

납이 용해된 전해액을 사용하는 레독스 플로우 전지의 특성

안상용* · 김응진

한국특수전지 기술연구소

(2011년 10월 14일 접수 : 2011년 11월 24일 채택)

Characteristics of Redox Flow Battery Using the Soluble Lead Electrolyte

Sang Yong An* and Eung Jin Kim

R&D Center, Korea Special Battery, Changwon 45-1, Korea

(Received October 14, 2011 : Accepted November 24, 2011)

초 록

납이 용해된 수용성메탄술폰산을 전해액으로 사용하는 레독스 플로우 전지의 전기화학적 특성과 성능을 평가하였다. 납과 이산화납의 부착, 용해과정을 평가하기 위해 전압전류법을 실시하였다. 음전위 쪽으로 순방향 주사에서 뚜렷한 환원피크는 관찰되지 않고, 전류는 서서히 증가하였다. 음전위 구간에서 역방향 주사에서 산화피크의 on-set potential은 -0.47 V(vs SCE) 에서 관찰되었다. 양전위 구간에서는 순방향과 역방향에서 뚜렷한 피크가 나타났다. 비이커 셀내에 설치된 전극으로 충전 실험을 실시하였다. 납의 충전(부착)은 약 0.5 V(vs SCE) , 납의 방전(용해)은 약 0.25 V(vs SCE) 에서 진행되었으며, 충전 및 방전의 전위 차이는 약 0.25 V 이다. 이산화납의 초기 충전(부착)은 1.7 V(vs SCE) 에서 진행되었고, 방전(용해)은 0.95 V 부근의 일정전위에서 진행되었다. 두번째 사이클에서, 충전은 1.5 V(vs SCE) 이하에서 시작되고, 이후 전위가 1.7 V(vs SCE) 로 증가하였다. 방전 전위는 약 1.0 V 로 안정적으로 유지하였다.

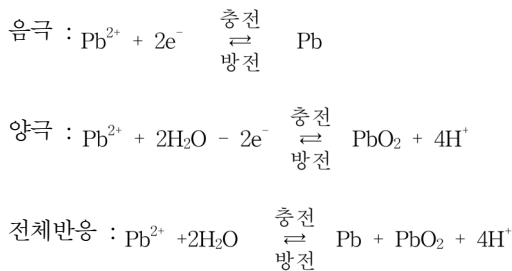
Abstract : The electrochemical characteristics and performance of redox flow battery using the soluble lead has been evaluated. Cyclic voltammetry was performed on the materials to evaluate deposition and dissolution of lead and lead dioxide. In the negative region, a reduction peak is not observed, and on the reverse scan, on-set voltage is observed at -0.47 V(vs SCE) . In the positive region, the distinct peak is observed on the forward and reverse scan. The charge/discharge experiments were carried out graphite electrode in the beaker cell. The charging(deposition) of lead occurs at around 0.5 V(vs SCE) and discharging(dissolution) of lead occur at around 0.25 V(vs SCE) . The potential difference is about 0.25 V . The charging(deposition) of dioxide lead is at 1.77 V(vs SCE) and discharging(dissolution) is at around 0.95 V(vs SCE) during first cycle. On subsequent cycles, the charging of dioxide lead starts at below 1.5 V(vs SCE) , after a period the voltage increase to 1.7 V(vs SCE) . The voltage of discharging is stable at around 1.0 V(vs SCE) .

Keywords : Redox battery, Methanesulfonic acid, Deposition, Dissolution

*E-mail: ahn-hb@hanmail.net

1. 서 론

전력수요 증대와 아울러 주야간 최대 최소 부하율 심화로 전력 공급에 있어 부하평준화, 변동부하 보상, 계통 안정화 등이 요구되고 있다. 이차전지를 이용한 전력저장시스템은 다양한 전력저장시스템 중에서 양수발전소를 제외하고 가장 실용화 단계에 도달해 있는 시스템으로 세계 각국에서 연구개발 및 실증이 활발히 추진되고 있다.¹⁾ 전력 저장용 전지 활용성은 발전소 건설비, 송전선 설치비 등의 설비투자를 절감시키고, 신재생 에너지원의 보급 확대를 촉진시킬 것이다. 납축전지와 니켈-카드뮴과 같은 기존 전지들이 대용량의 에너지 저장용으로 검토되었으나, 에너지밀도, 수명과 같은 요구성능을 만족시키지 못하는 것으로 판단되었다. 그래서 나트륨-황, 아연-브롬, 바나듐 레독스 플로우 전지 등과 같은 진보된 시스템에 관심이 집중되고 있고, 이러한 기술은 100 kW에서 수 MW 범위에서 연구가 행해지고 있다.^{2,7)} 특히 레독스플로우 전지는 대용량화가 쉽고, 장시간 사용이 가능하다는 장점을 가지고 있으나, 이종의 전해액을 이용하기 때문에 셀 또는 스택에 이온교환막이 필요하다. 이들 이온교환막은 고가이며, 셀의 구조를 복잡하게 하고, 전지 가격을 높이며, 이온교환막을 통과한 물의 이동과 같은 여러 가지 문제를 일으킨다.⁸⁾ 이러한 문제점을 개선하고자 납이 잘 용해되는 산에 Pb²⁺/Pb와 PbO₂/Pb²⁺쌍에 근거한 흐름 전지를 연구하는 계기가 되며,^{9,11)} 전극반응은 다음과 같다.



기존의 납축전지에 사용되는 전해액이 황산인 반면에, 납이 용해된 전해액을 사용하는 레독스플로우 전지 시스템의 전해액은 납이 쉽게 용해 될 수 있는 수용성 메탄술폰산이라는 점에서 기존의 납축전지와 다르며, 두 종류의 전해액과 이온교환막이 필요한 기존의 레독스플로우 전지와는 달리 한 종류의 전해액을 사용하므로 격리판이 필요 없다는 점이 특징이다.

본 실험에서는 납이 용해된 수용성 메탄술폰산 전해액에서 전극 반응을 연구하기 위해, 그래파이트 시트위에 납 및 이산화납의 부착, 용해 실험 및 정전류 충방전 실험을 실시하여 특성을 파악하고자 한다.

2. 실 험

실험에 사용될 그래파이트 시트는 SIGRFLEX (SGL TECHNIK GmbH)을 구입하여 사용하였다. 그래파이트 시트의 두께는 1.5 mm, 밀도는 1.0 g cm⁻³이다.¹²⁾ 전해액은 메탄술폰납((CH₃SO₃)₂Pb, Cookson Electronics)과 메탄술폰산(CH₄SO₃, Cookson Electronics)을 체적비로 1 : 1 혼합 제조하였다. 순환전압전류법은 PowerSuite 소프트웨어가 장착된 273A(EG&G사) 장치로 제어하였다.

전압 전류법은 두 구획에서 수행하였다. 작업전극으로는 적층형 그래파이트 전극(노출면적 1 × 1 cm²)을 사용하였고, 상대전극으로는 백금망 전극을 사용하였으며, 기준전극으로는 SCE를 사용하였다. 모든 실험은 50 cm³ 체적을 가진 비이커 셀내에서 행해졌으며, 실험동안 마그네틱바로 스테어링을 행하여 용액의 농도구배를 제거하였다.

정전류 충방전 실험은 정해진 시간 동안 정전류로 충전하여 부착하고, 부착된 층이 제거되고 전위가 급격하게 변화할 때까지 정전류로 방전하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 납의 부착 및 용해

Fig. 1에 납이 용해된 메탄술폰산 용액에서 그래파이트 전극에 대한 순환전압전류도를 나타내었다. 음전위 쪽으로 주사 시 뚜렷한 환원피크는 관찰되지 않고, 그래파이트 전극위에 금속 납층이 형성되면서, 환원 전류는 서서히 증가하였다.

역방향 주사에서, Pb²⁺의 산화는 -0.47 V(vs SCE)에서 시작되어, 큰 산화 피크가 -0.4 V(vs SCE)에서 관찰되었다. 이는 기관에서의 금속의 떨어짐(stripping)에 대한 전형적인 응답을 의미한다.¹³⁾

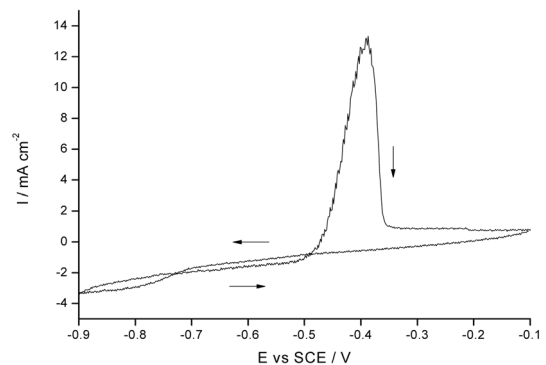


Fig. 1. Cyclic voltammogram of graphite sheet between -0.1 and -0.9 V vs SCE Electrolyte : lead methansulfonate + methane sulfonic acid Scan rate : 50 mV sec⁻¹.

층의 형성은 전류밀도, 부착시간, 용액 온도 등 많은 실험변수가 있다. 본 실험에서는 충전전류 밀도(20, 40, 60, 80 및 100 mA cm^{-2})와 시간(600초~7200초)을 변수로 하여 층을 형성하였다. 100 mA cm^{-2} 를 제외하고는 대부분 외관상으로 양호한 층이 형성되었으며, 그 중 20 mA cm^{-2} , 7200초에서 형성된 층을 Fig. 2와 Fig 4에 나타내었다.

Fig. 2는 7,200초 동안 20 mA cm^{-2} 전류로 충전하여 그라파이트 전극에 형성된 은회색의 납 층에 대한 SEM 사진을 보여주고 있다. 다각형 결정들이 모여서 균을 형성하고 있고 이것들이 모여 클러스터 형태를 갖추고 있다. 균들 사이에 다공이 많이 포함되어 있는 것을 볼 수 있다.

3.2. 이산화납의 부착 및 용해

Fig. 3은 납이 용해된 수용성 메탄술폰산 용액내에서,

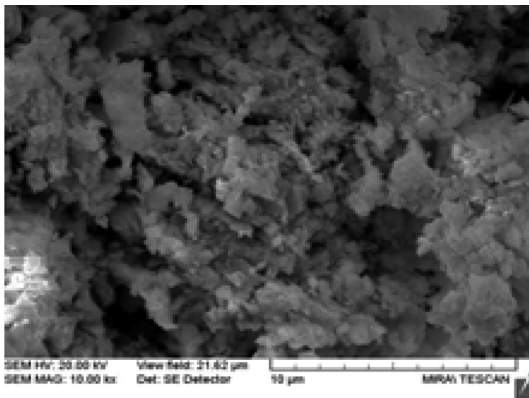


Fig. 2. SEM image of the Pb layers deposited on the graphite sheet from an electrolyte. Current density of 20 mA cm^{-2} during 7200 s.

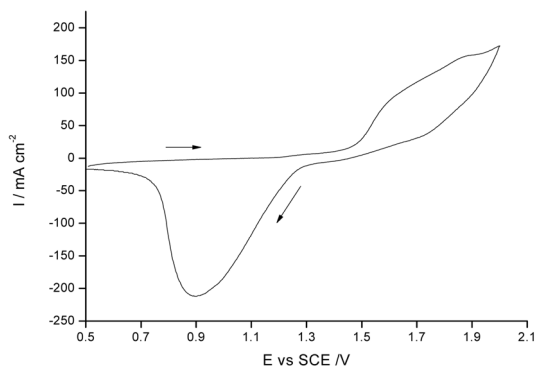


Fig. 3. Cyclic voltammogram of graphite sheet between 0.5 and 2.0 V vs SCE Electrolyte : lead methansulfonate + methane sulfonic acid Scan rate : 50 mV sec^{-1} .

그라파이트 전극에 대한 순환전압전류 그래프를 나타낸다. 그래프로부터 알 수 있듯이 산화, 환원이 뚜렷한 피크치를 보여준다. 순방향 주사중에는 그라파이트 전극 위에 이산화납의 핵형성 및 성장이 일어나는 산화과정(부착), 역 방향 주사 중에는 형성된 이산화납이 환원되어 전해액속으로 용해하는 반응을 보여준다. 이 결과는 다른 산을 매개료하는 이산화납의 부착과 용해에 의한 산화, 환원 반응연구결과와 매우 유사하였다.^{14,15)}

Fig. 4는 7200초 동안 20 mA cm^{-2} 의 전류로 충전하여 그라파이트 전극에 부착, 형성된 암갈색의 이산화납 층에 대한 SEM사진이다. 균일하고, 조밀하면서 둥근형태의 입자들로 구성된 층이 얻어짐을 알 수 있다.

3.3. 그라파이트 전극의 정전류 충/방전 실험

전극의 충/방전은 $20, 50, 100 \text{ mA cm}^{-2}$ 로 정전류 충전하고, 전위가 급격히 변화할 때까지 방전을 실시하였다. 20 mA cm^{-2} 조건에서는 첫 사이클부터 방전량이 수 십초로 현저히 적었는데, 이는 전극에 형성된 활성물질이 적고, 전극간격, 전해액 농도 및 방전을 등과 같은 변수들의 영향 때문인 것으로 보인다. 또한 100 mA cm^{-2} 충방전에서는 전극에 형성된 이산화납층에 크랙이 발생되고, 방전동안 전해액으로 용해되지 않고 그라파이트 전극 표면에서 탈리되기도 하였다. 이후 전류밀도를 비롯해 전해액 조성 및 순환 등 다양한 변수로 실험이 진행되어야 할 것이다. Fig. 5와 Fig 6은 전류밀도 50 mA cm^{-2} , 부착시간 600초 동안 충전을 실시하고 전위가 급격히 변화하는 지점을 1사이클로 하여 5사이클을 진행한 결과이다.

Fig. 5는 납이 녹아있는 메탄술폰산 용액에 담겨져 있는 그라파이트 전극과 대극 사이에 정전류를 인가하여 진행된 5사이클 충방전 실험결과이다.

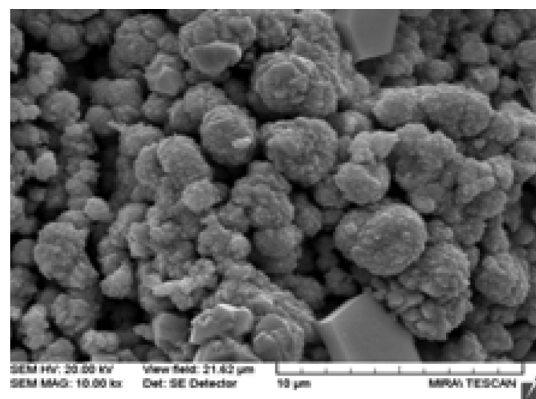


Fig. 4. SEM image of the PbO_2 layers deposited on the graphite sheet from an electrolyte. Current density of 20 mA cm^{-2} during 7200 s.

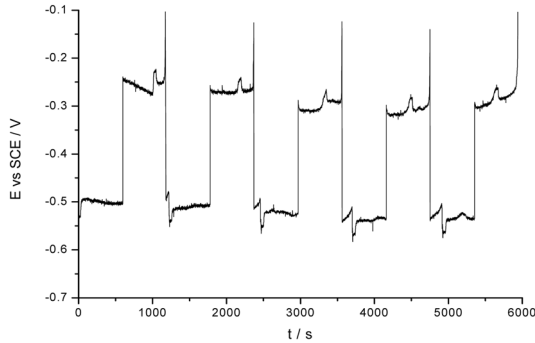


Fig. 5. Potential vs. time plots at a graphite electrode during deposition and dissolution of lead.

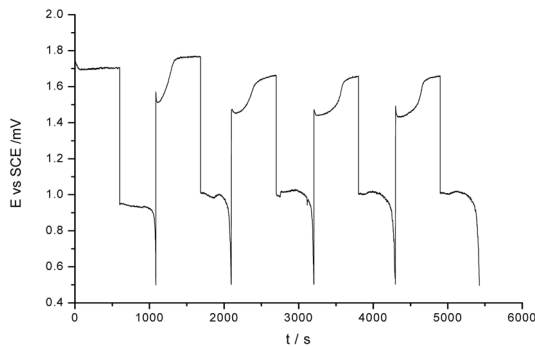


Fig. 6. Potential vs. time plots at a graphite electrode during deposition and dissolution of lead dioxide.

그래프에서 나타남과 같이, 충전(납의 부착)은 약 0.5 V(vs SCE), 방전(납의 용해)은 약 0.25 V(vs SCE)에서 진행되었으며, 충전 및 방전시의 전위 차이는 약 0.25 V이다. 세 번째 사이클 이후 부터는 충전 및 방전전위가 상승하고 동일한 패턴을 보이고 있는데, 이는 첫 번째, 두 번째 사이클의 부착, 용해 과정을 거치면서 이후 전극의 성능이 안정화되고 있음을 나타낸다.

Fig. 6은 납이 녹아있는 메탄술폰산 용액에 담겨져 있는 그래파이트 전극위에 이산화납의 부착 및 용해에 의한 충방전 특성을 보여주고 있다. 첫 번째 사이클에서 초기 이산화납의 부착에 해당되는 충전은 1.7 V에서 일정하게 진행되고, 방전(이산화납의 용해)은 0.95 V 부근의 일정전위에서 진행되었다. 충전(이산화납의 부착)과 방전(이산화납의 용해)의 전위차는 0.75 V까지 차이를 보인다. 두 번째 사이클에서, 충전은 1.5 V(vs SCE)이하에서 시작되었고, 이후 전위는 1.7 V(vs SCE) 부근으로, 방전 전위는 약 1.0 V로 변화하였다. 이는 아마도 첫 번째 사이클 충전시 부착된 이산화납 층이 방전시 모두 용해되지 않고 남아 충전초기의 전위를 낮춘 것으로 보인다. 이후 세 번째 사이클 부터는 충전전위는 약 1.6 V(vs

SCE) 부근에서 안정되고, 방전전위 또한 1.0 V(vs SCE)로 일정하게 유지하였다.

4. 결 론

납이 용해된 메탄술폰산을 전해액으로 사용한 레독스 플로우 전지시스템에서 용해, 부착 및 정전류 충방전 실험을 통해 특성을 조사하였다. 납이 용해된 메탄 술폰산 수용액을 전해액으로 사용하는 전지시스템은 현재까지 개발된 다른 레독스플로우 전지와는 달리 단일 전해액을 사용하고, 이온교환막 없이 운용될 수 있어 구조가 간단하여 용량증대가 용이하며, 가격 또한 저렴하여 많은 장점을 가지고 있다. 향후 사이클 충방전 특성, 장기간 용해와 부착에 있어 내구성을 갖춘 다양한 전극물질에 대한 연구와 특성평가 등 다양한 연구가 진행되어야 할 것이며, 그 특성의 우수성에 따라 대용량 에너지 저장용 전지로서의 적용이 기대된다.

참고문헌

1. K. C. Divya, Jacob Østergaard 'Battery energy storage for power systems-An overview' *Electric Power System Research*, **79**, 511 (2009).
2. D. Linden, *Handbook of Batteries, 2nd ed.*, McGraw-Hill, New York, N.Y, 1995.
3. S. M. Tabaatabaai, M. S. Rahmanifar, S. A. Mousavi, et al. 'Lead-acid batteries with foam grids' *J. Power Sources*, **158**, 879 (2006).
4. T. Sukkar and M. Skyllas-Kazacos, 'Membrane stability studies for vanadium redox cell applications' *J. Appl. Electrochem.*, **34**, 137 (2004).
5. F. Rahman and M. Skyllas-Kazacos, 'Vanadium redox battery : Positive-cell electrolyte studies' *J. Power Sources*, **189**, 1212 (2009).
6. W. Kempton and J. Tomic, 'Vehicle-to-grid power fundamentals : calculating capacity and net revenue' *J. Power Sources*, **144**, 268 (2005).
7. W. Kempton and J. Tomic, 'Vehicle-to-grid power implementation : from stabilizing the grid to supporting large-scale renewable energy', *J. Power Sources*, **144**, 280 (2005).
8. T. Sukkar and M. Skyllas-Kazacos, 'Water transfer behaviour across cation exchange membranes in the vanadium redox battery' *J. Membrane Sci.*, **222**, 235 (2003).
9. M. D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, and P. Janney, 'Environmental benefits of methanesulfonic acid: Comparative properties and advantages' *Green, Chem*, **1**, 127 (1999).
10. J. Gonzalez-Garcia, F. Gallud, J. Iniesta, V. Montiel, A. Aldaz, and A. Lasia, 'Kinetics of Electrocrystallization of PbO₂ on Glassy Carbon Electrodes Partial Inhibition of the Progressive Three-Dimensional Nucleation and Growth'

- J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2969 (2000).
11. A. B. Velichenko, R. Amadelli, A. Benedetti, D. V. Girenko, S. V. Kovalyov, and F. I. Danilov, 'Electrosynthesis and physicochemical properties of PbO₂ films' *J. Electrochem. Soc.*, **149**, C445 (2002).
 12. Sang Yong An, Eung Jin Kim, Youn Saup Yoon, and Hee Jung Kim, 'Evaluation of Electrochemical Stability and Performance of Graphite Sheets as Current Collectors for Lead Acid Battery' *J. KECS.*, **13**, 128 (2010).
 13. Li Zhang, Jie Cheng, Yu-sheng Yang, Yue-hua Wen, Xindong Wang, and Gao-ping Cao, 'Study of zinc electrodes for single flow zinc/nickel battery application' *J. Power Sources*, **179**, 381 (2008).
 14. J. González-García, F. Gallud, J. Iniesta, V. Montiel, A. Aldaz, and A. Lasi, 'Kinetics of Electrocrystallization of PbO₂ on Glassy Carbon Electrodes Partial Inhibition of the Progressive Three-Dimensional Nucleation and Growth' *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2969 (2000).
 15. A. B. Velichenko, R. Amadelli, A. Benedetti, D. V. Girenko, S. V. Kovalyov, and F. I. Danilov, 'Electrosynthesis and Physicochemical Properties of PbO₂ Films' *J. Electrochem. Soc.*, **149**, C445 (2002).