



탄소나노튜브/흑연펠트 전극의 산소작용기를 활용한 바나듐 레독스 흐름 전지의 수소발생 억제 효과

김민성¹, 고민성^{1,2*}

¹부경대학교 marin융합디자인공학과, ²부경대학교 금속공학과

Suppressing Effect of Hydrogen Evolution by Oxygen Functional Groups on CNT/ Graphite Felt Electrode for Vanadium Redox Flow Battery

Minseong Kim¹, Minseong Ko^{1,2*}

¹ Department of Marine design Convergence Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Republic of Korea

² Department of Metallurgical Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Republic of Korea

(Received 15 July, 2021 ; revised 29 July, 2021 ; accepted 9 August, 2021)

Abstract

Vanadium redox flow batteries (VRFB) have emerged as large-scale energy storage systems (ESS) due to their advantages such as low cross-contamination, long life, and flexible design. However, Hydrogen evolution reaction (HER) in the negative half-cell causes a harmful influence on the performance of the VRFB by consuming current. Moreover, HER hinders V^{2+}/V^{3+} redox reaction between electrode and electrolyte by forming a bubble. To address the HER problem, carbon nanotube/graphite felt electrode (CNT/GF) with oxygen functional groups was synthesized through the hydrothermal method in the $H_2SO_4 + HNO_3$ (3:1) mixed acid solution. These oxygen functional groups on the CNT/GF succeed in suppressing the HER and improving charge transfer for V^{2+}/V^{3+} redox reaction. As a result, the oxygen functional group applied electrode exhibited a low overpotential of 0.395 V for V^{2+}/V^{3+} redox reaction. Hence, this work could offer a new strategy to design and synthesize effective electrodes for HER suppression and improving the energy density of VRFB.

Keywords : Vanadium redox flow battery, Hydrogen evolution reaction, Carbon nanotube, Oxygen functional group

1. 서 론

유연한 설계와 우수한 내구성을 지닌 레독스 흐름 전지(redox flow battery)는 대용량 에너지 저장 장

치(energy storage system)로서 많은 주목을 받고 있다[1, 2]. 특히, 양극(cathode)과 음극(anode)에 같은 전해질 종을 사용함으로써 전극내 교차 오염 문제를 최소화한 바나듐 레독스 흐름 전지(Vanadium redox flow battery, VRFB)는 안정적인 운용을 기반으로 많은 연구가 이루어지고 있으며, 해당 반응식은 다음과 같다[3].

*Corresponding Author: Minseong Ko
Department of Metallurgical Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Republic of Korea
Tel: +82-051-629-6342; Fax: +82-51-629-6339
E-mail: msko876@pknu.ac.kr

Positive electrode reaction:
 $VO^{2+} + H_2O \leftrightarrow VO_2^+ + 2H^+ + e^-$ $[E_{cathode} = 1.004 \text{ V}]$ (1)

Negative electrode reaction:
 $V^{3+} + e^- \leftrightarrow V^{2+}$ $[E_{anode} = -0.25 \text{ V}]$ (2)

Overall electrochemical reaction of the cell:
 $VO^{2+} + H_2O + V^3 \leftrightarrow VO_2^+ + 2H^+ + V^{2+}$ $[E_{cell} = 1.25 \text{ V}]$ (3)

VRFB내 전극(electrode)은 위 바나듐 활물질이 반응하는 장소이며, 양극(VO^{2+}/VO_2^+) 및 음극(V^{2+}/V^{3+}) 활물질의 전기화학 반응성 향상을 통해 VRFB의 에너지 밀도를 개선하고 있다. 양극 반응은 복잡한 반응 단계를 거치기 때문에 음극 반응속도에 비해 느리며, 이를 해결하기 위해 다양한 촉매 및 전극 개질에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[4-6]. 그러나 음극 반응에 관한 연구는 양극 반응연구에 비해 여전히 부족한 실정이다. 특히, 음극 반응은 반응 전압대가 SHE 기준 -0.25V 로 수소 발생 반응(Hydrogen evolution reaction, HER)이 항상 수반된다[7]. 전극내 HER은 V^{3+} 의 전기환원과정에서 부반응으로 발생하며, 이는 전하를 지속적으로 소모하고 쿨롱 효율(coulombic efficiency)을 감소시키는 원인이 된다[8]. 전극 표면에서의 수소가스(기포) 발생은 전극과 전해질 사이에서 활물질의 반응을 저해하는 요인으로 작용할 수 있으며, 전극의 손상을 초래하기도 한다[8, 9]. 따라서 양극의 느린 반응성 개선과 더불어 음극내 HER 메커니즘을 이해하고 억제하기 위한 연구 또한 VRFB의 에너지 밀도를 향상시키는데 있어 매우 중요한 요소가 될 수 있다.

이에 본 연구에서는 양극의 느린 반응성 향상과 더불어 HER을 억제하고자 일반적으로 사용되는 흑연전극 (graphite felt, GF)에 탄소나노튜브 (carbon nanotube, CNT)를 성장시켰으며, 그 후 카르복실기 (carboxyl group), 하이드록실기(hydroxy group) 등의 산소작용기(oxygen functional group)를 도입하였다. CNT/GF 위 산소작용기 합성은 산처리를 통해 실시되었으며, HER 메커니즘과 산소작용기와의 상관관계 분석을 위해 합성 시간별 차이를 두어 전극을 합성하였다. 산처리 시간이 증가함에 따라 전극내 산소작용기 함량이 증가될 수 있음을 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 과 에너지 분산형 분광 (energy dispersive spectroscopy, EDS, Elect Super, EDX) 분석을 통해 확인하였으며, 24시간이라는 장시간 산처리가 진행되었음에도 불구하고 전극내 CNT의 형상은 여전히 잘 유지하고

있었다. 특히, 카르복실기 및 하이드록실기 등의 작용기는 음극 반응(V^{2+}/V^{3+})의 순환전압전류법 (cyclic voltammetry, CV) 테스트에서 HER을 효과적으로 억제할 수 있음을 확인하였다.

2. 실험방법

2.1 재료

전극의 흑연 펠트(graphite felt, GF)는 PAN GF-20-3 (Nippon Carbon)을 사용하였으며, 질산니켈 (Nickel nitrate hexahydrate, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)은 CNT 합성을 위한 금속 전구체로서 사용되었다. 산소작용기 합성을 위해 질산 (nitric acid, HNO_3 , DUKSAN)과 황산 (sulfuric acid, H_2SO_4 , Junsei)이 사용되었으며 전기화학적 측정을 위한 활성 종이 녹아든 전해질로서 황산바나듐 (Vanadium (IV) oxide sulfate hydrate, $VO_2SO_4 \cdot xH_2O$, Sigma-Aldrich)과 황산이 혼합된 용액을 사용하였다.

2.2 산소 작용기를 지닌 CNT/GF 전극 합성

산소작용기를 지닌 CNT/GF 전극 합성을 위해 다음과 같은 공정을 실시하였다. 우선 GF 대비 질산 니켈 10wt%, 아세톤 용액 20 mL, 아무런 처리하지 않은 $4 \times 4 \text{ cm}^2$ 크기의 GF를 비커에 넣은 후 초음파분산기(sonicator)를 통해 30분간 분산하였다. 그 후 오븐을 통해 100°C , 6시간 조건으로 열처리하여 GF 표면위에 Ni 입자를 성장시켰다. GF 표면 위 CNT 성장은 에틸렌(C_2H_4)/아르곤(Ar)이 혼합된 가스 분위기에서 700°C , 30분간의 열처리를 통해 이루어졌다. 산소작용기를 지닌 CNT 전극 합성을 위해서 200 mL 용량의 오토클레이브에 0.1M의 황산과 질산을 3:1 비율로 혼합 후 Hydrothermal 법을 이용하여 100°C 로 열처리하였다. 이 후 D.I를 통해 전극을 수세하였으며 진공상태에서 하룻동안 건조하였다. 산소작용기의 효과를 알아보기 위해 산처리에 시간별(1시간, 5시간, 12시간, 24시간) 차이를 두어 Hydrothermal법을 실시하였다.

2.3 전극 표면분석

각 합성된 전극은 주사 전자 현미경 (scanning electron microscopy, SEM, JSM-7401F, JEOL) 및 에너지 분산형 분광기 (energy dispersive spectroscopy, EDS, Elect Super, EDX)를 통해 분석되었으며, X선 광전자 분광기 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS,

KRATOS Analytical Ltd.)을 통해 각 전극의 화학구조를 분석하였다.

2.4 전기화학 측정

모든 전극은 순환전압전류법 (cyclic voltammetry, CV)를 통해서 전기화학적 테스트가 진행되었다. CV 측정을 위해서 3 전극 셀(cell)을 사용 하였으며, 크기 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$, 두께 3 mm인 각 공정별 GF를 작업전극(working electrode)에 끼워 사용하였다. 작업전극과 상대전극(counter electrode)은 백금 와이어가 사용되었으며, 기준 전극(reference electrode)은 Ag/AgCl(Seawater) 전극이 사용되었다. 사용된 Ag/AgCl 전극의 전위는 표준기준 전위(Standard Hydrogen Electrode, SHE) 대비 +0.266 V를 갖는다. CV 평가 시에는 5 mV s^{-1} 의 주사속도로 진행되었으며, 양극반응($\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$) 및 음극반응($\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$)은 각각 0.4 ~ 1.4V, 0 ~ -1.4V의 전압 범위에서 수행되었다.

3. 결과 및 토론

산소작용기를 도입한 CNT/GF 전극의 합성 과정은 Fig.1 (a)의 개략도를 통해 확인할 수 있다. 우선 아무런 처리하지 않은 전극(bare graphite felt)에 질산니켈과 아세트온용액을 혼합한 후 열처리하여 Ni를 코팅하였다. 그 후 700°C , 30분의 조건의 에틸렌 분위기에서 열처리하여 전극표면에 CNT성장을 유도하였다. 마지막으로 산소작용기가 결합된 CNT 합성을 위해 황산과 질산을 3:1 비율로 혼합한 산용액에 넣어 hydrothermal법을 실시하였다. 수소발생 억제에 대한 산소작용기 효과를 알아보기 위해 같은 농도의 산용액에 1시간, 5시간, 12시간, 24시간의 시간 차이를 두어 산처리를 진행하였다. 여기서, 아무런 처리되지 않은 탄소전극을 Bare GF, 단순히 GF위에 CNT가 성장된 전극을 PCNT로 표기하였으며, CNT 성장 후 시간별 산처리를 통해 합성된 전극을 각각 1h, 5h, 12h, 24h로 명명하였다.

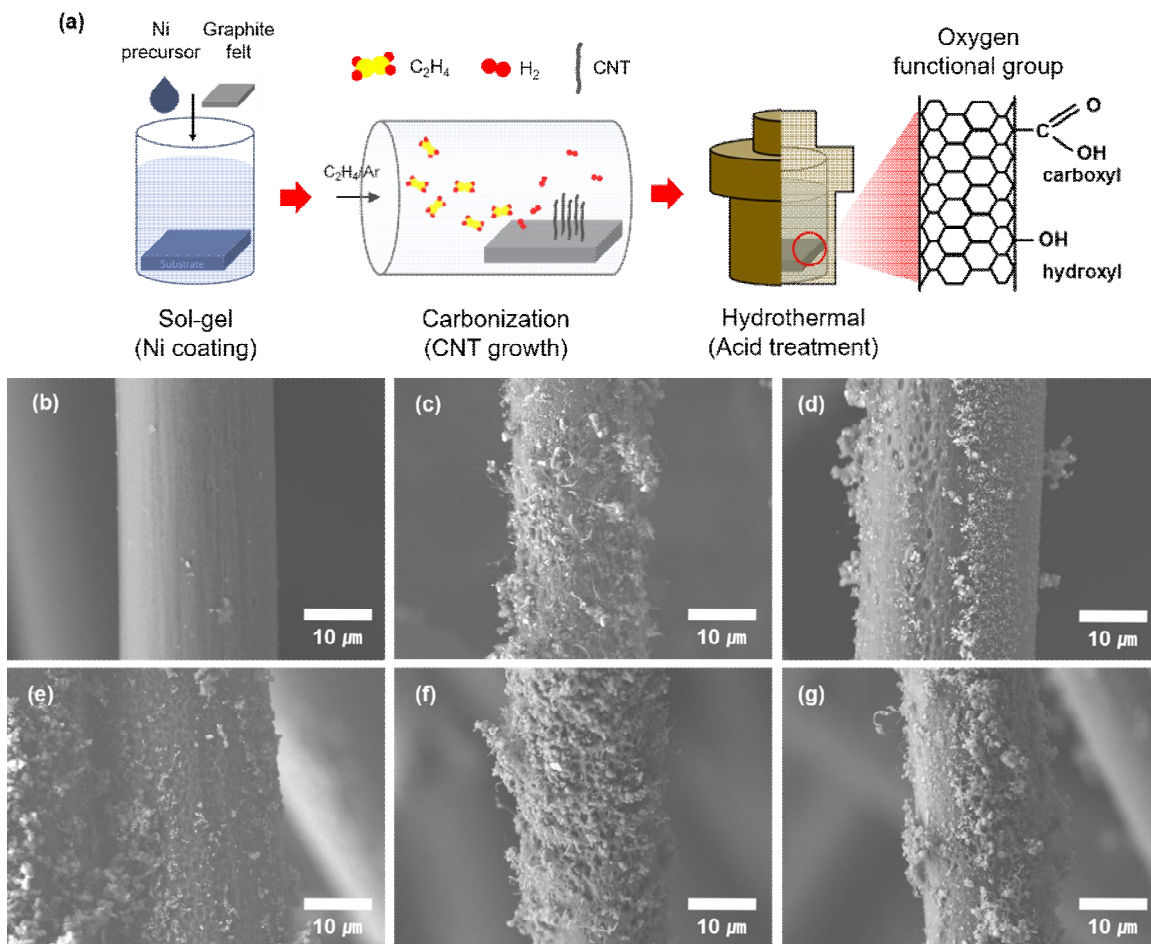


Fig. 1. (a) Schematic of synthesis-process for CNT electrode with oxygen functional groups. (b) SEM image of bare graphite felt (c) SEM image of CNT electrode (d-g) SEM images of CNT electrode with oxygen functional group modified for 1h, 5h, 12h, 24h, respectively.

합성된 각 과정별 전극은 Fig.1 (b-g)의 SEM 이미지를 통해 확인할 수 있다. Fig.1 (c)의 SEM 이미지는 PCNT 전극을 나타내며, 에틸렌 분위기에서 700°C 30분조건에서 CNT 성장이 잘 이루어 졌음을 확인할 수 있다. Fig.1 (d-g)는 각각 1h, 5h, 12h, 24h 전극의 SEM 이미지이며, 장시간의 산처리후에도 여전히 CNT가 GF표면에 남아 있음을 확인하였다.

산처리 후 CNT에 형성된 산소작용기의 화학구조를 알아보기 위해 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 분석을 수행하였다. 각 전극의 스펙트럼 범위는 탄소의 C1s peak인 284.2 eV 범위를 기준으로 모두 조정하였다. Fig. 2 (a)는 전체 스펙트럼 범위의 XPS 분석결과를 나타내며, O1s peak는 ~531 eV, C1s peak는 ~284 eV의 범위에 해당된다. 여기서 주목할 점은 산처리 시간이 증가함에 따라 O1s의 산소원소 비율이 증가하였으며, 이는 CNT 표면위에

산소작용기가 형성되었기 때문이다. Fig.2 (b)는 CNT 표면의 산소작용기 구조를 함유하는 종류를 알아보기 위해 C1s 스펙트럼 범위를 ~284.4 eV(C=C), ~285.1 eV(C-C), ~286.2 eV(C-O), 287.5 eV(C=O), ~290.6 eV(-COO)의 5개 peak로 분리하여 피팅하였다[10]. 각 전극의 산소 작용기 조성 비율은 Fig. 2(c)에 나타냈으며, 해당하는 조성의 비율은 각각의 면적 값을 전체 면적 값으로 나누어 계산하였다. Fig. 2(c)의 조성 비율을 통해, 산처리 시간이 증가함에 따라 하이드록실기(C-O)와 카르복실기(-COO)의 산소작용기가 증가하는 경향성을 확인할 수 있다. 또한 위 산소작용기 합성에 대한 XPS분석을 보충하기 위해 EDS분석을 통해 동일한 배율에서 각 전극을 정량분석 하였다. Fig 2 (d)는 EDS를 통해 산소 원소를 정량 분석한 결과이며, 산처리 시간이 증가함에 따라 산소의 원소 백분율(at%), 질량 백분율(wt%) 모두 증가한 결과를 보였다.

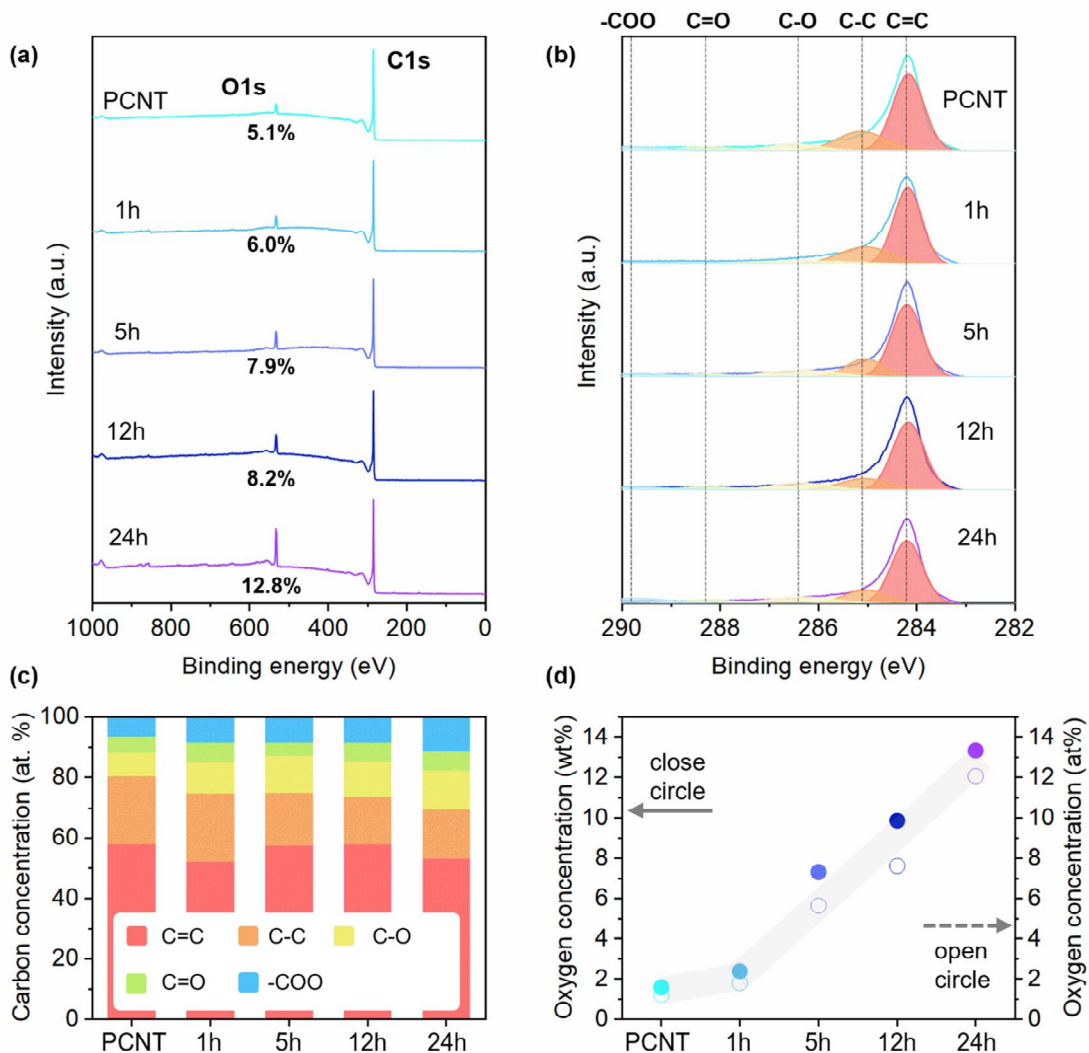


Fig. 2. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis (a) Wide-scan spectra of CNT electrodes; (b) High-resolution spectra of C1s with CNT electrodes, (c) chemical composition ratio of functional groups from curve fitting of C1s XPS spectra, (d) Quant result of Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) with CNT electrodes.

Fig. 3 (a)는 충전과정의 VRFB 작동 개략도를 나타낸다. VRFB는 양극과 음극에 각각의 전해질이 흐르는 구조로서 전해질과 전극사이의 전기화학 반응을 통해 시스템이 작동한다. 충전 과정에서의 음극 반응 메커니즘을 살펴보면, (2)식에서 언급한 V^{3+} 의 환원과정이 발생과 더불어 수소발생 반응이 발생된다. 충전 과정 중 V^{3+} 의 환원과 수소 발생 반응 메커니즘은 Fig. 3 (b)의 개략도를 통해 나타냈다. V^{3+} 의 환원 반응은 $-0.25V$ 로 수소발생반응이 수반되므로 VRFB의 충전 중에 전자를 소모하는 문제를 야기시킨다. 이에 산처리를 통해 얻어진 카르복실기, 하이드록실기와 같은 산소작용기의 HER 억제 효과를 알아보기 위해 V^{2+}/V^{3+} 의 전해질 조건에서 3전극 테스트를 진행하였다. 반응전압 범위는 $0 \sim -1.4V$ 로 진행되었다. 각 전극의 수소가스 발생 정도는 Fig 3 (c-g)에 나타냈으며, 가스 발생량 차이가 시각적으로 확인되었다. PCNT는 반응 시작과 함께 격렬한 수소가스를 발생시켰으며, 12h, 24h 전극을 적용한 테스트 결과에서는 수소가스 발생이 현저하게 줄어 들었음을 확인했다.

합성된 전극의 전기화학 성능 및 HER 억제 효과를

살펴보기 위해 양극반응(VO_2^+/VO_2)과 음극반응(V^{2+}/V^{3+})의 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV) 테스트를 진행하였다. CV는 $5mV/s$ 의 주사속도로 진행되었으며, 각 전극의 CV 결과값들은 Table I에 정리되었다. 여기서 ΔE 는 V_{pa} 와 V_{pc} 의 차이 값을 나타내며, 과전압의 지표로서 사용되었다. 우선 양극반응을 살펴보면, Fig.4 (a)에서 PCNT 전극은 CNT성장으로 인해 $0.123 V$ 의 가장 낮은 과전압과 $81.86 mA cm^{-2}$, $-69.04 mA cm^{-2}$ 의 가장 높은 산화/환원 전류밀도 성능을 보였다. 이는 CNT의 성장으로 인해 높은 도전성과 전극의 비표면적 증가로 전하이동 및 질량 수송 측면에서 모두 개선되었기 때문이다[11, 12]. 1h, 5h, 12h, 24h 전극의 과전압은 산처리 시간이 증가함에 따라 점차 상승하고 전류밀도는 점차 감소하는 경향성을 보였다. 그럼에도 불구하고, 양극반응에서 각 산처리된 전극들은 Bare GF에 비해 여전히 낮은 과전압과 높은 전류밀도를 유지하고 있다. Fig. 4 (b)는 음극반응의 CV결과를 나타낸다. 여기서 주목할 점은 PCNT, 1h 전극은 $-0.8V$ 이하의 전압 범위에서 지그재그 형태의 그래프 개형을 관찰할 수

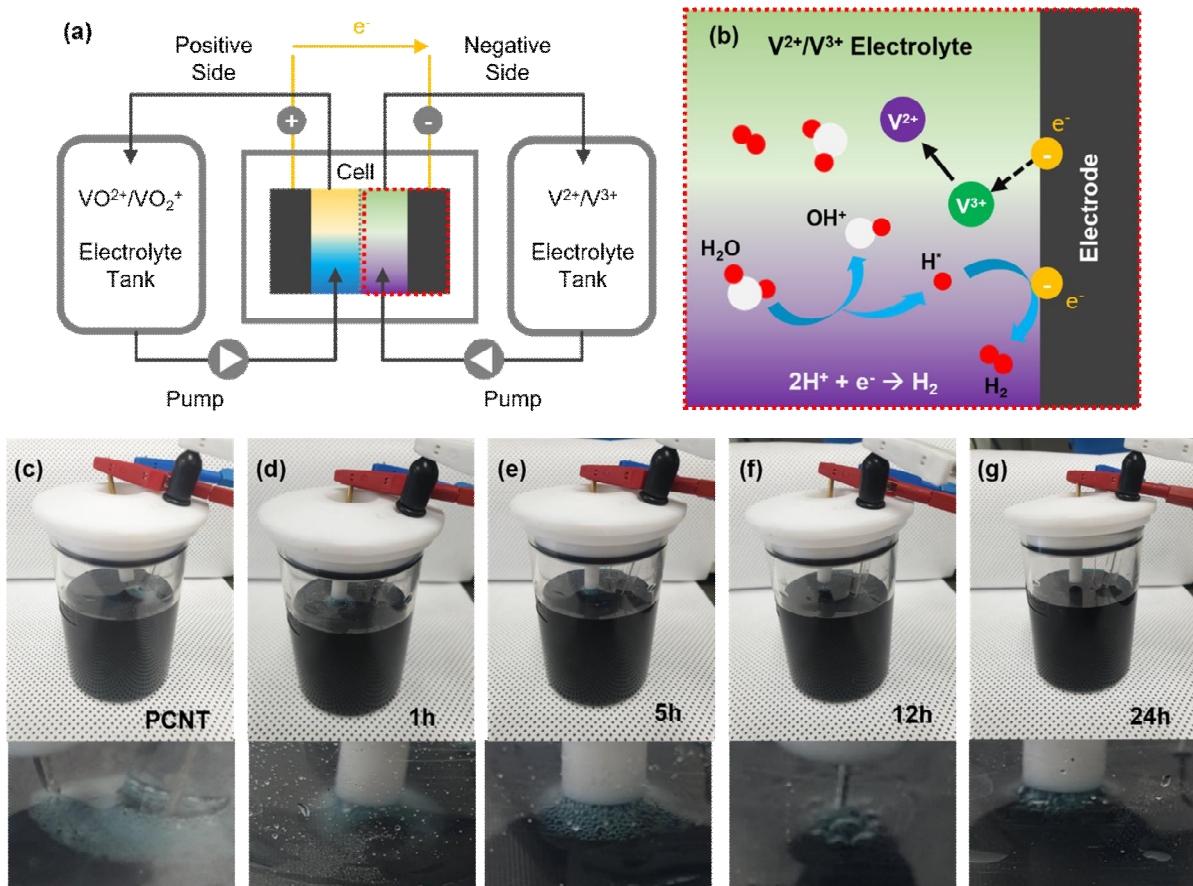


Fig. 3. (a) A schematic of a vanadium redox flow battery during the charge process. (b) A schematic of a hydrogen evolution reaction mechanism in V^{2+}/V^{3+} electrolyte tank. Hydrogen bubble image in V^{2+}/V^{3+} redox couples; (c) PCNT, (d) 1h, (e) 5h, (f) 12h, (g) 24h.

Table. 1. Electrochemical properties obtained from cyclic voltammetry results for Bare GF, PCNT, 1h, 5h, 12h, and 24h electrodes at a scan rate of 5mV s⁻¹ (pa: anodic current peak, pc: cathodic current peak.)

Materials	Positive electrode reaction				Negative electrode reaction			
	V _{pa} (V)	V _{pc} (V)	I _{pa} (mA cm ⁻²)	I _{pc} (mA cm ⁻²)	V _{pa} (V)	V _{pc} (V)	I _{pa} (mA cm ⁻²)	I _{pc} (mA cm ⁻²)
Bare GF	1.087	0.726	56.71	-49.56	-0.284	-0.771	339.63	-876
PCNT	0.965	0.842	81.86	-69.04	-0.384	-	51.41	-
1h	0.976	0.838	81.61	-68.05	-0.294	-0.805	305.08	-1032.08
5h	0.980	0.835	77.91	-67.11	-0.280	-0.791	292.58	-1016.01
12h	0.980	0.830	74.22	-63.12	-0.311	-0.774	244.60	-774.94
24h	1.006	0.807	71.75	-59.17	-0.320	-0.715	278.70	-698.57

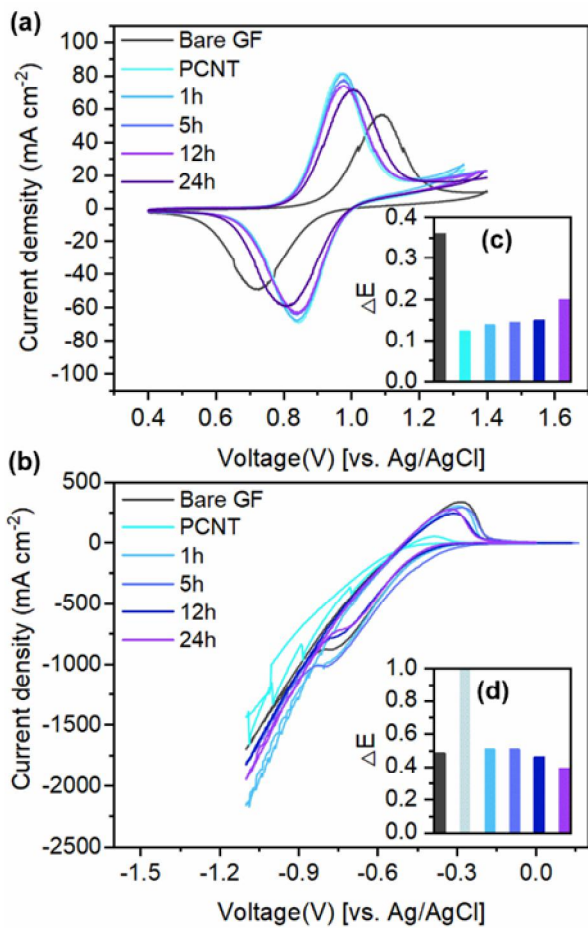


Fig. 4. Cyclic voltammetry of Bare GF, PCNT, 1h, 5h, 12h, and 24h electrodes at (a) VO₂⁺/VO₂²⁺ redox couples and (b) V²⁺/V³⁺ redox couples. (c) comparison of polarization (ΔE) for positive electrode reaction. (d) comparison of polarization (ΔE) for negative electrode reaction. (ΔE = |V_{pa}-V_{pc}|)

있다. 이는 전극과 전해질 사이에서 수소 가스가 발생했기 때문이며, 격렬한 수소 가스 발생은 전극의 산화/환원을 방해한다. 이에 반해 5시간 이상 산처리를 실시한 전극들은 지그재그 형태의 그래프 개형을 보이지 않았으며, Bare GF와 비슷하거나 더 낮은 수준의 과전압을 나타냈다. 특히, 12h 전극을 적용한 결과 가장 낮은 과전압을 보였다. 이는 카르복실기 및

하이드록실기 등과 같은 산소작용기가 HER를 억제할 수 있음을 나타내며, 이는 Fig. 2의 XPS 및 EDS 산소원소 함량 증가 결과와 일치한다. 이를 통해 CNT에 결합한 산소작용기는 음극 반응에서 HER을 억제할 수 있음을 확인하였다.

4. 결 론

요약하자면, VRFB에서 에너지밀도를 개선하고 HER을 억제하고자 CNT/GF 전극 표면에 산소작용기를 간단한 산 처리를 통해 합성하였다. SEM 분석을 통해 장시간의 산처리 후에도 전극 표면에 합성된 CNT가 잘 유지하고 있음을 확인하였으며, EDS 분석을 통해 산 처리 시간 경과가 길어짐에 따라 CNT/GF 전극 표면에 산소작용기가 증가함을 확인하였다. 또한, XPS 구조 분석을 통해 산처리 이후 카르복실기 및 하이드록실기의 산소작용기가 크게 증가함을 확인했다. 이를 바탕으로 양극반응에서 CNT의 성장은 높은 전기화학 성능을 이끌었으며, 음극 반응에서 카르복실기, 하이드록실기 등의 산소작용기는 높은 HER 억제효과를 보였다. 전극 표면에 CNT와 산소작용기를 결합한 전략은 VRFB의 에너지밀도를 개선하고, HER 억제에 관한 새로운 연구 전략을 제시할 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

이 논문은 2019년도 부경대학교 자율창의 학술연구과제의 지원을 받아 수행된 연구임 (C-D-2019-1352).

참고문헌

[1] Skyllas-Kazacos M, Chakrabarti MH,

- Hajimolana SA, Mjalli FS, Saleem M. Progress in Flow Battery Research and Development. *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) R55.
- [2] Ibrahim H, Beguenane R, Merabet A, editors. Technical and financial benefits of electrical energy storage. 2012 IEEE Electrical Power and Energy Conference. (2012) 86-91.
- [3] Li L, Kim S, Wang W, Vijayakumar M, Nie Z, Chen B, et al. A Stable Vanadium Redox-Flow Battery with High Energy Density for Large-Scale Energy Storage. *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 394-400
- [4] Zeng L, Zhao TS, Wei L, Zeng YK, Zhou XL. Mn₃O₄ Nanoparticle-Decorated Carbon Cloths with Superior Catalytic Activity for the VII/VIII Redox Reaction in Vanadium Redox Flow Batteries. *Energy Technol.* 6 (2018) 1228-1236.
- [5] Shen Y, Xu H, Xu P, Wu X, Dong Y, Lu L. Electrochemical catalytic activity of tungsten trioxide- modified graphite felt toward VO₂⁺/VO₂⁺ redox reaction. *Electrochim. Acta.* 132 (2014) 37-41.
- [6] He Z, Jiang Y, Wei Y, Zhao C, Jiang F, Li L, et al. N,P co-doped carbon microsphere as superior electrocatalyst for VO₂⁺/VO₂⁺ redox reaction. *Electrochim. Acta.* 259 (2018) 122-130.
- [7] Sun C-N, Delnick FM, Baggetto L, Veith GM, Zawodzinski TA. Hydrogen evolution at the negative electrode of the all-vanadium redox flow batteries. *J. Power Sources.* 248 (2014) 560-564.
- [8] Yuan X-Z, Song C, Platt A, Zhao N, Wang H, Li H, et al. A review of all-vanadium redox flow battery durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. *Int. J. Energy Res.* 43 (2019) 6599-6638.
- [9] Wei L, Zhao TS, Xu Q, Zhou XL, Zhang ZH. In-situ investigation of hydrogen evolution behavior in vanadium redox flow batteries. *Appl. Energy.* 190 (2017) 1112-1118.
- [10] Li W, Liu J, Yan C. Multi-walled carbon nanotubes used as an electrode reaction catalyst for /VO₂⁺ for a vanadium redox flow battery. *Carbon.* 49 (2011) 3463-3470.
- [11] Chandra B, Bhattacharjee J, Purewal M, Son Y-W, Wu Y, Huang M, et al. Molecular-Scale Quantum Dots from Carbon Nanotube Heterojunctions. *Nano Lett.* 9 (2009) 1544-1548.
- [12] Li W, Liu J, Yan C. The electrochemical catalytic activity of single-walled carbon nanotubes towards VO₂⁺/VO₂⁺ and V³⁺/V²⁺ redox pairs for an all vanadium redox flow battery. *Electrochim. Acta.* 79 (2012) 102-108.