

## 산화그래핀을 이용한 바나듐레독스흐름전지용 카본펠트전극의 표면개질을 통한 전기화학적 활성개선

이건주<sup>1</sup> · 김선화<sup>2,†</sup>

상지대학교 <sup>1</sup>환경공학과, <sup>2</sup>신에너지 · 자원공학과

### Electrochemical Enhancement of Carbon Felt Electrode for Vanadium Redox Flow Battery with Graphene Oxide

KEON JOO LEE<sup>1</sup>, SUNHOE KIM<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>Departments of Environmental Engineering, Sangji University, 83 Sangjidae-gil, Wonju 26339, Korea

<sup>2</sup>Department of New Energy & Resource Engineering, Sangji University, 83 Sangjidae-gil, Wonju, Gangwon-do 26339, Korea

†Corresponding author :  
sunhoekim@sangji.ac.rk

Received 7 April, 2017

Revised 24 April, 2017

Accepted 30 April, 2017

**Abstract >>** Carbon felt electrode for the vanadium redox-flow battery (VRFB) has been studied to see the effect of graphene oxide (GO) treatment on the surface of the carbon felt electrode. In this paper, surface of carbon felt electrodes were treated with various concentrations of graphene oxide. Electrochemical analysis, cyclic voltammetry (CV), was performed to investigate redox characteristics as electrode for VRFB. Also the effect of GO on the introduction of functional group on the surface of carbon felt electrodes were investigated using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), which discovered increase in the overall functional group content on the surface of carbon felts.

**Key words :** Vanadium(바나듐), Carbon felt(카본펠트), Graphene oxide(산화그래핀), Surface treatment(표면개질), Electrochemical analysis(전기화학분석), Electrode(전극)

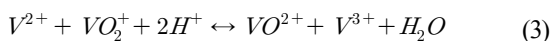
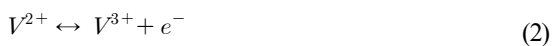
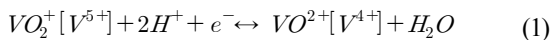
## 1. 서론

화석연료의 사용에 따른 환경문제의 심화로 인하여 태양광 및 풍력 등의 재생에너지에 관한 관심의 급증으로 인하여 이런 재생에너지를 이용하는 발전시스템에 관한 연구 및 개발이 전 세계적으로 활발히 이루어지고 있다. 하지만 앞서 열거한 재생에너지는 그 자체의 간헐성 때문에 급변하는 전력

수요에의 대응이 쉽지 않고, 안정된 전력 공급의 확보가 용이하지 않다. 이에 따라 재생에너지의 간헐성을 보완하여 차세대 전력망인 스마트그리드 시스템에의 원활한 전력공급을 가능하게 해 줄 수 있는 에너지 저장장치의(energy storage system, ESS) 기술의 개발이 요구된다<sup>1,2)</sup>. 대용량 전력저장 기술은 여러 가지의 방법으로 분류할 수 있다. 양수발전, 압축공기 저장, 플라이휠, 초전도 에너지저장, 슈퍼커패시터

패시터, 리바나듐레독스흐름전지이온전지, 소듐-황전지 그리고 레독스흐름전지(redox flow battery, RFB) 등이 있다<sup>3)</sup>. 이 중에서도 레독스흐름전지는 단기적/중기적으로 대용량 ESS에 부합되기 때문에 현재 활발히 연구가 진행되고 있다<sup>4)</sup>. 그중 바나듐을 이용한 바나듐레독스흐름전지(vanadium redox flow battery, VRFB)는 University of New South Wales의 Skylas-Kazacos 그룹에 의해 제안되었는데 바나듐레독스흐름전지는 외부에 전해질을 저장하여 펌프로 순환시키는 에너지저장장치로서 대용량화에 유리하고 설계의 편의성으로 인하여 각광받고 있는 차세대 대용량배터리로 각광받고 있어서 현재 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>5,6)</sup>.

바나듐레독스흐름전지의 충전 시에는 양극에서  $VO_2^+$ 의 형태인 바나듐 4가 이온이 전자를 얻어 5가 바나듐이온( $VO_2^+$ )으로 환원되고, 음극에서는 3가 바나듐이온( $V^{3+}$ )이 2가 바나듐이온( $V^{2+}$ )으로 산화되는 과정을 통하여 충전이 진행되고, 방전 시에는 그 역반응이 진행된다. 바나듐레독스흐름전지에서의 전체적인 충-방전 전기화학반응은 다음과 같다:



바나듐레독스흐름전지용 전극은 전극계면에서 다양한 표면반응이 진행되기 때문에 전극소재로서 활용하기 위하여는 전극계면의 표면특성에 관한 정확한 연구가 요구된다. 카본펠트전극은 위에 나타난 산화와 환원반응이 발생하는 사이트역할과 전기화학반응에서 발생하는 전자의 통로로서의 역할을 수행해야 하기 때문에 반응효율이 우수해야 하고 전기저항이 낮아야 한다<sup>7)</sup>. 카본펠트는 선천적으로 그 표면이 소수성을 띠고 있기 때문에 수계인 바나듐레독스흐름전지의 전극으로 사용되기에는 어려움이 있기 때문에 그 표면에 친수성 관능기의 도입이 요구된다.

바나듐레독스흐름전지의 성능에 있어서 크게 영향을 주는 부속은 전해질막과 카본펠트전극인데, 전해질막은 우수한 수소이온전도성과 낮은 바나듐이온 투과성<sup>8-10)</sup>이 요구된다. 그리고 전극인 카본펠트는 전기화학전극으로서의 활성이 요구된다<sup>11-13)</sup>. 본 연구에서는 카본펠트의 전극활성을 증대시키기 위하여 카본펠트 표면에 산화그래핀(graphene oxide, GO)을 여러 가지의 농도로 처리하여 친수성 관능기의 도입을 통한 전극으로서의 성능향상을 도모하였다. 그 결과로서 산화그래핀이 적용된 카본펠트를 이용한 바나듐레독스흐름전지단위전지의 효율을 확인하였고, 전기화학적 분석을 통하여 그 전기화학적 특성을 확인하였으며 SEM, XPS 등의 각종 분석을 실시하여 물리적인 특성을 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1 카본펠트전극의 표면처리

본 연구에서는 카본펠트의 표면을 산화그래핀을 이용하여 표면처리를 실시하였다. 산화그래핀은 4가지의 각기 다른 농도로 초순수에 분산시켰다. 이 초순수는 1차 증류한 증류수를 초순수 제조장치(Millipore, Milli Q System)를 이용하여 여과하여 비저항 18.3 MΩcm 이상의 증류수를 사용하였다.

이 때 산화그래핀은 0.001, 0.01, 0.1 그리고 1.0 wt.%의 농도로 소닉클리너를 이용하여 초순수에 분산시켰다. 그리고 각각의 농도로 분산되어진 산화그래핀은 5 wt.%의 나피온솔루션과 질량비 1:1로 혼합하였다.

이렇게 준비되어진 산화그래핀 분산액에 카본펠트를 담귀 2시간 동안 교반하며 방치하였다. 이후 120°C에서 24시간 건조하였다.

### 2.2 전기화학분석

#### 2.2.1 순환전압법(cyclic voltametry, CV)

본 연구에서는 산화그래핀을 이용하여 표면처리

하여 순환전압법(CV)을 이용하여 전극촉매로서의 활성도를 평가하였다. 순환전압법에 있어서 카본펠트를 작동전극(working electrode, WE)으로 사용하였다. 여기서 사용된 카본펠트는 (주) JNTG의 제품으로서 4.5 mm 두께에 4 cm<sup>2</sup> (1×4 cm)의 면적으로 카본펠트를 준비하였다. 한편, 비교전극(counter electrode)으로서 백금 메쉬를 사용하였고, 기준전극(reference electrode)으로는 Ag/AgCl 전극을 사용하였다. 이와 같이 준비되어진 카본펠트를 작동전극으로 순환전압법 테스트를 실시하였다. 순환전압법테스트를 위하여 작동전극, 비교전극 그리고 기준전극의 3개의 전극들은 2M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 지지 전해질로 25 mM-VOSO<sub>4</sub>의 농도로 제작되어진 전해질용액안에서 순환전압분석을 실시하였다. 본 실험에서는 potentio/galvanostat (SP-240, BioLogic Co.)을 이용하여 0.45 V에서 1.25 V까지의 범위에서 주사속도 5 mV/s로 순환전압법을 실시하였다.

## 2.3 단위전지평가

바나듐다소산화물전지용 단위전지는 음극과 양극에 전극으로서 카본펠트를 사용하여 분리막을 중심으로 샌드위치형태로 좌우대칭 되어진 형상이다. 전지에 사용되는 전해질은 외부에 있는 전해질탱크에 저장하여 펌프(LongerPump<sup>®</sup> 사의 제품)를 이용하여 순환시켰으며 30 mL/min의 그 유량으로 단위전지의 평가를 실시하였다.

단위전지 평가에 전극으로 사용되어진 카본펠트는 JNTG사의 PAN 계열의 카본펠트로서 두께는 4.5 mm이다. 그리고 카본펠트는 68%의 압축비율로 눌러 단위전지를 조립하였다. 카본펠트의 반응면적은 5×5 cm<sup>2</sup>이다. 단위전지평가를 위해 사용되어진 전해질은 2.0 M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 지지전해질로 1.8 M의 VOSO<sub>4</sub>를 용해시켜 사용하였다.

충-방전 전류밀도는 40 mA/cm<sup>2</sup>였다. 충전중 셀의 전압이 1.6 V에 도달하면 즉시 전류의 방향을 바꿔 방전모드로 전환하였고 방전모드에서는 셀의 전압이 1.0 V에 도달하면 충-방전 테스트를 종료하였다.

이차전지에서의 효율은 충전효율(charge efficiency, CE), 전압효율(voltage efficiency, VE) 그리고 에너지효율(energy efficiency, EE)의 3가지로 정의할 수 있는데 아래와 같은 식으로 정의된다:

$$CE = \frac{\int_0^t I_{dis} dt}{\int_0^t I_{chg} dt} \times 100 \quad (4)$$

$$VE = \frac{EE}{CE} \times 100 \quad (5)$$

$$EE = \frac{\int_0^t I_{dis} V_{dis} dt}{\int_0^t I_{chg} V_{chg} dt} \times 100 \quad (6)$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 카본펠트전극의 산화그래핀처리 후의 표면의 특성

#### 3.1.1 SEM

Fig. 1은 SEM을 이용한 산화그래핀 처리되어진 카본펠트의 표면영상이다. 카본펠트 전극을 산화그래핀을 이용하여 처리 하여 표면에 그로 인한 변화를 SEM을 이용하여 관측하였다. 아무 처리하지 않은 카본펠트(a)와 0.0001 (b), 0.01 (c), 0.1 (d) 그리고 1.0 wt.% (e)의 산화그래핀 농도로 처리하여 그 표면을 SEM을 이용해 관찰하였다. 이렇게 총 5개의 카본펠트 샘플을 제작하여 그 결과를 분석하고 비교하고, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 산화그래핀이 처리되어진 카본펠트는 산화그래핀의 농도가 진할수록 그 표면에 많은 양의 물질이 침착된 것을 확인할 수 있다.

#### 3.1.2 카본펠트의 XPS 측정

Fig. 2에서는 카본펠트에 여러 농도의 산화그래핀처리를 통한 관능기의 도입여부를 XPS 분석을 통하여 비교, 분석한 결과를 나타낸 wide scan이다.

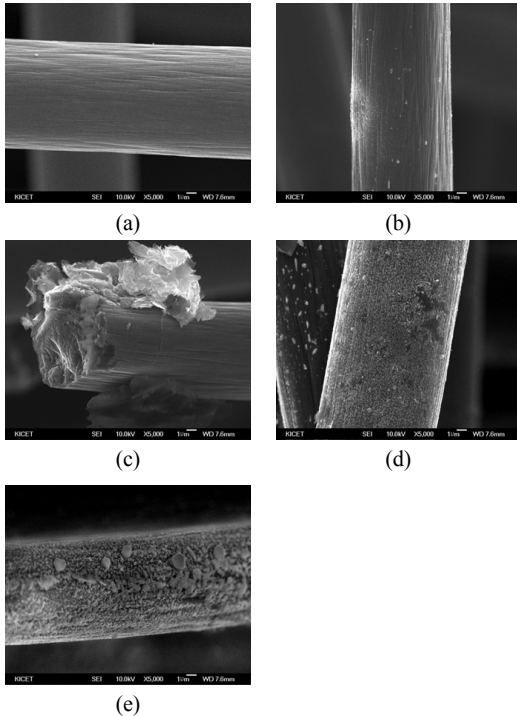


Fig. 1. SEM image of GO treated carbon felt surface (a) pristine, (b) 0.001 wt.%, (c) 0.01 wt.%, (d) 0.1 wt.%, (e) 1.0 wt.%

표면처리를 하지 않은 카본펠트의 경우 XPS의 결과에 산소계 피크(O1s)를 확인할 수 없다. 하지만, 산화그래핀으로 표면처리를 진행한 카본펠트에서는 모든 경우에서 산소계피크를 확인할 수 있었다. 불소계피크 또한 확인할 수 있었는데 이는 산화그래핀처리를 위해 바이너리로 사용한 나피온솔루션 때문인 것으로 판단된다. 산화그래핀을 이용하여 카본펠트의 표면에 관능기를 도입할 때 O1s의 intensity가 표면처리를 하지 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. 특히 산소계 피크는 전극으로서의 성능과 카본펠트의 젖음성에 크게 좌우될 수 있는 인자라고 할 수 있다.

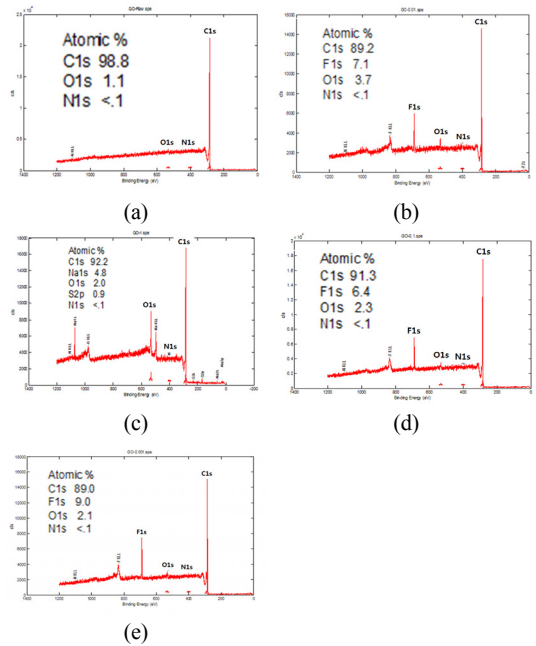


Fig. 2. Overall XPS spectra of carbon felts (a) pristine, (b) 0.001 wt.%, (c) 0.01 wt.%, (d) 0.1 wt.%, (e) 1.0 wt.%

### 3.2 순환전압법(CV)을 이용한 전기화학적 분석

Fig. 3에는 산화그래핀을처리한 카본펠트전극의 바나듐 용액 내에서  $VO^{2+}/VO_2^+$  반응에 대한 산화/환원활성도를 확인하기 위한 순환전압법을 실시한 결과를 나타냈다. Ag/AgCl 전극을 기준전극으로 사용하였으며, 5 mV/s의 주사속도로 0.45 V에서 1.23 V까지 왕복하였다. 4개의 산화그래핀 처리되어진 카본펠트 샘플들은 pristine 카본펠트에 비하여 우수한 전기화학적 특성을 확인할 수 있었다. Pristine 카본펠트는 0.015 A의 약간의 산화피크를 보이기는 하였으나, 환원피크의 확인이 거의 불가능할 정도로 나타났다. 가역성을 나타내는 산화피크와 환원피크 간의 전압차이( $\Delta V$ )는 산화그래핀농도 0.001 wt.%의 경우와 pristine 카본펠트를 제외하고는 0.43 V로 같았다. 산화 및 환원피크를 확인해 본다면, 산화그래핀농도 0.1 wt.%에서 표면처리한 카본펠트가 가장 우수한 전기화학적 특성을 나타낸 것으로 확인된다. 이 때 산화피크가 0.025 A, 환원피크가 -0.015 A로서 가장 우수한 값을 나타냈다. 종합적인 결과는

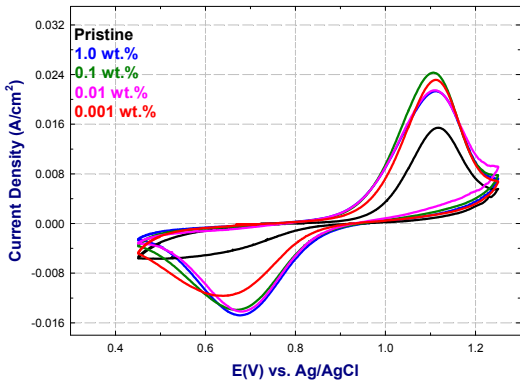


Fig. 3. CV curves of GO treated carbon felt electrodes VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup> redox reaction measured under scan rate of 5mV/s (25mM-VOSO<sub>4</sub> with solvent of 2M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

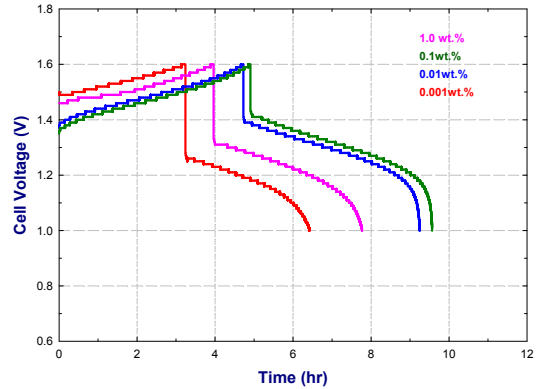


Fig. 4. Charge/discharge characteristics of a vanadium flow unit cell of GO treated carbon felts according to various concentrations of GO. Charge/discharge current density of 40mA/cm<sup>2</sup>

Table 1. Potential difference ( $\Delta E_p$ ) between anodic and cathodic current density peaks and peak current density ratio (IPA/IPC) from the data of CV curve in Fig 3. for the each GO concentrations

GO contents	$\Delta E_p$ (V)	$I_{pa}$	$I_{pc}$	$I_{pa}/I_{pc}$
Pristine	0.61	0.015	-0.005	3.00
1.0 wt. %	0.43	0.021	-0.015	1.40
0.1 wt. %	0.43	0.025	-0.015	1.79
0.01 wt. %	0.43	0.021	-0.014	1.50
0.001 wt. %	0.47	0.023	-0.012	1.92

Table 1에 나타내어 있다.

본 연구를 통하여 최적의 산화그래핀농도는 0.1 wt.%라는 것을 확인하였다. 0.001 wt.%에서 0.1 wt.% 까지 산화그래핀의 농도가 증가함에 따라 전기화학적 활성이 증가하다가 1.0 wt.%에서 오히려 전기화학적 활성이 감소한다는 것을 확인하였다. 이는 Fig. 1의 SEM에서 본다면 표면에 너무 많은 산화그래핀이 침착되어 오히려 전기화학 전극으로서의 반응면적을 줄이게 되는 것으로 판단된다.

### 3.3 단위전지평가

Fig. 4에는 산화그래핀 처리되어진 카본펠트의 전극으로서의 성능을 평가하기 위하여 단위전지를 사용하여 충/방전 성능을 평가하였다. 아무 처리하지 않은 pristine 카본펠트의 경우에는 충/방전 실험

을 실시할 수 없었다. 단위전지에 적용이 불가능하여 Fig. 4에 pristine 카본펠트의 결과를 도식이 불가능했다. 산화그래핀농도 0.1 wt.%의 경우가 가장 우수한 충-방전특성을 나타냈고, 0.001 wt.%의 경우가 가장 좋지 않은 충/방전 특성을 보였다.

산화그래핀농도가 증가함에 따라 충/방전 특성이 우수한 것을 확인하였고, 이는 앞서 설명한 것과 같이 산화그래핀의 농도가 증가함에 따라 충/방전 특성이 우수하지만, 산화그래핀이 과하게 표면에 침착하게 된다면 오히려 반응면적이 줄 수 있다는 것으로 판단된다.

## 4. 결론

바나듐레독스흐름전지에서 사용되는 카본펠트 전극을 여러 가지 농도의 산화그래핀으로 표면처리를 진행하였다. 그 결과 전기화학적 활성의 증대를 확인할 수 있었다. 또한 최적화되어진 산화그래핀의 농도를 찾을 수 있었다.

- 1) 순환전압법테스트를 통하여 전극으로서의 전기화학적 활성도의 증가를 확인할 수 있었다.
- 2) 아무 처리되지 않은 카본펠트는 전극으로서의 역할을 수행할 수 없었다.
- 3) 순환전압법 전기화학적 분석결과 산화그래핀

의 농도 0.1 wt.%에서 가장 우수한 전기화학전극으로서의 성능을 확인할 수 있었다.

4) 앞에서 설명한 산화그래핀농도 0.1 wt.%에서 가장 우수한 전기화학적 활성도를 단위전지 평가결과로 증명할 수 있었다.

## 후 기

이 논문은 2014년도 상지대학교 교내 연구비 지원에 의한 것이다.

## References

1. Y. Yolda, A. Önen, S.M. Muyeen, A. V. Vasilakos, and I. Alan "Enhancing smart grid with microgrids: Challenges and opportunities", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 72, 2017, pp. 205-214.
2. G. Hwang, A. Kang, and H. Ohya, "Review for the redox flow secondary battery", *Chemical. Industry and Technology*, Vol. 16, No. 5, 1998, pp. 455-464.
3. Y. Jung, G. Hwang, J. Kim, and C. Ryu, "Electrochemical Oxidation of Carbon Felt for Redox Flow Battery", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 22, No. 5, 2011, pp. 721-727.
4. H. Choi, J. Kim, C. Ryu, and G. Hwang, "Research review of the all vanadium redox-flow battery for large scale power storage", *Membrane J.*, Vol. 21, No. 2, 2011, pp. 107-117.
5. 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.
6. K. Huang, X. Li, S. Liu, N. Tan, and L. Chen, "Research progress of vanadium redox flow battery for energy storage system in China", *Renewable Energy*, Vol. 33, 2008, pp. 186-192.
7. X. Li, K. Huang, S. Liu, N. Tan, and L. Chen, "Characteristics of graphite felt electrode electrochemically oxidized for vanadium redox battery application", *Tran. Nonferrous Metals Society China*, Vol. 17, 2007, p. 195-201.
8. C. Minke and T. Turek "Economics of vanadium redox flow battery membranes", *J. Power Sources*, Vol. 286, 2015, p. 247-257.
9. J. Li, Y. Zhang, S. Zhang, and X. Huang, "Sulfonated polyimide/s-MoS<sub>2</sub> composite membrane with high proton selectivity and good stability for vanadium redox flow battery", *J Membrane Science*, Vol. 490, 2015, p. 179-189.
10. B. Yin, Z. Li, W. Dai, L. Wang, L. Yu, and J. Xi, "Highly branched sulfonated poly(flourenyl ether ketone sulfone) membrane for energy efficient vanadium redox flow battery", *J. Power Sources*, Vol. 285, 2015, p. 109-118.
11. C. Minke, U. Kunz, and T. Turek, "Carbon felt and carbon fiber - A techno-economic assessment of felt electrodes for redox flow battery applications", *J. Power Sources*, Vol. 342, 2017, p. 116-124.
12. D. Dixon, D. J. Babu, J. Langner, M. Bruns, L. Pfaffmann, A. Bhaskar, J. J. Schneider, F. Scheiba, and H. Ehrenberg, "Effect of oxygen plasma treatment on the electrochemical performance of the rayon and polyacrylonitrile based carbon felt for the vanadium redox flow battery application", *J. Power Sources*, Vol. 332, 2016, p. 240-248.
13. J. Chen, W. Liao, W. Hsieh, C. Hsu, and Y. Chen, "Effect of oxygen plasma treatment on the electrochemical performance of the rayon and polyacrylonitrile based carbon felt for the vanadium redox flow battery application", *J. Power Sources*, Vol. 274, 2015, p. 894-898.