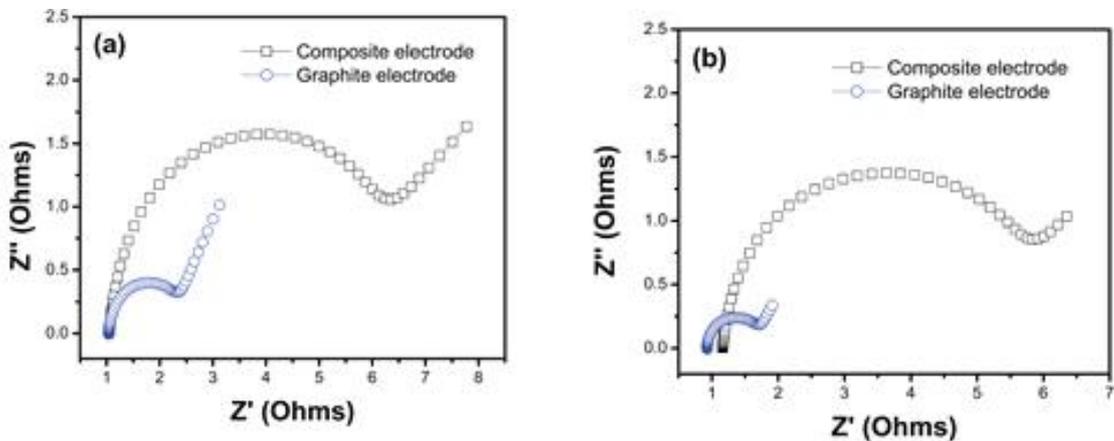


○ Zn-Br RFB 바이폴라 플레이트 개발 동향

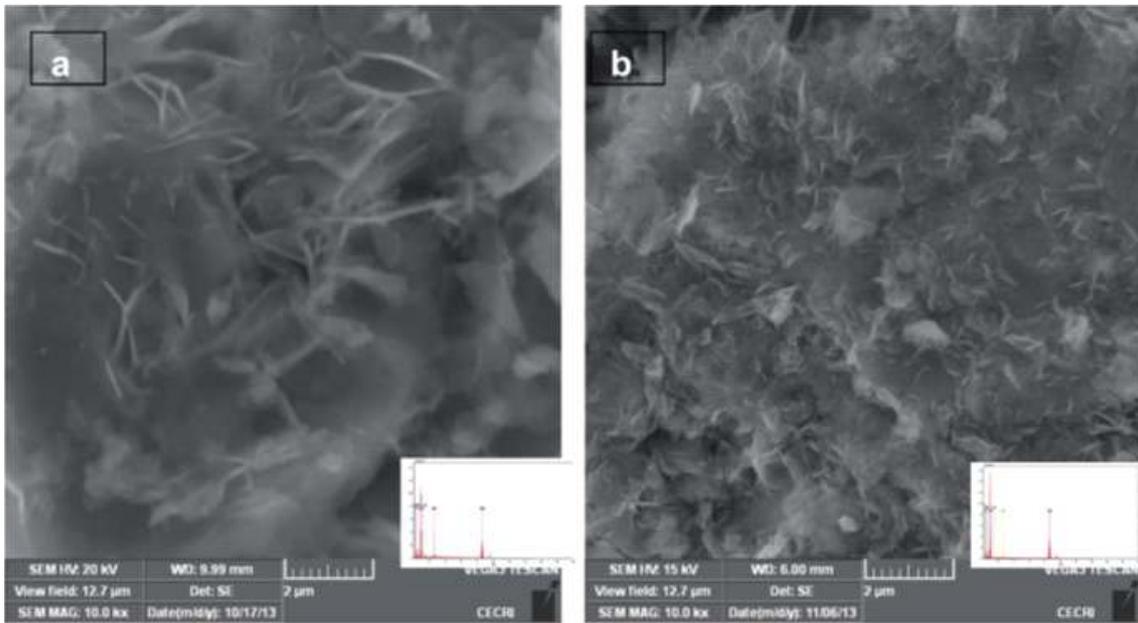
▶ 인도의 Central Electrochemical Research Institute의 P. Ragupathy group에서는 전해액 순도와 BP 소재에 따른 Zn의 deposition 변화를 관찰하였음

- 그들은 graphite 전극-BP와 carbon-plastic composite 전극-BP를 이용하여 순도가 다른 전해액을 이용하여 실험을 수행한 결과 ZnBr₂의 순도가 낮은 경우에는 전극-BP 종류에 상관없이 high-frequency에서 저항값이 동일하지만 순도가 높은 경우 graphite 전극-BP의 경우 더 낮은 저항특성을 나타냄을 확인하였음

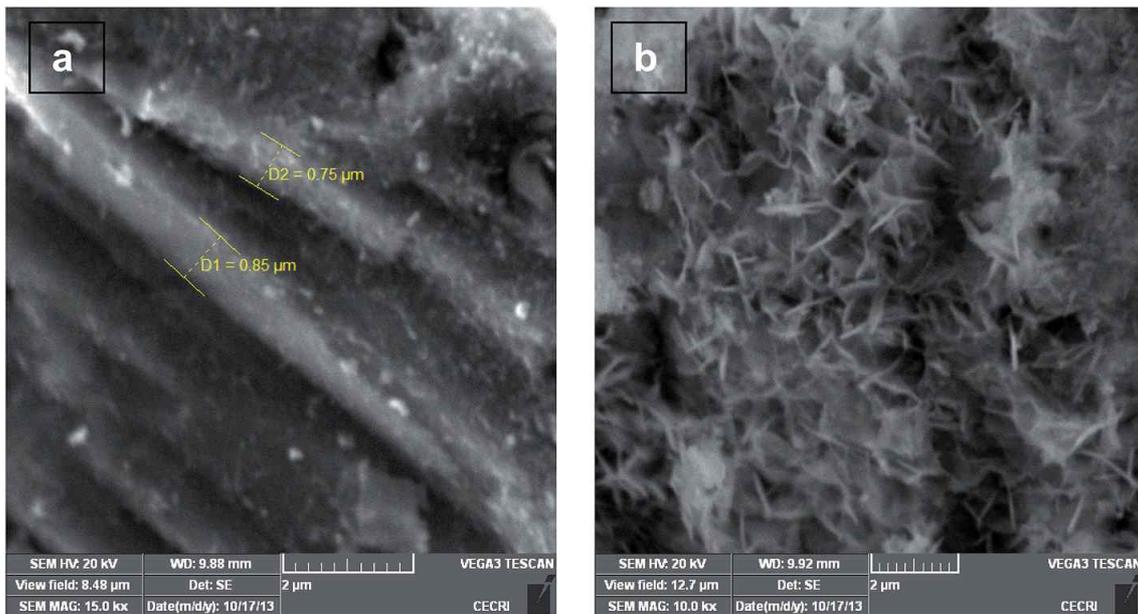


<그림> 전해액 순도에 따른 전극 종류의 저항 특성 변화 (a) 저순도, (b) 고순도

- 그들은 추가적으로 Graphite 전극-BP와 carbon-plastic composite 전극-BP에서 Zn deposition의 형상 변화 전해질 순도에 따라 관찰하였는데 carbon-plastic composite 전극-BP의 경우 전해질의 순도에 큰 영향을 받는다는 것을 확인하였으며 graphite 전극을 사용하는 경우 Zn이 deposition될 때 carbon-plastic composite 전극-BP 대비 compact하게 만들어지는 것 또한 확인하였음



<그림> Carbon-plastic composite 전극에서 전해액 순도에 따른 Zn deposition 형상 변화 (a) 저순도, (b) 고순도 (출처 : RSC Advances 4 (2014) 37947)



<그림> Graphite 전극에서 전해액 순도에 따른 Zn deposition 형상 변화 (a) 저순도, (b) 고순도 (출처 : RSC Advances 4 (2014) 37947)

- 결론적으로 carbon-plastic composite 전극-BP를 사용하는 경우에는 전해질의 순도에 따라 Zn-Br RFB의 성능 특성 변화가 발생하지만 graphite 전극-BP를 사용하는 경우에는 전해액의 순도에 크게 영향을 받지 않으므로 Zn-Br RFB 전극 소재로는 graphite 전극

-BP 소재가 더 좋다고 말할 수 있음

- ▶ 롯데케미칼과 KAIST에서 PP-Carbon-CNT composite를 이용하여 bipolar plate용 전극-BP를 개발하였다고 보고하였음
 - 본 개발에서 사용된 소재는 바인더로 PP(Polypropylene)를 사용하였으며 카본 블랙, graphite, carbon fiber, CNT를 사용하였음
 - 제조 방법은 2단계로 이루어져 있는데 첫 번째 단계는 카본블랙, graphite, carbon fiber와 CNT를 섞어 주는 것이며 두 번째 단계는 PP와 coupling agent를 넣어주는 것으로 나누어져 있음. 이러한 단계를 이용하여 최적 조성을 찾아내기 위한 연구를 수행함.

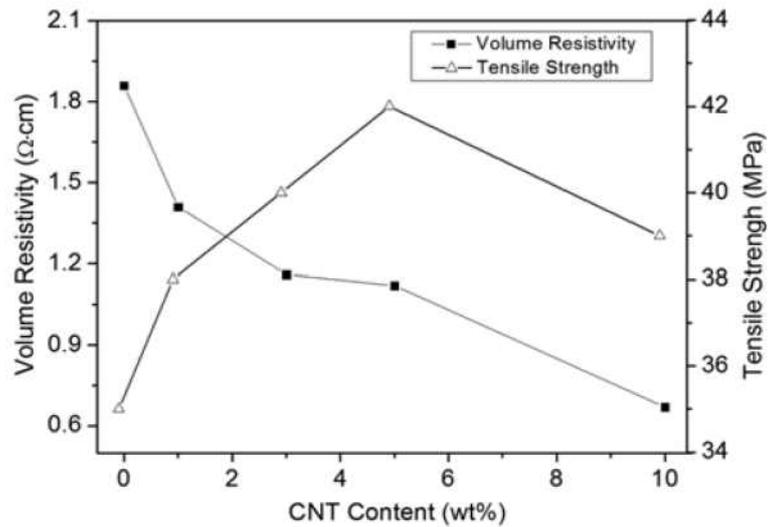
Table I. Composition of the Carbon Plastic Composite Electrode

Sample	PP (wt%)	Carbon Black (wt%)	Graphite (wt%)	Carbon Fiber (wt%)	CNT (wt%)	MAH (wt%)
#1	75	10	10	4	0	1
#2	74	10	10	4	1	1
#3	72	10	10	4	3	1
#4	70	10	10	4	5	1
#5	65	10	10	4	10	1

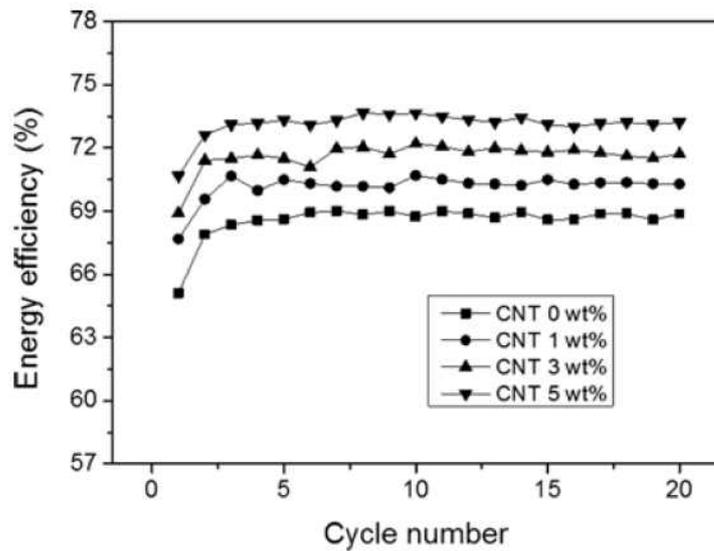
<그림> 롯데케미칼과 KAIST에서 사용한 전극 조성

- 롯데케미칼과 KAIST에서 개발한 PP-Carbon-CNT composite 전극-BP 소재의 경우 상용 도재 대비 우수한 전기화학적 특성을 나타내는 것을 확인 할 수 있음
- 그들이 보고한 바에 의하면 전극-BP 제조 시 카본 필러의 분산성이 carbon plastic composite의 전기화학 특성에 가장 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있으며 CNT의 함량이 증가할수록 셀의 내부 저항이 감소하는 것 또한 확인 할 수 있음
- 이러한 현상이 나타나는 이유를 CNT의 우수한 전기전도성과 CNT가 전극-BP 내부에서 intra-network을 형성하고 있기 때문인 것으로 설명하고 있음
- CNT의 함량은 약 5wt%가 가장 최적인 걸로 제안하고 있으며 오히려 많은 양의 CNT가 함유되면 전극 제조에 문제가 발생한다고 보고

하고 있음.



<그림> CNT함량에 따른 부비 저항 변화 및 인장 강도 변화 (출처 : Macromol. Res., Vol. 24, No. 3 2016)



<그림> CNT함량에 따른 Zn-Br RFB 셀의 Energy Efficiency (출처 : Macromol. Res., Vol. 24, No. 3 2016)

- ▶ 중국 Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science의 Huamin Zhang group에서는 Zn-Br RFB의 양극 전극-BP 개발 가이드를 제시하기 위하여 카본 전극-BP 소재의 구조와 2Br-/Br₂ redox couple의 전기화학 특성 사이의 상관관계를 규명하기

위한 연구를 수행

- 그들은 4개의 상용 카본 소재 (아세틸렌 블랙, Expanded graphite, CNT, BP2000)를 사용하여 $2\text{Br}^-/\text{Br}_2$ redox couple의 전기화학 특성에 카본 소재의 구조가 미치는 영향에 대한 실험을 수행하였음
- BET를 이용하여 4개 카본 소재의 pore 구조를 측정한 결과 비표면적이 카본 소재에 따라 달랐으며 BP 2000이 가장 높은 비표면적 값을 가진다고 보고하였음

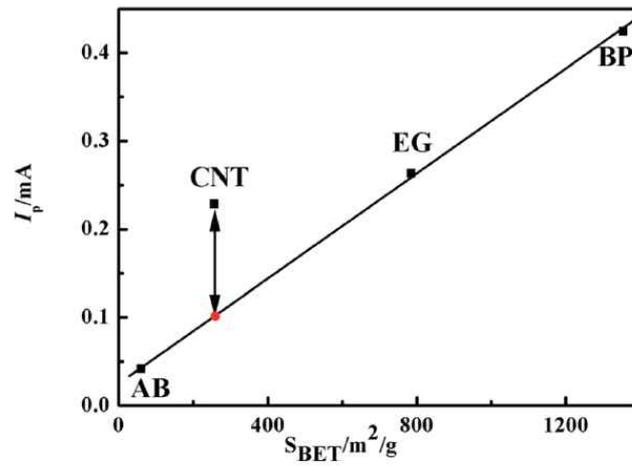
Table 1 Pore parameters of carbon materials^a

Samples	AB	CNT	EG	BP
$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \text{ g}$	60.3	256.4	785.4	1354.7
$S_{\text{Micro}}/\text{m}^2 \text{ g}$	6.9	15.1	122.8	429.7
$S_{\text{External}}/\text{m}^2 \text{ g}$	53.4	241.3	662.6	925.0
$V_{\text{Pore}}/\text{cm}^3 \text{ g}$	0.23	1.67	1.11	3.3

^a S_{BET} specific surface area; S_{External} external surface area; S_{Micro} micropore area; V_{Pore} pore volume.

<그림> 4개의 카본 소재 BET 측정 결과 (출처 : RSC Advances 6 (2016) 40169-40174)

- 순환전류밀도법을 이용하여 4개의 카본 소재의 전기화학 반응성을 확인한 결과 비표면적이 클수록 peak current값이 크게 나타나는 경향성이 관찰됨
- 상기 결과는 비표면적이 큰 카본 소재를 사용하게 되면 $2\text{Br}^-/\text{Br}_2$ redox couple의 반응이 발생 할 수 있는 active site가 많기 때문인 것으로 설명할 수 있음
- 그들은 최종적으로 Zn-Br RFB 전극-BP 개발을 위해서는 3가지 사항을 고려해야 한다고 주장하고 있음. 첫 번째 비표면적이 큰 카본 소재, 두 번째 전기전도성이 우수한 카본 소재, 3번째 적절한 pore size를 가지고 있는 카본 소재를 사용하는 것이 바람직하다고 제안하고 있음.



<그림> Peak current와 비표면적간의 상관관계
(출처 : RSC Advances 6 (2016) 40169-40174)

▶ 참고 문헌

- RSC Advances 6 (2016) 40169-40174
- Macromol. Res., Vol. 24, No. 3 2016
- RSC Advances 4 (2014) 37947