

Redox flow battery용 carbon felt 전극의 전기화학적 산화

정영관*, 황갑진**, 김재철**, 유철휘**[†]

*금오공과대학교 기계공학과, **호서대학교 일반대학원 그린에너지공학과

Electrochemical Oxidation of Carbon Felt for Redox Flow Battery

YOUNGGUAN JUNG*, GABJIN HWANG**, JAECHUL KIM**, CHEOLHWI RYU**[†]

**Dep. Mechanical Engineering, Kumoh National Institute of Technology, 1 Yanghodong Gumi Gyeongbuk 730-701, Korea*

***Graduate School, Dep. Green Energy, Hoseo University, 165 Sechulri, Baebangeup, Asan, 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. In this study, carbon felt electrodes were treated by electrochemical oxidation with KOH, and the cyclic voltammetry were studied in order to investigate redox reactivity of vanadium ion species with carbon felt electrodes. Besides the effect of electrochemical oxidation on the surface chemistry of carbon felt electrodes were investigated using the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). After electrochemical oxidation, XPS analysis of PAN based GF20-3 carbon felt electrode revealed an increase in the overall surface oxygen content of the carbon felts after electrochemical oxidation. Redox reaction characteristics using cyclic voltammetry (CV) were ascertained that the electrochemically treated electrode were more reversible than the untreated electrode.

KEY WORDS : All vanadium redox flow battery(전바나듐계 레독스플로우전지), Carbon felt(카본 펠트), Electrochemical oxidation(전기화학적 산화), Electrode(전극)

1. 서 론

국제유가의 상승으로 인한 에너지 위기와 화석 에너지의 고갈에 따른 우려를 계기로 각국의 에너지 정책에 대한 인식이 전환되고 있다. 이에 대한

해결책으로 저탄소 녹색성장의 핵심인 풍력, 태양 광발전과 같은 신재생에너지 보급이 주요 선진국을 중심으로 급속히 확대되고 있다. 이러한 전 세계적인 신재생에너지 확대 보급 정책에 따라 대용량 전력저장 시스템에 대한 요구 또한 급증하고 있다¹⁾.

전력 수요량은 국민생활 수준의 향상과 산업구조의 고도화에 따라 매년 급증하고 있으며 일간, 주

[†]Corresponding author : chhryu@hoseo.edu

[접수일 : 2011.9.28 수정일 : 2011.10.0 게재확정일 : 2011.10.21]

간, 월간 및 계절간 전력수요의 변동이 심하게 되었다. 이는 발전원에서 부하변동에 따른 운전을 하기 때문에 가동률의 저하를 의미하며, 따라서 안정한 전기에너지의 공급과 효율을 높이기 위하여 전력을 적절히 저장하거나 방출할 수 있는 효율이 높은 에너지 저장시스템의 개발은 필수적이다. 또한 에너지 밀도가 낮아 실용화에 어려움을 겪고 있는 태양광 및 풍력 발전 등과 같은 신재생 에너지를 이용한 산간오지의 전력 공급장치(remote area power supply system) 실용화를 위해서도 대용량의 에너지 저장시스템이 요구되고 있다.

이러한 문제 해결의 한 방법으로 양수발전, flywheel, 압축공기, 초전도 코일(superconductive coil) 및 대용량, 고효율의 이차전지 개발 등이 활발히 연구되고 있다. 이 중 이차전지와 양수발전이 현재 가장 유력한 에너지 저장시스템으로 연구되고 있으나, 양수발전은 수만, 수백만 kW급의 설비를 위해서는 입지 상의 제약과 경제적인 부담이 크기 때문에 신형 2차 전지에 대한 연구가 집중되고 있다. 대용량의 전력저장을 위한 2차 전지로서는 납축전지, Na/S전지, Zn/Br전지 및 레독스 흐름전지(redox flow battery) 등이 있다. 현재 대용량 전지로는 납축전지, Ni/Cd전지 등의 상용전지와 Na/S전지, Zn/Br전지, Ni/MH전지 및 Li전지 등 여러 종류의 전지가 있으나, 수백 MW급 또는 그 이상의 대용량 전지를 대체할 수 있는 전지는 레독스 흐름전지(redox-flow battery)가 가장 유망한 에너지 저장 시스템이라 할 수 있다²⁾.

레독스 흐름전지는 최근 들어 많은 주목을 받고 있는 대용량의 이차전지로서 기존의 전지와는 달리 활성물질이 수용액으로 공급되는 구조를 가지고 있으며, 실험실에서 사용하고 있는 레독스 흐름전지의 미니 셀의 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

미국의 NASA, 호주의 New South Wales 대학 및 일본의 AIST와 선진 각국 민간연구소 등에서 활발한 연구가 이루어지고 있다. 레독스 흐름전지의 초기 개발 단계에서는 Fe/Cr계 시스템이 사용되었으나 Cr측 반전지의 가역성 불량과 활성물질의 확산에 의한 혼합으로 rebalance가 요구되는 등의

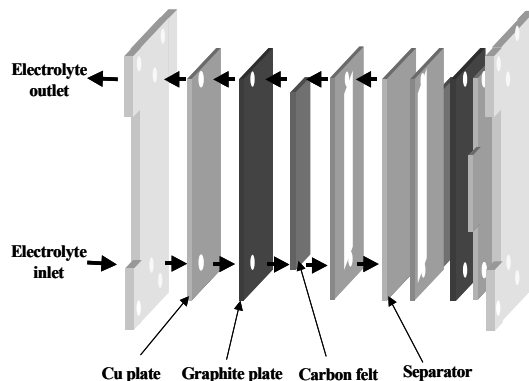


Fig. 1 Expanded view of the micro flow cell

문제로 현재는 New South Wales 대학의 Kazacos 교수에 의해서 제안된 전 바나듐계 시스템(VRFB, all vanadium redox flow battery)이 주로 사용되고 있다^{3,4)}.

레독스 흐름 전지용 전극으로 사용되고 있는 탄소재료는 전해질에 의하여 전극계면에서 표면 관능기(surface functional group)의 피막층이나 화학흡착 현상 등의 다양한 표면반응이 진행되기 때문에 전극재료로서 다양한 분야에서 적절하게 활용하기 위해서는 전극계면의 표면특성 변화에 대한 정확한 연구가 선행되어야 한다. 특히 이러한 탄소재료의 종류에 따른 다양한 계면구조의 형태는 전기화학 속도론에 큰 영향을 미치므로 전극재료의 정확한 특성을 파악하기 위해서는 이러한 변화에 대한 완전한 이해가 선행되어야 적절한 전극재료로서 사용할 수 있다.

탄소재료는 그 표면에 소수성을 띠고 있기 때문에, 전극의 반응성 향상, 복합재료의 성능 강화 등의 목적으로 친수성(hydrophilicity) 관능기의 도입을 위해 여러 가지 산화법이 쓰이고 있다. 열 및 가스를 이용하는 물리적 활성화, 산 및 염기를 이용하는 화학적 활성화, 플라즈마 처리법, fluorination법 및 전기화학적 산화법 등이 이용되고 있다. 이 중 전기화학적 산화법은 쉽게 산화의 정도를 조절할 수 있으며, 경제적이므로 가장 많이 이용되는 산화법 중의 하나이며, 전해질의 종류와 농도가 중요한

변수로 알려져 있고 탄소표면에 특정 관능기를 도입하기 위한 목적으로도 사용되고 있다⁴⁾. VRFB에서 전극으로 쓰이는 carbon felt도 표면에 소수성을 지니고 있어 제한적으로 사용되고 있으며 반응성 및 가역성 향상을 위하여 일반적으로 carbon felt를 활성화시켜 사용한다. 전기화학적 산화에서 carbon의 산화정도는 전해질의 농도와 온도에 크게 영향을 받는다고 알려져 있다⁵⁾.

본 연구에서는 GF20-3 carbon felt의 전기화학적 산화에 의한 표면 관능기 변화를 검토하였고, CV(cyclic voltammetry)로 전기화학적 반응 특성을 확인하였다.

2. 실험

본 연구에 사용된 레독스 흐름전지용 carbon felt로는 현재 흐름전지용 전극으로 사용되고 있는 PAN 계열의 GF20-3(Nippon Carbon, 두께 3mm, Japan)을 사용하였다.

레독스 흐름전지용 carbon felt의 반응성 향상을 위한 전기화학적 산화(electrochemical oxidation)는 먼저 전극을 마이크로 플로우 셀의 크기에 적합한 $3 \times 3.3\text{cm}^2$ 의 크기로 절단한 후 아세톤에서 30분간, 증류수에서 30분간 초음파 세척한 후 건조하여 전해질 용액에 침지시킨다. 이 때 사용되는 전해질 용액은 0.1M KOH(Aldrich, 85 %)를 사용하였다. 사용된 증류수는 1차 증류한 증류수를 초순수 제조장치(Millipore, Milli Q System)로 여과하여 비저항 $18.3\text{ M}\Omega\text{cm}$ 이상의 초순수를 사용하였다.

전기화학적 산화를 위한 장치는 삼전극 시스템으로써, Potentio/Galvanostat(EG &G Princeton Applied Research, 273A) 기기를 사용하였다. 상대전극으로는 백금판(Pt plate)이 사용되었고, 기준전극으로는 포화칼로멜전극(saturated calomel electrode, SCE)이 사용되었으며, 작업전극으로는 GF20-3 carbon felt를 백금망(Pt mesh)을 이용, 고정하여 사용하였다. 전기화학적 산화 실험에 앞서 용액 내의 부반응을 최소화시키기 위해 5분간 질소가스를 공급해 주었다. 전극의 전류밀도 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 로, 반응시간은

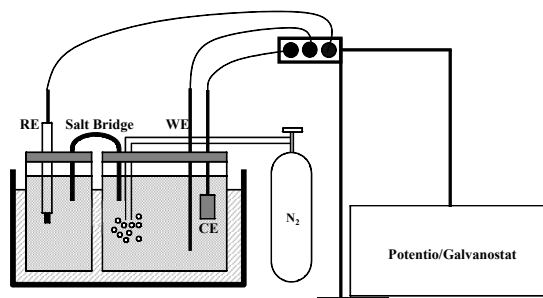


Fig. 2 Experimental apparatus for a cyclic voltammetry

1시간으로 고정하여 실시하였으며, 이 때의 실험장치는 Bismarck의 실험장치와 같이 설정하였고, 전기화학적 산화를 위한 실험장치를 Fig. 2에 나타내었다⁶⁾.

전극의 전기화학적 산화 후 표면 관능기 변화를 알아보기 위해 FT-IR(Bomem, MB104) 및 XPS(VG, Escalab 210)를 사용하였으며, 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 CV를 측정하였다. 이 때 사용된 상대전극으로는 백금판용, 기준전극으로 SCE를 사용하였다. 전해질로는 VRFB용 활성물질인 VO_2^+ 와 H_2SO_4 의 혼합용액을 전해환원하여 0.1 M V(IV)과 3 M의 H_2SO_4 수용액이 되도록 제조하여 사용하였다. 장치는 전기화학적 산화에 사용하였던 Potentio/Galvanostat을 사용하였다.

반응에 따른 전해질간의 전위차를 줄이기 위해 염다리(salt bridge)를 사용하였다. 작업전극으로는 전기화학적 산화 전후의 carbon felt를 graphite rod의 끝부분에 부착하였고, 전극 이외 부분의 반응을 제거하기 위하여 페놀수지로 coating하여 CV를 측정하였다. 이 때 사용된 집전체는 직경 2mm의 graphite rod를 고온 사포(CC-2000Cw)로 연마한 후 아세톤과 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°C 로 고정하여 실험을 진행하였다.

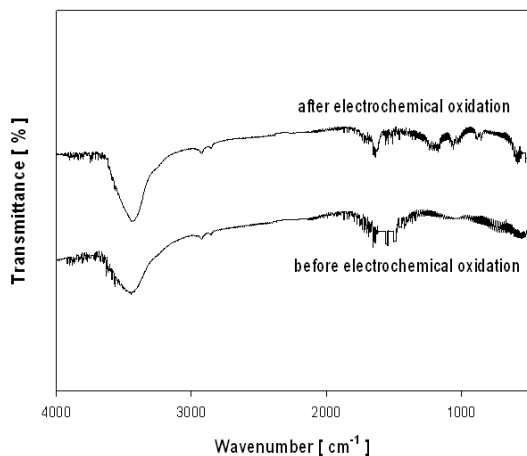


Fig. 3 FT-IR spectrum of the GF20-3 carbon felt, before and after electrochemical oxidation

3. 결과 및 고찰

3.1 carbon felt의 IR 측정

KOH를 이용하여 전극을 전기화학적으로 산화시킨 후, carbon felt 전극표면에 관능기 도입 여부를 알아보기 위하여 IR spectroscopy로 측정된 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 전기화학적 산화과정의 전후에 IR spectrum의 peak 변화를 미약하나마 관찰할 수 있었다.

$2,360\text{ cm}^{-1}$ 는 non aromatic ketone의 OH group을, $1,500\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 aromatic ester의 carbonyl group을, $1,228\text{ cm}^{-1}$ 에서 aromatic phenol의 C-O group을, $1,056\text{ cm}^{-1}$ 는 aliphatic ether의 C-O group을, 939 cm^{-1} aromatic carboxyl의 OH group 및 592 cm^{-1} 에서 aromatic phenol의 C-O-H group을 확인 할 수 있었다.

전극의 화학적, 전기화학적 및 열적 활성화 등을 통하여 전극표면에 도입되는 관능기로는 C-O와 C=O(carbonyl group), C-OH(phenol group), C-O-C(ether group) 및 -COOH(carboxyl group) 등을 들 수 있다. 이러한 친수성 관능기들이 소수성의 탄소 전극 표면에 도입되면 전해질 내에서 산화/환원 반응을 원활하게 한다고 알려져 있다^{7,8)}. 그러나 FT-IR로는 전기화학적 산화에 의해 도입된 친수성 관능

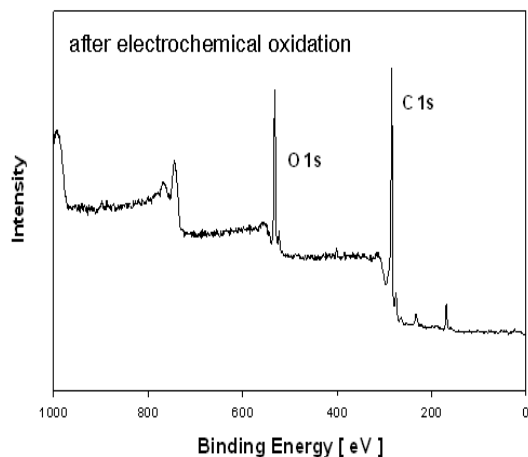
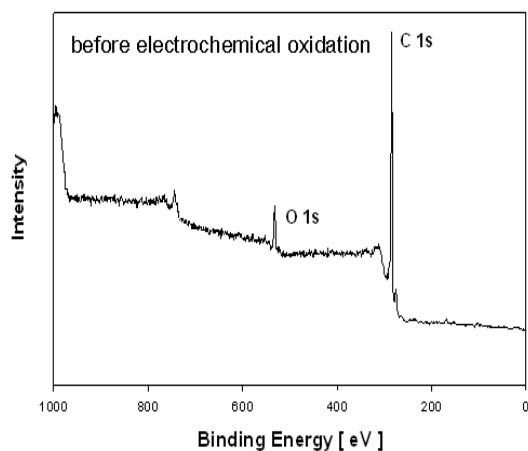


Fig. 4 Overall XPS spectra of the GF20-3 carbon felt, before and after anodic oxidation with KOH

기의 명확한 관찰이 불가능하여 XPS를 추가로 측정하였다.

3.2 carbon felt의 XPS 측정

Fig. 4는 GF20-3 carbon felt를 KOH로 전기화학적 산화했을 때의 overall XPS 결과로서 O 1s/C 1s intensity 비율이 0.4328에서 0.9075로 약 2.1 배 가량 증가한 결과를 나타내었다.

실험 결과 전기화학적 산화 방법으로 전극표면에 관능기를 도입하고자 했을 때 전기화학적 산화 후에 O 1s의 intensity가 현저하게 증가함을 알 수 있었다. Wide scan 결과 전극의 표면에서 C와 O

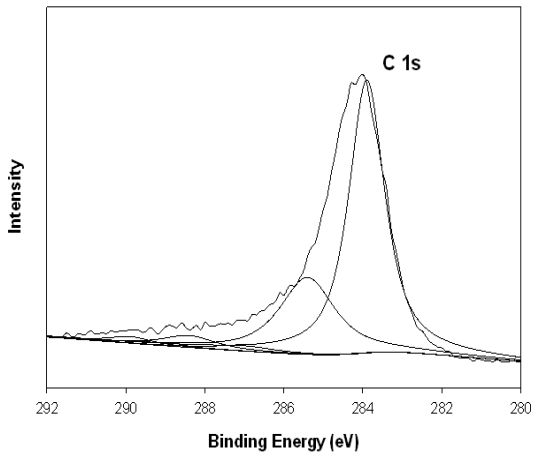


Fig. 5 C 1s component peak after electrochemical oxidation

의 signal이 관측되었고 다른 원소의 signal은 거의 관측되지 않아 전극표면에서 C와 O 이외의 원소 함량이 매우 낮음을 알 수 있었다.

Fukunaga은 PAN 계열 및 pitch 계열의 carbon fiber를 NH_4HCO_3 수용액에서 전기화학적 산화 실험을 하여 O 1s/C 1s의 비율이 전기화학적 산화 시간에 따라 2~3 배 증가하였다고 발표한 결과와 유사한 결과를 볼 수 있었다⁹⁾. Carbon fiber의 친수성 여부는, 표면의 산소 함량에 의존한다고 알려져 있다. Bismarck 등은 알칼리 전해질에서 PAN 계열의 carbon fiber를 전기화학적 산화한 결과 carbonyl과 carboxyl group의 상대함량이 급격히 증가하였다고 보고하였다. 또한 carbon fiber 표면의 acidity가 증가하였고, zeta(ζ) potential을 측정하여 극성용매와의 젖음특성(wettability)이 증가했다고 발표하였다⁶⁾.

Kashimura 등은 carbon fiber의 젖음 특성을 측정하여, 양극 산화를 통해 표면에 산소의 함량이 증가하였고 carbon fiber에 친수성기가 도입되었음을 발표하였다¹⁰⁾. Horita 등은 전극재료인 carbon black을 KOH에서 양극 산화하여 관능기를 도입하고자 하였다. 젖음특성, 전기전도도 및 H_2O_2 의 분해 속도상수를 측정된 결과 양극산화에 의하여 carbon black 표면이 소수성에서 친수성으로 변했다고 발표하였다¹¹⁾.

Table 1 5 C 1s relative concentrations after electrochemical oxidation

C 1s		Value
Main Peak	Position (eV)	283.9
	Area (%)	64.0
Oxide 1	Position (eV)	285.4
	Area (%)	28.0
Oxide 2	Position (eV)	287
	Area (%)	2.1
Oxide 3	Position (eV)	288.4
	Area (%)	4.1
Oxide 4	Position (eV)	289.5
	Area (%)	1.8

C 1s peak를 curve fitting한 결과를 Fig. 5와 Table 1에 나타내었다. 전극표면에는 4 종류의 관능기가 분포하며, main peak로써 각각 1.5, 3.1, 4.5 및 5.6 eV shift 되어 있다. Oxide 1은 hydroxide(C-OH) 또는 ether(C-O-C) group이며, oxide 2는 carbonyl(C=O) group, oxide 3은 ether carbonyl(COOH) 또는 ester(COOR) group이고 oxide 4는 carbon 사이의 $\pi-\pi^*$ 결합 또는 $-\text{CO}_3^-$ group임을 알 수 있었다.

O 1s peak를 curve fitting한 결과를 Fig. 6과 Table 2에 나타내었다.

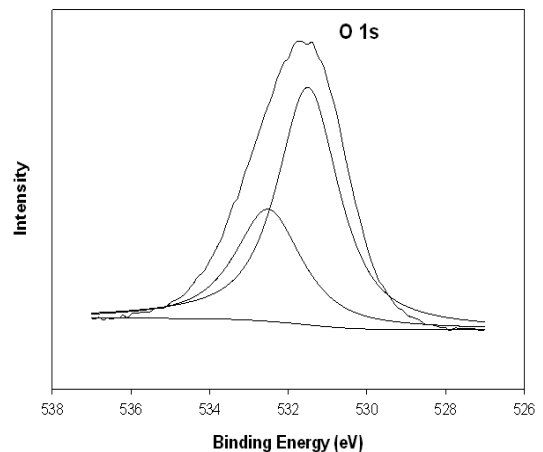


Fig. 6 O 1s component peak after electrochemical oxidation

Table 2 O 1s relative concentrations after electrochemical oxidation

O 1s		Value
Oxide 1	Position (eV)	531.5
	Area (%)	66.2
Oxide 2	Position (eV)	532.5
	Area (%)	33.8

O 1s peak를 curve fitting한 결과 전기화학적 산화 후에 전극의 표면에서 C-O 및 C=O 또는 C-O-C 두 종류의 관능기가 존재함을 확인할 수 있었고 그 비율은 약 2 : 1 정도이었다.

분석 결과 전기화학적 산화 후 전극표면에 산소를 포함한 다양한 관능기가 도입됨을 알 수 있었으며, 특히 -OH group의 도입이 두드러졌다. 전극표면에 도입된 -OH group에 의한 C-O 관능기는 carbon felt의 소수성 구조를 친수성으로 전환시킴과 동시에 전기화학 반응의 반응의 활성점(active site) 증가효과를 일으킬 것으로 예상되었다.

3.3 Cyclic Voltammetry 특성

Fig. 7은 GF20-3 전극으로 양극 산화 전의 CV를 나타낸 것으로서 주사속도는 20 mV/s이었다. 2.0 V에서 scan이 시작되며 (-)전위를 가하면 약 0.2 V 부근에서 V(V) → V(IV)의 환원 peak를 관찰할 수 있었고 1.3 V 부근에서 V(IV) → V(V) 명확한 산화 peak를 관찰할 수 있었다.

전기화학적 산화 전의 CV 경향에 비하여 전기화학적 산화 후의 peak의 크기 및 면적이 증가하였다. 이는 carbon felt 표면에 양극 산화에 의하여 도입된 산소가 포함된 친수성 관능기가 전극의 산화/환원 반응성을 향상시킴을 알 수 있었다. 전기화학적 산화 전후의 두 전극 모두 가역적임을 알 수 있었으나, 전기화학적 산화 후의 전극에서 peak 높이가 크고, peak 면적이 넓다는 것은 전하 이동속도가 빠르다는 것을 의미하며, 레독스 흐름전지에 보다 적합한 전극임을 알 수 있었다.

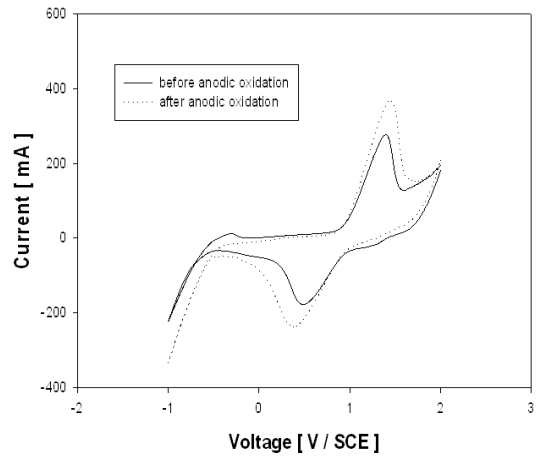


Fig. 7 Cyclic voltammograms of the GF20-3 carbon felt

4. 결 론

레독스 흐름전지에서 사용되는 PAN 계열의 GF20-3 carbon felt 전극을 0.1 M KOH 용액에 침적하고, 전류밀도 100mA/cm²로 전기화학적 산화하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 전기화학적 산화 후 IR 측정으로 친수성 관능기의 도입을 확인하였다.
- 2) 전기화학적 산화 후 XPS 측정 결과 전극표면에 C-OH, C-O-C, C=O 및 COOH 등의 친수성 관능기들이 도입되었음을 알 수 있었다.
- 3) 전기화학적 산화 후 CV 측정 결과 V(II) → V(III) 및 V(IV) → V(V) 쌍 사이에서 가역성이 증가하였으며, 이상의 결과를 토대로 전기화학적 산화 후 carbon felt 전극이 레독스 흐름전지에 보다 적합함을 확인하였다.

참 고 문 헌

- 1) 유철휘, “신재생에너지와 연계 가능한 대용량 전력 저장용 레독스 플로전지의 기술동향”, 정보통신산업진흥원, Vol. 1463, 2010, pp. 29-38.

- 2) 최호상, 황갑진, 김재철, 유철휘, “전바나듐계 레독스플로우전지용 집전체에 대한 연구”, 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 22, 2011, pp 240-248.
- 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) 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.
- 5) 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.
- 6) A. Bismarck, M. E. Kumru, B. Song, J. Springer, E. Moos, and J. Karger-Kocsis, “Study on Surface and Mechanical Fiber Characteristics and Their Effect on the Adhesion Properties to a Polycarbonates Matrix Tuned by Anodic Carbon Fiber Oxidation”, Composites Part A, Vol. 30, 1999, 1351-1366.
- 7) K. Kinoshita, and J. A. S. Bett, “Potentiodynamic Analysis of Surface Oxides on Carbon Black”, Carbon, Vol. 11, 1973, pp. 403-411.
- 8) 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.
- 9) A. Fukunaga, “Anodic Surface Oxidation Mechanisms of PAN-Based and Pitch-Based Carbon Fibres”, Journal of Material Science, Vol. 34, 1999, pp. 2851-2854.
- 10) S. Kashimura, M. Ishifune, H. Kakegawa, Y. Murai, H. Iwase, and Y. Tamai, “Surface Oxidation and Activation of Carbon Fiber Using Radical NO_3^* Generated by Anodic Oxidation of NO_3^- ”, Electrochemistry, Vol. 67, 1999, pp. 1117-1128.
- 11) K. Horita, Y. Nishibori, and T. Ohshima, “Surface Modification of Carbon Blacks by Anodic Oxidation and Electrochemical Characterization”, Carbon, Vol. 34, 1996, pp. 217-222.