

바나듐레독스흐름전지용 카본펠트전극의 알칼리용액을 이용한 표면개질

김선희¹ · 이건주^{2†}

¹상지대학교 신에너지·자원공학과, ²상지대학교 환경공학과

Surface Treatment with Alkali Solution of Carbon Felt for Vanadium Redox Flow Battery

SUNHOE KIM¹, KEON JOO LEE^{2†}

¹Department of New Energy & Resource Engineering, Sangji Univ.

²Department of Environmental Engineering, Sangji Univ.
Usan-dong Wonju-Si, Gangwon-do, 220-702, Korea

Abstract >> The carbon felt used as the electrode of vanadium redox flow battery (VRFB) requires improved electrochemical activity for better battery performance and efficiencies. Many efforts have been tried to improve electrochemical activity of the carbon felt as electrodes. In this study the alkali solution, KOH, is applied on surface treatment of the carbon felt electrode. The carbon felts were treated with KOH under room temperature and 80°C. The isopropyl alcohol was applied to improve wettability of the carbon felt during KOH treatment. The KOH treated carbon felt was analyzed by using the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The XPS analysis of carbon felt electrode revealed an increase in the overall surface oxygen content of the carbon felts after KOH treatment. Also, cyclic voltammetry tests showed electrochemical characteristics enhancement of the carbon felt.

Key words : Secondary battery(이차전지), Redox flow battery(레독스 흐름 전지), Vanadium(바나듐), Alkali treatment(알칼리처리), Carbon felt(카본펠트), Energy storage system(에너지 저장장치)

1. 서 론

최근 화석연료의 사용으로 인한 환경오염 등의 문제로 인하여 재생에너지의 사용이 에너지와 환경의 문제로 크게 대두되고 있다. 하지만, 풍력 및 태양광 등의 재생에너지는 본연의 간헐성으로 인하여 생산의 예측이 어렵기 때문에 에너지저장장치(energy storage

system. ESS)의 설치가 필수적이라고 할 수 있다. 또한, 에너지저장장치는 peak shaving 등의 전력공급의 안정성을 확보하기 위하여 그 필요성이 대두되고 있다^{1,2)}.

여러 가지의 에너지저장장치 중 레독스흐름전지는, 현재 가장 각광을 받고 있는 Li이온에 비하여 대용량화가 용이하고 10년 이상의 장수명이 입증된 전지로서, 대용량 전력저장 시스템으로 가장 유망한 방식이라고 할 수 있다³⁾. 그 중 활물질을 바나듐으로 사용하고 있는 바나듐레독스흐름전지는 전바나듐계

[†]Corresponding author : kjoolee@sangji.ac.kr

Received: 2016.8.3 in revised form: 2016.8.19 Accepted: 2016.8.30

Copyright © 2016 KHNES

라고 불리며(vanadium redox flow battery, VRFB) 호주 University of New South Wales 의 Skylas-Kazacos 교수에 의해서 제안되어 현재 가장 널리 사용되고 있는 흐름전지 중의 하나이다³⁾.

바나듐레독스흐름전지는 설계상의 유연성으로 대용량화에 있어서 기존의 Li-ion 전지에 비하여 우수한 경쟁력을 가지고 있다. 에너지저장장치는 효율이 매우 중요한데 그 효율에 결정적인 영향을 미치는 부품소재에 관한 연구가 절실하다. 그 중 가장 활발하게 연구가 이루어지고 있는 영역은 전극소재, 이온교환막 그리고 bipolar plate이다.

바나듐레독스흐름전지에 있어서 그 전극은 전기화학적 활성도가 높아야하고, 우수한 전도도와 기계적 강도를 가지고 있어야 하고, 전해질이 황산과 같은 강산에 용해되어 있으므로 화학적, 전기화학적으로 안정해야 한다. 특히 전극에 관한 연구는 전지에 적용했을 때 높은 효율을 나타낼 수 있어야 하기 때문에, 전극과 전해질의 반응성을 높이기 위한 전극 활성화가 매우 중요하고 여기에 대한 연구가 집중적으로 이루어지고 있다⁴⁾.

바나듐레독스흐름전지의 성능은 크게 전류효율, 전압효율 그리고 에너지 효율로 표현한다⁵⁾. 이런 성능지표를 향상시키기 위하여 전극소재의 활성을 증가시키는 과정이 필요하다. 레독스흐름전지용 전극으로 사용되고 있는 카본펠트는 전극과 전해질 사이의 전극계면에서 전기화학 반응이 진행되기 때문에 전극소재로서 전기화학적 활성을 증대시키기 위한 연구가 필요하다. 특히 전극소재로서의 카본펠트의 표면구조의 형태는 전기화학적 특성에 큰 영향을 미치기 때문에 이에 관한 이해가 요구 된다. 일반적으로 카본펠트는 그 표면에 초기에 소수성을 띠고 있기 때문에 전기화학적 활성의 증대를 위하여 표면의 친수성을 증대시키기 위하여 여러 가지 방법이 이용되고 있다. 이 알칼리를 이용한 표면처리는 저비용으로 표면의 친수성을 증대시킬 수 있는 방식으로

판단된다⁶⁻⁸⁾.

전극의 화학적, 전기화학적 및 열적 활성화 등을 통하여 전극표면에 도입되는 관능기들로서는 카보닐 그룹(C-O 혹은 C=O), 페놀그룹(C-OH), 에테르그룹(C-O-C) 혹은 카르복실그룹(-COOH) 등이 있다. 이러한 친수성 관능기들이 본래 소수성을 띠고 있는 카본펠트의 표면에 도입되어 바나듐 및 황산으로 구성된 전해질 내에서 전기화학반응의 반응 사이트를 제공한다고 알려져 있다^{9,10)}.

Kashimura 등은 자신들의 연구논문에서 카본파이퍼의 wettability를 증대시키기 위하여 anodic oxidation을 수행한 결과, 표면에 산소의 함량이 증가함을 확인하여 표면에 친수성기가 도입되었음을 설명하였다¹¹⁾.

본 연구에서는 바나듐레독스흐름전지에 전극으로 널리 사용하고 있는 카본펠트의 표면을 KOH와 같은 알칼리를 이용하여 표면에 관능기를 도입하는 시도를 실시하여 그 성능의 증대를 시도하였다. 그 결과의 검증을 위하여 순환전압법(cyclic voltametry, CV)으로 카본펠트의 전기화학적 특성의 파악을 수행하였다.

2. 실험

2.1 카본펠트전극표면처리

본 연구에서는 카본펠트의 표면을 알칼리처리하기 위하여 2M-KOH용액에 카본펠트를 2시간 동안 담궈 두었다. 이 때, KOH는 20°C와 80°C 두 가지의 온도에서 처리하였다. 그리고 KOH용액에 카본펠트 처리를 할 때 이소프로필알콜(IPA)을 적용하여 카본펠트가 KOH용액에 잘 젖게 한 것그렇지 않은 경우를 만들어 총 4가지의 카본펠트 샘플을 제작하였다. 그리고 KOH처리 되어진 카본펠트는 소닉클리너를 이용하여 표면에 부착되어진 KOH를 제거하였다. 이는 pH 6-7로서 KOH의 제거 여부를 확인하였다.

마지막으로 처리 되어진 샘플은 120°C에서 24시간 건조하여 그 성능을 비교하였다.

2.2 순환전압법(Cyclic Voltammetry, CV)

본 연구에서 표면처리 되어진 카본펠트는 cyclic voltammetry (CV)를 이용하여 그 전기화학적 특성을 평가하였다. Fig. 1에서는 cyclic voltammetry의 측정을 위한 실험 설정을 표현하였다. 작동전극(working electrode)으로 카본펠트를 사용하였다 (4.5 mm of nominal thickness JNTG product). 그리고 비교전극(counter electrode)으로서 백금 와이어를 사용하였고, 기준전극(reference electrode)으로는 Ag/AgCl 전극을 사용하였다. 4 cm² (1 cm×4 cm)의 면적으로 카본펠트를 제작하여 그 카본펠트를 작동전극으로 하여 전기화학적 특성을 살피기 위하여 CV테스트를 실시하였다. 작동전극, 비교전극 그리고 기준전극은 2M-H₂SO₄의 용매에 25 mM-VOSO₄를 용질로 전해질용액을 제작 하였다. 이렇게 제작된 용액은 Fig. 1에 표현되어진 cyclic voltammetry 측정장치에 설치하여 potentiogalvanostat을 이용하여(SP-240, BioLogic Co.) 5 mV/s의 스캔 속도로 0.45 V에서 1.25 V까지의 범위에서 CV의 측정을 실시하였다.

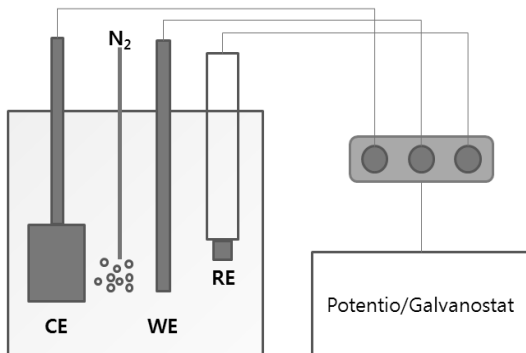


Fig. 1 Schematic diagram of a cyclic voltammetry

3. 결과 및 토론

3.1 카본펠트전극의 KOH 처리 후 표면의 특성

카본펠트 전극을 KOH처리 하게 되면 표면에 KOH로 인한 변화가 생길 것이다. KOH처리를 하는 과정에 있어서 20°C와 80°C의 온도에서 2시간동안 담귀 두었다. 또한, KOH용액과의 젖음성을 좋게하기 위하여 IPA를 카본펠트에 도입하여 위에서와 같은 온도에서 KOH처리를 실시 하였다. 이렇게 4개의 카본펠트 샘플을 제작하여 그 결과를 분석하고 비교하고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. IPA를 처리한 두 개의 샘플에서는 표면이 그렇지 않은 것에 비하여 표면에 침착되어진 물질이 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 KOH처리 온도에 따라서 보다 많은 양의 물질이 침착된 것을 확인할 수 있다.

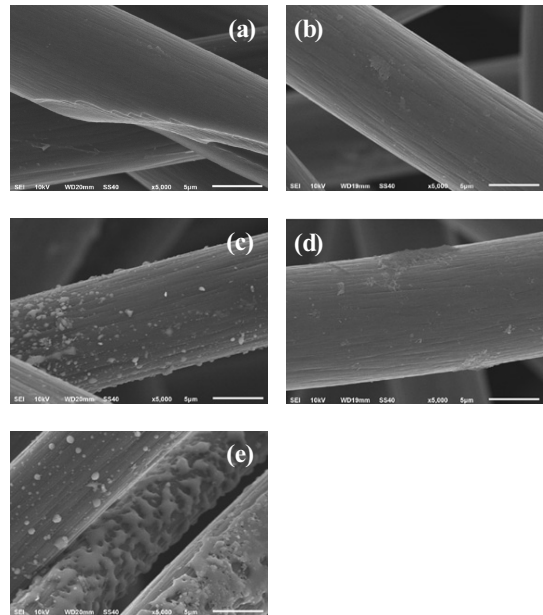


Fig. 2 SEM images of carbon felt (a) pristine carbon felt, (b) KOH treated at 20°C without IPA, (c) KOH treated at 80°C without IPA, (d) KOH felt at 20°C with IPA, (e) KOH felt at 80°C with IPA

3.2 카본펠트전극의 XPS 측정

Fig. 3는 카본펠트에 KOH를 이용하여 관능기를 도입한 결과에 관한 XPS 결과를 볼 수 있다. 표면처리를 하지 않은 카본펠트의 경우 overall XPS의 결과에 C 1s의 peak 이외에 다른 peak이 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다. 반면, KOH로 표면처리 되어진 카본펠트의 경우에는 모든 경우에서 O1s의 peak을 확인할 수 있었다. 이 결과는 KOH를 이용하여 카본펠트의 표면에 관능기를 도입할 때 O1s의 intensity가 처리하지 않은 카본펠트에 비하여 증가함을 확인할 수 있었다. Wide scan 결과 전극의 표면에서 C와 O의 peak이 두드러졌고 다른 원소의 peak은 거의 관측되지 않아 전극표면에서 C와 O 이외의 원소함량이 그리 높지 않은 것이 확인된다.

Fig. 4는 표면처리 되어진 카본펠트의 narrow O1s peak을 비교하였다. Fig. 4에서 확인하듯이 pristine 카본펠트에는 O1s peak 이 나타나지 않았고 KOH로 표면처리된 나머지 샘플에서는 O1s peak 들이 나타

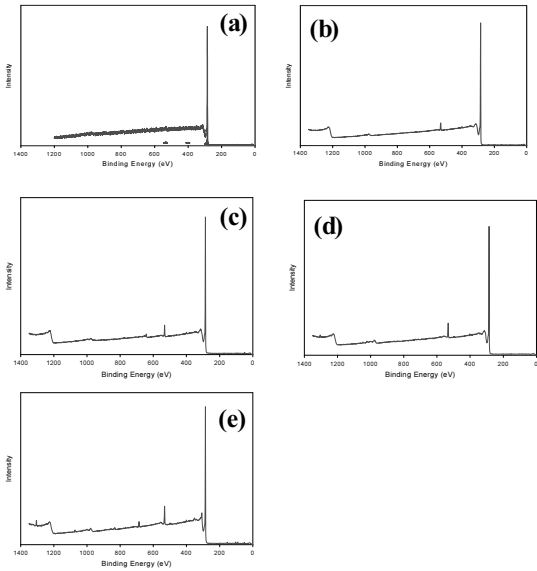


Fig. 3 Overall XPS spectra of carbon felts (a) pristine carbon felt, (b) KOH treated at 20°C without IPA, (c) KOH treated at 80°C without IPA, (d) KOH felt at 20°C with IPA, (e) KOH felt at 80°C with IPA

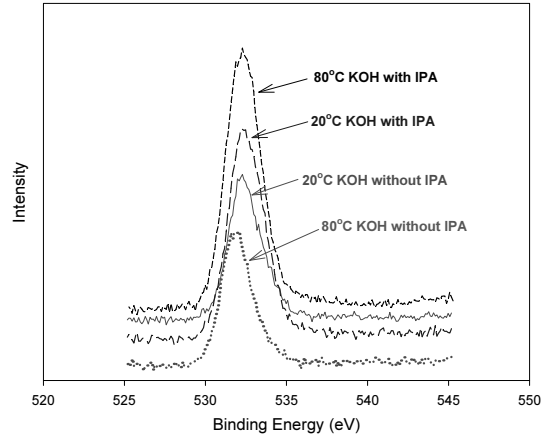


Fig. 4 Overall XPS spectra of carbon felts (a) pristine carbon felt, (b) KOH treated at 20°C without IPA, (c) KOH treated at 80°C without IPA, (d) KOH felt at 20°C with IPA, (e) KOH felt at 80°C with IPA

났기 때문에 Fig. 4에서는 peak 들이 나타난 샘플들만 비교하였다. 가장 큰 면적을 나타낸 것은 IPA 처리를 하여 80°C KOH에서 표면처리 한 샘플이 가장 우수한 peak을 보이고 있다.

3.3 카본펠트전극의 CV 측정결과

표면처리 되어진 카본펠트의 바나듐 용액 내에서 VO^{2+}/VO_2^+ 반응에 대한 산화/환원 피크를 확인하는 CV 평가를 수행하였다. 또한 Ag/AgCl전극을 사용하여 이론치에 비하여 약 0.2 V정도 작게 측정될 것이다¹²⁾. CV테스트는 3M- H_2SO_4 를 용매로 하여 25 mM- $VOSO_4$ 를 용질로 하는 용액을 만들어서 주사속도 5 mV/s로 0.45V에서 1.23V까지 왕복하였다. 그 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 4개의 모든 샘플이 아무 처리하지 않은 카본펠트에 비하여 전기화학적 특성이 우수하게 나타났다. 특히, 가장 우수한 전기화학적 특성을 나타낸 샘플은 80°C에서 KOH처리를 할 때 IPA를 이용하여 젖음성을 증대시킨 샘플이 0.0309A로서 가장 우수한 산화 peak (I_a)을 나타냈다. 하지만, 환원 peak (I_c)의 경우 가장 우수한 환원 peak는 IPA 처리를 하지 않고 80°C KOH에서 표면처리한 샘플

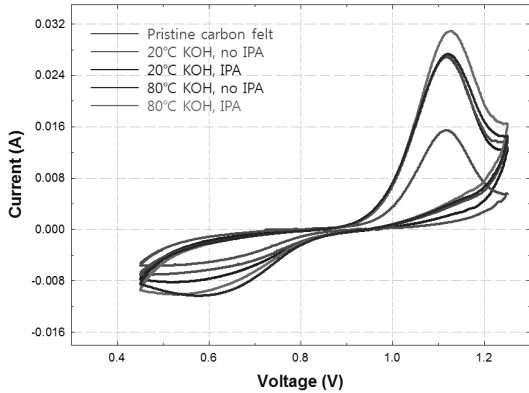


Fig. 5 CV curves of KOH treated temperature and IPA treatment with IPA on V^{4+}/V^{5+} redox reaction measured under scan rate of 5mV/s (25mM- $VOSO_4$ with solvent of 3M H_2SO_4)

Table 1 Anodic current peaks, cathodic current peaks and ΔV for carbon felt treatment conditions

	ΔV	I_a	I_c
pristine carbon felt	0.617	0.0154	-0.0057
KOH 20°C w/o IPA	0.665	0.0269	-0.0071
KOH 20°C w/ IPA	0.599	0.0268	-0.0082
KOH 80°C w/o IPA	0.544	0.0273	-0.0102
KOH 80°C w/ IPA	0.596	0.0309	-0.0104

이 -0.0104A로서 가장 우수한 환원 peak를 나타내었지만, IPA처리를 하고 80°C KOH에서 표면처리된 샘플의 경우인 -0.0102A와는 거의 차이가 없는 것으로 확인된다. 또한, 산화 peak와 환원 peak간의 값의 차이 (ΔV) 적을수록 우수한 전기화학적 특성을 나타내는데 여기에 가장 우수한 샘플은 IPA처리를 하지 않고 80°C KOH에서 표면처리한 샘플이 0.544V로서 가장 우수한 값을 보였다. 모든 샘플의 CV에 관한 종합적인 결과는 Table 1에 정리하였다.

4. 결 론

바나듐레독스 흐름전지에서 사용되는 PAN 계열

의 카본펠트 전극을 KOH 와 같은 알칼리용액에 표면처리를 진행하고, KOH용액에 침착 시 젖음성을 향상시키기 위하여 IPA를 사용하였다. 그 결과 전기 화학적으로 활성을 높일 수 있었다.

- 1) KOH처리 후 CV 측정 결과 표면처리 되어진 카본펠트의 바나듐 용액 내에서 VO^{2+}/VO_2^+ 의 반응성의 증가를 확인 하였으며, 이는 카본펠트의 KOH 처리가 바나듐레독스흐름전지의 전극으로서의 가치를 증가시켰음을 확인하였다.
- 2) CV테스트 결과 카본펠트를 80°C에서 KOH처리를 하고 이 때 IPA를 이용하여 더 침착이 잘 이루어지게 한 경우 CV 평가에서 가장 우수한 산화 peak (I_a)를 확보할 수 있었다.
- 3) XPS 측정 결과 표면처리 되어진 카본펠트의 표면에 산소계 작용기들이 생성된 것을 확인할 수 있었다.

후 기

이 논문은 2013년도 상지대학교 교내 연구비 지원에 의한 것임.

References

1. G-J. Hwang, A-S. Kang, H. Ohya, "Review of the redox-flow secondary battery", Chemical Industry and Technology, Vol. 16, No. 5, 1998, p. 455.
2. H-S. Choi, J-C. Kim, C-H. Ryu, G-J. Hwang, "Research review of the all vanadium redox-flow battery for large scale power storage", Membrane Journal, Vol. 21, No. 2, 2011, p. 107.
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. K. Lee, S. Kim, "Effect of Electrolyte Flow Rates on the Performance of Vanadium Redox Flow Battery", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*(2015. 8), Vol. 26, No. 4, pp. 324-330.
 6. S. Zhong, C. Padeste, M. Kazacos, and M. S. Kazacos,, "Comparison of the Physical, Chemical Properties of Rayon and Polyacrylonitrile Based Graphite Felt Electrodes", *J. Power Sources*, Vol. 45, 1993, pp. 29-41.
 7. W.H. Wang and X.D. Wang, "Investigation of Ir-modified carbon felt as the positive electrode of an all-vanadium redox flow battery", *Electrochimica Acta*, Vol. 52, 2007, pp. 6755-6762.
 8. K. J. Kim, M. S. Park, J. H. Kim, U. Hwang, N. J. Lee, G. J. Jeong, and Y. J. Kim, "Novel catalytic effects of Mn₃O₄ for all vanadium redox flow batteries", *Chemical Comm.*, Vol. 48, 2012, p. 5455.
 9. K. Kinoshita, and J. A. S. Bett, "Potentiodynamic Analysis of Surface Oxides on Carbon Black", *Carbon*, Vol. 11, 1973, pp. 403-411.
 10. Y. Lu, L. Weishan, S. Fengqiang, Z. Lingzhi, X. Lidan, "Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery", *Carbon*, Vol. 48, 2010, pp. 3079-3090.
 11. S. Kashimura, M. Ishifune, H. Kakegawa, Y. Murai, H. Iwase, and Y. Tamai, "Surface Oxidation and Activation of Carbon Fiber Using Radical NO₃^{*} Generated by Anodic Oxidation of NO₃⁻", *Electrochemistry*, Vol. 67, 1999, pp. 1117-1128.
 12. C. Chu, S. Jeong, J. Jeong, S-K. Chun, J. Lee, Y. Kwon, "A Study on The Effects of Three Different Carbon Catalysts on Performance of Vanadium Redox Flow Battery", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Soc.*, Vol. 26, 2015, No. 2, pp. 170-178.