

산화그래핀 (Graphene Oxide, GO)이 코팅된 양이온 교환막을 적용한 바나듐 레독스 흐름 전지 (Vanadium Redox Flow Battery, VRB) 시스템에 관한 연구

이관주¹ · 주영환^{2,*}

¹상지대학교, 환경공학과, 강원도 원주시 상지대길 83

²상지대학교, 신에너지 · 자원공학과, 강원도 원주시 상지대길 83

(2013년 10월 22일 접수 : 2014년 1월 22일 채택)

Graphene Oxide (GO) Layered Structure Ion Exchange Membrane Application for Vanadium Redox Flow Battery (VRB) System Study

Kwan Ju Lee¹ and Young Hwan Chu^{2,*}

¹Department of Environmental Engineering, College of Science & Engineering, Sangji University, 83,
Sangjidae-gil, Wonju-si, Gangwon-Do 220-702, Korea

²Department of New Energy·Resource Engineering, College of Science & Engineering, Sangji University, 83,
Sangjidae-gil, Wonju-si, Gangwon-Do 220-702, Korea

(Received October 22, 2013 : Accepted January 22, 2014)

초 록

바나듐 레독스 흐름 전지 (Vanadium redox flow battery, VRB) 시스템 운전 중 양이온 교환막을 통한 바나듐이온의 투과로 인하여 성능이 저하되는 문제점을 보완하기 위해 판상형태의 탄소물질인 산화그래핀 (Graphene Oxide, GO)을 기존에 사용하였던 양이온 교환막인 Nafion 양이온 교환막 표면에 열압착 방식으로 코팅하여 양이온 교환막 개선 및 VRB 성능 향상을 도모하였다. 개선된 양이온 교환막의 물리화학적 특성분석을 위하여 SEM (Scanning Electron Microscopy) 분석, 이온 교환 용량, 수분 흡수 및 수소이온 전도도를 측정하였다. 산화그래핀층을 코팅한 결과, SEM 분석을 통해 양이온 교환막 표면에 약 0.93 μm 의 산화그래핀층이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 산화그래핀을 코팅하여 개선된 양이온 교환막의 수소이온 전도도 측정 결과, 상용 양이온 교환막의 27% 수준으로 감소하였음을 확인하였으며, 동시에 바나듐이온 투과실험을 실시한 결과, 개선된 양이온 교환막의 바나듐이온 투과도가 기존 상용 양이온 교환막의 25% 이하 수준으로 감소하였음을 확인할 수 있었다. VRB 단위전지 성능실험을 실시하여 충·방전 특성을 분석한 결과, 산화그래핀을 코팅하여 개선된 양이온 교환막을 VRB 시스템에 적용하였을 경우, 바나듐이온의 투과도 감소로 인하여 쿨롱효율이 증가하였음을 확인할 수 있었고, 그로 인하여 전체적인 에너지효율이 상용막을 적용하였을 때 보다 증가하였음을 확인할 수 있었다. 따라서, 본 연구를 통해 양이온 교환막 표면에 판상형태의 탄소물질인 산화그래핀을 코팅하는 방법이 바나듐이온 투과도를 저하시키고 VRB의 시스템 성능을 향상시킬 수 있는 효과적인 방법임을 제시할 수 있었다.

Abstract : Cation exchange membrane (Nafion) was modified to reduce the vanadium ion permeation through the membrane and to increase the vanadium redox flow battery (VRB) system performance by coating the graphene oxide (GO) which has nano-plate like morphology. Modified

*E-mail: yhchu@sangji.ac.kr

membrane properties were studied by measuring the ion exchange capacity (I.E.C), water uptake and proton conductivity. The thickness of the coated layer on the surface of the Nafion membrane was observed as $0.93\ \mu\text{m}$ by SEM. Proton conductivity and vanadium ion permeability of the modified membrane were decreased to 27% and 25% compared to that of the commercial Nafion membrane respectively. VRB single cell performance test was performed to compare the system performance of the VRB applied with commercial Nafion membrane and modified membrane. VRB system applied with modified membrane showed higher coulombic efficiency and energy efficiency than the VRB system applied with the commercial Nafion membrane due to the reduction of the vanadium ion permeation. From these result, we could suggest that the membrane modification by coating the GO on the surface of the Nafion membrane could be one of the promising strategies to reduce the vanadium ion permeation and to increase the VRB system performance effectively.

Keywords :

1. 서 론

바나듐 레독스 흐름 전지 (Vanadium Redox Flow Battery, VRB)는 산화수가 다양한 바나듐이온을 활물질로 사용하여 이들의 산화 및 환원 반응을 통해 화학적 에너지가 전기적 에너지로 전환되는 원리를 활용한 대용량 에너지 저장 시스템으로써, 1985년 Skvlas-Kazacos 등에 의해 연구되기 시작하여 많은 관심을 받고 있으며, 현재도 활발한 연구가 진행되고 있다. VRB는 다른 이차전지에 비해 수명이 길고 유지보수 비용이 저렴하고, 상온에서 작동이 가능하며 환경오염물질을 많이 배출하지 않는 등 많은 장점을 가지고 있다.¹⁻⁴⁾ VRB는 양극에서 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 커플 산화-환원 반응에 의해 발생된 1.0 V와 음극에서 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 커플 산화-환원 반응을 통해 발생된 -0.26 V 전압을 통해 이론적으로 1.26 V의 전압을 나타낼 수 있다.⁵⁾ 이러한 VRB 시스템은 기본적으로 황산용액에 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 와 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 의 산화수가 서로 다른 바나듐이온이 용해되어 있는 용액을 각각 양극 전해질과 음극 전해질로 사용하고 있으며, 2개의 펌프, 전기활성 종들의 산화와 환원이 이루어지는 배터리 스택, 카본 펠트 전극, 그리고 수소이온 교환을 위한 양이온 교환막 등으로 구성되어 있다. 그 중에서 양이온 교환막은 양극과 음극 전해질의 효율적인 분리를 통해 시스템의 전기적 균형을 유지하며, 동시에 수소이온을 전도시켜 시스템이 효율적으로 작동 될 수 있도록 하는 VRB 시스템에서 상당히 중요한 구성요소 중의 하나이다. VRB에 사용되는 양이온 교환막은 낮은 바나듐이온 투과성을 나타내면서 동시에 높은 수소이온 전도성을 나타내야 하며, 강산 분위기에서 우수한 화학적 안정성을 지니고 있어야 한다. 이전의 연구들에 사용되었던 대부분의 상용 양이온 교환막의 경우 바나듐이온의 높은 투과성⁶⁾과 극심한 물의 이동⁷⁾으로 인하여 VRB 내의 산화수가 다른 바나듐이온을 효과적으로 분리하지 못하여 VRB 시스템의 쿨롱효율과 에너지효율을 감소

시키는 주된 원인으로 지목 되었으며,⁸⁾ 이러한 제한요소를 극복하기 위하여 몇몇 연구 그룹들에 의하여 대체막의 개발 내지 기존 양이온 교환막의 개선에 대한 연구가 진행되고 있다. 가령, 양이온 전도도가 우수하고 가격이 저렴하며 화학적 안정성이 있는 장점으로 인하여 술폰화된 폴리 에테르 에테르 케톤 (SPEEK), 술폰화된 폴리 에테르 술폰 (SPES) 그리고 술폰화된 폴리 에테르 술폰 케톤 (SPESK) 등 술폰화된 방향족 고분자막들을 합성 내지는 개발하여 VRB 시스템에 적용하였으며,⁹⁻¹⁷⁾ Nafion 막 cluster 내부에 졸-겔 방법을 통하여 SiO_2 나노입자를 함침시켜 막의 특성을 변화시킨 후 VRB 시스템에 적용한 연구가 이루어지기도 하였다.¹⁸⁾

본 연구에서는 양이온 교환막을 통한 바나듐이온 투과현상에 대한 시스템 성능저하 문제점을 해결하기 위하여, VRB 시스템에서 사용되는 기존 Nafion 양이온 교환막 표면에 산화그래핀 (Graphene Oxide, GO)층을 코팅하여 바나듐이온의 투과도를 감소시키고자 하였다. 제조된 양이온 교환막의 바나듐 투과특성을 분석하기 위하여 바나듐이온 투과실험을 실시하였고, 개선된 양이온 교환막의 물리화학적 특성분석을 위하여 SEM (Scanning Electron Microscopy) 분석, 이온 교환 용량 (Ion Exchange Capacity), 수분 흡수 (Water uptake) 및 수소이온 전도도를 측정하였다.

또한, VRB 단위전지 성능실험을 실시하여 개선된 양이온 교환막을 VRB 시스템에 적용했을 때의 충-방전 특성을 분석하였다.

2. 실 험

2.1. 산화그래핀 (Graphene Oxide, GO) 수용액의 제조

산화그래핀은 기존 Hummers and Offeman 방법을 이용하여 제조 하였으며,¹⁹⁻²⁰⁾ 간략한 설명은 다음과 같다. 파우더 형상의 흑연 (Fluka) 5 g과 NaNO_3 (DAEJUNG

CHEMICAL & METALS) 5g을 98 wt% H_2SO_4 (DAEJUNG CHEMICAL & METALS) 230 mL와 섞어서 강하게 교반하여 2시간 동안의 에이징 과정을 거친 후 KMnO_4 (KANTO CHEMICALS) 30 g을 천천히 첨가하여 다시 2시간 동안 교반을 하였다. 그 후 초순수 400 mL를 천천히 첨가한 후 30분 동안 상온에서 교반을 실시하였다. 다시 초순수 1000 mL를 첨가 한 후 30% H_2O_2 (DAEJUNG CHEMICAL & METALS) 를 첨가하여 반응을 종료하였으며, 이때 생성물 용액의 색상이 짙은 갈색에서 옅은 갈색으로 변하는 것을 확인 할 수 있었다. 수차례 반복적인 필터 및 세척공정을 거친 후 최종적으로 갈색의 케이크 형상의 물질을 얻었으며, 필요한 농도의 산화그래핀 용액을 얻기 위하여 산화그래핀 케이크를 일정량 초순수에 분산 시킨 후 초음파를 가하여 분산 시켰다.

2.2. Nafion막의 전처리 과정

상용 양이온 교환막인 Nafion막 (du Pont) 표면의 유기물들을 제거하기 위하여 3 wt% H_2O_2 용액에 양이온 교환막을 담근 후 90°C 이상의 온도에서 1시간 동안 유지하였으며, 그 후 막 표면의 H_2O_2 를 제거하기 위하여 초순수로 세척하였다. Nafion막을 H^+ 로 치환하기 위해 막을 0.5 M H_2SO_4 용액에 담그고 90°C 이상의 온도에서 2시간 이상 동안 유지하였다. 최종적으로 양이온 교환막 표면의 H_2SO_4 을 제거하기 위해 초순수로 세척하였고, 전처리 과정이 끝난 양이온 교환막은 초순수에 보관하였다.

2.3. Nafion막 표면에 산화그래핀 (GO)층 코팅

양이온 교환막 표면에 산화그래핀 (GO)층을 코팅시키고 양이온 교환막과의 접착력을 향상시키기 위하여 Nafion 아이오노머 용액 (5 wt% Nafion ionomer solution, 이코상사)과 산화그래핀 수용액 (1 wt%)을 1:1의 무게비로 혼합한 후, 4시간 동안 초음파 분산을 시켜 산화그래핀 코팅용액을 제조하였다. 전처리된 양이온 교환막에 산화그래핀 코팅용액을 딥-코팅 방법으로 코팅한 후 24시간 동안 상온에서 건조하였다. 건조된 코팅막 샘플에 단위 면적당 2 MPa의 압력으로 120°C에서 4분동안 열압착기를 이용하여 hot pressing 공정을 수행하였다.

2.4. 재료의 특성분석

양이온 교환막의 수분 흡수는 다음의 식을 이용하여 계산하였다.²¹⁾ :

$$\text{Water uptake(\%)} = [(W_w - W_d)/W_d] \times 100\% \quad (1)$$

(W_w 와 W_d 는 각각 젖은 막과 건조 막의 무게)

양이온 교환막의 이온 교환 용량은 다음의 식을 바탕으로 계산되었다.²²⁾ :

$$\text{IEC} = (M_{\text{O}_2\text{NaOH}} - M_{\text{E}_2\text{NaOH}})/W_d \quad (2)$$

($M_{\text{O}_2\text{NaOH}}$ 는 Nafion 막 담지 전 초기 NaOH의 몰수, $M_{\text{E}_2\text{NaOH}}$ 는 막을 48시간 동안 NaOH 용액에 담지 한 후 용액 내에 잔류하는 NaOH의 몰수, W_d 는 건조 막의 무게)

양이온 교환막의 수소이온 전도도값은 4-probe 방식의 전기전도도 셀 (BekkTech, BT-112)과 전기전도도 측정기 (BekkTech, BT-552)를 사용하여 상온에서 측정하였다. 수소이온 전도도를 측정하기 전, 수분 흡수를 위해 양이온 교환막을 초순수에 24 hr 동안 보관하였으며 실험은 각 샘플의 전도도값의 평형값을 측정하기 위해 10분 이상 수행하였다. 그래파이트와 제조된 산화그래핀 입자들의 결정성 및 구조를 확인하기 위하여 X-선 회절분석기 (XRD, Rigaku, D/MAX-2200)를 사용하여 측정하였고, 1.54056의 Cu-K α X선을 이용하여 주사속도는 2°/s, 주사 각도는 5°에서 80° 범위에서 측정하였다. 제조된 산화그래핀의 구조적인 특성분석을 위하여 투과 전자현미경 (TEM, JEOL, JEM-2010) 분석을 수행하였고, 양이온 교환막의 표면과 단면을 관찰하기 위해 주사 전자현미경 (SEM, HITACHI, S-3200N)분석을 실시하였다.

2.5. 바나듐이온의 투과도 측정

바나듐이온 투과도 측정을 위하여 Fig. 1의 개요도와 같이 구성된 시스템을 활용하여 바나듐이온 농도를 시간에 따라 측정한 후 다음의 식에 따라 계산하였다.²²⁾ :

$$V_R = dC_R(t)/dt = ((A \times P)/L) \times [C_L - C_R(t)] \quad (3)$$

(C_L : 왼쪽 저장소의 바나듐이온 농도, $C_R(t)$: 시간에 따른 오른쪽 저장소의 바나듐이온 농도, A: 양이온 교

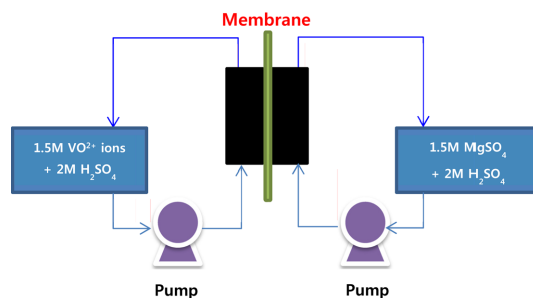


Fig. 1. Schematic of Vanadium ions permeation test.

환막의 면적, L: 양이온 교환막의 두께, P: 바나듐이온의 투과도, V_R : 오른쪽 저장소 용액의 부피)

왼쪽 저장소에는 2 M H_2SO_4 과 1.5 M $VOSO_4$ (Sigma Aldrich)이 혼합된 용액을 충전 하였으며, 오른쪽 저장소에는 2 M H_2SO_4 과 1.5M $MgSO_4$ (YAKURI PURE CHEMICALS)가 혼합된 용액을 충전하여 두 저장소의 이온 강도를 동일하게 유지시킴으로써 실험 중 삼투압 효과에 의한 이온의 이동효과를 최소화 하였다. 양이온 교환막의 면적은 4 cm^2 이고, 두 저장소의 용액부피는 50 mL로 일정하게 유지시켰다. 오른쪽 저장소에서 일정한 시간간격으로 용액을 채취한 후 Inductively Coupled Plasma (ICP, thermo fisher scientific, ICAP-6500 DUO)를 이용하여 바나듐이온의 농도를 분석하였다. 왼쪽 저장소의 바나듐이온 농도의 변화는 실험 중 변하지 않는다고 가정하였으며 모든 투과도 실험은 상온에서 실시하였다.

2.6. VRB 단위전지 성능실험

VRB 단위전지 성능실험은 WBCS3000S Automatic battery cyler 충-방전 기기 (Wona tech)를 이용하여 상온에서 실시하였다. 전극은 레이온계열의 카본펠트 (Nippon Carbon Co., Ltd.)를 사용하였고 면적은 4 cm^2 를 사용하였으며, 전해질은 각각 2 M H_2SO_4 에 1.5 M V^{3+}/VO^{2+} 이온이 녹아있는 용액을 사용하였으며, 전체 15 mL의 전해질을 유량펌프 (Peristaltic pump, GP 100)를 이용하여 분당 4 mL 속도로 시스템에 공급하였다. 또한, 카본펠트와 그래파이트 전극 플레이트의 부식을 방지하기 위해 전해질 농도를 바탕으로 이론 충전용량을 계산한 후, 기존 연구팀에서 수행한 방식과 동일하게 전체 충전용량의 75%를 계산하여 통제하였으며, 방전 최저전압은 0.8 V로 통제하였다.¹⁸⁾충-방전 전류는 단위면적당 각각 20 mA, 40 mA, 60 mA, 80 mA로 변화시켜 VRB 시스템의 충-방전 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산화그래핀의 특성

Figure 2에서 나타난 바와 같이 제조된 산화그래핀을 용매에 분산시킨 후 투과 전자현미경을 이용하여 분석한 결과 얇은층의 형상을 한 판상물질이 주름 잡혀있는 형태로 나타나고 있음을 확인 할 수 있었다. 이는 적층구조의 그래파이트에서 산화그래핀이 단일층으로 효과적으로 분리되어 나왔음을 보여주는 결과로 사료된다.

Figure 3에서는 실험에 사용한 그래파이트와 제조된 건조상태 산화그래핀의 XRD 패턴을 도시하였다. 그

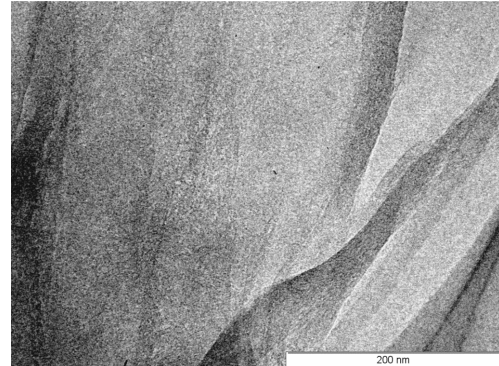


Fig. 2. TEM image of graphene oxide.

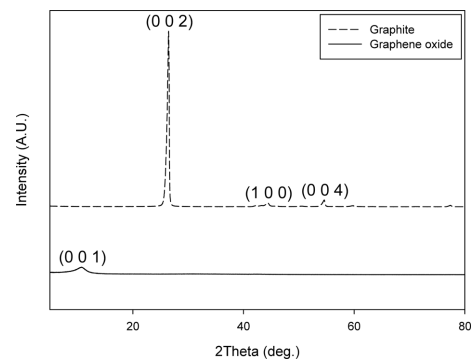


Fig. 3. XRD patterns of graphite and graphene oxide.

라파이트의 경우 26.46, 42.3, 54.58도에서 각각 그래파이트의 전형적인 특성피크인 (0 0 2), (1 0 0), (0 0 4)면의 피크가 나타남을 확인 할 수 있었다. 반면에 산화그래핀의 경우 그래파이트에서 나타나는 특성피크들은 전혀 나타나지 않았으며 10.7도 부근에서 새로운 피크가 관찰 되었는데 이는 산화그래핀의 (0 0 1)면을 나타내는 것으로 사료되며, 브래그 방정식 ($\lambda = 2d \sin\theta$)를 이용하여 그래파이트 (0 0 2)와 산화그래핀 (0 0 1)면의 간격을 계산한 결과 각각 0.336 nm와 0.826 nm로 계산되었다. 이는 산화그래핀의 면 간격이 그래파이트에 비하여 매우 증가하였음을 의미하는 것으로 산화그래핀 제조과정에서 그래파이트가 산화되면서 산화그래핀 평면의 양쪽에 산소를 포함하는 많은 작용기들이 형성되어 적층구조의 층 간격을 확장시켰기 때문인 것으로 사료된다.²³⁻²⁴⁾

3.2. 양이온 교환막의 특성

Table 1에서는 상용 Nafion막인 Nafion 112 (두께 $65.6\text{ }\mu\text{m}$)와 산화그래핀이 코팅된 Nafion 112 막 (두께 $50.8\text{ }\mu\text{m}$) 그리고 Nafion 117 (두께 $180.5\text{ }\mu\text{m}$)

Table 1. Comparison of general properties between Nafion 112, GO-Nafion 112 And Nafion 117 membrane

Properties Nafion membrane types	Thickness (μm)	Water uptake (%)	Proton conductivity (mS/cm)	I.E.C (mmol _(Na) /g)
Nafion 112 membrane	65.6	38.2	83.46	0.831
GO 0.01wt% coating Nafion 112 membrane	50.8	24.5	26.83	0.819
Nafion 117 membrane	180.5	41.3	90.12	0.874

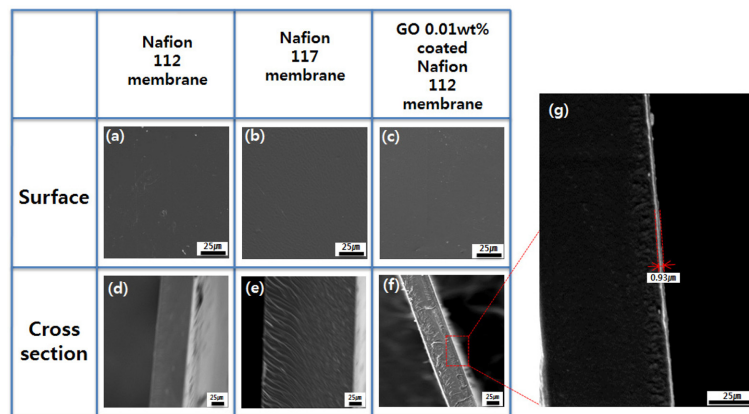


Fig. 4. SEM images of Nafion 112, Nafion 117 and GO-Nafion 112 membrane.

막의 특성분석 결과를 나타내었다. 양이온 교환막의 수분 흡수는 식. 1과 같이 건조된 막의 질량과 수분을 흡수한 상태에서 막의 질량에 의해 정의된다. 두께가 서로 다른 Nafion 112, Nafion 117 상용막의 경우 막의 구성성분이 동일한 물질이기 때문에 수분 흡수가 거의 비슷한 수준으로 나타났지만, 이에 반하여 산화그래핀이 코팅된 Nafion 112 막의 경우 수분 흡수값이 코팅 전에 비하여 60%정도의 수준으로 낮아졌음을 확인 할 수 있었다. 또한, Nafion 112와 Nafion 117 막의 수소이온의 전도도는 각각 83.46과 90.12 mS/cm로 비슷한 값을 보였지만, 산화그래핀이 코팅된 Nafion 112 막의 경우 수소이온 전도도가 26.83 mS/cm로 급격히 감소하였음을 확인 할 수 있었다. 각각 막들의 이온 교환 용량을 측정한 결과 Nafion 112와 Nafion 117 막의 이온 교환 용량은 각각 0.831과 0.874 mmol/g을 나타내었으며, 산화그래핀이 코팅된 Nafion 112 막의 경우 0.819 mmol/g으로 세 종류의 막 모두 비슷한 수준의 값을 보임을 확인 할 수 있었다.

이와 같은 결과를 통해 상용 Nafion막에 산화그래핀층을 코팅할 경우 산화그래핀층이 효과적인 수소이온 전도를 방해함과 동시에 산화그래핀층을 코팅하기 위한 열압착 공정에 의하여 막의 물리적 구조가 변경됨을 확인 할 수 있었으며, 이온 교환 용량에 큰 변화가 없는 것으로 보아 열압착 공정에 의한 Nafion막 내부의 이온 교환 용량을 결정하는 숄폰기의 양이 크

게 감소되지 않았음을 확인 할 수 있었다.

Figure 4는 각각 Nafion 112, Nafion 117 그리고 산화그래핀이 코팅된 Nafion 112 막의 표면과 단면에 대한 SEM 이미지를 보여준다. Fig. 2(a)~(f)의 Nafion 112와 Nafion 117 표면과 단면을 비교한 결과 두께 차이를 제외하면 큰 차이점은 나타나지 않았다. 산화그래핀을 코팅한 경우 Fig. 4(c)에 나타난 바와 같이 막 표면이 균일한 점으로 이루어져 산화그래핀층의 코팅이 균일하게 이루어 졌으며, Fig. 4(g)에서 보여진 확대된 단면 이미지를 통해 약 0.93μm의 산화그래핀층이 형성된 것을 확인 할 수 있었다.

3.3. 양이온 교환막의 바나듐이온의 투과도 실험

바나듐이온 투과도를 측정하기 위하여 막을 가운데에 두고 한쪽에 1.5 M VO_2^+ + 2 M H_2SO_4 용액을, 다른 한쪽에는 1.5 M MgSO_4 + 2 M H_2SO_4 용액을 충전하여 MgSO_4 가 충전된 쪽의 시간에 따른 바나듐이온 농도 변화를 측정하였다.

Figure 5는 시간에 따른 MgSO_4 용액이 충전된 저장소 쪽의 VO_2^+ 이온 농도변화를 나타내는 그림이다. Nafion 112 막은 Nafion 117 막 보다 약 2.5배 이상 기울기가 큰 값을 보이는데 보이는 이는 Nafion 112 막을 통해 더 많은 바나듐이온들이 투과되었음을 의미하며 이와 같은 현상은 Nafion 112 막이 Nafion 117 막에 비해 두께가 얇기 때문에 나타나는 것이다.

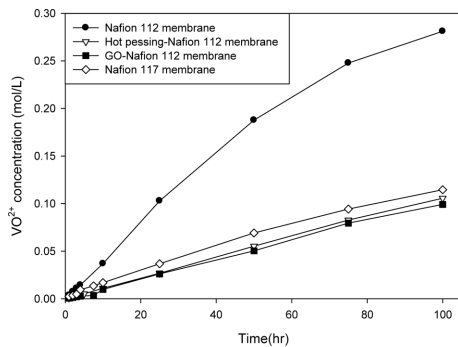


Fig. 5. Vanadium ion concentration of Nafion 112, Hot pressing-Nafion 112, GO-Nafion 112 and Nafion 117 membrane.

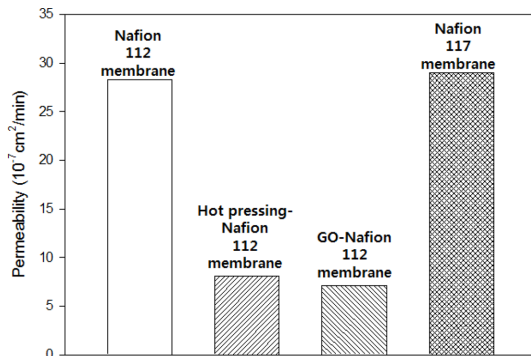


Fig. 6. Comparison of the permeability of vanadium ions through the membrane.

반면 산화그래핀이 코팅된 Nafion 112 막의 경우 두께는 Nafion 112 막과 비슷함에도 불구하고 오히려 두께가 3.5배 가량 두꺼운 Nafion 117 막 보다 더 적은 양의 바나듐이온이 투과 되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 열압착된 Nafion 112 막과 Nafion 117 막을 통해 투과된 바나듐이온의 농도를 비교한 결과, 열압착된 Nafion 112 막의 바나듐이온 농도가 상당히 감소되었음을 확인할 수 있었는데, 이는 열압착 공정 중 Nafion막 내부의 cluster 크기가 수축하여 투과되는 바나듐이온의 양이 감소하였기 때문으로 사료된다. 하지만 산화그래핀이 코팅된 Nafion 112 막과 압착된 Nafion 112 막의 바나듐이온 투과 경향성 기울기값을 비교한 결과, 산화그래핀이 코팅된 Nafion 112 막의 기울기 값이 낮은 것으로 보아 바나듐이온이 투과되는 것을 가장 효과적으로 감소시켰음을 확인할 수 있었다. 이는 GO 나노입자들이 양이온 교환막 표면에 얇은층을 형성함으로써 바나듐이온들이 막을 투과하는 경향을 감소시켰기 때문으로 사료된다.

Figure 6에서는 Fig. 5에서 측정된 값을 바탕으로 식. 3을 이용해 측정된 VO²⁺ 이온의 투과도값을 나타내었다. Nafion 112와 Nafion 117 막의 경우 비슷한 투과도값을 나타내고 있으나, 열압착된 Nafion 112 막과 산화그래핀이 코팅된 Nafion 112 막의 경우, 바나듐이온 투과도가 열압착 공정 또는 산화그래핀을 코팅하지 않은 막에 비해 약 1/4 수준으로 감소하였음을 확인할 수 있었고, 특히 산화그래핀이 코팅된 Nafion 112 막의 바나듐이온 투과도값이 가장 낮았음을 확인할

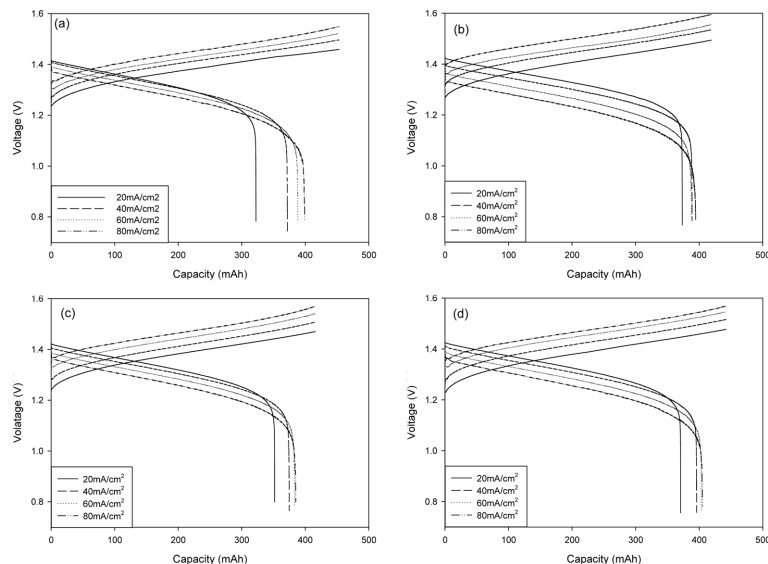


Fig. 7. Charge-discharge capacity curve for VRB with Nafion 112 membrane (a) Hot pressing-Nafion 112 membrane (b) GO-Nafion 112 membrane (c) and Nafion 117 membrane (d).

수 있었다. 이를 통해서, 산화그래핀이 코팅된 Nafion 112 막의 경우 바나듐이온의 투과를 효과적으로 감소시킬 수 있음을 확인할 수 있었으며, 바나듐 레독스 흐름 전지 (VRB)에 산화그래핀층이 코팅된 Nafion 막을 적용할 경우 VRB 시스템 성능 향상을 도모할 수 있을 것으로 판단하여 VRB 성능 평가를 실시하였다.

3.4. VRB single cell 성능 평가

Figure 7에서는 앞에서 언급된 네 종류의 막 Nafion 112, 열압착된 Nafion 112, 산화그래핀이 코팅된 Nafion 112 그리고 Nafion 117를 VRB에 적용하여 전류밀도를 $20 \text{ mA/cm}^2 \sim 80 \text{ mA/cm}^2$ 로 변경시키면서 충-방전 특성평가를 수행한 결과를 나타내었다. Fig. 7에서 나타난 바와 같이 네 종류의 막 모두 충-방전 전류밀도가 낮은 경우 방전용량이 상대적으로 낮아짐을 확인할 수 있는데, 이는 충-방전 전류밀도가 낮을수록 충-방전 시간이 오래 소요되고 그로 인하여 바나듐이온의 투과가 더 많이 되기 때문에 나타나는 일반적인 현상이라고 할 수 있다. 또한 충-방전 전류밀도가 증가할 경우 충전전압은 증가하고 방전전압은 감소하는 경향을 나타내는데, 이는 전류밀도 증가에 따른 내부저항에 의한 오버포텐셜 때문에 나타나는 일반적인 현상이라고 할 수 있다.

Figure 8은 Fig. 7에 나타난 충-방전 결과를 이용하여 충-방전 전류밀도에 따른 쿨롱효율 (CE), 전압효율 (VE), 에너지효율 (EE)을 계산하여 도시한 그림이다. VRB 성능실험에서 전류밀도가 증가함에 따라 쿨롱효율은 상승하는 경향성을 보이는데, 이는 전류밀도가 증가할수록 충-방전시간이 단축되어 양이온 교환막을 통한 바나듐이온의 투과량이 줄어들기 때문에 나타나는 현상으로 사료된다. Nafion 112, 열압착된 Nafion 112, 산화그래핀이 코팅된 Nafion 112와 Nafion 117 막의 최대 쿨롱효율 값은 전류밀도 80 mA/cm^2 에서 각각 88.06%, 94.15%, 94.47% 그리고 91.58%를 나타내었다. Nafion 112 막의 쿨롱효율이 가장 낮은 값을 나타내는 이유는 양이온 교환막의 두께가 가장 얇기 때문에 단위시간당 막을 통한 바나듐이온의 투과량이 가장 많았기 때문으로 사료된다. 산화그래핀이 코팅된 Nafion 112 막의 경우 가장 높은 쿨롱효율 값을 보였는데 이는 Figs. 5, 6에서 나타난 바와 같이 산화그래핀이 Nafion 112 막 표면에 코팅되어 얇은층을 형성하여 양이온 교환막을 통한 바나듐이온의 투과를 효과적으로 감소시켰기 때문에 나타난 현상으로 사료된다.

Nafion 117 막의 경우, 양이온 교환막의 두께가 Nafion 112 막과 비교하여 약 3.5배 정도 두껍기 때문에 바나듐이온의 투과현상을 감소시켜 쿨롱효율은 상대적으로 높게 나타나지만 내부저항 증가로 인하여

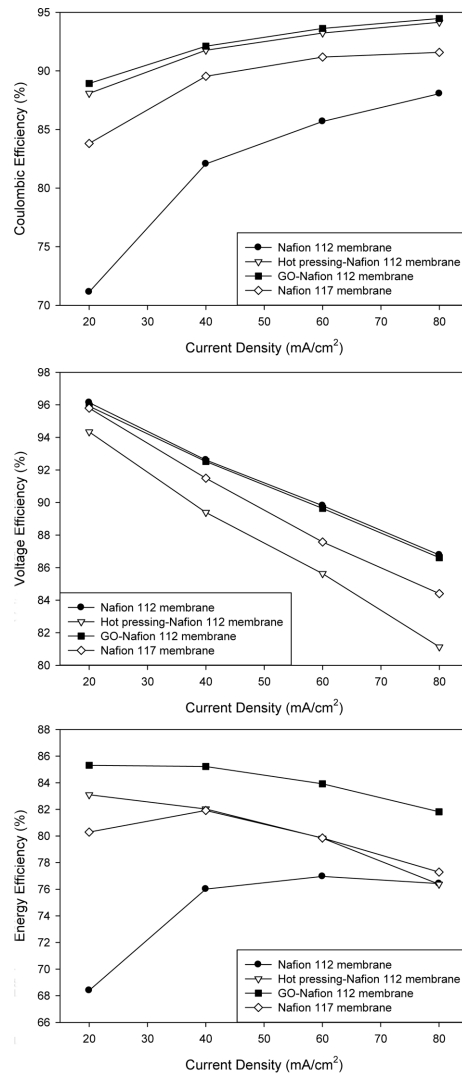


Fig. 8. Coulombic efficiency (CE), voltage efficiency (VE) and energy efficiency (EE) of the VRB with Nafion 112 membrane, Hot pressing-Nafion 112, GO-Nafion 112 and Nafion 117 membrane.

전압효율이 감소함을 확인 할 수 있었다. 이에 반해 산화그래핀이 코팅된 Nafion 112 막의 경우 막의 두께가 Nafion 117 막에 비하여 현저히 얇음에도 불구하고 쿨롱효율이 더 높게 나타났으며 전압효율도 더 높게 나타났음을 확인 할 수 있었다. 다만 비슷한 두께의 Nafion 112 막과 산화그래핀층이 코팅된 Nafion 112 막을 비교해 보면 산화그래핀층 코팅으로 인하여 Table. 1에 나타난 바와 같이 수소이온 전도도가 감소되어 내부저항 값이 증가하게 되고, 그로 인하여 산화그래핀이 코팅되지 않은 Nafion 112 막에 비

하여 전압효율이 감소되는 현상이 발생하였다.

Nafion 112, 열압착된 Nafion 112, 산화그래핀이 코팅된 Nafion 112 그리고 Nafion 117 막의 최대 에너지효율 값은 충-방전 전류밀도 40 mA/cm^2 에서 각각 76.01%, 82.03%, 85.22% 그리고 81.92%를 보였다. 열압착된 Nafion 112 막의 경우, 바나듐이온의 투과를 효과적으로 감소시킬 수는 있었으나, 내부저항의 증가로 인하여 에너지효율이 급격하게 낮아졌음을 확인할 수 있었다. 따라서 산화그래핀층을 양이온 교환막에 코팅할 경우 내부저항 증가와 같은 부정적인 영향보다 바나듐이온 투과 감소로 인한 현저한 쿨롱효율 및 에너지효율 증가와 같은 긍정적인 영향이 훨씬 크기 때문에 산화그래핀층 코팅은 VRB 성능 개선에 효과적인 기술이라고 볼 수 있다.

4. 결 론

열압착 방법을 통해 상용 Nafion 112 막에 $0.93 \mu\text{m}$ 두께의 산화그래핀층을 코팅한 적층구조의 막을 제조하였고 Nafion 112, 산화그래핀이 코팅된 Nafion 112 및 Nafion 117 막의 특성분석을 실시하였다. Nafion 112과 Nafion 117 막의 경우 두께 차이를 제외하면 막의 특성에 큰 차이가 없었으며, 산화그래핀을 코팅한 Nafion 112 막의 경우 산화그래핀층의 수소이온 전도 방해로 인한 수소이온 전도도 감소 현상이 나타났다.

Nafion 112, 열압착된 Nafion 112, 산화그래핀이 코팅된 Nafion 112 및 Nafion 117 막을 이용하여 바나듐이온 투과도를 측정한 결과, 산화그래핀 코팅에 의한 막의 바나듐이온 투과도가 단순히 열압착 공정만을 마친 막보다 다소 감소하였으며 열압착 또는 산화그래핀을 코팅하지 않은 막에 비해 약 1/4 이하로 현저하게 감소됨을 확인할 수 있었다. 이런 특성을 활용하기 위하여 제조된 산화그래핀 코팅 Nafion 112 막을 VRB에 적용하여 충-방전 실험을 실시한 결과 VRB 시스템 쿨롱효율 및 에너지효율이 증가됨을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원 (No. NRF-2012R1A1A1012410) 및 2013년도 삼지대학교 교내연구비 지원에 의하여 수행된 연구사업임.

참고문헌

1. E. Sum, M. Skyllas-Kazacos, 'A Study of the V(II)/V(III) Redox Couple for Redox Flow Cell Applications', *J. Power Sources*, **15**, 179-190 (1985).
2. E. Sum, M. Rychcik, M. Skyllas-Kazacos, 'Investigation of the V(V)/V(IV) system for use in the positive half-cell of a redox battery', *J. Power Sources*, **16**, 85-95 (1985).
3. M. Skyllas-Kazacos, M. Rychcik, R. Robins, 'New All-Vanadium redox flow cell', *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1057 (1986).
4. M. Skyllas-Kazacos, M. Rychcik, R. Robins, 'All-vanadium redox battery', *US Patent*, **4786**, 567 (1986).
5. M. Gattrell, J. Qian, C. Stewart, P. Graham, B. MacDougall, 'The electrochemical reduction of VO_2^+ in acidic solution at high overpotentials', *Electrochimica Acta*, **51**, 395 (2005).
6. T. Mohammadi, S.C. Chieng, M. Skyllas-Kazacos, 'Water transport study across commercial ion exchange membranes in the vanadium redox flow battery', *J. Membr. Sci.*, **133**, 151 (1997).
7. T. Mohammadi, M. Skyllas-Kazacos, 'Evaluation of chemical stability of some membranes in the vanadium solution', *J. Applied Electrochemistry*, **27**, 153 (1997).
8. B. Schwenzer, J. Zhang, S. Kim, L. Li, J. Liu, Z. Yang, 'Membrane development for vanadium redox flow batteries', *ChemSusChem*, **4**, 1388 (2011).
9. S. Kim, J. Yan, B. Schwenzer, J. Zhang, Liyu Li, J. Liu, Z. Yang, M. A. Hickner, 'Cycling performance and efficiency of sulfonated poly (sulfone) membranes in vanadium redox flow batteries', *Electrochem. Communi.*, **12**, 1650 (2010).
10. S. Kim, T. Tighe, B. Schwenzer, J. Yan, J. Zhang, J. Liu, Z. Yang, M. A. Hickner, 'Chemical and mechanical degradation of sulfonated poly (sulfone) membranes in vanadium redox flow batteries', *J. Appl. Electrochem.*, **41**, 1201 (2011).
11. Z. Mai, H. Zhang, X. Li, C. Bi, H. Dai, 'Sulfonated poly (tetramethyldiphenyl ether ether ketone) membranes for vanadium redox flow battery application', *J. Power Sources*, **196**, 482 (2011).
12. D. Chen, S. Wang, M. Xiao, Y. Meng, 'Preparation and properties of sulfonated poly (fluorenyl ether ketone) membrane for vanadium redox flow battery application', *J. Power Sources*, **195**, 2089 (2010).
13. D. Chen, S. Wang, M. Xiao, Y. Meng, 'Synthesis and properties of novel sulfonated poly (arylene ether sulfone) ionomers for vanadium redox flow battery', *Energy Convers., Manage.*, **51**, 2816 (2010).
14. D. Chen, S. Wang, M. Xiao, Y. Meng, 'Synthesis and characterization of novel sulfonated poly(arylene thioether) ionomers for vanadium redox flow battery applications', *Energy & Environ. Sci.*, **3**, 622 (2010).
15. Xinbing Chen, Pei Chen, Zhongwei An, Kangcheng Chen, Kenichi Okamoto 'Crosslinked sulfonated poly (arylene ether ketone) membranes bearing quinoxaline and acid-base complex cross-linkages for fuel cell applications', *J. Power Sources*, **196**, 1694 (2011).
16. Dongyang Chen, Shuanjin Wang, Min Xiao, Dongmei Han, Yuezhong Meng, 'Synthesis of sulfonated poly

- (fluorenyl ether thioether ketone)s with bulky-block structure and its application in vanadium redox flow battery', *Polymer*, **52**, 5312 (2011).
17. Nanfang Wang, Sui Peng, Yanhua Li, Hongmei Wang, Suqin Liu, et al, 'Sulfonated poly (phthalazinone ether sulfone) membrane as a separator of vanadium redox flow battery', *J. Solid State Electrochem.*, **16**, 2169 (2012).
 18. Jingyu Xi, Zenghua Wu, Xinping Qiu, Liquan Chen, 'Nafion/SiO₂ hybrid membrane for vanadium redox flow battery', *J. Power Sources*, **166**, 531 (2007).
 19. William S. Hummers Jr, Richard E. Offeman., 'Preparation of graphitic oxide', *J. American Chemical Society*, **80**, 1339 (1958).
 20. Nethravathi C., Rajamathi Micheal, 'Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide', *Carbon*, **46**, 1994 (2008).
 21. Dongyang Chen, Shuanjin Wang, Min Xiao, Dongmei Han, Yuezhong Meng, 'Sulfonated poly (fluorenyl ether ketone) membrane with embedded silica rich layer and enhanced proton selectivity for vanadium redox flow battery', *J. Power Sources*, **195**, 7701 (2010).
 22. G. J. Hwang, H. Ohya, 'Preparation of cation exchange membrane as a separator for the all-vanadium redox flow battery', *J. Membr. Sci.*, **120**, 55 (1996).
 23. Y. Geng, S. J. Wang, and J. K. Kim, 'Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets', *J. Colloid and Interface Sci.*, **336**, 592 (2009).
 24. Jianfeng Shen, Na Li, Min Shi, Yizhe Hu, Mingxin Ye, 'Covalent synthesis of organophilic chemically functionalized graphene sheets', *J. Colloid and Interface Sci.*, **348**, 377 (2010).