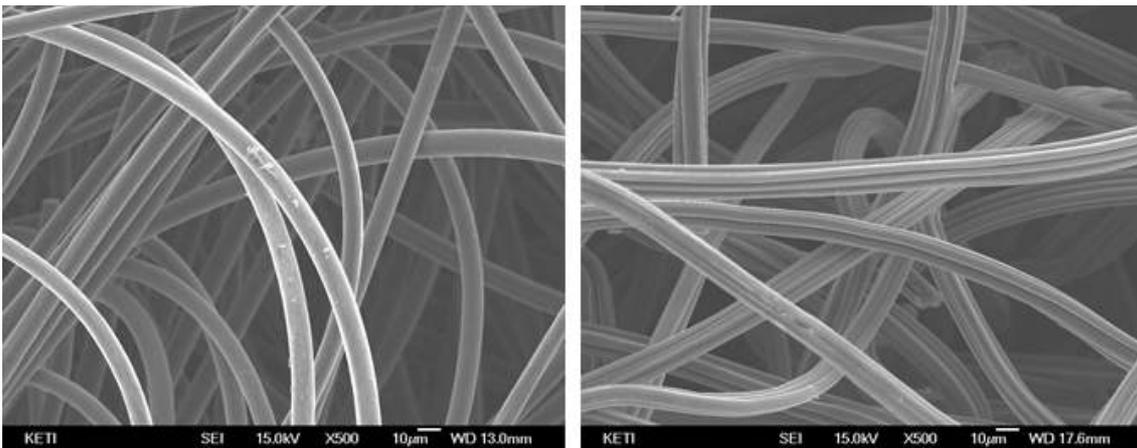


## ○ VRFB 전극 기술 개발 동향

### ▶ VRFB용 전극 소재

- VRFB용 전극은 활물질의 산화·환원 반응이 발생하는 장소를 제공하는 중요 부품으로 레독스 플로우 이차전지의 효율 및 장기 수명 과 매우 밀접한 관련이 있음
- 레독스 플로우 이차전지 전극에 요구되는 특성을 살펴보면 전극 자체는 반응에 참여하지 않으며 화학적, 전기화학적으로 안정하며 전기 전도성이 우수한 특징을 가져야 함
- 레독스 플로우 이차전지용 전극 소재로 가장 널리 사용되는 있는 소재로는 카본 펄트로 carbon fibres가 방향성을 가지지 않고 영기성기 얽혀 있는 직물구조를 가지고 있으며 대표적인 카본 펄트의 종류는 PAN(Polyacrylonitrile) 과 Rayon계열이 있음



<그림> PAN 카본 펄트 (좌) Rayon 카본 펄트 (우)

- PAN 계열과 Rayon 계열의 카본펠트 중 PAN 계열의 카본펠트가 전기전도성이나 전기화학적 활성화 측면에서 Rayon 계열에 비해서 상대적으로 우수하기 때문에 레독스 플로우 이차전지에 많이 사용되고 있음

- 일반적으로 카본 펄트는 소수성으로 전해액과의 친화성이 떨어지기 때문에 수계 전해액을 사용하는 레독스 플로우 이차전지에 표면처리 되지 않은 카본 펄트를 적용하게 되면 쿨롱, 전압 또는 에너지 효율이 떨어지는 문제점이 발생하게 됨
- 따라서 레독스 플로우 이차전지의 에너지 효율 향상을 위해서는 카본 펄트의 표면특성을 소수성에서 친수성으로 변화시키고 표면 관능기를 새롭게 생성시키는 것이 매우 중요함
- 상기 언급한 바와 같이 카본 펄트의 표면 특성을 개질하는 것은 레독스 플로우 이차전지의 특성 향상과 매우 밀접한 관련이 있기 때문에 카본펠트의 표면개질 방법에 대해서 설명하고자 함

#### ▶ VRFB용 전극 소재 표면 처리 방법

- Heat treatment는 매우 오래전부터 카본소재의 표면 특성을 바꾸는 가장 널리 사용되고 있는 표면처리 방법으로 이러한 표면처리 방법을 카본 펄트에 적용한 연구사례는 매우 많은데 가장 대표적으로 University of New southwales의 Skyllas 그룹에서는 표면처리 온도와 시간을 변수로 하여 카본 펄트의 표면 관능기 변화가 어떻게 변하는지, 표면 특성이 변화된 카본 펄트가 바나듐 레독스 플로우 이차전지 특성에 미치는 영향에 대해서 연구하였음
- 그들은 카본펠트를 200 ~ 300°C와 같은 낮은 온도 또는 500°C와 같은 높은 온도에서 열처리를 한 경우에는 충방전 시 셀 저항이 높게 형성되다가 400°C에서 열처리를 수행하게 되면 가장 낮은 셀 저항을 나타낸다고 보고하였음
- 이러한 현상이 발생하는 이유는 열처리를 통한 카본펠트 표면에서 관능기 변화가 발생하기 때문인 것으로 보고하였고 이러한 이유로

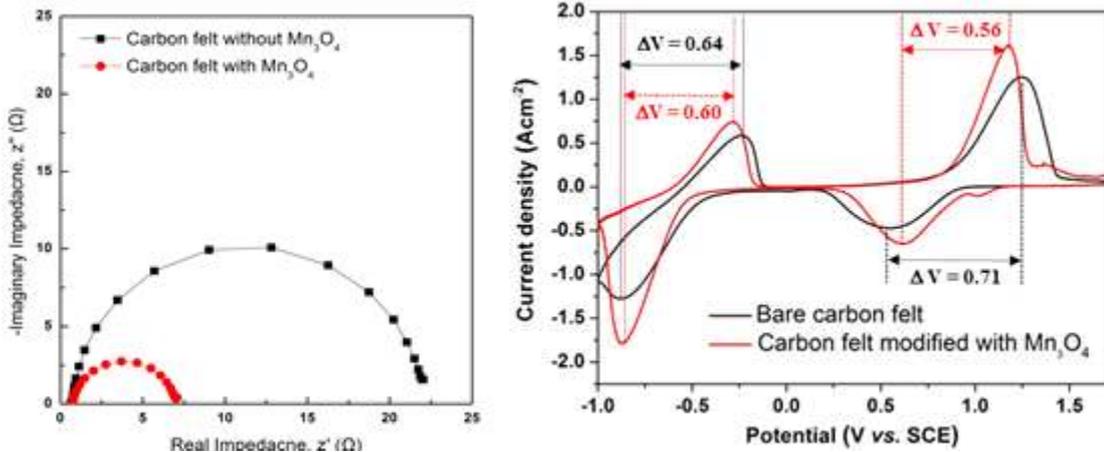
인하여 열처리한 카본펠트의 반응성이 우수해 진다고 설명하고 있음

- 전자부품연구원 차세대전지 연구센터에서는 Skyllas 그룹에서 발표한 heat treatment 효과를 좀 더 체계적으로 분석하였는데 heat treatment가 카본 펄트 표면에 미치는 영향은 표면 관능기 생성뿐만 아니라 비표면적의 증가가 동시에 발생한다고 설명하고 있음
- Acid treatment는 카본펠트의 표면특성을 바꾸는 다른 방법 중의 하나로 카본 펄트를  $H_2SO_4$  또는  $HNO_3$ 와 같은 강산에 담지하여 일정 시간 동안 방치하게 되면 카본펠트의 표면에 새로운 관능기가 형성되어 반응성이 향상되는 것이라고 알려져 있음
- 이와 관련된 연구 또한 University of New South Wales의 Skyllas 그룹에서 수행하였으며 그들은 acid treatment를 카본 펄트에 수행하게 되면 열처리 결과와 유사하게 카본 펄트 표면의 관능기 변화가 발생하고 이로 인하여 전기화학적 특성이 향상된다고 보고하였음
- 금속이온을 이용한 표면개질 방법은 카본펠트 자체의 특성을 향상시키는 방법이라기보다는 촉매 효과를 보이는 금속 이온을 카본펠트 표면에 붙이고 이러한 금속 이온이 활물질의 산화·환원 반응을 촉진시키는 촉매역할을 수행하도록 하여 반응성을 향상시키는 방법이다. Pt, Ir과 같은 귀금속이 가장 많이 사용되어 지고 있으나 가격적으로 매우 비싸기 때문에 다양한 금속 또는 산화물에 대한 연구가 진행되고 있음
- University of New South Wales의 Skyllas 그룹은 귀금속인 Pt, Ir, Au을 포함하여 Mn, Te, Pd, In을 이온교환법을 통해 카본펠트에 개질시킨 후 Cyclic Voltametry를 측정함으로써 바나듐이온의 산화·

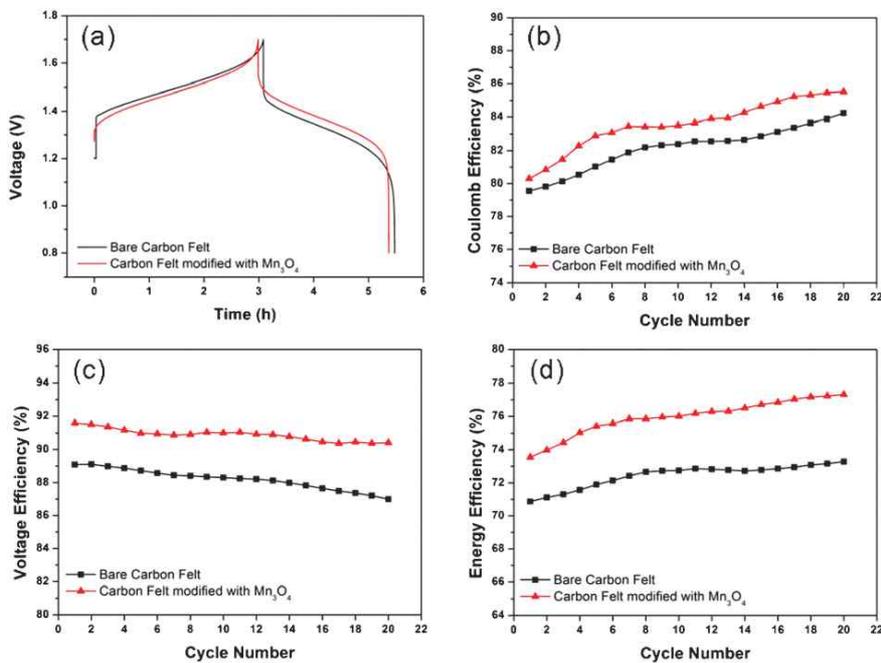
환원 반응을 확인하였다. 귀금속인 Pt, Au 등은 바나듐 이온에 대한 활성화도가 나쁘다는 것을 확인하였는데 그 이유는 수소 분해 반응에 대해서도 촉매제 역할을 하기 때문에 바나듐 이온에 대한 반응성이 떨어지는 것으로 설명하였으며 귀금속이 아닌 Mn, Te은 바나듐에 대한 산화·환원 반응에 대한 활성화도가 매우 높은 것을 발견하였으나 그 원인에 대한 설명을 언급하지 않았음

- University of Science and Technology Beijing의 Wang 그룹은 카본펠트에 Ir을 표면 개질하여 바나듐 레독스 플로우 이차전지의 에너지 효율을 향상시키는 연구를 수행하였음. 그들은 Ir 금속을 카본펠트에 얇게 코팅 한 후 바나듐 이온의 활성화도 변화를 코팅 전후로 관찰하였는데 Ir이 카본펠트에 코팅되게 되면 열처리를 수행한 카본펠트보다 우수한 활성화도를 보인다고 보고하였음. Wang 그룹은 이러한 실험 결과를 이용하여 실제 바나듐 레독스 플로우 이차전지에서 Ir이 표면개질된 카본펠트를 적용하여 실험을 수행한 결과 Ir 표면개질로 인하여 충방전 효율이 증가한다는 것을 확인하였음. 이러한 결과는 금속 이온종을 이용한 표면개질이 레독스 플로우 전지의 성능을 향상시킨다는 것을 보여주는 결과라 할 수 있음
- 최근 전자부품연구원 차세대 전지연구센터에서는 귀금속에 의한 카본 펠트 표면처리는 카본 펠트의 성능을 향상 시키는 좋은 방법이지만 가격적인 측면에서 상용화가 어렵다는 판단하에 산화물인  $Mn_3O_4$ 를 이용한 표면 개질법을 보고하였음. 그들은 수열합성법을 이용하여  $Mn_3O_4$ 를 카본 펠트 표면에 석출 시켰으며  $Mn_3O_4$  표면 개질 된 카본 펠트와 표면처리 되지 않은 카본 펠트의 전기화학적 특성을 분석한 결과  $Mn_3O_4$ 로 표면 개질된 카본 펠트의 charge transfer 저항은 감소하고 이 전기화학 반응성이 향상된다고 보고하였음. 또한  $Mn_3O_4$ 로 표면 개질 된 카본 펠트를 바나듐 레독스 플로우 이차전지에 적용하여 평가한 결과 표면처리 되지 않은 카본 펠트를 적용하였을 때보다 에너지 효율이 큰 폭으로 향상된다고 보

고하였음.



<그림>  $Mn_3O_4$ 로 표면 개질된 카본 펠트와 표면처리 되지 않은 카본 펠트의 전기화학 특성 분석 결과



<그림>  $Mn_3O_4$ 로 표면 개질된 카본 펠트가 적용된 바나듐 레독스 플로우 이차전지 셀 특성

- Anodic oxidation 방법은 전기화학적으로 카본펠트 표면을 산화시켜 카본펠트의 표면 특성을 변화시키는 방법이다. Anodic oxidation 방법은 카본 펠트를 황산용액 또는 질산용액과 같은 강산 용액에 담지 시킨 후 전류를 인가하여 oxidation을 시키는 방법으로 oxidation을 위한 시간을 줄이기 위하여 고안된 방법이다. 명지대학

교 강안수 그룹은[17] 황산용액에 카본펠트를 담지하여 Anodic oxidation을 수행한 후 카본펠트의 표면관능기 변화를 관찰하였고 바나듐 용액내에서의 활성화도를 측정하였다 (그림. 20, 21). Anodic oxidation을 수행한 카본펠트의 경우 O/C 비율이 급격하게 증가하는 것을 관찰하였고 바나듐 용액 내에서의 활성화도 또한 anodic oxidation을 수행한 카본펠트가 우수한 것을 확인하였다. 이러한 결과는 anodic oxidation에 의해 카본펠트의 표면특성이 변한다는 것을 보여주는 결과라 할 수 있음

- 카본펠트가 아닌 카본나노튜브를 이용한 전극에 대한 연구도 활발하게 진행되고 있는데 Pacific Northwest National Laboratory의 Shao 그룹은 카본나노튜브로 제조된 레독스 플로우 이차전지용 전극 소재를 개발하는 연구를 수행하고 있음
- Shao 그룹은 두 종류의 전극을 제조하였는데 하나는 카본나노튜브를 이용하였고 다른 하나는 graphite를 이용하여 전극을 제조하였다. 그들은 각기 다른 소재로 제조된 전극의 활성화도를 비교하였는데, 카본나노튜브를 이용하여 제조된 전극의 활성화도가 graphite를 이용하여 제조된 전극에 비해 전기화학적 활성화도가 월등하다는 결과를 보고하였다. 그들은 이러한 현상이 발생한 원인으로 카본나노튜브의 우수한 전기전도성과 카본나노튜브의 큰 비표면적에 의한 것이 원인이라고 보고하였음