*Journal of the Korean Electrochemical Society*
*Vol. 12, No. 3, 2009, 263-270*

# 탄소펠트의 산화처리 방법이 바나듐 레독스 흐름 전지의 전극 성능에 미치는 영향

**하달용† · 김상경* · 정두환 · 임성엽 · 백동현 · 이병록 · 이관영†**

한국에너지기술연구원 연료전지연구단, †고려대학교 화공생명공학과

(2009년 7월 23일 접수: 2009년 7월 30일 채택)

# Effect of Carbon Felt Oxidation Methods on the Electrode Performance of Vanadium Redox Flow Battery

DalYong Ha†, Sang-Kyung Kim*, Doohwan Jung, Seongyop Lim, Dong-Hyun Peck, Byungrok Lee, and Kwanyoung Lee†

*Fuel cell research center, Korea Institute of Energy Research, 102 Gajeong-Ro, Yuseong-Gu, Daejeon, 305-343 Korea*
*†Department of chemical and biological engineering, Korea university, Anam-Dong Seongbuk-Gu, Seoul, 136-701 Korea*

(Received July 23, 2009 : Accepted July 30, 2009)

## 초 록

레독스 흐름 전지의 전극으로 사용하기 위해 탄소펠트를 열처리와 산처리 방법으로 산화 개질하였다. 열중량 분석결과 열처리 또는 산처리에 의하여 탄소펠트의 섬유 표면에 고분자 물질이 제거되고 산소 관능기가 도입된 것을 확인할 수 있었으며 습식 방법인 산처리 방법보다 건식방법인 열처리 방법이 기계적 안정성을 유지하는데 효과적인 처리 방법으로 나타났다. XPS, 원소분석을 통하여 500°C에서 4시간 열처리한 탄소펠트의 표면에 산소 관능기가 부가된 것을 확인하였으며 질소흡착실험에서 거의 없던 표면적이 96 $m^2$/g로 증가한 것을 알 수 있었다. CV실험 및 분극 실험을 수행한 결과 500°C 열처리 전극의 활성화 저항이 가장 낮게 나타났다. 산처리한 탄소펠트와 400°C, 500°C에서 열처리한 탄소펠트를 이용하여 바나듐 레독스 흐름 전지를 구성하고 충/방전 실험을 실시한 결과 충/방전 전압효율이 산처리 전극의 경우 86.6%, 400°C 열처리 전극의 경우 89.6%, 500°C 열처리 전극의 경우 90.6%로 500°C 열처리 전극이 가장 우수하였다.

**Abstract :** Carbon felt surface was modified by heat or acid treatment in order to use for the electrode of a redox-flow battery. Polymers on the surface of carbon felt was removed and oxygen-containing functional group was attached after the thermal treatment of carbon felt. Thermal treatment was better for the stability of the carbon structure than the acid treatment. Oxygen-containing functional group on the thermally treated carbon felt at 500°C was confirmed by XPS and elementary analysis. BET surface area was increased from nearly zero to 96 $m^2$/g. Thermally treated carbon felt at 500°C showed lower activation polarization than the thermally treated carbon felt at 400°C and the acid-treated carbon felt in the cyclicvoltammetry and polarization experiments. The thermally treated carbon felts at 400°C and 500°C and the acid-treated carbon felt was applied for the electrode to prepare vanadium redox flow battery. Voltage efficiencies of charge/discharge were 86.6%, 89.6%, and 96.9% for the thermally treated carbon felts at 400°C and 500°C and the acid-treated carbon felt, respectively.

**Keywords** : Vanadium Redox-flow Battery (VRB), Carbon felt, Thermal treatment, Acid treatment

*E-mail: ksk@kier.re.kr

## 1. 서 론

레독스 흐름 전지(Redox Flow battery, RFB)는 전기에너지를 전해질 용액에 용해된 산화 환원 쌍 물질의 이온변화를 통해 화학에너지로 저장하는 전기화학 2차 전지이다. 그 중 바나듐 레독스 흐름전지(Vanadium Redox Flow Battery, VRB)는 높은 개회로전압 (Open Circuit Voltage, OCV), 양극과 음극에 같은 종류의 산화환원쌍 물질을 사용할 수 있는 장점이 있어 다른 레독스 흐름전지에 비해 많은 연구가 진행되고 있다.[1,2] 캐나다와 일본, 호주 등에서는 이미 풍력발전으로 생성된 전기에너지를 VRB를 이용해 저장하는 기술을 확립하였다.[3,4] VRB의 음극과 양극에서의 전극반응을 다음에 나타냈다.

양극반응 : $VO^{2+} + H_2O \leftrightarrow VO_2^{+} + 2H^{+} + e^{-}$ $E_0$ = 1.004 V (1)

음극반응 : $V^{3+} + e^{-} \leftrightarrow V^{2+}$ $E_0 = -0.255$ V (2)

전체반응 : $VO^{2+} + V^{3+} + H_2O \leftrightarrow VO_2^{+} + V^{2+} + 2H^{+}$ $E_0$ = 1.26 V (3)

VRB에 대한 연구는 전극개질, 이온교환막, 대용량 stack 제조를 중심으로 진행되고 있다.[5,6,7,8] 최근 활발하게 진행되는 이온 교환막 연구는 양극 전해액 중의 $V^{4+}$나 $V^{5+}$ 이온이 음극 전해액으로 crossover 되거나 음극 전해액 중의 $V^{2+}$나 $V^{3+}$ 이온이 양극 전해액으로 crossover 되어 전해액이 오염되는 것을 방지할 수 있는 전해질 막의 개발에 관한 것이다. Luo 등[9]은 상용화된 Nafion 막에 PEI(Polyethylenimine)를 계면 중합하여 이온교환막으로 사용했을 때 바나듐 이온의 crossover가 감소하였다고 보고하였으며, Xi 등[10]은 Nafion/$SiO_2$ hybrid 막을 만들어 VRB에 적용하였을 때 바나듐 이온의 crossover가 억제되고 충방전 에너지 효율이 향상되었다고 보고하였다. Sukkar와 Skyllas-Kazacos[11]는 3가지 상용막을 이용하여 막을 통한 물의 이동 방향이 충전상태 (State of Charge, SOC)에 따라 방향이 다름을 보고하였으며, polyelectrolytes를 이용하여 상용막을 개질하여 물의 이동 특성을 향상시켰다.[12] Zhao 등[13]은 1 kW 급 스택을 8개 제작하여 10 kW급 VRB를 구성하였으며 85 mW/cm$^2$의 전류밀도에서 운전시 80% 이상의 에너지 효율을 보고하였다.[13]

전극개질은 산소 관능기를 도입하는 방법과 전자전도성을 향상시키기 위한 방법으로 연구되고 있다. 산소 관능기를 도입하기 위한 방법으로는 화학적 처리 방법과 열처리 방법, 전기화학적 방법 등이 있으며, 최근에는 한 가지 방법에 국한된 것이 아니라 화학적 처리와 열처리 방법을 순서를 두고 함께 적용하는 사례도 발표되었다.[14] 열처리 방법은 M. Skyllas 등[15]이 가열로를 이용해 열처리 시간을 조절하여 충방전 효율을 비교하고 열처리에 의해 탄소펠트 전극 표면에 생성된 산소 관능기가 충방전 효율을 향상시켰다고 보고하였다. M. Skyllas[16]는 또한 탄소 펠트의 산처리 방법으로 $H_2SO_4$ 용액을 이용할 때 $H_2SO_4$의 농도와 담지 시간을 변화시켜 열처리에서와 같이 산소관능기가 충방전 효율을 향상시킨다고 보고하였다. 탄소펠트 표면의 친수성을 높이기 위하여 KOH 수용액에서 탄소펠트를 양극 산화하여 전극으로 사용하였다고 발표하였다.[17] 이와 같은 연구는 전극 표면의 산소 원자가 반응에 관여하는 양극 반응을 속도 결정 반응으로 생각하고 양극의 반응성을 개선하기 위해 산소 관능기의 부가 및 친수성 부여가 필요하다고 판단하였기 때문이다.[15,16]

전자 전도성을 향상시키는 방법으로 탄소펠트와 탄소나노튜브(carbon nano tube, CNT)를 혼합하여 전극을 제조하거나[18] 탄소펠트 표면에 Pt, Pd, Ir, Au 등을 담지하여 전극으로 사용하였다.[19] Wang 등[20]은 이리듐을 탄소펠트에 담지하여 섬유와 섬유 사이에 접촉저항을 줄이고 산소가 관여하는 양극반응에서 과전압의 감소로 산소발생 반응이 일어나지 않아 충방전 성능이 우수하게 나타났다고 보고하였다. 전자 전도성을 향상시키는 것은 전지의 저항을 줄임으로써 높은 전류밀도에서 과전압이 상승하여 전압효율을 저하시키는 것을 막을 수 있다. 금속담지 방법은 황산에서 비교적 안정한 귀금속계열을 사용하기 때문에 비용이 많이 드는 단점이 있다.

본 연구에서는 상용 탄소 펠트를 여러 가지 온도에서 열처리하여 VRB의 전극으로 적용하였다. 탄소펠트의 열중량 분석을 통하여 탄소펠트의 열특성을 파악한 후 열처리 조건을 선정하고자 하였다. 또한 산처리 방법과 열처리 방법으로 만들어진 탄소펠트 전극을 직접 비교하여 효과적인 산화방법을 알아보았다. CV 실험(cyclic voltammetry), 분극실험, 임피던스 실험 등의 전기화학 분석을 통하여 열처리 조건의 영향을 분석하였으며 충방전 특성으로부터 VRB 성능을 알아보았다. 또한 개질된 탄소 펠트의 열특성 분석을 위해 열중량 분석을 실시하였으며 표면 특성을 살펴보기 위해 XPS 분석을 실시하고 주사전자현미경 (Scanning electron microscope, SEM) 이미지를 관찰하였다. 원소 분석을 수행하여 개질 전과 후에 산소함유율을 알아보았고 등온 질소 흡탈착 분석을 통해 표면적의 변화도 살펴보았다.

## 2. 실 험

탄소펠트(Nippon carbon사, GF20-5)의 열처리 조건을 알아보기 위해 분쇄한 탄소펠트 시료를 열중량 분석장치(NETZSCH, STA409PC)안에 넣고 25°C에서 900°C까지

5°C/min로 승온시키면서 30 cc/min의 공기를 시료에 불어넣어 열중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA)을 실시하였다. 탄소펠트의 열처리 방법은 가열로를 이용하여 300°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C에서 4시간 유지하였다. 산처리 탄소펠트 전극은 끓는 5 M $H_2SO_4$ 용액에서 5시간 유지 후 증류수로 세척하였다.

열처리 한 탄소펠트의 성질을 알아보기 위해 표면분석 및 전기화학적 분석을 실시하였다. 표면분석은 SEM, 등온 질소 흡탈착 실험, XPS 등을 이용하였으며 원소분석을 통해 탄소펠트의 성분을 알아보았다.

전기화학적 성질을 알아보기 위한 실험은 3전극 Potentiostat (Wonatech, WPG 100) 장치를 이용해 CV측정과 분극실험을 실시하였다. 기준전극으로 SCE (Saturated Calomel electrode), 상대전극으로 백금망을 사용했으며 작업전극은 탄소펠트를 1 cm × 1 cm 크기로 잘라 glassy carbon에 고정시켜 사용하였다. CV실험을 위하여 전해질 용액은 $VOSO_4$와 $H_2SO_4$을 혼합하여 $VOSO_4$가 0.3 M, $H_2SO_4$가 0.5 M이 되도록 하였다. 전위 주사 속도 5 mV/s로 −0.6 V에서 1.6 V까지 수행하였으며, 발생되는 피크전류 및 반응이 시작하는 전압을 관찰하였다. 분극실험은 $VOSO_4$와 $H_2SO_4$을 혼합하여 $VOSO_4$가 1.5 M, $H_2SO_4$가 3 M이 되도록 하였으며 0에서 12 mA까지 10 uA/s의 속도로 진행하면서 전위의 변화를 관찰하였다.

충방전 실험을 위한 단위전지의 구성은 Fig. 1에 나타냈다. Nafion 117을 이온교환막으로 사용하고 폴리프로필렌(Polypropylene, PP)으로 만들어진 흐름틀 안에 개질된 전극을 삽입하였다. 집전판으로 구리판을 사용하였으며, 탄소복합체 판과 애노다이징 알루미늄 판을 양쪽 끝에 두어 체결하였다. 전해질 용액은 $VOSO_4$와 $H_2SO_4$의 혼합 수용액을 사용했으며 혼합된 상태의 농도는 $VOSO_4$ 1.5 M, $H_2SO_4$ 3 M 이 되도록 하였다. 연동식 정량 이송 펌프(Masterflex, 7791810)를 통해 4 ml/min의 유량으로 전지 하부로 공급하여 전극반응을 거친 후 상부로 배출되도록 하였다. 충방전기는 TOYO사의 TOSCAT 3000을 이용하였으며 충방전 실험은 일정전류에서 1.75 V까지 충전하고 0.8 V까지 방전하도록 하였다. 실험 중 Milliohm meter(HP, 4338A)를 이용하여 전지의 직류저항을 측정했다.

단위전지의 임피던스를 분석하였으며 사용된 장비는 Zahner 사의 PP240을 사용했고 AC amplitude 20 mV, 주파수는 100 mHz에서 100 kHz 범위까지 변화시키면서 측정하였다. 이때 VRB 단위전지의 운전은 충방전 실험시의 조건과 동일하다.

## 3. 결과 및 고찰

처리되지 않은 탄소펠트(GF20-5)의 열중량 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 200°C 부근에서 중량감소가 발생한 이후 400°C까지 처음 무게로 돌아간 것을 확인할 수 있으며, 600°C 부근에서 본격적인 중량감소가 발생하고 있다. 200°C 부근에서 발생하는 질량 감소는 탄소펠트에 포함된 고분자 및 불순물이 산화되기 때문이며 이후에 질량이 증가하는 것은 산소가 탄소펠트 표면에 흡착되는 것으로 보인다. 600°C 이후의 중량감소는 탄소의 산화 반응이 일어나기 때문이다.

열처리 방법은 탄소펠트를 10 cm × 10 cm의 크기로 잘라 가열로(Wisetherm, FHP-05)에 넣고 300~600°C의 온도에서 4시간 동안 유지하하였으며 중량감소율을 계산하였다(Fig. 3). 600°C에서 열처리를 실시하였을 때 질량감소가

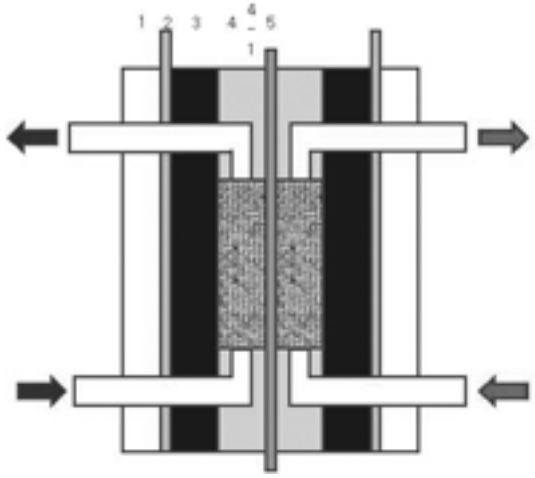



**Fig. 1. Structure of VRB unit cell (1: End plate, 2: Current collector, 3: carbon composite plate, 4: Flow frame, 4-1: carbon felt electrode, 5: Ion exchange membrane).**

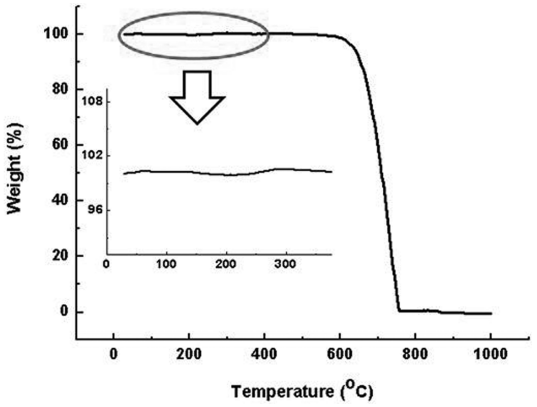



**Fig. 2. TGA curve of the raw carbon felt (heating rate : 5°C/min, Air flow rate : 30 cc/min).**

50%이상 발생하였고 탄소펠트가 손상되어 강도를 지니지 못하고 취급이 어려웠다. 500°C에서 열처리를 실시하였을 때 질량 감소가 1% 였으며 강도를 유지하고 있었다.

열중량 분석 결과와 각 온도에서 처리한 탄소펠트의 중량감소율 및 기계적 강도를 고려하여 400°C와 500°C에서 열처리한 탄소펠트를 선택하였으며 화학적 처리 방법과 비교하기 위하여 5 M $H_2SO_4$를 이용해 산처리 방법으로 탄소펠트를 전처리하였다.

열처리와 산처리한 탄소 펠트의 열중량분석 결과를 Fig. 4(a)에 나타내었다. 산화가 급격하게 진행되는 온도 이후의 중량감소 형태를 보면 처리되지 않은 펠트는 급격한 질량감소가 발생하고 산처리한 탄소펠트, 400°C에서 열처리한 탄소펠트, 500°C에서 열처리한 탄소펠트는 순서대로 질량감소가 완만하게 이루어지고 있다. 이것은 고온에서 열처리한 탄소펠트의 경우 구조적으로 취약하던 부분이 전처리 시에 이미 산화되어 사라졌기 때문으로 생각된다.

Fig. 4(b)는 Fig. 4(a)의 질량 변화 형태를 자세히 분석하기 위하여 확대한 것이다. 처리한 펠트의 경우 100°C 부근에서 질량감소가 발생하며 이는 개질된 전극에 흡착된 수분이 증발되기 때문이다. 처리하지 않은 펠트는 소수성이 강하여 수분이 흡착되지 않고 따라서 수분 증발에 의한 질량감소가 나타나지 않는다. 개질된 전극은 표면에 산소 관능기를 도입하거나 처리하지 않은 펠트의 표면에 존재하는 고분자를 제거한 상태이므로 수분이 흡착되기가 용이한 것으로 보인다. 200°C 부근에서 처리하지 않은 펠트는 고분자의 제거로 인한 질량감소가 발생하지만 개질된 전극은 표면에 고분자가 제거된 상태이므로 이로 인한 질량감소가 나타나지 않고 있다. $H_2SO_4$에 의한 산처리 전극이 다른 전극에 비해 낮은 온도에서 급격한 산화가 시작되는 것은 산처리 방법이 습식산화 방법으로 탄소 섬유의 내부까지 황산이 침투하여 구조를 약화시켰기 때문으로 사료된다. VRB에 사용되는 전해질 용액은 강산이기 때문에 내부 구조가 약하면 장시간 사용시 안정성에 문제가 있을 것으로 생각된다. 따라서 산소 관능기의 부여를 위한 전처리는 반응이 일어나는 전극 표면만 산화되는 것이 효과적이며 산처리 방법보다는 열처리 방법을 통한 탄소펠트의 전처리가 VRB의 전극 처리 방법으로 유리할 것으로 사료된다.

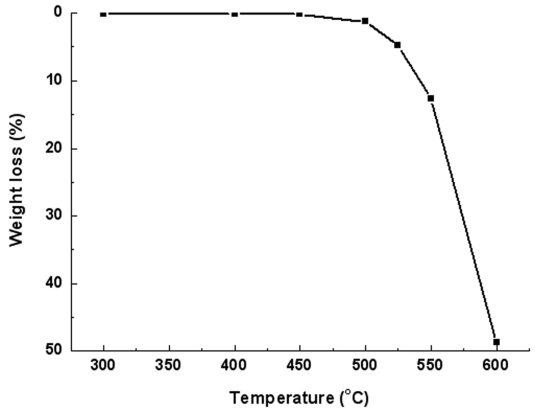



**Fig. 3. Weight loss of carbon felt by the thermal treatment at various temperatures.**

Fig. 5는 열처리로 개질된 전극의 표면 상태를 SEM (scanning electron microscope)을 통해 관찰한 것이다. Fig. 5(a)에 나타난 처리하지 않은 펠트의 표면은 매끄러운 모습이며 열처리 온도가 상승함에 따라 표면이 거칠어지고 기공이 생기는 것을 볼 수 있다 (Fig. 5(b,c)). SEM 사진으로부터 500°C에서 열처리한 펠트의 반응면적이 증가할 것을 예상할 수 있다.

열처리로 인한 기공의 생성에 의한 반응면적의 증가는 Fig. 6에 나타난 BET 질소 흡탈착 곡선에서 확인하였다. 처리하지 않은 펠트와 400°C 열처리 전극의 표면적은 5 $m^2/g$이하로 거의 나타나지 않았으며 500°C 열처리 전극은 96 $m^2/g$으로 증가하였다. 이는 SEM 사진에서도 확인했듯이 탄소펠트 표면에 생성된 기공이 표면적을 증가시킨 것으로 생각된다.

M. Skyllas[2,3] 등은 논문에서 탄소펠트 표면에 산소 관능기가 도입되면 산소원자의 이동이 일어나 VRB 양극

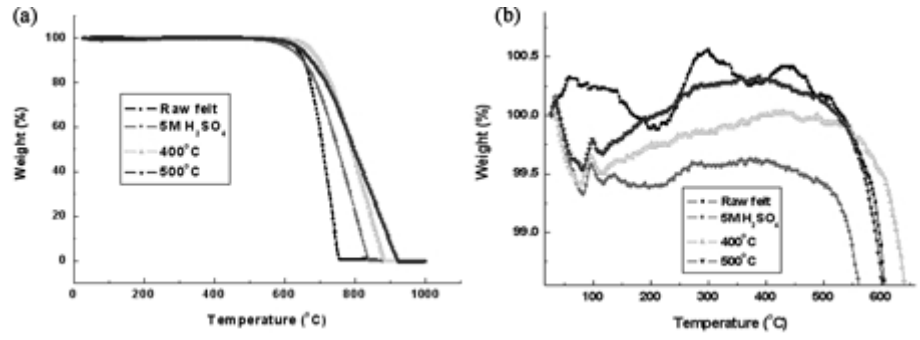
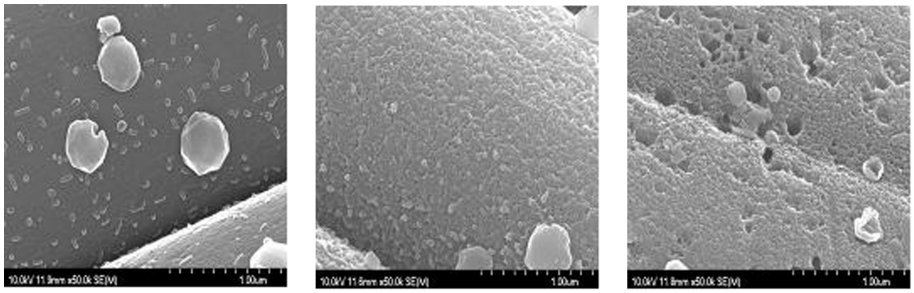



**Fig. 4. TGA curves of the thermally treated and the acid-treated carbon felts.**



(a) (b) (c)

**Fig. 5. SEM images: (a) raw felt, (b) thermally treated carbon felt at 400°C, (c) thermally treated carbon felt at 500°C.**

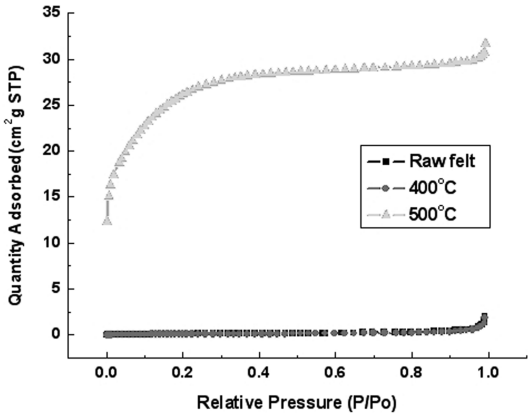
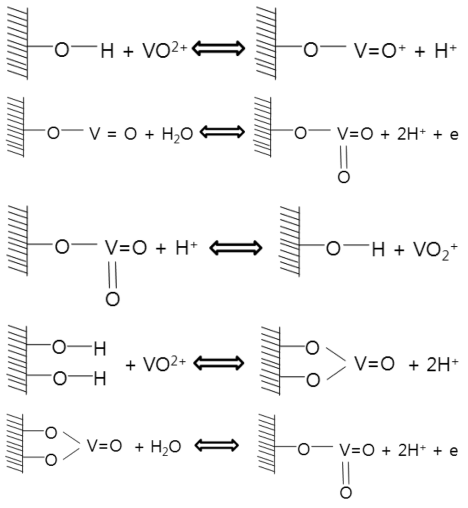
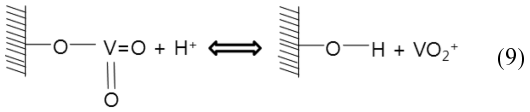



**Fig. 6. $N_2$ sorption isotherms of the thermally treated carbon felts at 400°C and 500°C.**

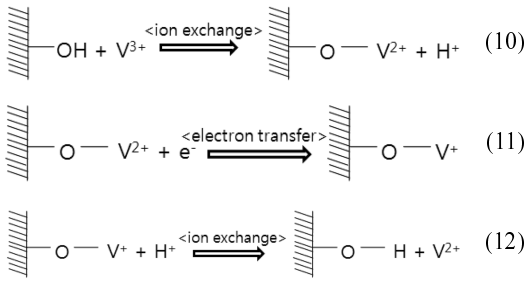
반응에 효과적이라고 보고하였다. 탄소 전극 표면의 산소가 전극 반응에 관여하는 메커니즘에 대해서는 양극과 음극에 대하여 다음과 같이 제시하였다.[2,3]

양극 반응 메커니즘 1:




음극 반응 메케니즘:




본 연구를 통해 만들어진 탄소펠트의 산소 관능기 도입여부를 알아보기 위해 XPS 분석을 실시했으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)에서 500°C 열처리에 의한 탄소 성분의 감소를, Fig. 7(b)에서 산소 성분의 증가를 알 수 있다. 특히 Fig 7(b)에서 나타난 500°C 열처리에 의한 산소성분의 증가는 C-OH, C-O-C, C=O, COOH 등의 관능기 도입에 의한 것으로 예상된다. 원소분석 결과에서도 처리하지 않은 펠트나 400°C 열처리 탄소펠트에 비해 500°C 산화처리 탄소펠트에서 산소성분이 3배 이상 많은 것을 볼 수 있었다 (Table 1).

Fig. 8은 열처리와 산처리 방법으로 개질된 전극의 CV 특성을 보여준다. 0.5 V 부근에서 산화가 시작되어 1.2 V 부근에서 산화 peak가 나타나며 0.2 V에서 환원 peak가 뚜렷이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이때 일어나는 반응은 VRB의 양극에서 일어나는 $V^{4+}$와 $V^{5+}$의 산화환원 반응이다. 산화전류의 peak 값이 500°C 열처리 전극은 1.2 V에서 나타나며 400°C 열처리 전극은 1.5 V에서 나타나고 산처리 전극은 1.5 V 이상에서 나타날 것으로 보이며 환원 반응에서는 500°C 열처리 전극이 0.3 V, 400°C 열처리 전극이 0.05 V 산처리 전극이 -0.4 V

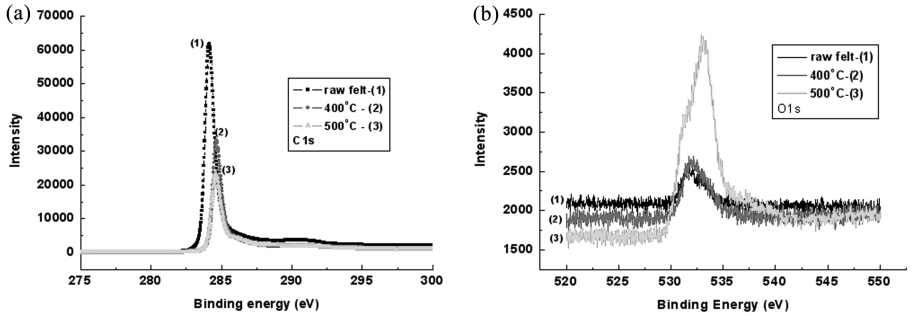



**Fig. 7. X-ray photoelectron spectra: (a) carbon (1s) and (b) oxygen (1s).**

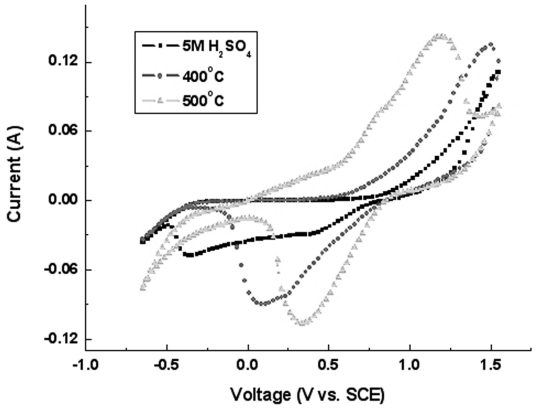



**Fig. 8. Cyclic voltammograms of the thermally treated and the acid-treated carbon felts (electrolyte: 0.5 M $H_2SO_4$ + 0.3 M $VOSO_4$, scan rate: 10 mV/s).**

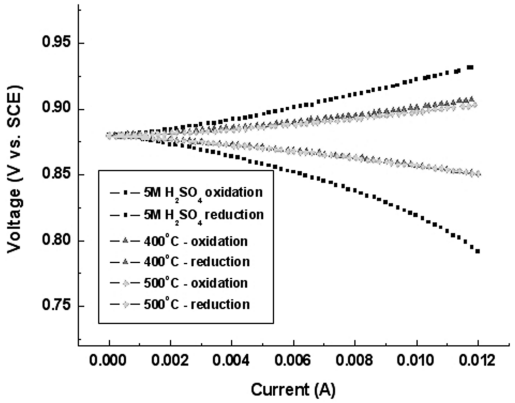



**Fig. 9. The polarization curves of the thermally treated and the acid-treated carbon felts (electrolyte: 3 M $H_2SO_4$ + 1.5 M $VOSO_4$, scan rate: 10 uA/s).**

**Table 1. The tesults of EA with carbon felt oxidation temperature**

| | C | H | N | O |
|---|---|---|---|---|
| raw felt | 99.88 | 0.0138 | 0.0006 | 0.1043 |
| 400°C | 99.53 | 0.0178 | 0 | 0.14 |
| 500°C | 97.18 | 0.0530 | 0.1336 | 0.468 |

에서 peak 전류를 나타내었다. 즉, 500°C 열처리 전극이 양극 반응에서 산화 환원 특성이 우수하며 과전압이 작게 걸리는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 9는 VRB의 양극에서 일어나는 $V^{4+}$와 $V^{5+}$의 산화 환원 반응에 대한 분극 실험 결과이다. 산화 반응은 주사속도 10 uA/s로 12 mA 까지 수행하였으며 환원 반응은 주사속도 10 uA/s로 −12 mA 측정하였다. 산처리 탄소펠트는 전류가 높아짐에 따라 과전압이 크게 나타나는 것을 볼 수 있다. 열처리 탄소펠트 중에서는 400°C 열처리 탄소펠트보다 500°C 열처리 탄소펠트에서 과전압이 적게 걸리는 것을 관찰 할 수 있다. 과전압은 전극의 내부저항(iR), 활성화 과전압($\eta_{act}$), 농도 과전압($\eta_{conc}$)의 합으로 나타낸다. 본 실험에서는 같은 농도와 같은 온도에서 같은 전류밀도로 실험을 했기 때문에 실제로 영향을 미칠 수 있는 부분은 전극의 내부저항과 활성화 과전압으로 생각할 수 있으며 전극의 내부저항은 옴 저항의 영향을 받으며 활성화 과전압은 반응속도에 영향을 받는다.[7] 측정한 과전압은 활성화 과전압으로 볼 수 있으며 500°C 산화처리 탄소펠트의 경우 전극 반응이 산소 성분의 영향으로 빠르게 진행되어 나타난 결과라고 사료된다. 이는 CV실험에서 500°C 열처리 한 탄소펠트가 과전압이 가장 작은 것과 일치한다.

열처리 또는 산처리한 탄소펠트를 이용하여 단위전지를 구성하고 충/방전 실험을 실시한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 충/방전 실험 결과는 반전지 실험을 통해 얻어진 전기화학적 특성과 일치한다. 전기화학적 분석을 통해 500°C 열처리 전극은 다른 전극에 비해 과전압이 작게 걸리며 양극 반응에 대한 반응속도가 빠르다는 것을 보여주었다. 과전압이 낮으면 충전 전압은 낮게 나타나고 방전

전압은 높게 나타나는데 이것이 전압효율을 결정한다. 충/방전 실험을 통해 얻어진 데이터를 이용해 전지의 전류 효율, 전압 효율, 에너지 효율을 구하는 식은 다음과 같다.

$$\text{전류 효율} : \eta_c = \frac{\int_0^t I_{dis}dt}{\int_0^t I_{ch}dt} \times 100 \quad (13)$$

$$\text{전압 효율} : \eta_V = \frac{\eta_E}{\eta_c} \times 100 \quad (14)$$

$$\text{에너지 효율} : \eta_E = \frac{\int_0^t V_{dis}I_{dis}dt}{\int_0^t V_{ch}I_{ch}dt} \times 100 \quad (15)$$

여기서 $I_{dis}$는 방전 전류량, $I_{ch}$는 충전 전류량, $V_{dis}$는 방전 전압, $V_{ch}$는 충전 전압, t는 충전 또는 방전 시간을 의미한다.

Fig. 10의 충방전 실험결과에 대한 셀 저항, 전류 효율, 전압 효율, 에너지 효율을 계산하여 Table 2에 정리하였다. 셀 저항은 산처리, 400°C 열처리, 500°C 열처리 순서로 낮아졌으며 전극과 탄소분리판, 전해질 막과의 접촉 저항이 낮아졌기 때문이다. 전극의 전처리 방법에 따라 가장 큰 차이를 보이는 것은 전압 효율이며 이는 전처리 방법에 따라 전극의 반응활성이 영향을 받기 때문이다. 본 실험결과 산처리 방법의 전압효율은 86.6%였으며 400°C 열처리 전극은 89.6%, 500°C 열처리 전극은 90.6%로 산처리 방법보다 열처리 방법이 활성화에 유리한 것으로 나타났으며 열처리 온도는 500°C가 400°C보다 우수하였다.

Fig. 11은 충전하는 조건에서 임피던스 결과를 보여주고 있다. y축의 값이 0일 때 x값이 나타내는 것은 옴저항이며 반원의 크기가 활성화 저항을 나타낸다.[23] 산처리 전극, 400°C, 500°C 열처리 전극을 사용한 전지의 옴저항은 각각 192 mΩ, 161 mΩ, 154 mΩ으로 나타났다. 활성화 저항은 산처리 전극, 400°C 열처리 전극, 500°C 열처리 전극의 순으로 감소하여 500°C 열처리 전극의 활성이 가장 뛰어난 것으로 나타났으며 이는 분극 실험 결과와 일치한다. 저주파 영역에서 나타나는 기울어진 직선의 형태가 물질전달에 의해 발생하는 와버그 저항(Waburg resistance)이며,[23] 와버그 저항은 산처리 전극에서 가장 작게 나타났다. 와버그 저항은 $VO^{2+}$와 $VO_2^+$ 이온의 확산에 의해서 나타날 수 있으며,[20] 처리한 탄소 펠트의 TGA 실험에서 예상한 것처럼 산처리 전극의 경우 탄소 펠트의 섬유 내부까지 산화되어 이를 통한 이온의 확산이 유리하기 때문에 열처리 전극에 비해 와버그 저항이 작게 나타난 것으로 사료된다.

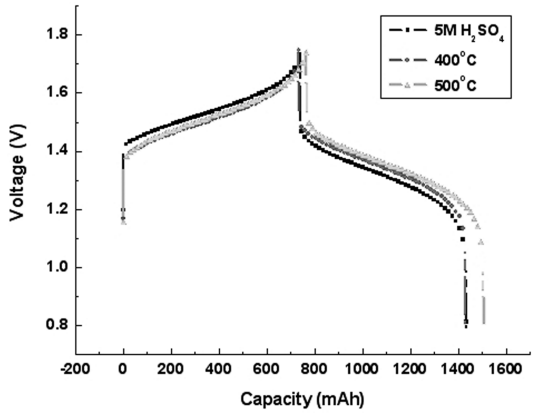



**Fig. 10. Charge-discharge curves of the VRB single cells with the thermally treated carbon felts at 400°C and 500°C and the acid-treated carbon felt (current: 40 mA/cm$^2$).**

**Table 2. The charge-discharge efficiencies and cell resistance with modification method of carbon felt**

| | Cell resistance | Current efficiency | Voltage efficiency | Energy efficiency |
|---|---|---|---|---|
| 5M $H_2SO_4$ | 192 mΩ | 92.9% | 86.6% | 80.4% |
| 400°C | 177 mΩ | 93.7% | 89.6% | 84% |
| 500°C | 154 mΩ | 94.3% | 90.6% | 85.4% |

## 4. 결 론

VRB의 전극물질로 사용하기 위해 탄소펠트를 열처리와 산처리를 통해 산화 개질하였다. 열중량 분석결과 탄소펠트 표면에 고분자 물질이 제거되고 산소 관능기가 도입된 것을 확인할 수 있었으며 습식 방법인 산처리 방법보다 건식방법인 열을 이용한 산화처리가 탄소 펠트의 기계적 안정성을 유지하는데 효과적인 처리 방법으로 나타났다. 600°C로 산화시킨 탄소펠트는 무게 감소가 50%에 달해 전극으로 사용할 수 없었으며 무게 감소가 거의 없는 400°C와 500°C 열처리 전극을 선택하여 물리적, 화학적, 전기화학적 분석을 실시하였다. 전지저항은 500°C 열처리 전

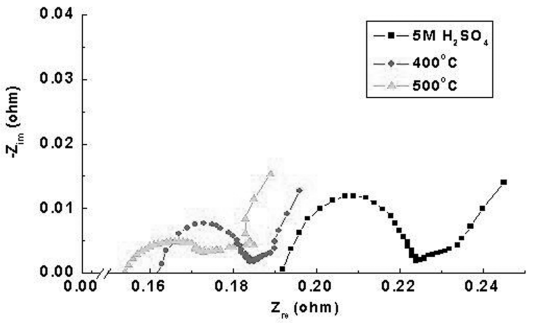



**Fig. 11. AC impedance spectroscopy of the VRB single cells with the thermally treated carbon felts at 400°C and 500°C and the acid-treated carbon felt.**

극의 경우 154 mΩ으로, 산처리 전극의 192 mΩ, 400°C 열처리 전극의 177 mΩ 보다 우수하였다. CV 실험 및 분극 실험을 수행한 결과 500°C 열처리 전극이 활성화 저항이 가장 낮게 나타났다. 이로 인해 충/방전 전압효율이 산처리 전극의 경우 86.6%, 400°C 열처리 전극의 경우 89.6%, 500°C 열처리 전극의 경우 90.6%로 500°C 열처리 전극이 가장 우수하였다. 이는 표면에 산소관능기가 포함되어 양극의 전극반응을 촉진시키고 산화 반응에서 형성된 기공의 영향으로 반응 면적이 넓어졌기 때문으로 사료된다.

## 참고문헌


1, M. S. Kazacos, M. Cheng, and M. Kazacos, "Vanadium redox cell electrolyte optimization studies", J. Appl. Electrochem, **20**, 463 (1990).
2. M. S. Kazacos, D. Kasherman, D. R. Hong, and M. Kazacos, "Characteristics and performance of 1kW UNSW Vanadium redox battery", J. Power Sources, **25**, 399 (1991).
3. E. Sum and M. S. Kazacos, "A study of the V(II)/V(III) redox couple for redox flow cell application", J. Power Sources, **15**, 179 (1985).
4. L. H. Thaller, "Electrically rechargeable redox flow cell", NASA TMX-71540, U. S. Dept of Energy, (1974).
5. A. Heintz and C. Illbenberger, "Thermodynamics of vanadium redox flow batteries. Electrochemical and Calorimetric investigation", Ber. Bungens. Phys. Chem., **102,** 1401 (1998).
6. M. Lopez-Atalaya, G. Codina, J. R. Perez, J. L. Vazquez, and A. Aldaz, "Optimization studies on a Fe/Cr redox flow battery", J. Power Sources, **39,** 147 (1992).
7. I. Negish, J. Fukui, H. Gotah, H. Kaneko, K. Nozaki, and T. Ozawa, "electrolytes for redox flow battery", US4814241, (1989).
8. D. G. Oei, "Permeation of vanadium cations through anionic and cationic membranes", J. Appl. Electrochem., **15**, 231 (1985).
9. Q. Luo, H. Zhang, J. Chen, P. Qian, and Y. Zhai, "Modification of Nafion membrane using interfacial polymerization for vanadium redox flow battery applications", J. Membrane Science, **311**, 98 (2008).
10. J. Xi, Z. Wu, X. Qiu, and L. Chen, "Nafion/$SiO_2$ hybrid membrane for vanadium redox flow battery", J. Power Sources, **166**, 531 (2007).
11. T. Sukkar and M. Skyllas-Kazacos, "Water transfer behavior across cation exchange membranes in the vanadium redox battery", J. Memb. Sci., **222**, 235 (2003).
12. T. Sukkar and M. Skyllas-Kazacos, "Modification of membranes using polyelectrolytes to improve water transfer properties in the vanadium redox battery", J. Memb. Sci., **222**, 249 (2003).
13. P. Zhao, H. Zhang, H. Zhou, J. Chen, S. Gao, and B. Yi, "Characteristics and performance of 10 kW class all-Vanadium redox-flow battery stack", J. Power Sources, **162**, 1416 (2006).
14. Li X, Huang K, and Liu S, "Electrochemical behavior of diverse vanadium ions at modified graphite felt electrode in sulphuric solution", Journal of Central South University of Technology, **14,** 51 (2007).
15. B. Sun and M. Skyllas-Kazacos, "Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application-I. Thermal treatment", Electrochimica Acta, **37**, 1253 (1992).
16. B. Sun and M. Skyllas-Kazacos, "Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application - II. Acid treatments", Electrochimica Acta, **37**, 2459 (1992).
17. C. H. Ryu, "The preparation and electrochemical characteristics of the carbon/PVC composite electrode for All-Vanadium redox flow battery", Ph. D. Myongji Univ. (2001).
18. H.Q. Zhu, Y.M. Zhang, L. Yue, W.S. Li, G.L. Li, D. Shu, and H.Y. Chen, "Graphite-carbon nanotube composite electrodes for all vanadium redox flow battery", Journal of Power Sources, **184**, 637 (2008).
19. B. Sun, and M. Skyllas-Kazakos, "Chemical modification and electrochemical behaviour of graphite fibre in acidic vanadium solution", Electrochimica Acta, **36**, 513, (1991).
20. 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, **52**, 6755, (2007).
21. Zhong "carbon-plastic composite electrode for vanadium redox flow battery applications", Ph. D. Thesis, Univ. New south wales (1992).
22. K. Kinoshita, "Carbon - Electrochemical and physicochemical properties", 260, John Wiley & Sons (1987).
23. R. O'hayre, S. W. Cha, W. Colella, and F. B. Prinz, "Fuel Cell Fundamentals-Second edition", 238, John wiley & sons (2008).