, **15**, 179(1985).
- [4] Thaller, L. H., "Electrically Rechargeable Redox Flow Cell", NASA TMX-71540, U. S. Dept of Energy(1974).
- [5] Kinoshita, K. and Bett, J. A. S., "Potentiodynamic Analysis of Surface Oxides on Carbon Black", *Carbon*, **11**, 403(1973).
- [6] Kashimura, S., Murai, Y., Tamai, Y., Hirose, R., Ishifune, M., Iwase, H., Yamashita, H., Yamashita, N., and Kakegawa, H., "Preparation of Novel Modified Electrode By Anodic Oxidation of Carbon Fiber with Radical NO_3^{\cdot} and Its Application to the Selective Reduction of Acetophenone", *Electrochim. Acta*, **46**, 3265(2001).