

탄소펠트의 열처리 온도에 따른 레독스흐름전지와 전극 특성에 미치는 영향

유효성[†] · 유현진 · 유기현 · 강준영* · 박홍식 · 최웅휘 · 유동진**[†]

전북테크노파크 연료전지핵심기술연구센터, *(주)씨앤에프

**전북대학교 수소연료전지특성화대학원, 수소연료전지센터

(2015년 5월 26일 접수, 2015년 9월 2일 수정, 2015년 9월 7일 채택)

Effect of the redox flow battery and electrode characteristics according to the heat treatment temperature of a carbon felt

Hyosung Yoo[†], Hyunjin You, Kihyun Yu, Junyoung Kang*, Hongsik Park,
Woonghwi Choi, Dong Jin Yoo**[†]

Fuel Cell Core Technology Research Center, Jeonbuk Technopark, *CNF Co., Ltd,

**Specialized Graduate School of Hydrogen and Fuel Cells Engineering, Hydrogen and Fuel Cell
Research Center, Chonbuk National University

(Received 26 May 2015, Revised 2 September 2015, Accepted 7 September 2015)

요 약

레독스흐름전지의 전극으로 사용하기 위해 (Co)CNF에서 제조한 탄소펠트를 여러 가지 온도에서 열처리하여 실험하였다. 열처리 조건에 따른 탄소펠트의 물성특성을 파악하기 위하여 BET(비표면적)와 무게감소를 측정하였고 표면특성을 살펴보기 위하여 주사전자현미경(SEM)과 XPS 분석을 실시하였다. 또한 전기저항, CV(cyclic voltammetry), RFB 충전 성능 통해 열처리 조건에 따른 전극특성에 미치는 영향을 살펴보았다.

SEM, BET분석을 통하여 탄소펠트 표면의 물성 변화를 확인하였고, XPS 분석을 통해 550℃에서 1시간 열처리 한 탄소펠트의 표면에 산소 관능기가 가장 많이 부가된 것을 확인하였다. CV 실험을 수행한 결과 550℃ 열처리 전극의 활성면적이 가장 컸다. 400℃, 500℃, 550℃에서 열처리한 탄소펠트를 이용하여 바나듐 레독스흐름전지를 구성하고 충-방전 실험을 실시한 결과 충-방전 에너지효율이 400℃ 열처리 전극의 경우 72.9%, 500℃ 열처리 전극의 경우 79.8%, 550℃ 열처리 전극의 경우 79.8%로 550℃ 열처리 전극이 가장 우수하였다.

주요어 : 레독스흐름전지, 카본펠트, 바나듐 전지, 충전-방전

Abstract - Carbon felts manufactured by (Co)CNF were subjected to heat treatment under different temperatures to use for the electrode of a redox-flow battery. BET and weight loss were tested to investigate the physical properties of the carbon felt according to the heat treatment conditions. SEM and XPS were also analyzed to characterize their surface area. In addition, electrical resistance, CV (cyclic voltammetry) and RFB charge on the electrode properties were examined in accordance with the heat treatment conditions with the discharge performance.

The changes of physical properties on the carbon felt surface was confirmed via SEM and BET analysis, The most addition of oxygen functional groups on the carbon felt surface was obtained when one hour heat treatment at 550℃ and it was confirmed by XPS analysis. After resulting the CV tests, the active

[†]To whom corresponding should be addressed.

(H.S.Y.) E-mail : hsyoo@jbtp.or.kr. Tel : +82-63-714-3397

(D.J.Y.) E-mail : djyoo@jbnu.ac.kr. Tel : +82-63-270-3608

area of the electrode was the largest at 550°C heat treatment. The heat treatment experiment of vanadium redox flow battery using the carbon felts were tested at 400°C, 500°C and 550°C. As a result, the charge-discharge energy efficiency of the heat treatment electrode was 72.9% and 79.8%, at 400°C and 500°C, respectively. The efficiency of the heat treatment electrode at 550°C was the best as 79.8% at 550°C.

Key words : Redox-flow battery, Carbon felt, Vanadium battery, Charge-discharge

1. 서론

레독스흐름전지(Redox flow battery, RFB)는 기존 이차 전지와는 달리 전해액 중의 활물질(active material)이 산화 환원되어 충/방전되는 시스템으로 전해액의 화학적 에너지를 직접 전기에너지로 저장시키는 전기화학적 축전장치이다. 레독스흐름(Redox Flow) 라는 용어는 reduction(환원), oxidation(산화), flow(흐름)의 단어를 합성한 것으로, 최외각 전자수가 변화하는 금속 이온을 가진 구용성 전해액을 탱크에 저장하고 그 전해액을 펌프로 스택 부분에 송액하여 충전 및 방전하는 전지를 의미한다[1-4]. 레독스흐름전지는 최근 신성장 동력분야로 주목받는 전력저장용 에너지저장 시스템에 사용되어 전력공급 안정화 및 신재생에너지 확산 등의 부가가치를 창출하는 녹색분야의 핵심 기술로 급격한 시장 확대가 예상되는 신산업 분야이다. 에너지 저장시스템 (ESS, Energy Storage System)은 남은 전력을 저장하여 필요할 때 공급함으로써 에너지 효율을 향상시키고, 신재생에너지의 활용도를 높이며, 전력공급 시스템을 안정화 시켜주는 전력공급 장치이다. 즉, 에너지 저장시스템은 잉여전기를 저장하여 재활용하는 ‘전력저수지’ 기능을 수행할 수 있기 때문에 정전 시 비상 전원으로 사용가능하고 전력부하 관리에도 유용하게 사용될 수 있다. 사용 용도로는 대규모 태양광 발전 및 풍력발전단지에는 대용량 이차전지 저장시스템이 각광을 받고 있으며, 특히 요즘 각광받고 있는 스마트 그리드에는 에너지저장 시스템 기술이 중요하게 부각되고 있으며, 이러한 에너지 저장 시스템 중에서도 이차전지가 효율적인 것으로 알려져 있다[5,6]. 에너지 저장장치는 출력 및 용량에 따라 구분될 수 있으며, 레독스흐름전지는 수백 KW ~ 수십 MW 까지의 에너지 저장용량을 담당하고 있다. 전력저장용 이차전지로 납축전지, NaS 전지, 고용량커패시터, 리튬이차전지 및 레독스흐름전지 등이

후보군으로 제안되고 있으며, 대용량 에너지 저장을 위해 필요한 저장장치의 필요조건으로는 안정성, 장수성, 폐기처리(리사이클)등의 검토가 필요하다. 이 중 레독스흐름전지는 상온작동이 가능하며, 유지보수가 용이하고 리사이클링이 가능하며, 설계 및 대용량화가 용이한 장점이 있어서 스마트 그리드 및 분산형 전원 등에 최적의 전지 시스템으로 각광받고 있다[7-9].

본 연구는 (주)CNF에서 제조한 탄소펠트를 여러 가지 온도에서 열처리하여 최적의 RFB용 전극펠트를 개발하기 위함이다. 열처리 조건에 따른 탄소펠트의 물성 특성을 파악하기 위하여 BET(비표면적), 무게손실 등을 측정하였고 표면특성을 살펴보기 위하여 주사전자현미경(SEM) 와 XPS 분석을 실시하였다. 또한 전기저항, CV(cyclic voltammetry), RFB 충전 성능 통해 열처리 조건에 따른 전극특성에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험

레독스흐름전지(RFB)의 출력 및 에너지 효율을 증가시키기 위해서는 양극 및 음극에 사용되는 카본펠트의 반응면적(비표면적)을 넓히고, 전해액이 잘 흐를 수 있게 친수성을 향상시켜야 한다. 그에 따른 방법으로 mild oxidation, oxygen plasma, gamma-ray irradiation, metal oxides 등의 방법이 있는데, 효과가 좋고 가장 보편적인 mild oxidation 방법을 사용하였으며 일정 온도 및 습도를 유지하기 위하여 고순도 압축공기를 사용하였다[10].

탄소펠트의 열처리 방법은 가열로를 이용하여 40 0°C, 500°C, 550°C, 600°C로 조건을 설정하고 각 1, 2, 3시간의 유지시간을 달리하여 실험을 진행하였다. 열처리한 탄소펠트의 성질을 알아보기 위해 표면분석 및 전기화학적 분석을 실시하였다.

표면 분석은 주사전자현미경(SEM)와 XPS 분석을

하였으며, 전기화학적 성질을 알아보기 위한 실험은 CV 측정과 충방전 실험을 하였다. CV를 측정하기 위한 장치는 삼전극 시스템으로써, potentiostat(Bio Logic, HCP803) 기기를 사용하였다. 상대전극으로는 백금판(Pt plate)이 사용되었고, 기준전극으로는 포화칼로멜 전극(saturated calomel electrode, SCE)이 사용되었고, 작업전극으로는 탄소펠트를 1.5 cm x 1.5 cm 크기로 잘라 사용하였다. CV 실험을 위한 전해질은 H_2SO_4 와 $VOSO_4$ 을 혼합하여 H_2SO_4 가 0.5 M, $VOSO_4$ 가 0.2 M 이 되도록 하였으며 -1 V에서 2.2 V 까지 20 mV/s의 속도로 진행하면서 전위의 변화를 관찰하였다.

충방전 실험은 Fig. 1에 나타난 것처럼 시스템을 구성하여 실험하였다. 전해질 용액은 2 M $VOSO_4$ 와 3 M의 H_2SO_4 로 구성된 전해질을 전해 환원하여 사용하였고, 25 cm² RFB cell을 제작하여 사용하였다. 이온 교환막은 Du Pont사의 Nafion 117을 이용하였다. 또한 전해액을 저장, 공급하는 탱크에서 펌프를 이용하여 cell의 하부로 전해질이 들어가도록 펌핑 하였고 이 액은 cell의 상부에서 나와 다시 저장탱크로 들어가도록 장치하였다. 이때의 유속은 16 mL/min의 유량으로 흘렸으며, 저장탱크의 전해질 농도 균일함을 유지하기 위하여 교반기를 이용하였다. 전기화학측정장비(potentiostat, Solatron 1470E)를 사용하여 일정전류에서 1.7 V까지 충전하고 0.8 V까지 방전하도록 하였다. 측정 후 얻은 데이터를 이용하여 전압효율, 전류효율을 계산하였다.

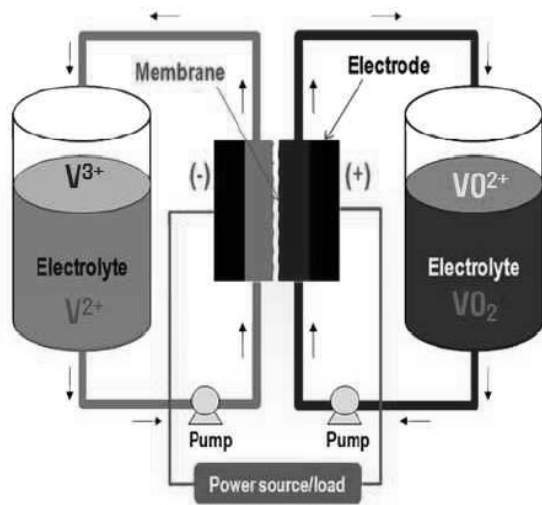


Fig. 1. Concept of a Redox flow battery system.

3. 결과 및 고찰

보편적으로 탄소는 400°C 부근에서부터 산화가 일어나는 것으로 알려져 있다. 그에 따라 (주)CNF에 제작한 탄소펠트의 최적 열처리 온도를 찾아내기 위하여 400, 500, 550, 600°C의 온도의 조건을 설정하고 목표 온도에서 유지시간을 달리하여 열처리 실험을 진행하여 Table 1에 그 결과를 나타내었다. 실험 결과 400°C에서는 유지시간 3시간 동안무게 감소가 전혀 일어나지 않은 것으로 보아 표면개질이 거의 되지 않은 것으로 판단되었으며, 500°C에서는 0.2%, 550°C에서 열처리한 탄소펠트는 약 1.5~1.7%의 무게 감소율을 보였다. 하지만 600°C에서 표면처리를 실시하였을 경우 무게 감소율이 약 9%로 급격히 증가하는 결과를 얻을 수 있다. 이것으로 보아 600°C에서 표면처리를 실시하였을 경우 탄소의 급격한 산화반응으로 기계적 강도가 약해진다는 것을 알 수 있다. 또한 열처리 유지시간이 1시간과 2시간은 차이가 거의 없기 때문에 탄소펠트 열처리 제작공정 시간을 줄이고 각 온도에서 처리한 탄소펠트의 중량 감소율과 기계적 강도를 고려하여 600°C에서 열처리한 탄소펠트를 제외한 400°C, 500°C, 550°C에서 1시간 열처리한 탄소펠트를 사용하여 이후 실험을 진행하였다.

Fig. 2는 탄소펠트의 표면을 열처리한 후의 표면상태를 SEM(scanning electron microscope)을 통해 관

Table 1. Weight loss of carbon felt by the heat treatment at various temperature.

Temperature(°C)	Treatment time(hour)	Weight loss(%)
400	1	0
	2	0
	3	0
500	1	0.2
	2	0.2
	3	0.3
550	1	1.5
	2	1.5
	3	1.7
600	1	8.6
	2	8.9
	3	8.9

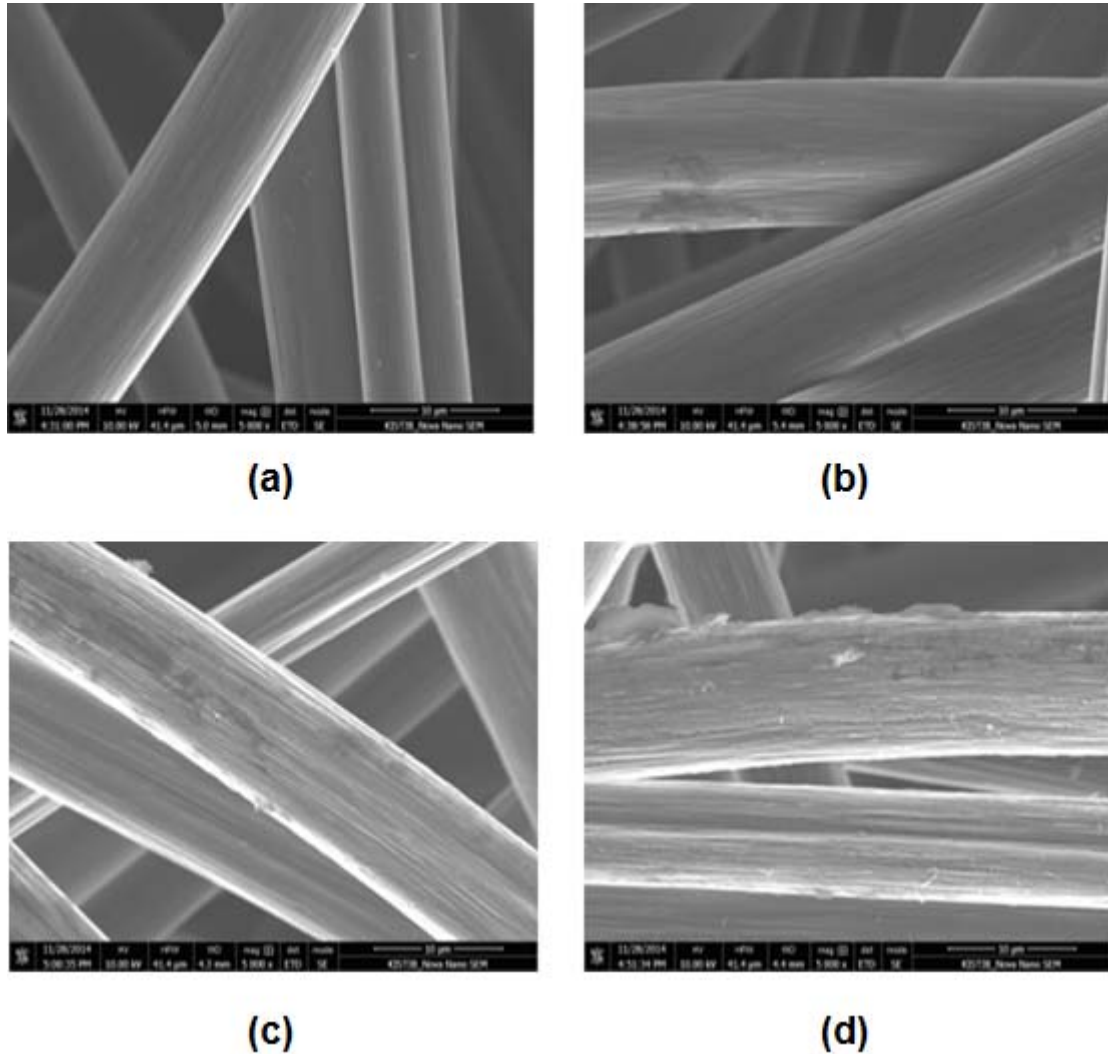


Fig. 2. SEM images : Treated carbon felts at (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 550°C, (d) 600°C.

Table 2. Specific surface area of carbon felt by the heat treatment at various temperature.

Temperature(°C)	Specific surface area (m ² /g)
0	0.02
400	0.022
500	0.084
550	1.435

찰한 것이다. Fig. 2(a)에 나타난 400°C에서 열처리한 탄소펠트의 표면은 거의 변화가 없는 매끄러운 모습이며 열처리 온도가 상승함에 따라 표면이 거칠어지고 기공이 생기는 것을 볼 수 있다. 이것으로 열처리한 탄소펠트의 표면 반응면적이 증가할 것을 예상할

수 있다. Table 2는 Fig. 2의 기공율 증가 및 표면적 증가 확인을 위한 BET 측정 결과이다. 400°C에서 열처리한 탄소펠트는 0.022 m²/g, 500°C에서 열처리한 탄소펠트가 0.084 m²/g, 550°C에서 열처리한 탄소펠트가 1.435 m²/g로 550°C에서 열처리한 탄소펠트의 비표면적이 급격히 증가하였다.

탄소펠트는 전기화학적으로 반응성이 낮기 때문에 이를 개선하기 위한 표면처리를 통해 산소 관능기 도입여부를 확인하였다. 확인방법은 XPS분석을 통해 표면의 대상원소와 화학 결합상태, 산화상태를 확인하였으며, 그 결과를 다음 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)의 그래프는 표면처리 공정조건별 C1s 피크를 나타낸 그래프이다. 이 그래프를 보면 binding energy가 285 eV 부근에서 가장 강한 피크를 보여주고 있으며, 표

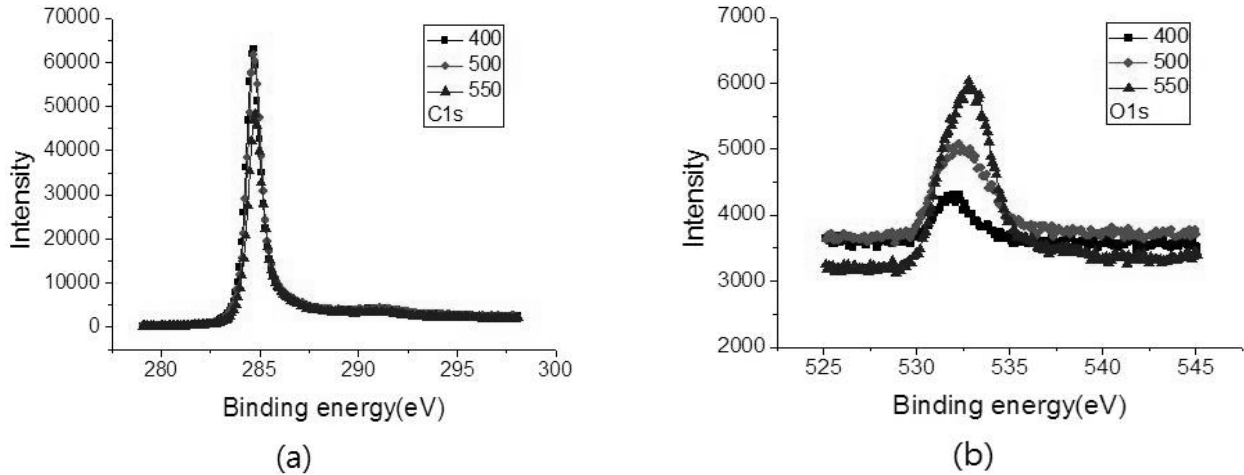


Fig. 3. X-ray photoelectron spectra: (a) carbon(1s), (b) oxygen(1s).

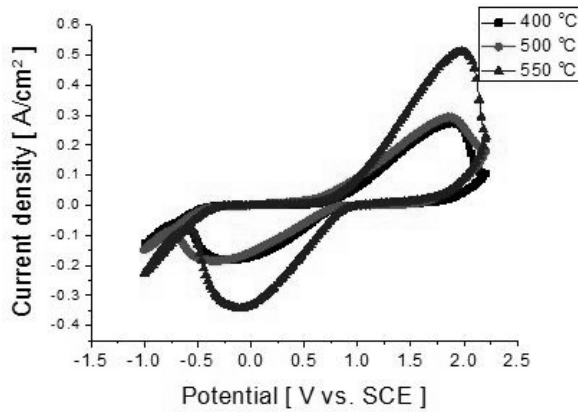


Fig. 4. Cyclic voltammograms of the thermally treated carbon felts (electrolyte: H_2SO_4 0.5 M, VOSO_4 가 0.2 M, scan rate: 20 mV/s)

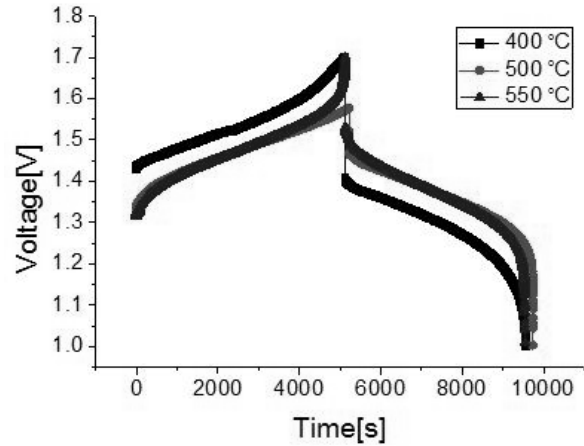


Fig. 5. Charge-discharge curve of VRB single cell with thermally carbon felts at 400 °C, 500 °C and 550 °C (current: 40 mA/cm²).

면처리 온도가 높아질수록 탄소의 세기는 감소하는 그래프를 확인할 수 있다. Fig. 3(b)의 그래프는 O1s 피크를 나타낸 그래프이다. 이 그래프에서는 binding energy가 533 eV 부근에서 가장 강한 피크를 보여주고 있으며, 온도가 높아질수록 산소의 세기가 증가하는 그래프를 확인할 수 있다. 이것은 C-OH, C-O-C, C-O, COOH 등의 관능기가 도입된 것으로 예상된다. 두 그래프를 종합해보면 탄소는 binding energy가 285 eV에서 가장 강한 피크를, 산소는 binding energy가 533 eV 부근에서 가장 강한 피크를 나타내고 있으며, 표면처리 온도가 높아짐에 따라 탄소성분은 감소하고 산소성분은 증가하는 것을 알 수 있는데, 이러한 산소 성분의 관능기가 도입됨으로써 친수성이 향상되어 전해액과의 젖음성과 분산성이 향상되고, 산

화·환원 반응에 중요한 활성자리(active site)를 제공하는 것을 예상할 수 있다.

Fig. 4는 열처리로 표면 개질된 전극의 CV 특성을 보여준다. 0.7 V 부근에서 산화가 시작되어 1.7 V 부근에서 산화 피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 이때의 전류밀도는 400 °C에서 열처리한 탄소펠트가 0.27 A/cm², 500 °C에서 열처리한 탄소펠트가 0.3 A/cm², 550 °C에서 열처리한 탄소펠트가 0.5 A/cm²를 나타내었다. 즉, 400 °C와 500 °C에서 열처리한 탄소펠트는 열처리 효과가 미비하다는 것을 확인할 수 있었고, 550 °C 열처리한 탄소펠트는 활성면적이 2배 정도 증가하였으며 과전압이 다른 온도에서 열처리한 탄소펠트보다 작게 걸리는 것을 확인할 수 있었다.

Table 3. Charge-discharge efficiencies of VRB single cell

	Current efficiency(%)	Voltage efficiency(%)	Energy efficiency(%)
400℃	87.4	83.3	72.9
500℃	83.5	92.2	77.0
550℃	86	92.7	79.8

Fig. 5는 바나듐 레독스흐름전지(Vanadium Redox Flow Battery)를 이용한 충방전 실험 그래프로서 전극의 열처리 온도에 따른 영향을 확인하였으며, 충방전 결과에 대한 전류 효율, 전압효율, 에너지효율을 계산하여 Table 3에 정리하였다. 전류효율은 큰 차이를 보이지 않았지만, 전압효율은 500℃, 550℃ 열처리 온도에 각각 92.2, 92.7%의 높은 효율을 보여 10% 이상의 효율 차이를 보여줬다. 이는 열처리에 의하여 전극의 반응 활성이 영향을 받기 때문이다. 에너지 효율은 400℃ 열처리 전극에서 72.9%, 500℃ 열처리 전극에서 77%, 550℃ 열처리 전극에서 79.8%로 550℃에서 가장 에너지 효율이 좋았다.

4. 결론

레독스흐름전지용 전극물질로 사용하기 위한 탄소펠트를 다양한 온도조건에서 산화 개질하였다. 그 결과 600℃ 이상에서 산화시킨 탄소펠트는 무게 감소가 10%이상에 달해 기계적 강도의 급격한 하락으로 전극으로 사용할 수 없었으며 열처리를 해도 무게 감소가 거의 없는 400℃, 500℃, 550℃에서 열처리한 전극을 선택하여 분석을 실시하였다. XPS를 통해 확인한 열처리 온도조건에 따른 산소관능기 여부는 열처리 온도가 높을수록 증가하였으며 400℃ 보다 550℃가 약 1.5배 산소관능기가 많음을 예상 할 수 있었고 산소관능기에 의한 표면 활성이 좋아 젖음을 예상 할 수 있었다. 이로 인해 충/방전 에너지 효율이 400℃ 열처리 전극의 경우 72.9%, 500℃ 열처리 전극의 경우 77.0%, 550℃ 열처리 전극의 경우 79.8%로 550℃ 열처리 전극이 가장 우수하였다. 이는 전극표면에 산소 관능기가 포함되어 양극의 전극반응을 촉진시키고 열처리에 의해 형성된 기공의 영향으로 반응 면적이 넓어졌기 때문으로 생각된다.

감사의 글

본 논문은 전라북도의 기술인프라연계 기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다. 본 연구는 2015년도 전라북도 재원으로 전북테크노파크의 지원을 받아 수행한 연구과제(20140312-C1-004)입니다.

References

1. Analysis of ESS Business : Flow Battery Tech. & Market; Understanding the RFB, SNE Research, 36 (2013).
2. L.Yue, W. Li, F. Sun, L. Zhao, L. Xing, Highly hydroxylated carbon fibers as electrode materials of all-vanadium redox flow battery, Carbon, 48, 3079-3090, (2010).
3. T. Liu, X.Li, H. Nie, C. Xu, H. Zhang, Investigation on the effect of catalyst on the electrochemical performance of carbon felt and graphite felt for vanadium flow batteries, J. Power Sources, 286, 73-81, (2015).
4. H. F. Cui, LinDu, P.B.Guo, B. Zhu, J.H.T. Luong, Controlled modification of carbon nanotubes and polyaniline on macroporous graphite felt for high-performance microbial fuel cell anode, J. Power Sources, 283, 46-53, (2015).
5. Analysis of ESS Business : Flow Battery Tech. & Market”, SNE Research, 9, (2013).
6. R. Schweiss, Influence of bulk fibre properties of PAN-based carbon felts on their performance in vanadium redox flow batteries, J. Power Sources, 278, 308-313, (2015).
7. Analysis of ESS Business : Flow Battery Tech. & Market; the type and characteristics of the energy storage system, SNE Research, 10-19 (2013).
8. K. Oh, S. Won, H. Ju, Numerical study of the

- effects of carbon felt electrode compression in all-vanadium redox flow batteries, *Electrochim. Acta*, 2015, doi:10.1016/j.electacta.2015.02.212
9. R. E. G. Smith, T. J. davies, N. D. B. Baynes, R. J. Nichols, The electrochemical Characterizations of graphite felts, *J. Electroanal. Chem.* 747, 28-38, (2015).
 10. Ki Jae Kim, Young-Jun Kim, Jae-Hun Kim, Min-Sik Park. "The effects of surface modification on carbon felt electrodes for use in vanadium redox flow batteries", *Materials Chemistry and Physics*, 131(1-2), 547-553(2011).