

Redox Flow Battery용 일체화된 흑연/DSA 전극의 전기화학적 특성

김형선*

한국과학기술연구원 이차전지센터

(2010년 3월 30일 접수: 2010년 4월 5일 채택)

Electrochemical Characteristics of Assembled-Graphite/DSA Electrode for Redox Flow Battery

Hyung Sun Kim*

Advanced Battery Center, Korea Institute of Science & Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received March 30, 2010 : Accepted April 5, 2010)

초 록

Redox Flow Battery용 고내구성 및 고효율 전극의 제조를 위해 DSA(Dimensionally Stable Anode)를 집전체 및 전극으로 사용하고 흑연 입자를 이용한 전극을 제조하여 DSA와 압연하는 방법으로 일체화된 흑연/DSA 전극의 전기화학적 특성을 조사하였다. 1 M $\text{VOSO}_4 + 5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 혼합용액과 2 M $\text{VOSO}_4 + 2.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 혼합된 용액의 전해액 시스템에서 Cyclic Voltammetry(CV) 방법을 이용하여 -0.7 V 에서 1.6 V vs. SCE 의 전위범위에서 전극의 특성을 실험한 결과, 높은 농도의 2 M VOSO_4 전해액에서도 바나듐 이온들의 redox couple 반응을 잘 나타내고 있으며 가역성도 우수한 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서 제조된 일체화된 흑연/DSA 전극을 redox flow battery에 적용할 경우에 고내구성, 내부식성 및 전지의 에너지밀도, 출력밀도와 에너지효율을 향상시킬 것으로 판단된다.

Abstract : An assembled-graphite/DSA(Dimensionally Stable Anode) was prepared using graphite powder to increase durability and energy efficiency of redox flow battery and investigated its electrochemical properties in vanadium-based electrolyte. The cyclic voltammetry (CV) was carried out in the voltage range of -0.7 V and 1.6 V vs. SCE at 5 mV/sec scan rate to analyze vanadium redox reaction. From the CV results, the assembled-graphite/DSA electrode showed a fast couple reaction and good reversibility in $2 \text{ M VOSO}_4 + 2.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ electrolyte. Therefore, it has been expected that this electrode increases power density as well as energy density of redox flow battery.

Keywords : Assembled-Graphite/DSA Electrode, Vanadium Redox Flow Battery

1. 서 론

Redox flow battery (RFB)는 다른 이차전지에 비해 장수명, 설계의 유연성, 저비용 및 신뢰성이 높기 때문에 대용량 에너지 저장장치로 최근에 많이 연구되고 있다.

특히 간헐적인 에너지원인 풍력이나 태양광 에너지 등의 신재생 에너지를 저장하여 안정된 전력을 공급함으로써 에너지 전환효율을 증가시키는데 많은 효과를 나타내고 있다.¹⁻⁵⁾ Redox flow battery 중에서 현재 가장 많이 연구되고 있으며 상용화에 근접한 전지는 바나듐 이온의 커플(couple) 반응을 이용하고 있는 vanadium redox flow battery(VRB)이다.⁶⁻⁸⁾ VRB는 음극과 양극에 같은 전극을

*E-mail: kimhs@kist.re.kr

사용할 수 있고 전지의 활물질로 사용되는 양극액과 음극액의 성분이 같은 바나듐 이온을 이용하고 있기 때문에 이온교환수지막을 통과하는 금속이온의 오염으로부터 다른 RFB시스템에 비해 자유롭다. VRB의 양극액에서의 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 커플 반응과 음극액에서의 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 커플 반응에 의한 산화환원 전위차는 이론적으로 100% 충전상태에서 1.26 V에 해당됨으로 기존의 아연-망간, Ni-MH 등의 알카라인 전지와 유사한 충/방전 전위를 갖게 된다. RFB에서는 전해액이 활물질로 작용하기 때문에 전해액의 부피와 농도가 전지의 에너지밀도를 결정하게 된다. 그러나 전해액의 부피가 커지면 전지의 크기에 제약이 받게 되고 전해액의 농도 즉, 바나듐 이온의 농도가 2M 이상의 고농도가 되면 바나듐 이온이 낮은 온도에서 침전될 수가 있고 높은 온도에서는 V^{5+} 로 산화되는 경향이 있기 때문에 농도 증가의 제약과 함께 VRB의 에너지밀도는 한계가 있게 된다. 따라서 이 같은 한계성을 극복하기 위한 연구들이 진행되고 있다.⁹⁾ 일반적으로 VRB에 주로 사용되고 전극은 비표면적과 전기전도도가 큰 다공성 탄소전극, 흑연 펠트(felt), 흑연 파이버(fiber) 등이 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 이들 전극들은 넓은 전위범위에서도 안정하고 전기화학 반응에 대한 기억성 및 내부식성이 우수한 특성을 갖고 있다. 전극표면개질은 전지의 성능을 개선하기 위한 가장 효과적인 방법의 하나로서 많은 연구자들에 의해 보고되고 있다.¹³⁻¹⁵⁾ 전형적인 전극의 표면개질 방법은 카본계 전극의 표면을 산처리(acidic treatment), 혹은 열처리(thermal treatment) 하는 방법으로 개질하거나 카본 펠트 표면에 백금, 팔라듐, 금, 이리듐 등의 귀금속, 혹은 귀금속 산화물을 이온교환수지막으로 코팅하여 전극의 전기전도도와 전기화학적 활성도 및 안정성을 향상시키는 방법 등이 있다. 그러나 이러한 방법들은 개질효과가 크지 않거나 귀금속을 많이 사용하기 때문에 제조가격이 비싸다는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 저가격의 DSA(Dimensionally Stable Anode)를 집전체 및 전극으로 이용함으로써 전극의 내구성과 내부식성을 향상시키고 DSA와 흑연 전극을 일체화하는 방법으로 전기화학적 활동도 및 전기전도도를 증가시켜 VRB전지의 출력밀도와 에너지밀도를 향상시키기 위한 방법을 모색하였다.

2. 실험

흑연 전극은 10 μm 크기의 인조흑연 입자(MCMB 1028, Osaka Gas) 9 g 또는 18 μm 크기의 천연흑연 입자 9 g과 Denka Black 도전재(DB, 수분 함량 0.06 wt%, 재(ash) 함량 0.02 wt%, apparent density 0.128 g/cm³, 압축율 100%, Denka Corp.) 0.5 g, 혹은 KS6 인조흑연 도전재를 사용하여 poly(tetrafluoroethylene)(PTFE) 0.5 g 및 에탄올 10 g을 혼합하고 상온에서 막자사발에서 균일하게 교반한

다음, 에탄올을 증발시키면서 반죽하여 페이스트를 만든 후 시트(sheet)상의 형태로 흑연전극을 제조하였다. DSA 전극은 티타늄 메시(mesh)를 염산으로 산세척한 후 450°C에서 30시간 공기 분위기에서 열처리 하였다. 이후 10 wt%의 H_2IrCl_6 염(99.9%, Strem Chemicals)이 녹아있는 에탄올 용액에서 2분 동안 담그고 이를 진공 오븐에서 건조한 후 450°C에서 15분 동안 공기 분위기에서 열처리 하고 냉각하였다. 상기의 과정을 5회 실시하여 최종적으로 DSA 전극을 제조하였다. 제조된 흑연 전극과 DSA 전극을 롤 프레스(roll pressing)으로 1.4 mm의 두께로 압연하는 방법으로 일체화된 흑연/DSA 전극을 제조하였다. 제조된 전극에 대하여 2 M VOSO_4 (97%, Aldrich)와 2.5 M H_2SO_4 용액이 혼합된 전해액과 1 M VOSO_4 와 5 M H_2SO_4 용액이 혼합된 전해액에서 potentiostat/galvanostat (EG&G 273)를 이용하여 5 mV/sec의 주사속도로 순환 전위-전류 특성을 각각 조사하였다. 기준 전극과 상대 전극은 포화 칼로멜 전극과 백금망 전극을 각각 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 도전재로 Denka Black을 이용한 인조흑연 전극/DSA 일체형 전극과 백금망 전극에 대하여 반전지(half cell)를 조립하고 2 M VOSO_4 와 2.5 M H_2SO_4 용액이 혼합된 전해액에서 순환 전위-전류 특성곡선을 나타낸 그림이다. 1.2 V vs. SCE 전위부근에서 V^{4+} 이온이 V^{5+} 로 산화반응이 발생하고 있고, 0.6 V vs. SCE 전위부근에서는 산화된 V^{5+} 이온이 다시 V^{4+} 이온으로 환원되는 반응이 잘 나타나고 있다. -0.4 V vs. SCE 부근에서 환원된 V^{4+} 이온이 다시 V^{3+} 이온으로 환원된 후 수소가스가 발생되고 있다. 이후 양극 방향으로 전환한 결과, 0.6 V vs. SCE 부근에서 V^{4+} 이온으로 다시 산화되는 전형적인 바나

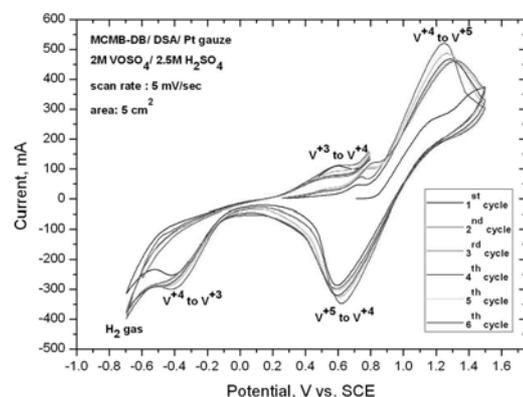


Fig. 1. Cyclic voltammograms of assembled-MCMB(DB)/DSA electrode in 2 M VOSO_4 + 2.5 M H_2SO_4 electrolyte at 5 mV/sec scan rate.

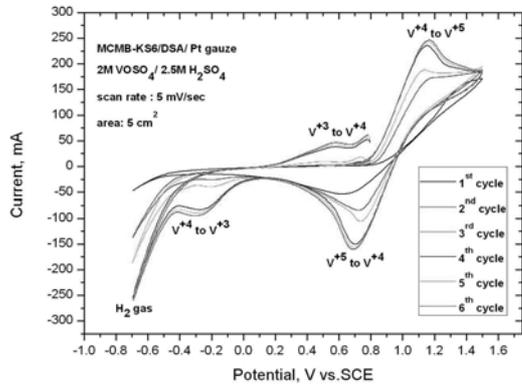


Fig. 2. Cyclic voltammograms of assembled-MCMB(KS6)/DSA electrode in 2 M VOSO₄+ 2.5 M H₂SO₄ electrolyte at 5 mV/sec scan rate.

딤의 redox couple 반응이 나타나고 있다. 2번째 싸이클부터 전극이 충분히 활성화되어 반응속도가 더 빠르게 진행되면서 6번째 싸이클에서 안정된 redox couple 반응을 나타내고 있다. 따라서 본 발명에 의해 제조된 인조흑연 전극/DSA 전극이 일체화된 전극을 redox flow battery에 적용할 경우 높은 출력밀도와 에너지효율이 기대된다. Fig. 2는 KS6 도전재로 이용하여 제조된 인조흑연전극/DSA 일체형 전극에 대하여 Fig. 1과 같은 조건으로 반전지(half cell)를 조립했을 때 나타난 순환 전위-전류 특성 곡선이다. 1.2 V vs. SCE 전위부근에서 V⁺⁴ 이온이 V⁺⁵로 산화반응이 발생하고 있고, 0.7 V vs. SCE 전위부근에서는 산화된 V⁺⁵ 이온이 다시 V⁺⁴ 이온으로 환원되는 반응이 나타나고 있다. -0.3 V vs. SCE 부근에서 환원된 V⁺⁴ 이온이 다시 V⁺³ 이온으로 환원된 후 많은 수소가스가 발생되고 있다. 이는 전극의 수소 과전압이 낮기 때문인 것으로 판단된다. 표면 개질에 의해 전극의 수소 과전압이 낮으면 전극의 전기화학적 활동도를 향상시키거나 전지의 에너지 효율 저하를 초래하게 되는 현상이 보고되고 있다.¹⁶⁾ 반응의 가역성은 산화 환원의 peak 전위차가 500 mV로 감소되고 4번째 싸이클부터 산화 환원 peak 전류의 차이가 없는 것으로 나타나고 있어 Denka Black 도전재를 이용한 전극에 비해 약간 양호하다. 그러나 첫 싸이클에서 redox couple 반응은 미미하게 나타나고 있으며 2번째 싸이클에서 반응속도가 증가하고 있으나 전반적으로 반응속도는 느리게 나타나고 있다. 따라서 인조흑연전극의 경우, Denka Black 도전재가 KS6 도전재에 비해 전극의 전기 전도도를 향상시키는데 효과적이며 전지의 출력밀도 측면에서 우수한 전극 특성을 나타내게 할 것으로 판단된다. Fig. 3은 Denka Black 도전재를 이용하여 제조된 천연흑연전극/DSA 일체형 전극에 대하여 전위-전류 특성곡선을 나타낸 그림이다.

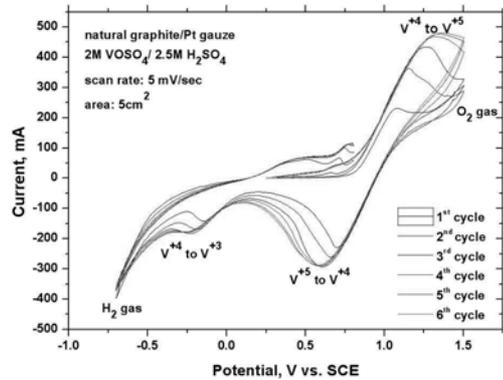


Fig. 3. Cyclic voltammograms of assembled-natural graphite (DB)/DSA electrode in 2 M VOSO₄+ 2.5 M H₂SO₄ electrolyte at 5 mV/sec scan rate.

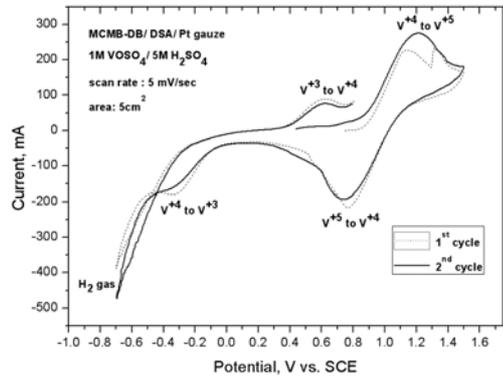


Fig. 4. Cyclic voltammograms of assembled-MCMB(DB)/DSA electrode in 1 M VOSO₄+ 5 M H₂SO₄ electrolyte at 5 mV/sec scan rate.

앞에서의 인조흑연전극과 같이 1.25 V vs. SCE 전위부근에서 V⁺⁴ 이온이 V⁺⁵로 산화반응이 발생하고 있다. 0.6 V vs. SCE 전위부근에서는 산화된 V⁺⁵ 이온이 다시 V⁺⁴ 이온으로 환원되는 반응이 나타나고 있다. 반응의 가역성은 인조흑연전극보다 약간 낮으나 반응속도는 역시 빠르게 나타나고 있다. 2번째 싸이클부터 지속적으로 반응속도가 증가하여 6번째 싸이클에서 안정된 반응속도를 나타내고 있으나 V⁺³/V⁺⁴ couple 반응은 인조흑연전극에 비해 느리게 나타나고 있다. Fig. 4는 도전재로 Denka Black을 이용한 인조흑연전극/DSA 일체형 전극에 대하여 1 M VOSO₄와 5 M H₂SO₄용액이 혼합된 전해액에서 순환 전위-전류 특성곡선을 나타낸 그림이다. Fig. 1에서 나타난 결과와 유사한 전위부근에서 바나듐 이온의 redox couple 반응이 나타나고 있으나 전체적으로 2 M VOSO₄와 2.5 M H₂SO₄ 용액이 혼합된 전해액에 비해 반응속도는 느리게 나타나고 있다. 이 같은 결과는 전해액의 농도에 따라서 redox

flow battery의 에너지밀도와 출력밀도는 상관관계가 있다는 사실을 뒷받침하고 있다. Fig. 5는 도전재로 KS6를 이용해 제조된 인조흑연전극/ DSA 일체형 전극에 대하여 1 M VOSO_4 와 5 M H_2SO_4 용액이 혼합된 전해액에서 순환 전위-전류 특성곡선을 나타낸 그림이다. 1.05 V vs. SCE 전위부근에서 V^{+4} 이온이 V^{+5} 로 산화반응이 발생하고 있고, 0.85 V vs. SCE 전위부근에서는 산화된 V^{+5} 이온이 다시 V^{+4} 이온으로 환원되는 반응이 나타나고 있다. 전체적으로 반응의 가역성은 산화 환원의 peak 전위차가 200 mV로 상당히 우수하나 마찬가지로 전극의 활성화 혹은 젖음성(wettability)효과에 의해 첫 사이클에서 redox couple 반응은 미미하며 2번째 사이클부터 반응속도가 증가하는 특성을 나타내고 있다. Fig. 6은 Denka Black 도전재를 이용한 천연흑연전극/DSA 일체형 전극에 대하여 1 M VOSO_4 와 5 M H_2SO_4 용액이 혼합된 전해액에서 순환 전위-전류 특성곡선을 나타낸 그림이다. 반응의 가역성은

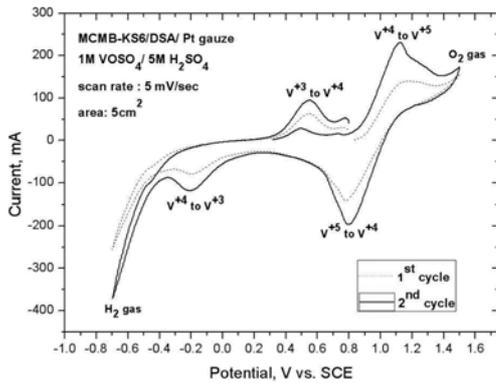


Fig. 5. Cyclic voltammograms of assembled-MCMB(KS6)/DSA electrode in 1 M VOSO_4 + 5 M H_2SO_4 electrolyte at 5 mV/sec scan rate.

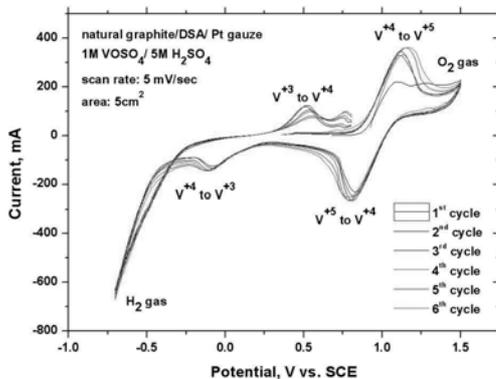


Fig. 6. Cyclic voltammograms of assembled-natural graphite (DB)/DSA electrode in 1 M VOSO_4 + 5 M H_2SO_4 electrolyte at 5 mV/sec scan rate.

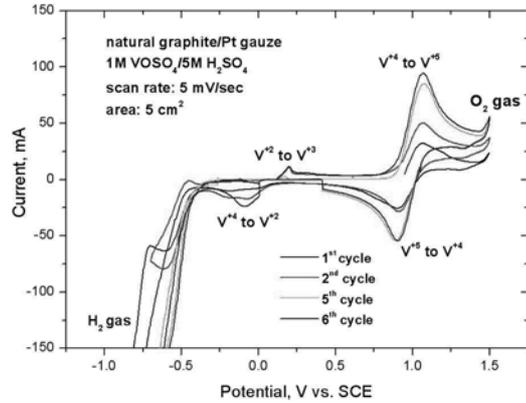


Fig. 7. Cyclic voltammograms of natural graphite electrode in 1 M VOSO_4 + 5 M H_2SO_4 electrolyte at 5 mV/sec scan rate.

2 M VOSO_4 와 2.5 M H_2SO_4 용액에서 실시된 것보다 우수하나 반응속도는 느리며 V^{+4} 와 V^{+3} 이온에 대한 redox couple 반응은 분명하게 잘 나타나고 있다. 이상에서 나타난 전극특성의 결과들을 종합해보면 전해액의 농도가 낮으면 가역성은 우수하나 반응속도는 느리게 나타나고 있어 redox flow battery의 적용 시에 최적의 전해액의 농도조건을 충/방전 반응의 가역성과 출력밀도와의 측면에서 찾아야 할 것으로 사료된다. Fig. 7은 DSA 전극을 사용하지 않고 순수한 천연흑연전극에 대하여 1 M VOSO_4 와 5 M H_2SO_4 용액이 혼합된 전해액에서 실시된 순환 전위-전류 특성곡선을 나타낸 그림이다. 1.05 V vs. SCE 전위부근에서 V^{+4} 이온이 V^{+5} 로 산화반응이 발생하고 있고, 0.95 V vs. SCE 전위부근에서는 산화된 V^{+5} 이온이 다시 V^{+4} 이온으로 환원되는 반응이 나타나고 있다. 산화 환원의 peak 전위차가 100 mV로, 반응의 가역성은 흑연과 카본나노튜브를 이용한 복합체 전극¹⁰에 비교하여 더 우수한 것으로 나타나고 있다. 반응속도는 DSA 전극을 같이 사용한 전극에 비해 낮게 나타나고 있는 것으로 미루어 DSA 전극이 집전체 역할뿐만 아니라 전극으로 역할을 하고 있고 결과적으로 전극 비표면적의 감소에 따른 결과로 사료된다. 사이클이 진행됨에 따라 -0.15 V vs. SCE 전위부근에서는 V^{+4} 이온이 V^{+3} 이온으로 환원되는 반응과 0.20 V vs. SCE 전위부근에서는 V^{+3} 이온이 V^{+4} 이온으로 산화되는 반응이 나타나고 있다. Fig. 8은 흑연전극을 사용하지 않고 순수한 DSA 전극에 대하여 1 M VOSO_4 와 5 M H_2SO_4 용액이 혼합된 전해액에서 실시된 순환 전위-전류 특성곡선을 나타낸 그림이다. 1.05 V vs. SCE 전위부근에서 V^{+4} 이온이 V^{+5} 로 산화반응이 발생하고 있고, 이어서 산소 발생반응이 빠르게 나타나고 있다. 이는 DSA 전극의 산소 과전압이 상대적으로 낮아서 나타난 결과로 사료된다. 0.85 V vs. SCE 전위부근에서는 산화된 V^{+5} 이온이 다시

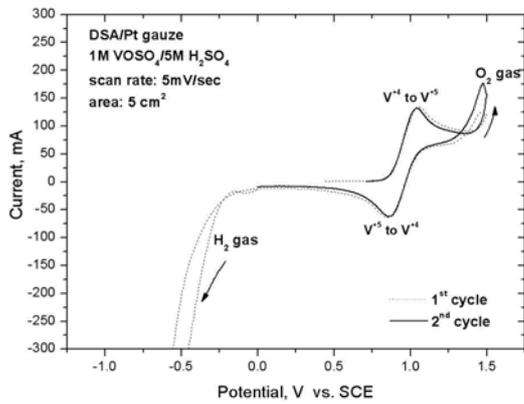


Fig. 8. Cyclic voltammograms of DSA electrode in 1 M $\text{VOSO}_4 + 5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ electrolyte at 5 mV/sec scan rate.

V^{4+} 이온으로 환원되는 반응이 나타나고 있다. 첫 번째 사이클과 두 번째 사이클을 비교 했을 때 산화 환원 peak 전류의 차이는 없는데 이는 DSA 전극이 흑연전극과 달리 전극의 wettability와 무관하여 나타난 결과로 사료되며 흑연 전극에 비해 전극 비표면적의 감소로 인해 전반적으로 반응속도는 낮게 나타나고 있다.

4. 결 론

인조흑연과 천연흑연을 이용한 흑연 전극과 DSA 전극을 압연하는 방법으로 일체화된 흑연/DSA 전극을 제조하였다. 황산용액과 바나듐 용액이 혼합된 전해액에서 바나듐 농도에 따른 바나듐 이온의 redox couple 반응 특성을 조사 하였다. 바나듐 이온의 redox couple 반응은 전해액의 농도가 높아짐에 따라 전극의 반응속도는 증가하는 경향을 보였으나 반응의 가역성은 낮아지는 경향을 보였다. 도전재의 특성에 따른 인조흑연전극의 경우에는 Denka Black 도전재를 이용한 전극의 반응속도가 빠르게 나타났다. 순수한 흑연 전극과 DSA 전극들에 대한 redox couple 반응은 전극의 비표면적의 감소로 인해 일체화된 흑연전극/DSA 전극에 비해 반응속도는 상당히 낮게 나타났다. DSA 전극은 반응속도는 낮지만 집전체 역할뿐만 아니라 전극의 역할도 같이 수행하는 것으로 나타났다, 일체화된 흑연전극/DSA 전극은 redox flow battery에 적용할 시에 우수한 내구성과 출력밀도를 나타낼 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 한국에너지기술평가원으로부터 지원된 에너지자원기술개발사업의 일환으로 수행된 연구 결과이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. C. Rydh, 'Environmental assessment of vanadium redox and lead-acid batteries for stationary energy storage' *J. Power Sources*, **80**, 21 (1999).
2. G. Radford J. Cox, R. Wills, and E. Walsh, 'Electrochemical characterisation of activated carbon particles used in redox flow battery electrode' *J. Power Sources*, **185**, 1499 (2008).
3. P. Qian, H. Zhang, J. Chen, Y. Wen, Q. Luo, Z. Liu, D. You, and B. Yi, 'A novel electrode-bipolar plate for vanadium redox flow battery applications' *J. Power Sources*, **175**, 613 (2008).
4. G. Oriji, Y. Katayama, and T. Miura, 'Investigation on V(IV)/V(V) species in a vanadium redox flow battery' *Electrochimica Acta*, **49**, 3091 (2004).
5. F. Xue, Y. Wang, W. wang, and X. Wang, 'Investigation on the electrode process of the Mn(II)/Mn(III) couple in redox flow battery' *Electrochimica Acta*, **53**, 6636 (2008).
6. K. Huang, X. Li, S. Liu, N. Tan, and L. Chen, 'Research progress of vanadium redox flow battery for energy storage in China' *Renewable Energy*, **33**, 186 (2008).
7. H. Vafiadis and M. Kazacos, 'Evaluation of membrane for the novel vanadium bromine redox flow cell' *J. Membrane Science*, **279**, 394 (2006).
8. M. Chakrabati, R. Dryfe, and E. Roberts, 'Evaluation of electrolyte for redox flow battery applications' *Electrochimica Acta*, **52**, 2189 (2007).
9. F. Rahman and M. Kazacos, 'Vanadium redox battery : Positive-cell electrolyte studies' *J. Power Sources*, **189**, 1212 (2009).
10. H. Zhu, Y. Zhang, L. Yue, W. Li, G. Li, D. Shu, and H. Chen, 'Graphite-carbon nanotube composite electrodes for all vanadium redox flow battery' *J. Power Sources*, **184**, 637 (2008).
11. H. Zhou, H. Zhang, P. Zhao, and B. Yi, 'A comparative study of carbon felt and activated carbon based electrodes for sodium polysulfide/bromine redox flow battery' *Electrochimica Acta*, **51**, 6304 (2006).
12. B. Sun and M. Kazacos, 'Chemical Modification and electrochemical behaviour of graphite fibre in acidic vanadium solution' *Electrochimica Acta*, **36**, 513 (1991).
13. B. Sun and M. Kazacos, 'Chemical Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application' *Electrochimica Acta*, **37**, 2459 (1992).
14. B. Sun and M. Kazacos, 'Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application' *Electrochimica Acta*, **37**, 1253 (1992).
15. W. Wang and X. Wang, 'Investigation of Ir-modified carbon felt as the positive electrode of an all-vanadium redox flow battery' *Electrochimica Acta*, **52**, 6755 (2007).
16. B.E. Conway and G. Jerkiewicz, 'Nature of electrocatalyzed H and its relation to metal dependance of catalysis in cathodic H_2 evolution' *Solid State Ionics*, **150**, 93 (2002).