



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0072284
(43) 공개일자 2011년06월29일

(51) Int. Cl.

H01M 10/36 (2006.01) H01M 8/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0129144

(22) 출원일자 2009년12월22일

심사청구일자 2009년12월22일

(71) 출원인

한국에너지기술연구원

대전 유성구 장동 71-2

(72) 발명자

진창수

대전광역시 유성구 지족동 837 열매마을3단지 대
우아파트 305-1402

김훈욱

전라북도 전주시 완산구 전동 168-8

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 엘엔케이

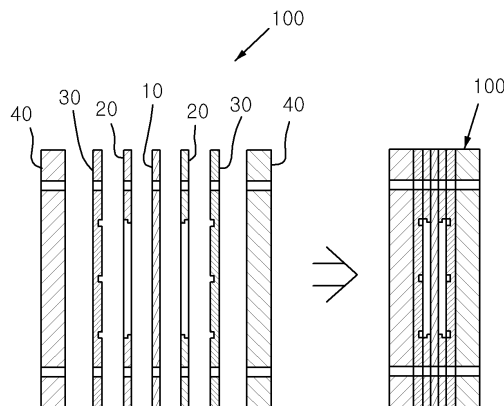
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 전기화학적 활성화를 통한 탄소전극 제조방법 및 그 탄소전극과 그것으로 제조된 레독스 흐름전지

(57) 요약

본 발명은 전기화학적으로 활성화를 통한 탄소전극 제조방법에 관한 것으로, 더 상세하게는 단셀 또는 스택이 조립된 상태에서 전기화학적으로 처리하여 쉽고 빠르게 탄소전극을 활성화 할 수 있고, 탄소전극의 산소환능기를 증대시켜 레독스 흐름전지의 용량과 효율을 향상 시킬 뿐 아니라 전극의 저항을 감소시키고 전지내 전압강하(IR drop)를 작게 하는 등 레독스 흐름전지의 전극특성을 향상시킨 전기화학적 활성화를 통한 탄소전극 제조방법 및 그 탄소전극과 그것으로 제조된 레독스 흐름전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

신경희

서울특별시 동대문구 전농3동 59-32

이범석

대전광역시 유성구 관평동 대덕테크노밸리 10단지
1012-302

전명석

대전광역시 유성구 지족동 반석마을아파트
311-1501

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2009-0018

부처명 지경부

연구관리전문기관

연구사업명 주요사업

연구과제명 대용량 신형 레독스 흐름전지 에너지저장시스템 개발

기여율

주관기관 KIER

연구기간 2009.01.01~2009.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

활성화된 탄소전극 제조방법에 있어서,

단셀 또는 스택이 조립된 형태의 셀 전극부분에 증류수와 산의 혼합용액을 가득 채우는 단계와,

상기 전극 부분을 전기화학적으로 활성화하는 단계를 포함하여 이루어짐을 특징으로 하는 전기화학적 활성화를 통한 탄소전극 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 혼합용액은 황산, 질산, 인산으로 이루어진 군으로부터 일종 또는 이종이상 혼합된 0.1~10M의 몰농도인 용액인 것을 특징으로 하는 전기화학적 활성화를 통한 탄소전극 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 활성화는 혼합용액에 0.1~50V의 전압범위로 0.01~10V/s의 전압을 주사하여 1~5000 사이클 동안 반복하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 전기화학적 활성화를 통한 탄소전극 제조방법.

청구항 4

청구항 1항 내지 3항의 제조방법에 의해 제조되어 XPS측정시 탄소-산소 단일결합 대 탄소-산소 이중결합의 비가 0.2~3인 것을 특징으로 하는 전기화학적 활성화를 통한 탄소전극.

청구항 5

청구항 1항 내지 3항의 전기화학적 활성화를 통한 탄소전극 제조방법에 의해 제조된 제4항의 탄소전극으로 제조된 레독스 흐름전지.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기화학적으로 활성화를 통한 탄소전극 제조방법에 관한 것으로, 더 상세하게는 단셀 또는 스택이 조립된 상태에서 전기화학적으로 처리하여 쉽고 빠르게 탄소전극을 활성화 할 수 있고, 탄소전극의 산소관능기를 증대시켜 레독스 흐름전지의 용량과 효율을 향상 시킬 뿐 아니라 전극의 저항을 감소시키고 전지내 전압강하(IR drop)를 작게 하는 등 레독스 흐름전지의 전극특성을 향상시킨 전기화학적 활성화를 통한 탄소전극 제조방법 및 그 탄소전극과 그것으로 제조된 레독스 흐름전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 기후변화협약 발효에 따라 화석연료에 의한 지구 온난화의 주요 원인인 온실가스 배출 억제를 위해 태양광, 풍력, 연료전지 등 신재생에너지가 각광을 받으면서 실용화 보급이 진행되고 있다.

[0003] 그러나 재생에너지는 입지환경이나 자연조건에 크게 영향을 받으므로 출력 변동이 심하여 연속적 공급이 불가능하고 에너지 생산시점과 수요시점의 시간차가 발생하게 되어 에너지저장 시스템이 중요하게 대두된다.

[0004] 현재 대규모 태양광발전 및 풍력발전 단지에는 대용량 2차전지 저장시스템이 각광을 받고 있으며 대용량의 전력저장을 위한 2차전지로는 납축전지, NaS 전지 그리고 레독스 흐름 전지(RFB, redox flow battery) 등이 있다.

[0005] 상기 납축전지는 다른 전지에 비해 상당히 안정된 기술로써 산업용으로 널리 사용되고 있으나 낮은 효율 및 주

기적인 교체로 인한 유지 보수의 비용과 전지 교체시 발생하는 산업폐기물의 처리문제 등의 단점이 있다. 또한, NaS 전지의 경우 에너지 효율이 높은 것이 장점이나 300℃이상의 고온에서 작동하는 단점이 있다.

- [0006] 그러나, 레독스 흐름전지는 용량과 출력을 각기 독립적으로 설계할 수 있는 장점이 있어 주목받는 대용량 2차전지로 많은 연구가 수행되고 있다.
- [0007] 특히 레독스 흐름전지의 구성 요소 중 전극에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 대량생산 및 집적화를 목적으로 전극 제조 분야와 전극과 전해액의 반응성을 높이기 위한 전극 활성화에 대한 연구로 집약된다.
- [0008] 일반적으로 레독스 흐름 전지용 전극은 전기전도도와 기계적 강도가 우수하며 전지에 적용시 높은 효율을 보일 수 있어야 한다. 더욱이 가격이 저렴하고 활물질과의 산화-환원 반응성이 우수하면서 전극반응이 가역적이어야 한다.
- [0009] 상기 레독스 흐름전지의 전극으로 사용되는 탄소는 대개 소수성을 띠고 있기 때문에 다양한 방법을 이용하여 친수성을 향상시키기 위한 연구가 진행되고 있다.
- [0010] 또한 전극표면을 활성화 처리하면 탄소전극 표면에 다양한 관능기가 생성되는데, 레독스 전지에서 탄소표면과 바나듐 이온의 반응 메카니즘은 탄소와 바나듐과의 화학적 또는 전기화학적 반응이 아닌 탄소표면에 존재하는 관능기의 반응자리를 통해 바나듐 이온에서 탄소전극으로 전자가 이동하는 것을 보고되었다. 따라서 탄소전극의 전기화학적 특성을 개선하려면 탄소전극의 표면에 많은 반응자리를 만드는 것이 유리하다.
- [0011] 이러한 전극의 친수성을 개선할 뿐 아니라 전극의 반응성 향상시키기 위해 기존에는 열 및 가스를 이용하는 물리적 활성화, 산 및 염기를 이용하는 화학적 활성화 그리고 플라즈마 처리법 등이 보고되었다. 그러나 물리적 또는 화학적 처리를 통한 활성화 방법 등은 비용이 많이 들고 시간이 오래 걸린다는 단점이 있다.
- [0012] 따라서 저가의 비용으로 단시간동안 활성화할 수 있는 방법이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0013] 이에 본 발명에 따른 전기화학적 활성화를 통한 탄소전극 제조방법 및 그 탄소전극과 그것으로 제조된 레독스 흐름전지는,
- [0014] 단셀 또는 스택이 조립된 상태에서 탄소전극을 전기화학적 처리하여 단시간동안 저비용으로 활성화가 이루어지는 탄소전극의 제공을 목적으로 한다.
- [0015] 또한 전기화학적 처리된 탄소전극의 산소 관능기를 증가시켜 레독스 흐름전지의 용량과 전압효율(voltage efficiency)을 향상 시킬 뿐 아니라 전극의 저항을 감소시키고 전지내 전압강하(IR drop)를 작게하여 레독스 흐름전지의 특성을 향상시키는 방법을 제공하는 것에 목적이 있다.
- [0016] 아울러 본 발명은 위와 같이 제조된 전극을 사용하여 레독스 흐름전지에 제공하는 것에 그 목적이 있다.

과제 해결수단

- [0017] 상기 과제를 해소하기 위한 본 발명의 전기화학적 활성화를 통한 탄소전극 제조방법은,
- [0018] 활성화된 탄소전극 제조방법에 있어서, 단셀 또는 스택이 조립된 형태의 셀 전극부분에 증류수와 산의 혼합용액을 가득 채우는 단계와, 상기 전극 부분을 전기화학적으로 활성화하는 단계를 포함하여 이루어진다.
- [0019] 또한, 본 발명의 전기화학적 활성화를 통한 탄소전극 제조방법에 의해 제조된 탄소전극은,
- [0020] 셀의 전극부분에 혼합용액을 채우는 단계와, 전기화학적으로 활성화하는 단계를 통해 제조되어 XPS측정시 탄소-산소 단일결합 대 탄소-산소 이중결합의 비가 0.2~3를 갖는다.
- [0021] 또한, 본 발명의 레독스 흐름전지는, 본 발명의 전기화학적 활성화를 통한 탄소전극 제조방법에 의해 제조된 탄소전극을 사용하여 제조된다.

효 과

- [0022] 이상에서 상세히 기술한 바와 같이 본 발명의 전기화학적 활성화를 통한 탄소전극 제조방법 및 그 탄소전극과 그것으로 제조된 레독스 흐름전지는,
- [0023] 레독스 흐름전지용 탄소전극을 전기화학적 처리하여 단시간동안 저비용으로 탄소전극을 활성화하여 전극 저항을 감소시킨다.
- [0024] 또한 전기화학적 처리된 탄소전극의 산소 관능기를 증가시켜 레독스 흐름전지의 용량과 전압효율(voltage efficiency)을 향상 시킬 뿐 아니라 전지내 전압강하(IR drop)를 작게하는 등, 레독스 흐름전지의 특성을 향상시키는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명에 따른 전기화학적 활성화를 통한 탄소전극 제조방법은,
- [0026] 활성화된 탄소전극 제조방법은 먼저 혼합용액을 제조하게 된다. 상기 혼합용액은 증류수에 황산, 질산, 인산으로 이루어진 군으로부터 일종 또는 이종이상 혼합된 산을 0.1~20M 첨가하여 상온에서 약 1~3시간정도 교반해 제조한다.
- [0027] 다음으로는 레독스 전지용 탄소전극을 전기화학적 활성화하기 위해 셀을 조립한다. 셀은 단셀 또는 스택으로 조립된 셀을 선택 사용한다.
- [0028] 상기 조립된 셀을 욕조에 넣은 후 증류수와 산의 혼합물 채우거나 셀의 전극부분에 증류수와 산의 혼합물을 가득채우는 단계가 수행된다.
- [0029] 상기 셀내의 전극부분에 혼합용액이 가득 채운 다음으로는 전류를 가해 탄소전극을 활성화하는 단계가 수행된다. 이 때 활성화는 0.1~50V 전압에서 0.01~10V/s의 정전압을 주사하는 것을 1회~5000회 동안 반복하여 활성화시킨다.
- [0030] 상기 전압은 0.1V 미만의 범위에서는 전기화학적 활성화시 전극의 활성이 잘되지 않으며, 50V보다 높은 전압범위에서는 전기화학적 활성화시 전극에 손상이 가해진다. 또한, 상기 정전압 주사 속도보다 낮은 경우 전극의 활성이 잘되지 않으며, 높은 경우 전극에 손상이 가해짐으로 상기 범위내로 설정되는 것이 바람직하다. 아울러 상기 반복 주사횟수는 제시된 범위보다 더 많은 횟수로 반복하여도 전극의 활성화는 이루어지나 레독스 흐름전지에 적용시 효율이 나빠지는 경향이 있으므로, 상기 범위로 가해지는 것이 바람직하다.
- [0031] 또한, 본 발명의 전기화학적 활성화를 통한 탄소전극 제조방법에 의해 제조된 탄소전극은,
- [0032] 셀의 전극부분에 혼합용액을 채우는 단계와, 전기화학적으로 활성화하는 단계를 통해 제조되어 XPS측정시 탄소-산소 단일결합 대 탄소-산소 이중결합의 비가 0.2~3를 갖는다.
- [0033] 또한, 본 발명의 레독스 흐름전지는, 본 발명의 전기화학적 활성화를 통한 탄소전극 제조방법에 의해 제조된 탄소전극을 사용하여 제조된다.
- [0034] 상기 레독스 흐름전지는 전해액으로 0.1~7M의 바나듐이 포함된 1~10M의 황산용액을 사용하여 1~60mAh/ml의 용량을 가지거나, 60~99%의 전압효율(voltage efficiency)을 갖도록 한다.
- [0035] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세하게 설명하며, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위해 제시된 예일 뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 실시예 1

- [0037] - 탄소전극의 전기화학적 활성화
- [0038] 먼저 탄소전극을 3×4cm로 2개를 재단한 후 도 1과 같이 셀을 조립하였다.
- [0039] 도식된 셀(100)은 중앙에 멤브레인(10)을 위치시키고, 그 양측으로 각각 플로우프레임(20)과 탄소전극(30)과 집전체(40)를 배치하여 조립하였다.
- [0040] 이렇게 조립한 셀에 2M의 황산용액을 전극부에 2ml 주입하였다.
- [0041] 그 후, 집전체(current collector)를 통해 $\pm 2V$ 의 전압범위에서 1V/s의 정전압으로 전류를 주사하여 100, 200, 300, 400 그리고 500 사이클동안 반복하였다.
- [0042] 이렇게 제조된 탄소전극의 저항 변화를 도 2에 도시하였다. 이 경우 200사이클 동안 활성화한 탄소전극이 가장 저항이 작은 것을 확인할 수 있었다.
- [0043] 또한 각각의 사이클에 따라 XPS를 측정하여 산소(01s)피크를 탄소-산소 단일결합과, 탄소-산소 이중결합의 비율 변화를 도 3에 도시하였다.
- [0044] 그 결과, 200사이클 동안 활성화한 탄소전극이 탄소-산소 단일결합대 탄소-산소 이중결합의 비가 가장 높은 것을 확인할 수 있었다.
- [0045] **실시예 2**
- [0046] - 전기화학적 활성화된 탄소전극을 레독스 흐름전지에 적용하였을때 전기화학적 특성
- [0047] 상기 실시예 1을 통해 전극저항이 가장 작고 탄소-산소 단일결합대 탄소-산소 이중결합의 비가 가장 높은 200 사이클 탄소전극을 이용하여 도 1과 같은 셀을 조립하였다.
- [0048] 조립된 셀에 1M의 바나듐(4가와 3가)이 포함된 2M의 황산용액을 각각 양극과 음극부에 2ml 넣어 레독스 전지를 완성하였다.
- [0049] 제조된 레독스 전지에 대해 $5mA/cm^2$ 의 전류밀도로 충방전 특성을 조사하였으며, 동일한 방법으로 전기화학적 처리를 하지 않은 탄소전극을 레독스 셀을 조립하여 비교해 보았다.
- [0050] 도 4는 사이클에 따른 전기화학적 처리를 하지 않은 탄소전극과 200 사이클동안 전기화학적 처리한 탄소전극의 전압효율(voltage efficiency)변화를 나타내었다. 전기화학적 처리를 하지 않은 탄소전극보다 처리한 탄소전극의 전압효율이 더 좋은 것을 관찰할 수 있었으며, 또한 사이클이 진행됨에 따라 효율감소는 관찰되지 않는 것을 관찰할 수 있었다.
- [0051] 도 5a와 도 5b는 전기화학적 처리를 하지 않은 탄소전극(도5a)과 200사이클동안 전기화학적 처리한 탄소전극(도 5b)의 시간에 따른 전압의 변화를 나타낸 그래프이다.
- [0052] 전기화학적 처리를 하지 않은 탄소전극보다 처리한 탄소전극이 전압강화(IR drop)가 더 작은 것을 관찰할 수 있었다.
- [0053] 따라서 전기화학적 처리를 하지 않은 탄소전극보다 처리한 탄소전극이 레독스 전지용 전극으로 더 적합한 것을 알 수 있었다.

도면의 간단한 설명

- [0054] 도 1은 본 발명의 실시예에 의한 셀구조를 도시한 단면도.
- [0055] 도 2는 본 발명에 의해 제조된 탄소전극의 저항 변화를 나타낸 그래프.
- [0056] 도 3은 본 발명의 전류 주사 사이클에 따른 XPS를 측정하여 산소(01s)피크를 탄소-산소 단일결합과, 탄소-산소 이중결합의 비율 변화를 나타낸 그래프.
- [0057] 도 4는 본 발명에 의해 전기화학적 처리한 탄소전극과 처리하지 않은 탄소전극의 전압효율변화를 비교한 그래프.

[0058] 도 5a와 도 5b는 전기화학적 처리를 하지 않은 탄소전극과 200사이클동안 처리한 탄소전극의 시간에 따른 전압의 변화를 나타낸 그래프.

[0059] <도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

[0060] 100 : 셀

[0061] 10 : 멤브레인

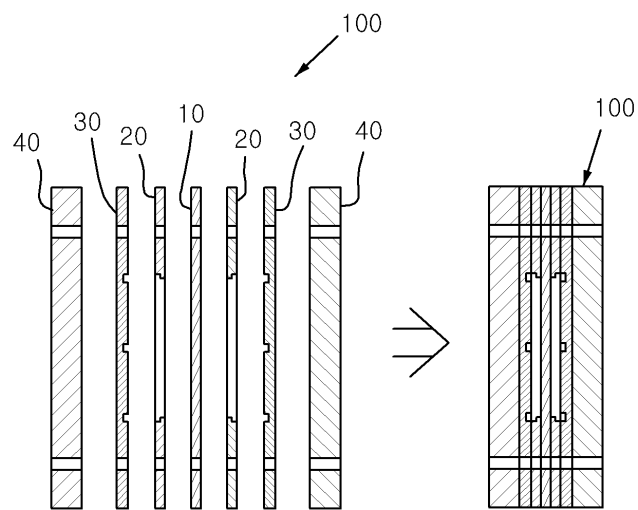
[0062] 20 : 플로우 프레임

[0063] 30 : 탄소전극

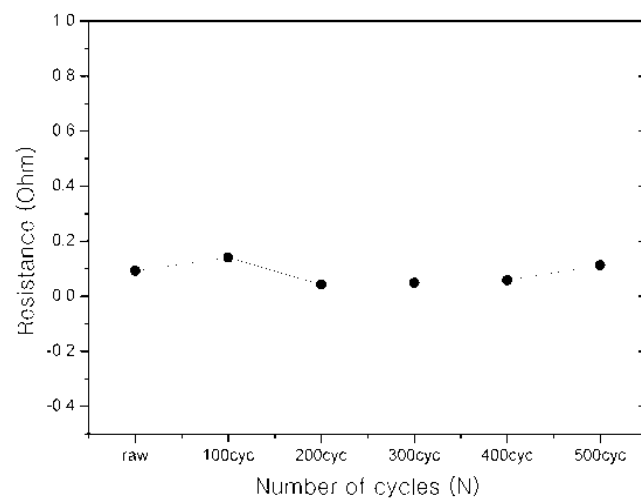
[0064] 40 : 집전체

도면

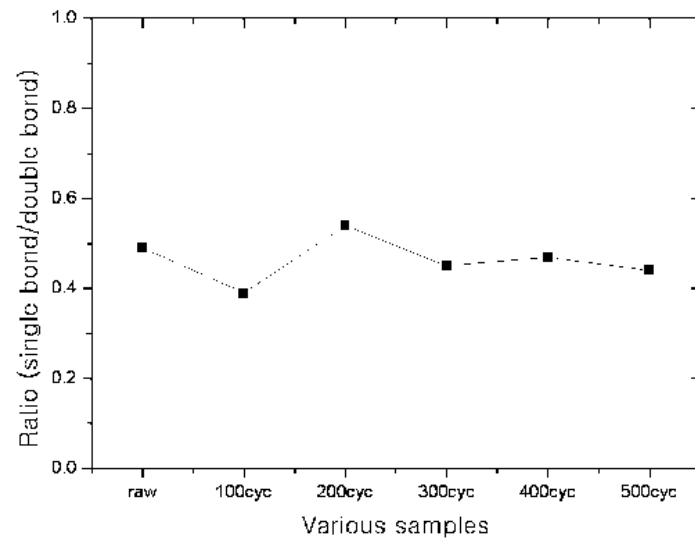
도면1



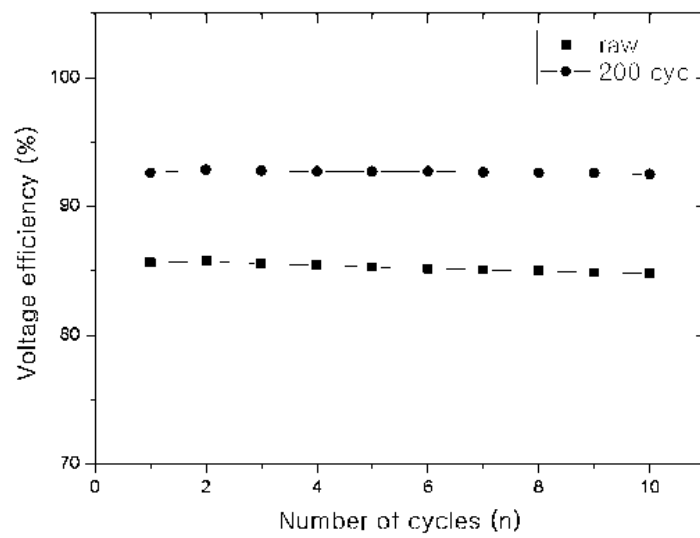
도면2



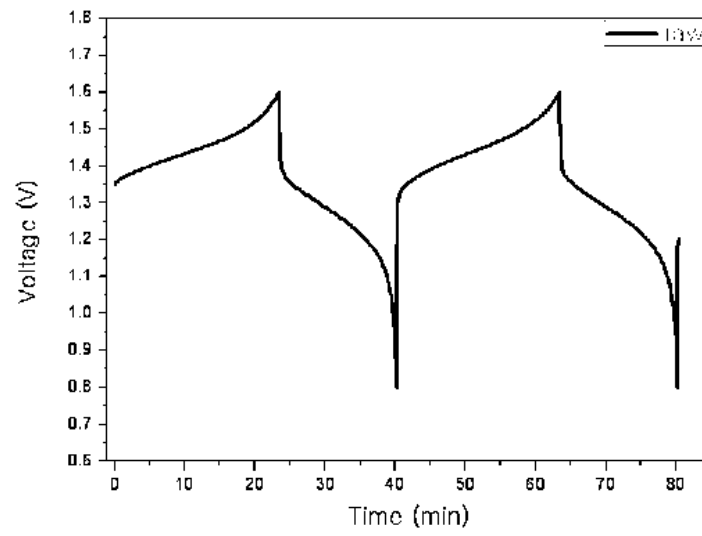
도면3



도면4



도면5a



도면5b

