

전바나듐계 레독스플로우전지용 집전체에 대한 연구

최호상*, 황갑진**, 김재철**, 유철휘**[†]

*경일대학교 화학공학과, **호서대학교 일반대학원 그린에너지학과

Study on Current Collector for All Vanadium Redox Flow Battery

HOSANG CHOI*, GABJIN HWANG**, JAECHUL KIM**, CHEOLHWI RYU**[†]

*Dep. Chemical Engineering, Kyungil University, Gyeongsan-si, 712-701, Korea

**Graduate School, Dep. Green Energy, Hoseo University, 165 Sechulri, Baebang-eup, Asan City, Chungnam, 336-795, Korea

ABSTRACT

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. Among consisting elements of the VRFB, the ion exchange membrane and the electrode play important roles. In this study, carbon PVC composite sheets for the VRFB have been developed and electrochemical characteristics investigated. Current collector for VRFB, carbon PVC composite sheets (CPCS), were prepared with G-1028 as a conducting particle, PVC as a polymer, Dibutyl phthalate (DBP) as a plasticizer and fumed Silica (FS) as a dispersion agent. CPCS has been shown to have the characteristics as an excellent current collector for VRFB and electrochemical properties of specific resistivity 0.31 Ωcm , which were composed of G-1028 80 wt%, PVC 10 wt%, DBP 5 wt% and FS 5 wt%.

KEY WORDS : All vanadium redox flow battery(전바나듐계 레독스플로우전지), Energy storage system (에너지저장 시스템), Current collector(집전체), Electrode(전극)

Nomenclature

ρ : specific resistivity, Ωcm

L : length, cm

d : distance, cm

t : thickness, cm

I : current, A

V : voltage, V

1. 서 론

산업구조의 고도화와 국민생활 수준 향상 등으로

[†]Corresponding author : chhryu@hoseo.edu

[접수일 : 2011.3.31 수정일 : 2011.4.12 게재확정일 : 2011.4.22]

인해 전기에너지의 수요량이 급격히 증가하고 있다. 또한 국제유가의 상승으로 인한 에너지 위기와 유한한 화석에너지의 고갈에 따른 우려를 계기로 각국의 에너지 정책에 대한 인식이 전환되고 있다¹⁾. 이에 대한 해결책으로 저탄소 녹색성장의 핵심인 풍력, 태양광발전과 같은 신재생에너지 보급이 주요 선진국을 중심으로 급속히 확대되고 있다. 이러한 전 세계적인 신재생에너지 확대 보급 정책에 따라 대용량 전력저장 시스템에 대한 요구 또한 급증하고 있다.

신재생에너지의 확대 보급과 스마트 그리드 등 차세대 전력망의 구축을 위해서 새로운 대용량 전력저장 시스템의 도입은 필수적이다. 현재 대용량 전력저장을 위한 시스템으로 이차전지, 양수발전, 슈퍼커패시터, 플라이휠, 압축공기 저장 및 초전도 코일 등이 활발히 연구되고 있다. 양수발전은 막대한 투자비용과 입지선정이 어렵고 환경친화적이지 아닌 단점이 있으며 슈퍼커패시터, 플라이휠, 압축공기 저장 등은 대용량 전력저장을 위한 실증사업이 현재 진행중이어서 실용화에는 다소 시간이 필요한 상태이다. 이에 따라 고효율, 대용량 및 장수명의 특징을 지닌 이차전지에 대한 연구가 집중되고 있다²⁾.

이차전지 중 현재 가장 각광을 받고 있는 Li이온 전지의 경우 대용량 전력저장을 위한 안전성 문제가 해결되지 않은 상태이며 10년이상 수명이 입증된 전지는 NaS전지와 레독스플로우전지이며, 대용량 전력저장 시스템으로 가장 유망한 시스템이라 할 수 있다³⁾.

레독스플로우전지는 최근 들어 많은 주목을 받고 있는 대용량의 2차전지로서, 미국의 NASA, 호주의 New South Wales 대학 및 일본의 AIST와 선진 각국 민간연구소 등에서 활발한 연구가 이루어지고 있다. 레독스플로우전지의 초기 개발 단계에서는 Fe/Cr계 시스템이 사용되었으나 Cr축 반전지의 가역성 불량과 활성물질의 확산에 의한 혼합으로 rebalance가 요구되는 등의 문제로 현재는 New South Wales 대학의 Kazacos 교수에 의해서 제안된 전 바나뚝계 시스템(VRFB, vanadium redox flow battery)이 주로 사용되고 있다³⁾.

VRFB에 대한 상용성 및 경쟁력 등에 대해서는 기존의 대용량 전력저장 시스템과 등과 비교하여 충분히 경쟁력이 있다고 알려져 있다. 현재 가장 활발하게 연구가 이루어지고 있는 영역은 이온교환막, bipolar plate 및 전극이며, VRFB의 효율을 좌우하는 주요 부품소재이다. 전극에 대한 연구는 가격 경쟁력을 위한 대량생산 및 집적화를 목적으로 전극 제조 부분과 전극과 전해질의 반응성을 높이기 위한 전극 활성화에 대한 연구가 집중적으로 이루어지고 있다. 일반적으로 레독스플로우전지용 전극은 전기전도도와 기계적 강도가 우수해야 하고, 활성물질이 강산에 용해되어 있으므로 화학적, 전기화학적으로 안정해야 하며, 전지에 적용했을 때 높은 효율을 나타낼 수 있어야 한다⁴⁾.

VRFB용 전극의 제조에 관한 연구는 Kazacos 등이 집전체의 전해질 투과를 막기 위해 전도성 고분자와 고무 등을 사용하여 carbon polymer 복합전극을 개발해 VRFB에 적용, 88%의 전압효율을 나타내었다고 보고하였다. Zhong 등은 탄소전극을 400°C의 열을 가하여 활성화시킨 후, 전기화학적 반응성, 면적저항, 전극의 표면 구조 및 활성화를 통해 도입된 관능기에 대해서 연구를 진행한 결과 PAN계가 rayon계의 탄소전극보다 좋은 특성을 나타냈다고 보고하였다⁵⁾.

본 연구에서는 VRFB용 복합전극을 제조하기 위해 carbon/PVC를 이용하여 집전체를 제조하였다. VRFB용 집전체를 제조하여 물리적 특성을 파악하였고 CV 등 전기화학적 가역성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 Carbon/PVC 집전체의 제조

집전체(CPCS, carbon PVC composite sheet)의 제조를 위해 사용한 고분자인 PVC(Polyvinyl Chloride, Aldrich, Mn 35,000, Mw 62,000)는 6대 범용 고분자로서 가격이 저렴하고, 내수성, 내산성, 내알칼리성 및 난연성이 우수한 특징이 있으며, 많은 용제에도 안정적이다. PVC를 용매인 THF(tetrahydrofuran, Daejung, 특급, 99%)에 교반하며 용해시킨 후에, CPCS

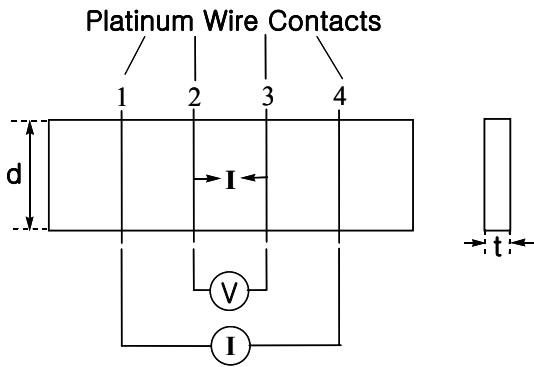


Fig. 1 Experimental setup for electrical conductivity measurement with four probe system

에 유연성을 부가하기 위하여 가소제(plasticizer)를 첨가하였다.

PVC용 가소제는 DBP(dibutylphthalate) 등의 프탈산계와 DOA(diocetyl adipate) 등의 지방산계 및 TCP(tricresylphosphate) 등의 인산계가 가장 널리 쓰이며 PVC와는 모두 상용성이 좋다. PVC에 대한 가소제의 첨가량은 경질인 경우 0~3%, 반경질인 경우 15% 및 연질인 경우 40% 가량이다. PVC의 용해도 인자(solubility parameter, δ)는 $9.48(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 로서 상용성을 고려하여 여러 가소제 중 δ 가 9.3 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 인 DBP(Daejung, 특급 99%)를 가소제로 사용하였다⁶⁾.

가소제를 첨가하여 교반한 후 전도성 입자로 coal tar를 원료로 carbonization과 graphitization을 거쳐 제조되었고 Li전지용 양극으로 사용되고 있는 graphite powder G-1028(Osaka gas, Japan, 비표면적 2.07 m^2/g , particle size 13.2 μm , 비중 2.2) 및 coconut shell계 activated carbon powder인 YP-17(Kuraray chemical, Japan, 비표면적 1,566 m^2/g , 세공부피 0.76 mL/g , 세공경 10.86Å)과 분산제인 FS(fumed silica, CAV-O-SIL LM-150, 99.8%, Belgium)를 첨가하여 1시간, 1,000rpm으로 교반하였다. 균일하게 혼합된 slurry를 doctor blade위에서 일정한 두께로 casting하고, 상온에서 건조하여 CPCS를 제조하였다.

제조된 CPCS의 구성 비율에 따른 비저항 및 전기전도도의 변화를 관찰하기 위하여 상온 DC 전기

전도도를 측정하였다. 전기전도도 측정 시 백금전극과 CPCS와의 저항을 제거하기 위하여 압력을 가하여 접촉시켜 사용하였고, 4단자법(four probe method)을 이용하여 전위차와 전류를 각각 독립적으로 측정하였다. 전류 및 전압은 source measurement unit(Keithley Model 237)을 사용하였고, 비저항은 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

$$1/\rho = L/d \cdot t \times I/V \quad (1)$$

여기서 L은 전극 사이의 거리이고 d와 t는 집전체의 길이와 두께를 나타내며 I와 V는 흘려준 전류와 측정된 전압이다.

Fig. 1에 전기전도도 측정용 cell 및 측정시료의 dimension을 나타내었다.

2.2 Carbon/PVC 집전체의 CV

VRFB용 집전체로 기존에 쓰이던 graphite plate와 본 연구에서 제조한 CPCS의 전극반응 특성을 알아보기 위하여 CV(cyclic voltammetry)를 측정하였다. 이 때 작업전극은 graphite rod와 본 연구에서 제조한 CPCS를 10 cm^2 로 제조하여 사용하였고, 상대전극으로는 백금판을, 기준전극으로 SCE를 사용하였다. 전해질로는 VRFB용 활성물질인 VOSO_4 와 H_2SO_4 의 혼합용액을 전해환원하여 음극액으로 0.1 M V(II/III)과 3 M H_2SO_4 수용액을, 양극액으로 0.1 M V(IV/V)과 3 M의 H_2SO_4 수용액이 되도록 각각 제조하여 사용하였고, 증류수는 1차 증류한 것을 초순수 제조장치(Millipore, Milli Q System)로 여과한 비저항 18.3M Ωcm 이상의 초순수를 사용하였다.

장치는 potentio/galvanostat(EG&G princeton applied research, 273A)을 사용하였고, 여러 scan rate에서 주사하였다. 또한 반응에 따른 전해질간의 전위차를 줄이기 위해 염다리(salt bridge)를 사용하였다. 작업전극으로는 본 연구에서 제조한 CPCS와 기존의 graphite를 rod 형태로 가공하여 CV를 측정하였다. 이 때 사용된 집전체는 직경 2mm의 graphite rod를 고운 사포(CC-2000Cw)로 연마한 후 아세톤과

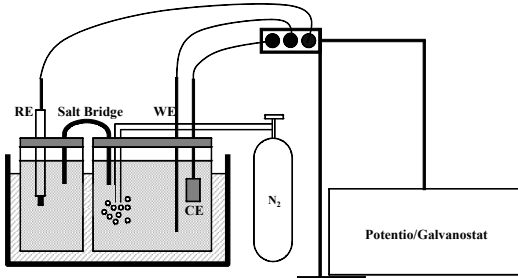


Fig. 2 Experimental apparatus for a cyclic voltammetry

증류수로 30분간 초음파 세척 후 사용하였으며 실험 중에 발생하는 부반응을 제거하고 물질전달에 의한 분극을 최소화하기 위하여 질소로 충분히 bubbling 하였다. 또한 온도의 영향을 배제하고자 항온조에서 25°C로 고정하여 실험하였고 이상의 장치를 Fig. 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Carbon/PVC 집전체의 물리적 특성

제조된 CPCS의 표면구조를 알아보기 위하여 SEM을 이용하여 관찰하였고 측정배율은 1,000배 이었

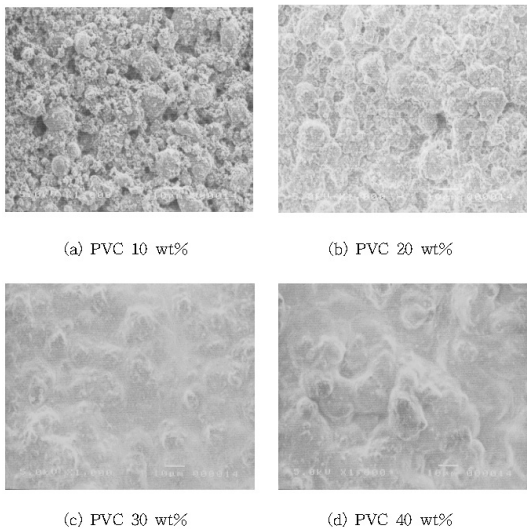


Fig. 3 SEM micrography of the PVC + G-1028 composite sheet

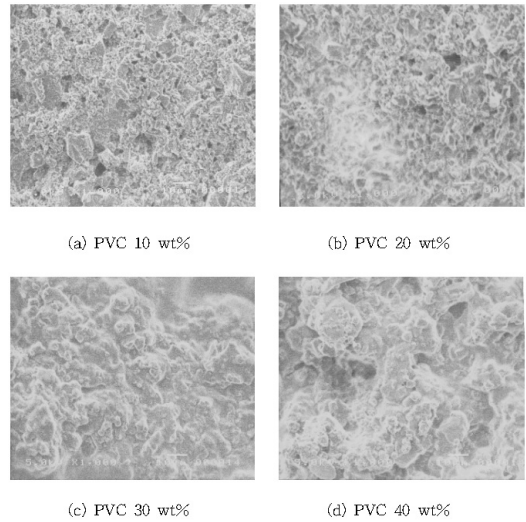


Fig. 4 SEM micrography of the PVC + YP-17 composite sheet

다. Fig. 3은 PVC와 전도성 입자로 graphite powder인 G-1028을 이용하여 제조된 CPCS의 SEM 사진을 각각 PVC 10, 20, 30 및 40wt% 함량일 때 나타낸 것이다. 고분자의 함량이 늘어날수록 CPCS 표면에 용출하는 PVC의 비율이 늘어남을 SEM 사진을 통하여 확인할 수 있었다. 고분자와 전도성 입자와는 밀도 차이가 있어 고분자의 함량이 증가할수록 집전체의 전면과 후면의 표면구조가 더욱 심하게 차이가 나타났다. 이러한 현상을 제어하기 위해서는 THF에 PVC를 용해시킬 때 THF의 양을 조절해야 하며 적절한 구성 비율이 필요함을 알 수 있었으나 보다 균일한 CPCS의 제조를 위해서 분산제의 사용이 요구되었다.

본 연구에서 사용된 분산제는 FS(fumed Silica)로서 복합재료에 첨가했을 때 chain을 형성하는 경향이 있기 때문에 3차원 network를 형성하여 복합재료의 흐름특성이 개선되고, anti blocking 특성을 지니게 된다. 고분자의 함량이 증가하면서 CPCS의 건조 과정 중 뒤틀림 현상이 일어났으며, 이러한 현상을 방지하기 위해서 CPCS 제조 시 가소제로 δ 가 9.3(cal/cm³)^{1/2}의 DBP를 첨가하였다.

Fig. 4는 PVC와 YP-17을 이용하여 구성된 CPCS의 SEM 사진을 각각 PVC 10, 20, 30 및 40wt% 함

량일 때 나타낸 것이다. Fig. 4의 결과에서도 표면구조는 Fig. 3의 결과와 비슷하여 고분자의 함량이 늘어날수록 CPCS 표면에 용출하는 PVC의 비율이 증가함을 알 수 있었다. 전도성 입자로 YP-17을 단독으로 사용하여 CPCS를 제조했을 때는 G-1028을 단독으로 이용하여 제조한 CPCS보다 기계적 강도가 현저하게 낮았으며, CPCS 표면의 경도 또한 매우 낮아 단독으로 CPCS를 제조하기에는 불가능하였다. 이는 YP-17의 겔보기 밀도가 0.53g/cm^3 으로 G-1028에 비하여 CPCS 표면에 과량으로 분포하기 때문이라고 사료된다. 또한 YP-17과 G-1028을 질량비 1 : 1로 혼합하여 CPCS를 제조하였으나 YP-17을 단독으로 사용한 경우와 마찬가지로 기계적 강도와 경도가 낮아 VRFB용 CPCS로는 적합하지 않았다. 실험 결과 carbon/PVC 복합전극을 제조하기 위한 전도성 입자로는 G-1028이 YP-17보다 더 적합하였다.

가소제는 수지와 상용성(compatibility)이 좋은 물질이며, 고분자 사슬 사이에 분산하여 사슬 간격이 열려서 분자가 움직이기 쉽게 되는 내부 윤활제로 작용한다. 그 첨가량이 많을 경우에 고분자 전체가 유연하고 소량의 첨가로도 가공 시 흐름이나 연신이 좋아진다. CPCS에 유연성을 주기 위하여 가소제로 DBP를 첨가했을 때 상온에서도 유연한 특성을 나타내었고, 원하는 모양으로 CPCS를 제조할 수 있었다. 그러나 PVC와 DBP의 wt% 비율이 1 : 1 이상에서는 CPCS의 유연성이 급격히 증가하여 기계적 강도가 감소하는 결과를 나타내었다.

일반적으로 CPCS의 전기전도도를 향상시키기 위하여 Li전지용 전도성 개량제(conducting improver)로 쓰이고 있는 super-P(MMM carbon, Belgium) 및 carbon black(acetylene carbonate, Denka Black, Japan) 등이 많이 이용되고 있다. 본 연구에서도 전기전도도를 향상시키기 위하여 Super-P와 carbon black을 이용하여 CPCS를 제조하였으나 건조 시 균열을 일으켜 원하는 형상의 CPCS를 제조할 수 없었다. 전기화학 분석용으로 전극을 제조할 때는 전도성 개량제의 첨가없이 제조되며, 전지나 슈퍼커패시터 등에 집전체로 쓰일 때는 전기전도도의

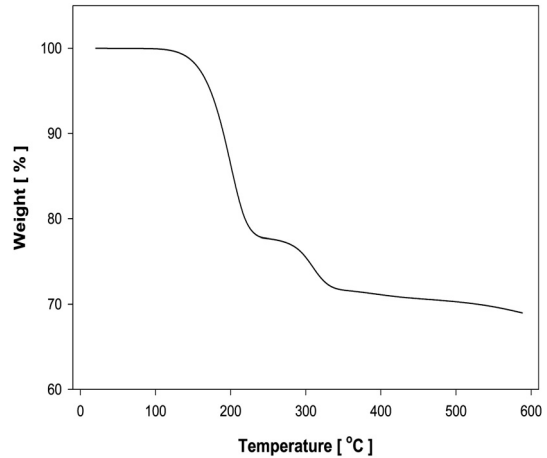


Fig. 5 TGA thermodiagram of the CPCS

향상이 중요하여 전도성 개량제가 쓰인다⁷⁾.

이상의 과정에서 제조된 CPCS의 열적 안정성을 알아보기 위하여 TGA(thermogravimetric analysis)를 측정하였고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 측정된 CPCS의 조성은 G-1028 80wt%, PVC 10wt%, DBP 5wt% 및 FS 5wt%이었다. 분석 결과 150°C 부근에서 보이는 첫 번째 중량감소는 PVC의 분해에 의한 것으로, 가소제로 쓰인 DBP의 비점은 340°C로서 300°C 근처에서 보이는 두 번째 중량감소를 일으킨 것으로 생각되었다. 분산제로 쓰인 FS의 주성분은 SiO₂로서 1,000°C까지, TGA에 의한 중량감소는 1% 이하이므로 Fig. 5의 TGA curve에서 발견되지 않는다. CPCS는 100°C 정도까지 중량 변화 없는 열적 안정성이 있음을 확인 할 수 있었고 VRFB의 작동온도는 상온이므로, 집전체로 사용가능함을 확인하였다.

3.2 Carbon/PVC 집전체의 비저항

거의 모든 고분자는 전기의 부도체로서 그 저항은 약 $10^{12} \sim 10^{16} \Omega\text{cm}$ 정도이다. 과거 수 십년간 전도성을 지닌 고분자에 대한 요구가 증대되어 왔으며 그 용도에 따라 여러 가지 수준의 전기전도도가 요구되고 있다. 즉 정전기 방지용의 경우는 재료의 비저항이 $10^5 \Omega\text{cm}$ 정도면 충분하지만 에너지저장

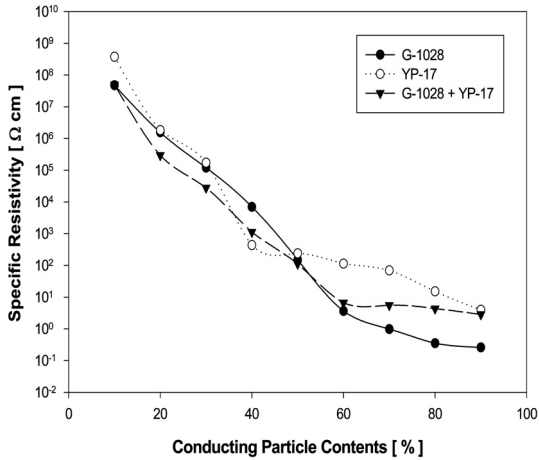


Fig. 6 Specific resistivity of the CPCs with different conducting particle contents

및 변환에 쓰이는 이차전지의 전극재료는 전기전도도가 높을수록 좋다.

전도성 고분자 중에 가장 안정한 특성을 보이는 polypyrrole을 이용하여 VRFB에 적용한 실험도 있었으나, VRFB의 양극액인 V(V)으로 인하여 높은 산화 분위기이고, 강산을 사용하므로 Polypyrrole의 적용이 불가능하다고 보고되어 있다⁸⁾. 따라서 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.

Fig. 6은 전도성 입자의 함량에 따른 비저항을 나타낸 것으로 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 10wt% 일 때 가장 낮은 비저항 0.26 Ωcm를 나타내었다. 10wt% 이하의 PVC 함량에서는 CPCs가 제조되지 않았으며, 이는 결합제로 쓰이는 PVC의 함량이 너무 낮아서 전도성 입자간의 결합력이 저하된 것으로 사료된다.

Haddadi-Asl 등은 PP(polypropylen)를 이용하여

VRFB용 집전체를 제조하였고, PP의 함량 40wt%에서 비저항 0.21Ωcm의 집전체를 제조하였다⁹⁾. Zhong 등은 LDPE(low density polyethylene)을 이용하여 LDPE의 함량 50wt%에서 비저항 0.13Ωcm의 집전체를 제조하였다¹⁰⁾. 이상의 연구 결과는 본 연구자의 결과에 비하여 비저항이 우수하였으나, 이는 집전체 제조 시 전도성 개량제로 graphite fiber의 함량이 20wt% 함유되었고, 열압착 방법으로 집전체를 제조하였으며, 그 제조 방법이 본 연구자와 틀려 직접적인 비교는 어려웠다.

SEM 결과에서 알 수 있듯이 PVC 함량 30wt% 이상에서 CPCs의 전후면 표면구조가 상이하게 되었으며, 전후면의 비저항 차이가 증가하였다. PVC 함량 10wt%에서는 CPCs의 전후면 표면구조 차이가 비교적 적었고, 보다 균일한 CPCs가 제조됨을 알 수 있었다. 상온에서 유연한 특성을 지니기 위해서는 가소제의 사용이 요구되었고, 균일한 집전체의 제조를 위해서는 분산제의 사용이 필요함을 알 수 있었다.

PVC 함량에 따른 비저항을 측정해 본 결과 CPCs 제조 시 전도성 입자로 G-1028을 사용하고 PVC 함량이 10wt% 이하일 때 비저항이 1Ωcm 이하로 전기적 특성이 우수하고, 물리적 특성이 양호하여 이후의 실험에서는 PVC 함량을 10wt%로 고정하였다. Luque 등은 PVC와 graphite를 이용하여 전기화학 분석용 복합전극을 제조할 경우, PVC의 함량이 10wt% 이상에서는 저항이 급상승하고, 10wt% 이하의 함량에서는 기계적 강도가 약한 전극이 만들어진다고 보고하였다.

Fig. 7은 PVC 함량을 10wt%로 고정하고, 전도성 입자와 가소제로 쓰인 DBP의 함량을 변화시키면서 비저항을 측정한 결과이다. CPCs를 경질, 반경질 상태로 제조하기 위하여 DBP 함량을 5, 10, 20 및 30wt%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% 비율

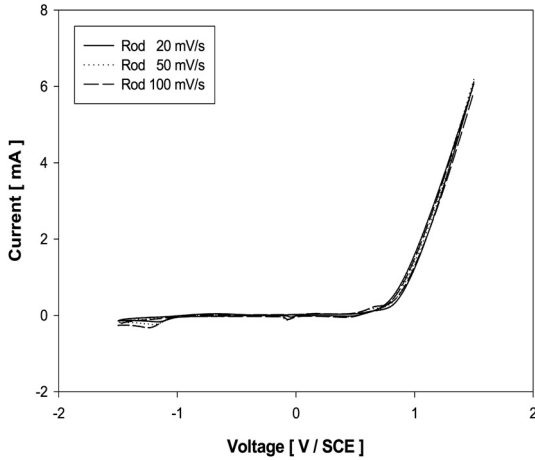


Fig. 7 Cyclic voltammograms of the graphite rod in 0.1 M V(II/III) + 3 M H₂SO₄ solution with various scan rates

이 1 : 1 이상에서 CPCS의 유연성이 급격히 증가하였고 CPCE를 제조하는데 어려움이 있었으며, 비저항도 같이 상승하여 이후의 실험에서 DBP의 함량은 5wt%로 고정하였다.

PVC의 함량을 10wt%와 DBP의 함량을 5wt%로 고정하고 전도성 입자의 양과 FS의 양을 변화시키면서 비저항을 측정하였다. CPCS 제조 시 분산제

Table 1 Composition and specific resistivity of the CPCSs

Sample	Composition (wt%)				Specific Resistivity (Ωcm)
	PVC	DBP	FS	G-1028	
CPCS-1	10	-	-	90	0.26
CPCS-2	20	-	-	80	0.35
CPCS-3	30	-	-	70	0.98
CPCS-4	40	-	-	60	3.62
CPCS-5	50	-	-	50	1.5 × 10 ²
CPCS-6	60	-	-	40	7.0 × 10 ³
CPCS-7	70	-	-	30	1.2 × 10 ⁵
CPCS-8	80	-	-	20	1.5 × 10 ⁶
CPCS-9	90	-	-	10	4.7 × 10 ⁷
CPCS-10	10	5	-	85	0.27
CPCS-11	10	10	-	80	0.54
CPCS-12	10	20	-	70	1.59
CPCS-13	10	30	-	60	6.09
CPCS-14	10	5	5	80	0.31
CPCS-15	10	5	10	75	0.88
CPCS-16	10	5	20	65	2.54
CPCS-17	10	5	30	55	38.8

로 FS를 사용하면서, doctor blade에서 casting할 때 흐름특성 및 균일성에 우수함을 나타내었다. 그러나 FS의 함량이 10wt% 이상에서 CPCS표면에 FS가 용출되어 이후의 CPCS 제조 시 FS의 함량은 5wt%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 80wt%, PVC 10wt%, DBP 5 wt% 및 FS 5wt%의 조성에서 CPCS를 제조하였고, 이때의 비저항은 0.31Ωcm로 VRFB용 집전체로 사용하는데 무리가 없었다. 이후의 전기화학 실험에서는 위의 조성과 같은 CPCS를 사용하였고 CPCS 제조 시 구성 비율과 비저항을 Table 1에 정리하였다.

3.3 Carbon/PVC 집전체의 CV

VRFB에서의 전해질은 강산 분위기이므로 집전체는 내산화성, 내화학적 등의 성질이 요구되며, 이러한 요구에 따라 기존의 VRFB 시스템에서는 graphite plate와 도전성을 높이기 위해 Cu plate를 사용하고 있다. 그러나 graphite plate를 집전체로 사용하는 VRFB에서는 graphite plate를 통하여 전해질이 투과하여 Cu plate를 부식시키고 전지의 효율이 저하되는 문제점이 있다. 본 연구에서 제조된 고분자와 전도성 입자로 구성된 복합재료인 CPCS는 VRFB의 graphite plate를 대체하기 위하여 제조된 것으로 집전체에서 전해질의 투과를 방지하고, 충/방전 시 원활한 전류의 흐름을 가능하게 하여 전류 효율을 높이고자 하였다. 기존의 VRFB에서 집전체로 사용되던 graphite plate와 본 연구에서 제조된 CPCS의 전기화학적 반응성을 알아보기 위하여 CV를 측정하였다. 전해질로는 2 M VOSO₄와 2 M H₂SO₄를 전해 환원하였고, 부피비로 혼합하여 0.1 M의 음극액 V(II/III) 및 양극액 V(IV/V)과 3 M H₂SO₄의 혼합 수용액을 이용하였다. CV를 측정하는 동안 부반응을 막기 위하여 질소분위기를 유지시켰으며, 여러 가지 주사속도(scan rate)에서 실험을 진행하였다.

Fig. 7은 기존의 VRFB에서 사용된 집전체인

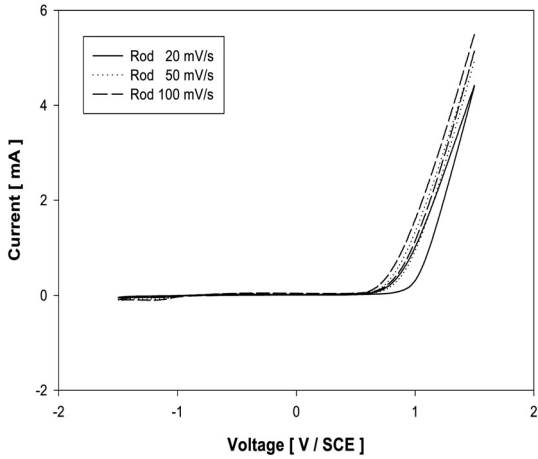


Fig. 8 Cyclic voltammograms of the graphite rod in V (IV/V) + 3 M H₂SO₄ solution with various scan rates

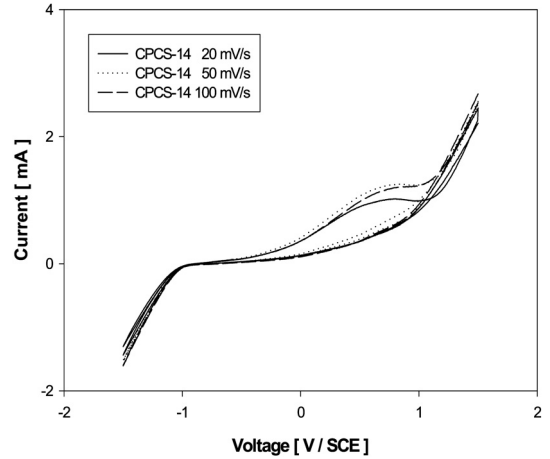


Fig. 10 Cyclic voltammograms of the CPCS-14 in 0.1 M V (IV/V) + 3 M H₂SO₄ solution with various scan rates

graphite rod의 CV로서, 전해질은 0.1 M V(II/III)과 3 M H₂SO₄의 혼합 수용액을 이용하였다. 실험 결과 산화/환원 peak가 거의 나타나지 않았고, 전극반응이 거의 비가역과정을 나타내었다. 이는 바나듐이온의 산화/환원 반응이 graphite rod에서 일어나기는 하지만, 표면적이 작고 활성 관능기가 없어, 반응성이 미약하여 전류밀도가 매우 약한 것으로 생각된다.

Fig. 8은 전해질로 0.1 M V(IV/V)과 3 M H₂SO₄

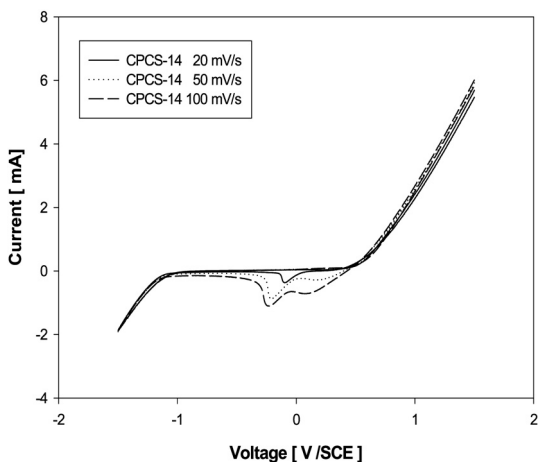


Fig. 9 Cyclic voltammograms of the CPCS-14 in 0.1 M V (II/III) + 3 M H₂SO₄ solution with various scan rates

혼합 수용액을 이용한, graphite rod의 CV 결과이다. 실험 결과 양극액에서도 비가역 전극반응을 나타내었다. 레독스플로우전지용 전극의 선별과정을 연구했던 NASA의 결과¹¹⁾와도 일치하며, graphite plate는 탄소 재료이기는 하지만 VRFB용 전극으로 사용하기에는 부적당함을 알 수 있다.

Fig. 9는 전해질로 0.1 M V(II/III)과 3 M H₂SO₄의 혼합 수용액을 이용한 CPCS-14의 CV 결과이다. 실험 결과 전반적으로 비가역 CV 형태를 나타내었으나 기존의 VRFB용 집전체인 graphite plate에 비하여 반응성이 증가하였음을 알 수 있었다. 이는 CPCS-14의 BET 측정 결과 2.3m²/g으로 graphite plate의 비표면적 보다 증가하였기 때문이라고 생각되었다.

Fig. 10은 전해질로 0.1 M V(IV/V)과 3 M H₂SO₄의 혼합 수용액을 이용한 CPCS-14의 CV 결과로서 Fig. 9와 마찬가지로 반응성이 증가하였음을 알 수 있었다. 그러나 CV 측정 결과 Fig. 8에 나타난 graphite rod의 CV보다 전류가 약간 감소하였다. 이는 graphite rod의 비저항이 1.9 × 10⁻³Ωcm로 CPCS-14의 비저항 0.31Ωcm보다 낮기 때문이라고 생각되었다. 집전체의 비저항은 낮을수록 전지에서 보다 우수한 충방전 효율을 나타내게 되므로 CPSC의 비저항 개선을 위한 연구가 추가로 필요하다고 판단된다.

4. 결 론

전도성 입자, PVC, 가소제와 분산제를 사용하여 VRFB용 집전체를 제조하였다. 전도성 입자로는 graphite 계열의 G-1028이 activated carbon 계열의 YP-17 보다 제조특성이 우월하였고, G-1028을 이용한 CPCS 는 100°C 정도까지 중량 변화 없는 열적 안정성이 있음을 확인 할 수 있었다.

비저항 측정 결과 G-1028 80wt%, PVC 10wt%, DBP 5wt% 및 FS 5wt%의 조성에서 CPCS를 제조하였고, 이 때의 비저항은 0.31Ωcm로 기존의 VRFB 용 집전체 제조 결과와 유사한 수준을 나타내었다. CV 측정결과 비표면적 향상에 의한 가역성은 CPCS 의 가역성이 기존 graphite plate 대비 우수하였으나 비저항의 개선이 필요하였다.

후 기

“이 논문은 2010년도 호서대학교의 재원으로 학술 연구비 지원을 받아 수행된 연구임”(과제번호 2010-0093).

참 고 문 헌

- 1) 홍성준, 최봉하, 이덕기, 박수억, 원종률, “에너지효율향상의무화제도의 국내 도입을 위한 기반구축 연구-에너지수요관리제도 및 절감률 산정 중심으로-”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 21, No. 3, 2010, pp. 241-247.
- 2) 유철휘, “신재생에너지와 연계 가능한 대용량 전력 저장용 레독스 플로전지의 기술동향”, 정보통신산업진흥원, Vol. 1463, 2010, pp. 29-38.
- 3) K. L. Huang, X. G. Li, S. Q. Liu, N. Tan and L. Q. Chen, “Research progress of vanadium redox flow battery for energy storage system in China”, Renewable Energy, Vol. 33, 2008, pp. 186-192.
- 4) H. Q. Zhu, Y. M. Zhang, L. Yue, W. S. Li, G. L. Lie, D. Shu and H. Y. Chen, “Graphite carbon nanotube composite electrodes for all vanadium redox flow battery”, Journal of Power Sources, Vol. 184, 2008, pp. 637-640.
- 5) Zhong, S., Padeste, C., Kazacos, M., and Kazacos, M. S., “Comparison of the Physical, Chemical Properties of Rayon and Polyacrylonitrile Based Graphite Felt Electrodes”, J. Power Sources, Vol. 45, 1993, pp. 29-41.
- 6) Brandarup, J. and Immergut, E. H., “Polymer Handbook”, John Willey & Sons, 3rd Ed., New York, 1989.
- 7) Albertús, F., Llerena, A., Alpízar, J., Cerdá, V., Luque, M., Ríos, A., and Valcácel, M., “Novel vanadium chloride/polyhalide redox flow battery”, J. Power Sources, Vol. 124, No. 1, 2003, pp. 299-302.
- 8) Zhong, S., “Carbon-Plastic Composite Electrode for Vanadium Redox Flow Battery Applications”, ph. D. Thesis, Univ. New South Wales, March, 1992.
- 9) Haddadi-Asl, V., Kazacos, M., and Kazacos, M. S., “Conductive Carbon Polypropylene Composite Electrodes for Vanadium Redox Battery”, J. Appl. Electrochem., Vol. 25, No. 29, 1995, pp. 29-33.
- 10) Zhong, S., Kazacos, M., Burford, R. P., and Kazacos, M. S., “Fabrication and Activation Studies of Conducting Plastic Composite Electrodes for Redox Cells”, J. Power Sources, Vol. 36, No. 29, 1991, pp. 29-43.
- 11) Giner, J. and Cohill, K., “Advanced Screening of Electrode Couples”, NASA CR-159738, U.S. Dept. of Energy, 1980.