

바나듐 레독스 흐름 전지용 전극의 성능 평가

인대민 · 송영준 · 이대엽 · 유철휘 · 황갑진[†]

호서대학교 일반대학원 그린에너지공학과

Performance of the Electrode for All-vanadium Redox Flow Battery

DAE-MIN IN, YOUNG-JOON SONG, DAE-YEOP LEE, CHEOL-HWI RYU, GAB-JIN HWANG[†]

Department Green Energy Engineering, Grad. School, Hoseo University, 20 Hoseo-ro 79beon-gil, Baebang-eup, Asan 31499, Korea

[†]Corresponding author :
gjhwang@hoseo.edu

Received 30 March, 2017
Revised 11 April, 2017
Accepted 30 April, 2017

Abstract >> The three electrodes (carbon felt) were tested in all-vanadium redox flow battery (VRFB) to confirm the its usefulness. The electrode property was measured by the CV (cyclic voltammetry) method. The current ratio of maximum peak(IPA/IPC) in GF040BH5 and GF051BH3 had almost the same value compared to that in XF30A. The performances of VRFB using the each electrode were measured during 5 cycles of charge-discharge at the current density of 60 mA/cm². An average energy efficiency of the VRFB was 77.8%, 77.3%, and 79.2% for XF30A, GF040BH5 and GF051BH3, respectively. It was confirmed from the data that GF040BH5 and GF051BH3 is well suited for use in a VRFB as a electrode, like XF30A.

Key words : Secondary battery(이차전지), Redox flow battery(레독스 흐름 전지), Vanadium(바나듐), Electrode(전극), Energy storage(에너지 저장)

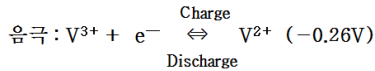
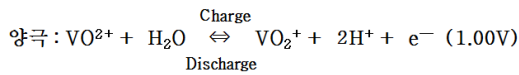
1. 서론

전 세계적으로 친환경적인 태양광, 풍력 등 재생 에너지를 이용하는 발전시스템의 보급 및 인프라 구축 그리고 이러한 친환경 에너지를 이용하여 에너지 효율을 최적화하고자 하는 차세대 전력망인 스마트 그리드 시스템에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다^{1,2)}. 이러한 재생에너지를 이용하는 발전은 재생 에너지의 변동성을 수용하고, 원활한 전력의 공급 및 발전설비의 효율적인 활용을 위해 에너지 저장 기술이 필요하다.

에너지 저장 기술의 하나로 연구가 진행되고 있는 바나듐 레독스 흐름 전지 (vanadium redox flow battery, VRFB)는 재생에너지의 원활한 전력공급과 부하 평준화, 주파수 조절, 비상용 전력을 위한 전력 저장 시스템으로 연구가 진행되고 있다¹⁻⁵⁾.

바나듐 레독스-흐름 전지(VRFB)의 충·방전 반응은 충전 시에는 양극에서 4가 바나듐 이온(VO^{2+})이 5가(VO_2^+)로, 음극에서는 3가 바나듐 이온(V^{3+})이 2가(V^{2+})로 변환되어 충전이 진행되며, 방전시에는 역으로 바나듐 이온의 가수가 변화하여 방전이 진행된다.

VRFB에서의 충·방전 반응은 다음과 같다.



VRFB에서 전극은 레독스 반응이 발생할 수 있는 사이트와 발생하는 전자의 통로를 제공하는 역할을 하여야 하며, 저항이 낮고, 레독스 반응 효율이 좋아야 한다. 또한 격막으로 사용되는 이온교환막은 막 저항이 낮고, VRFB의 전해액으로 사용되는 4가지 바나듐 이온들(V^{2+} , V^{3+} , VO_2^{2+} , VO_2^+)의 투과성이 낮아야 한다. 집전체는 전류를 잘 흘려주어야 하기 때문에 저항이 거의 없어야 하며, 충·방전 상태의 양음극액에 대해 높은 내구성을 가져야 한다⁶⁾.

VRFB의 출력은 스택 크기에 의해 결정되고, 스택의 효율은 바나듐 이온의 전기화학적 반응이 일어나는 전극의 물리화학적 성질과 이온교환막의 전해액 투과성에 의존한다⁷⁾. 전극의 전기화학적 성능을 향상시키는 전극물질의 개질에 대한 연구가 많이 진행되고 있다⁷⁻¹⁴⁾.

VRFB의 에너지저장 용량은 황산에 용해시켜 각각 양극액($\text{VO}_2^{2+}/\text{VO}_2^+$) 및 음극액($\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$)으로 사용되는 레독스 커플의 농도와 전해액 양에 의해 결정된다¹⁵⁻¹⁷⁾.

본 연구에서는 바나듐 레독스 흐름 전지용 전극으로 사용되는 카본펠트에 대한 전극 특성과 VRFB에서의 전기화학적 특성에 대해 평가하였다.

2. 실험

2.1 Cyclic Voltammetry 측정

전극의 CV를 측정함으로써 전기화학적 특성을 평가하였다.

Fig. 1은 CV 측정 장비를 나타낸다.

백금 와이어를 비교전극(counter electrode)으로 사용하였고, 작동 전극(working electrode)으로는 카본펠트인 Totobo사의 XF30A, JNTG사의 GF040BH5와 GF051BH3를, 기준전극(reference electrode)으로는 포화 카로멜 전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. 작동전극의 면적은 0.8 cm^2 였다. 기준전극, 비교전극과 작동전극은 측정하고자 하는 전해액이 담겨 있는 비커에 설치하여, 정전류/정전압 계측기(HPCS2, Wonatech Co.)에 연결하였고, 전극의 CV 특성은 10 mV/s 의 스캔 속도로 측정하였다. 전해액은 바나듐 전해질인 2.0 mol 의 바나듐 셀페이트($\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Shinko Chemical Co.)를 사용하여 용매인 2 M (mol/L)의 황산(H_2SO_4 , Matuoen Chemical Co.)에 용해시킴으로써 제조하였다.

Table 1에 전극의 물성 값을 나타냈다.

2.2 바나듐 레독스 흐름 전지에서의 전극 특성 평가

바나듐 레독스 흐름 전지(VRFB)에서의 전극의 전기화학적 특성 평가는 Fig. 2의 단위 셀을 이용하

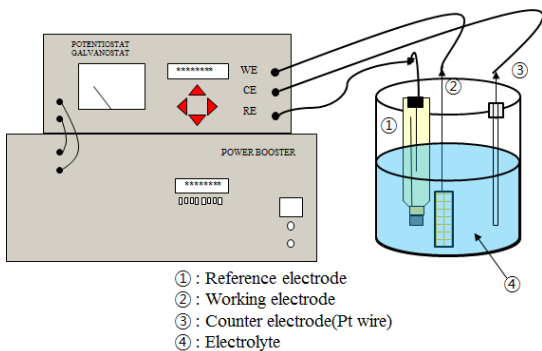


Fig. 1. Experimental set-up for the cyclic voltammetry measurement of electrode

Table 1. Specific properties of the electrodes

Electrode	Thickness (mm)	Dry weight (g/m^2)	Electrical resistance
XF30A	4.3 ± 0.4	330 ± 30	$6 \sim 10 (\Omega\text{mm})$
GF040BH5	4.0 ± 0.4	350 ± 20	$< 5 (\Omega\text{mm})$
GF051BH3	4.2 ± 0.4	380 ± 5	$< 5 (\Omega\text{mm})$

여 측정하였다.

격막으로 양이온교환막인 Nafion117 (Dupont Co.)을, 집전체로 고분자 함침의 그래파이트 플레이트(8650, 일도F&C)를, 전극으로 카본 펠트를 사용하였고, 전극면적은 72 cm²였다.

전해액은 2 M (mol/L)의 황산(H₂SO₄)에 2.0 mol의 바나딜 셀레이트(VOSO₄ · nH₂O)를 용해한 수용액을 사용하였다.

양극액으로 55 mL의 제조한 전해액(4가 바나듐 이온 수용액)을, 음극액으로 50 mL의 제조한 전해액을 전해환원한 수용액(3가 바나듐 이온 수용액)을 사용하였다. 전해액의 유속은 1 mL/min · cm²였다.

VRFB 전지의 충·방전은 정전류/정전압 계측기(HPCS2, Wonatech Co.)를 사용하여 60 mA/cm²의 전류밀도에서, 충전은 1.6 V까지, 방전은 1.0 V까지 진행하는 cut-off 방법에 의해 진행하였다.

충·방전은 5사이클 동안 진행하였으며, 전지의 전류효율(CE), 전압효율(VE), 에너지효율(EE)은 다음 식을 이용하여 산출하였다.

$$CE = QD / QC \tag{1}$$

$$VE = EAD / EAC \tag{2}$$

$$EE = CE \times VE \tag{3}$$

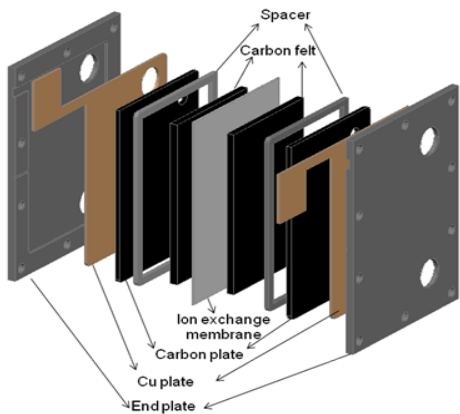


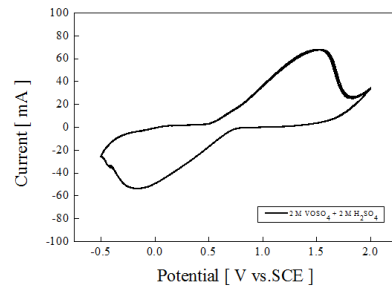
Fig. 2. Unit cell for the electrochemical property of electrode in VRFB

여기서 QC, QD는 충전, 방전시의 쿨롱의 양[C], EAC, EAD는 충전, 방전시의 평균 셀 전압[V]이다.

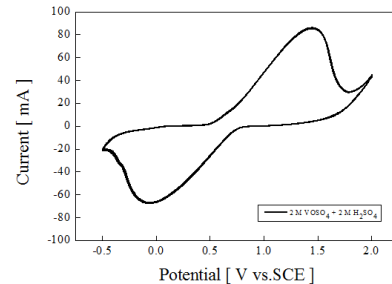
3. 실험결과 및 고찰

3.1 전극의 CV 특성

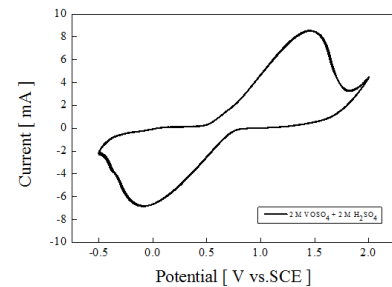
Fig. 3은 10 mV/s의 스캔속도로 측정된 각 전극의 CV (cyclic voltammetry)특성을 나타낸다.



(a) XF30A (Toyobo Co.)



(b) GF040BH5 (JNTG Co.)



(c) GF051BH3 (JNTG Co.)

Fig. 3. CV (cyclic voltammetry) curve of the each electrode measured at scan rate of 10 mV/s

Fig. 3을 보면 알 수 있듯이, CV 곡선은 음전위와 양전위를 나타내고 있다. 이는 음전위의 경우 바나듐 3가와 2가 수용액(V^{3+}/V^{2+})의 산화/환원 반응, 양전위의 경우 바나듐 4가와 5가 수용액(VO^{2+}/VO_2^+)의 산화/환원반응을 의미한다.

Table 2에 Fig. 3에서 얻어진 CV 곡선으로부터 계산한 각 전극의 최대 피크 전류비(IPA/IPC)와 최대 전류밀도 피크에서 나타내는 전위차($\Delta EP=EC-EA$)를 나타냈다. 최대 피크 전류비(IPA/IPC)와 최대 전류밀도 피크에서 나타내는 전위차는 이전 논문과 같은 방법으로 산출하였다¹⁸⁾.

각 전극의 최대 전류밀도에서의 전위차는 XF30A가 GF040BH5와 GF051BH3보다 약간 높은 값을 보였다. 또한 각 전극에서의 최대피크 전류비는 XF30A, GF040BH5와 GF051BH3가 거의 비슷한 값을 보였다. 이 결과로부터 3종류의 전극은 VRFB용 전극으로 사용될 경우 레독스 반응이 발생할 수 있는 사이트와 발생하는 전자의 통로를 제공하는 역할을 충분히 담당할 것으로 판단된다.

Table 2을 보면 알 수 있듯이, 각 전극에서의 최대 피크 전류비(IPA/IPC)는 1보다 약간 높은 값을 가졌다. 일반적으로 최대 피크 전류비가 1의 값에 가까울수록 반응메커니즘은 가역적으로 진행된다는 것을 의미한다. 따라서 본 연구에서 실험한 3가지 전극에서의 전극반응은 가역적으로 진행됨을 알 수 있다.

3.2 바나듐 레독스 흐름 전지에서의 전극의 전기화학적 특성

Fig. 4는 각 전극을 사용하는 VRFB의 충·방전

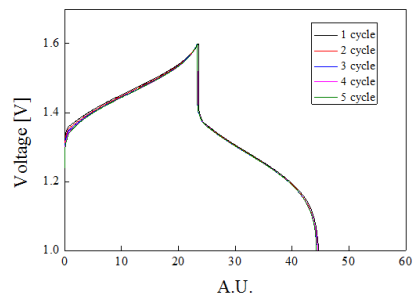
Table 2. Potential difference (ΔEP) at anodic-cathodic maximum current density and current density ratio of maximum peak (IPA/IPC) calculated from the data of CV curve in Fig 3. for the each electrode

Electrode	$\Delta Ep(V)$	IPA	IPC	IPA/IPC
XF30A	1.70	0.068	0.054	1.27
GF040BH5	1.52	0.085	0.068	1.26
GF051BH3	1.56	0.085	0.068	1.24

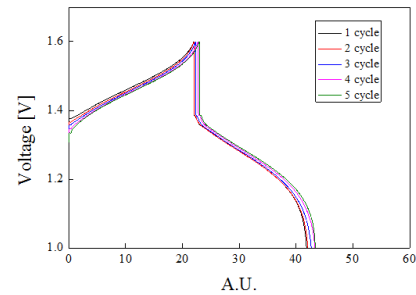
셀 전압과 운전시간과의 관계를 나타낸다.

셀 전압은 충전시간과 함께 증가하며, 방전시간과 함께 감소하는 경향을 보인다. 또한 사이클이 반복됨에 따른 충·방전시간이 크게 감소하는 경향은 보이지 않았다. 일반적으로 Toyobo사의 XF30A는 VRFB용 전극으로 많이 사용되고 있다.

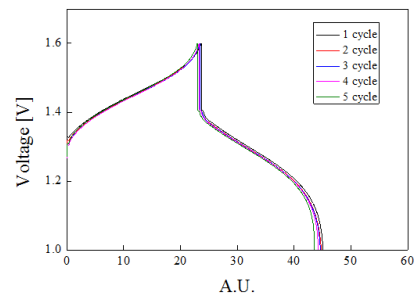
따라서 위 결과로부터 JNTG사의 GF040BH5와 GF051BH3도 기존에 사용되고 있는 XF30A와 마찬가지로 VRFB용 전극으로 충분히 사용될 수 있을 것으로 판단된다.



(a) XF30A (Toyobo Co.)



(b) GF040BH5 (JNTG Co.)



(c) GF051BH3 (JNTG Co.)

Fig. 4. Relationship between the cell voltage and operation time measured at each cycle of VRFB

Table 3. Cell performance properties of VRFB using the each electrode

Electrode	Current efficiency (%)	Voltage efficiency (%)	Energy efficiency (%)
XF30A	90.5	85.9	77.8
GF040BH5	90.5	85.4	77.3
GF051BH3	90.6	87.4	79.2

Table 3에 Fig. 4에서 얻어진 결과로부터 계산한 각 전극을 사용한 VRFB의 평균 전류효율, 평균 전압효율과 평균 에너지효율을 나타냈다.

XF30A 전극을 사용한 VRFB의 평균 전류효율은 90.5%, 평균 전압효율은 85.9%, 평균 에너지효율은 77.8%를 보였다. 또한 GF040BH5 전극을 사용한 VRFB의 평균 전류효율은 90.5%, 평균 전압효율은 85.4%, 평균 에너지효율은 77.3%를 보였다. 그리고 GF051BH3 전극을 사용한 VRFB의 평균 전류효율은 90.6%, 평균 전압효율은 87.4%, 평균 에너지효율은 79.2%를 보였다.

Table 3을 보면 알 수 있듯이, XF30A와 GF040BH5 전극을 사용한 VRFB의 평균 에너지 효율은 거의 비슷한 값을 보였으며, GF051BH3 전극을 사용한 VRFB의 평균 에너지효율은 다른 2가지 전극(XF30A와 GF040BH5)을 사용한 VRFB의 평균 에너지효율 보다 약간 높은 값을 보였다.

이상의 결과로부터 JNTG사의 GF040BH5와 GF051BH3 전극은 기존의 Toyobo사의 XF30A와 마찬가지로 VRFB용 전극으로 충분히 활용이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

바나듐 레독스 흐름 전지(vanadium redox flow battery, VRFB)용 전극의 전기화학적 특성에 대해 평가하였다. 전극 특성은 CV를 측정함으로써 진행하였다. 또한 VRFB에서 전극의 전기화학적 특성에 대해 평가하였다.

위의 실험으로부터 아래와 같은 결과를 얻을 수

있었다.

1) CV 측정 결과, XF30A, GF040BH5와 GF051BH3의 최대피크 전류비(IPA/IPC)는 1보다 약간 높은 값을 보였으며, 전극 반응이 가역적으로 진행된다는 것을 확인하였다.

2) XF30A, GF040BH5와 GF051BH3 전극을 사용한 VRFB의 충·방전 실험 결과로부터 효율을 계산한 결과, XF30A와 GF040BH5 전극을 사용한 VRFB의 평균 에너지 효율은 거의 비슷한 값을 보였으며(77.3~77.8%), GF051BH3 전극을 사용한 VRFB의 평균 에너지효율은 약간 높은 값(79.2%)을 보였다.

3) GF040BH5와 GF051BH3 전극은 XF30A와 마찬가지로 VRFB용 전극으로 충분히 활용이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 산업통산자원부와 한국에너지기술연구원에서 지원하는 에너지기술 개발 사업(No.20132 020102170)과, 산업통산자원부와 한국산업기술진흥원이 지원하는 경제협력관산업육성사업(No. R0004 143)의 연구비 지원을 받아 수행되었으며, 재원지원에 감사드립니다.

References

1. G-J. Hwang, A-S. Kang, and 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, and 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. M. Skyllas-kazacos, and F. Grossmith, "Efficient vanadium redox flow battery", J. Electrochem. Soc., Vol. 134, No. 12, 1987, p. 2950.
4. M. Skyllas-Kazacos, D. Kasherman, D.R. Hong, and M. Kazacos, "Characteristics and performance of 1kW UNSW vanadium redox battery", J. Power Sources, Vol. 35, 1991, p. 399.

5. H-S. Choi, Y-H. Oh, C-H. Ryu, and G-J. Hwang, "Characteristics of the all-vanadium redox flow battery using anion exchange membrane", *J. Taiwan Ins. Chem. Eng.*, Vol. 45, No. 6, 2014, p. 2920.
6. G-J. Hwang, Y-H. Oh, C-H. Ryu, and H-S. Choi, "Electrochemical properties of current collector in the all-vanadium redox flow battery", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 52, No. 2, 2014, p. 182.
7. P. Qian, H. Zhang, J. Chen, Y. Wen, Q. Luo, Z. Liu, D. You, B. Yi, "A novel electrode-bipolar plate assembly for the vanadium redox flow battery applications", *J. Power Sources*, Vol. 175, 2008, p. 613.
8. N. Kaneko, K. Nozaki, Y. Wada, T. Aoki, A. Negishi, and M. Kamimoto, "Vanadium redox reactions and carbon electrodes for vanadium redox flow battery", *Electrochim. Acta*, Vol. 36, 1991, p. 1191.
9. X. Li, K. Huang, S. Liu, N. Tan, and L. Chen, "Characteristics of graphite felt electrode electrochemically oxidized for vanadium redox battery application", *Trans. Nonferrous Metals Society China*, Vol. 17, 2007, p. 195.
10. L. Yue, W. Li, F. Sun, L. Zhao, and L. Xing, "Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery", *Carbon*, Vol. 48, 2010, p. 3079.
11. T. Wu, K. Huang, S. Liu, S. Zhuang, D. Fang, S. Li, D. Lu, and A. Su, "Hydrothermal ammoniated treatment of PAN-graphite felt for vanadium redox flow battery", *J. Solid State Electrochem.*, Vol. 16, 2012, p. 579.
12. X. Wu, H. Xu, L. Lu, H. Zhao, J. Fu, Y. Shen, P. Xu, and Y. Dong, "PbO₂-modified graphite felt as the positive electrode for an all-vanadium redox flow battery", *J. Power Sources*, Vol. 250, 2014, p. 274.
13. D. Yang, G. Guo, J. Hu, C. Wang, and D. Jiang, "Hydrothermal treatment to prepare hydroxyl group modified multi-walled carbon nanotubes", *J. Materials Chem.*, Vol. 18, 2008, p. 350.
14. X. Wu, H. Xu, Y. Shen, P. Xu, L. Lu, J. Fu, and H. Zhao, "Treatment of graphite felt by modified Hummers method for the positive electrode of vanadium redox flow battery", *Electrochim. Acta*, Vol. 138, 2014, p. 264.
15. F. Rahman, and M. Skyllas-Kazacos, "Solubility of vanadyl sulfate in concentrated sulfuric acid solutions", *J. Power Sources*, Vol. 72, 1998, p. 105.
16. M. Skyllas-Kazacos, C. Menictas, and M. Kazacos, "Thermal stability of concentrated V(V) electrolytes in the vanadium redox cell", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, 1996, L86.
17. M. Kazacos, M. Cheng, and M. Skyllas-Kazacos, "Vanadium redox cell electrolyte optimization studies", *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 20, 1990, p. 463.
18. H-S. Choi, Y-H. Oh, C-H. Ryu, and G-J. Hwang, "Study on the electrolyte for Zn-Br redox flow battery", *Trans. Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 24, No. 4, 2013, p. 347.