

암모니아수 처리에 따른 바나듐 레독스 흐름전지용 탄소펠트 전극의 전기화학적 특성

김예슬* · 조세호* · 박세국*^{***} · 전재덕** · 이영석*[†]

*충남대학교 공과대학 정밀응용화학과, **한국에너지기술연구원
(2014년 3월 24일 접수, 2014년 4월 11일 심사, 2014년 4월 23일 채택)

Electrochemical Properties of Carbon Felt Electrode for Vanadium Redox Flow Batteries by Liquid Ammonia Treatment

Yesol Kim*, Seho Cho*, Se-Kook Park*^{***}, Jae-Deok Jeon**, and Young-Seak Lee*[†]

*Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

**Energy Storage Department, Korea Institute of Energy Research, Daejeon, 305-343, Korea

(Received March 24, 2014; Revised April 11, 2014; Accepted April 23, 2014)

본 연구에서는 바나듐 레독스 흐름전지의 효율을 향상시키고자 탄소펠트에 열산화 반응과 암모니아수 처리를 이용하여 질소가 도핑된 탄소펠트 전극을 제조하였다. 또한 제조된 탄소펠트 전극의 전기화학적 특성평가를 위하여 CV 실험 및 충/방전 실험을 실시하였다. 암모니아수 처리온도가 증가함에 따라 탄소펠트 표면의 질소 관능기가 증가함을 XPS를 통하여 확인하였으며, CV 측정 결과 암모니아수 처리된 탄소펠트는 열산화된 탄소펠트에 비하여 산화/환원의 반응성이 우수함을 확인하였다. 충/방전 실험결과 300 °C에서 암모니아수 처리한 탄소펠트 전극은 열산화된 탄소펠트 전극보다 에너지효율, 전압효율, 전류효율이 각각 약 6.93, 1.0, 4.5%씩 향상됨을 알 수 있었다. 이는 질소 관능기가 탄소펠트 전극과 전해질 사이의 전기화학적 성능 향상에 도움을 주었기 때문으로 사료된다.

In this study, nitrogen doped carbon felt (CFt) is prepared using thermal oxidation and liquid phase ammonia treatment to improve the efficiency for vanadium redox flow batteries (VRFB). The electrochemical properties of prepared CFt electrodes are investigated using cyclic voltammetry (CV) and charge/discharge test. The XPS result shows that the increase of liquid phase ammonia treatment temperature leads to the increased nitrogen functional group on the CFt surface. Redox reaction characteristics using CV reveal that the liquid phase ammonia treated CFt electrodes are more reversible than the thermally oxidized CFt. When CFt is treated by the liquid phase ammonia at 300 °C, VRFB cell energy efficiency, voltage efficiency, and current efficiency are increased about 6.93%, 1.0%, and 4.5%, respectively, compared to those of the thermally oxidized CFt. These results are because nitrogen functional groups on CFt help to improve the electrochemical properties of redox reaction between electrode and electrolyte interface.

Keywords: carbon felt; nitrogen doping; liquid phase ammonia treatment; redox reaction; vanadium redox flow batteries

1. 서 론

최근 인류 생활수준의 향상과 고도화된 산업구조의 형태로 인하여 에너지 수요량이 매년 급증하고 있는 실정이다. 이러한 에너지 수요량의 증가는 에너지 위기와 화석에너지 고갈과 같은 문제점을 야기한다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해서는 효율적인 에너지 공급과 저장에 대한 연구가 필요하다[1,2]. 효율적인 에너지 공급을 위하

여 풍력, 태양광, 조력, 수력 등과 같은 신재생에너지 보급이 확대되고 있지만, 신재생에너지의 경우 입지환경이나 자연조건에 영향을 많이 받기 때문에 연속적인 에너지 공급을 위해서 대용량 에너지 저장시스템이 필수적이라고 할 수 있다[3,4]. 이러한 대용량 에너지 저장시스템 중에서 최근 주목 받고 있는 것이 레독스 흐름전지(redox flow battery, RFB)이다. RFB는 다른 이차전지에 비하여 높은 에너지 효율, 긴 수명시간, 낮은 유지비용 및 설계의 유연성을 갖기 때문에, 대용량 에너지 저장시스템으로 꾸준히 연구되고 있다[2-5].

RFB는 연료물질로 사용되는 활성물질에 따라 다양한 형태로 존재한다. 그중에서 바나듐 레독스 흐름전지(vanadium redox flow battery, VRFB)는 유지비가 저렴하고 설계 유연성이 클 뿐만 아니라 장시간 사용이 가능하고 충/방전이 빠르다는 장점이 있어 실제적으로 가장 많이 사용되고 있다[6,7]. 특히, VRFB에서 가장 활발하게 연구가 이

† Corresponding Author: Chungnam National University, Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

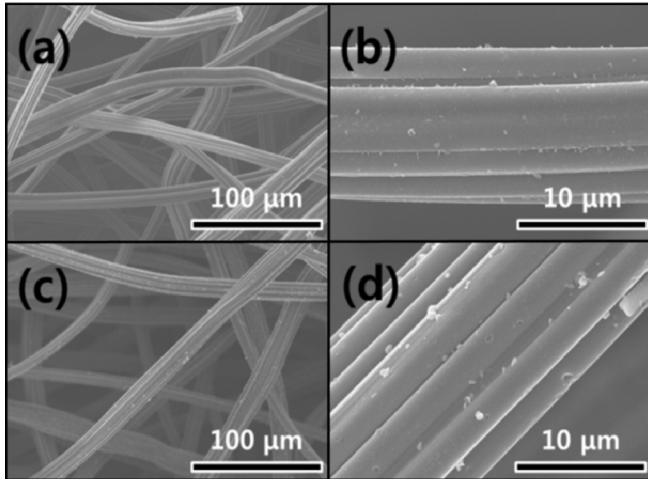


Figure 1. FE-SEM images of ((a) and (b)) RCFT and ((c) and (d)) Oxi-3NCFt.

루어지고 있는 부분은 전극으로써, 전극과 전해질의 반응성을 높이는 것이 가장 중요한 부분으로 여겨지고 있다[5-7]. VRFB용 전극은 전기 전도도와 기계적 강도가 우수해야 하며, 화학적, 전기화학적으로 안정해야 한다. 또한 전지에 적용하였을 때 높은 효율을 보일 수 있어야 하고, 가격이 저렴하며, 황성물질과의 산화/환원 반응이 가역적으로 이루어지는 물질이어야 한다[8]. 이러한 기준으로 볼 때 탄소재료는 가격이 저렴하고, 산 및 염기 등의 전해질에서 높은 내화학성을 지니고 있으며, 표면처리가 용이하기 때문에 VRFB의 전극재료로 가장 적합하다고 할 수 있다. 특히 탄소재료 중에서도 탄소펠트의 경우 내화학성, 넓은 전압 범위에서의 안정성, 고강도의 특성 때문에 VRFB 전극으로 많이 이용되고 있다[9,10]. 그러나 탄소재료인 탄소펠트는 표면이 소수성을 띠기 때문에 전해질 용액과 전극이 용이하게 반응할 수 있도록 표면 고분자 제거와 산소 관능기 도입 및 친수성 향상이 매우 중요하다 할 수 있다[11,12].

탄소재료는 다른 음이온이 도입되었을 때 전기화학적 성능이 달라지며 특히, 질소 원소의 경우 산화/환원 반응 등의 전기화학적 특성을 증가시킨다는 것은 여러 연구를 통해 밝혀져 왔다[13,14]. 하지만 바나듐 레독스 흐름전지용 전극재료인 탄소펠트의 경우 산소와 더불어 질소 원소가 도입되었을 때 바나듐 레독스 흐름전지에서의 성능과 전기화학적 특성변화와 관련된 연구는 미미한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 바나듐 레독스 흐름전지에 적합한 전극을 제조하고 이의 성능을 알아보고자 탄소펠트에 암모니아수 처리 온도를 달리하여 질소가 도입된 탄소펠트를 제조하였다. 또한, 각각 다른 온도에서 질소가 도입된 탄소펠트 전극에 대하여 물리화학적, 전기화학적 분석을 함으로서 이의 전극이 바나듐 레독스 흐름전지로서 적합한 지에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

본 실험에서는 VRFB의 전극으로 polyacrylonitrile계 탄소펠트인 GF-20-5FH (중량: 446 g/m², 순도: 99.99%, 비저항: 0.15 Ωcm, Nippon carbon, Japan)를 사용하였다. 바나듐 설페이트(VOSO₄ · 3.5H₂O, vanadium(IV) oxide sulfate, 99%, Wako)를 활물질로 사용하

였으며, 용매로는 황산(H₂SO₄, sulfuric acid, 95~98%, Aldrich)을 정제 없이 사용하였다. 또한 질소도입을 위하여 암모니아수(NH₃OH₂, ammonia solution, 28%, Samchun)를 정제 없이 사용하였다.

2.2. 탄소펠트의 암모니아수 처리 반응

탄소펠트의 아민화 반응은 열산화 된 탄소펠트에서 진행하였다. 탄소펠트의 열산화는 머플 로(muffle furnace)를 이용하여, 공기분위기하에서 자연대류 방식으로, 승온속도 5 °C/min로 하여 500 °C에서 5 h 진행하였다. 산화되지 않은 탄소펠트를 아민화 할 경우, 펠트의 아민기 도입이 용이하지 못할 뿐만 아니라 젖음성이 떨어져 충/방전 결과를 얻지 못하였기 때문에 열산화된 탄소펠트를 이용하여 암모니아수 처리를 진행하였다. 반응에 영향을 미치는 요소인 시간과 암모니아수 농도 및 부피를 각각 1 h, 28%, 50 ml로 고정하고, 반응온도를 100, 200, 300, 400 °C로 달리하여 실험을 진행하였다. 미처리 탄소펠트는 RCFt라 명명하였으며, 열산화된 탄소 펠트는 Oxi-CFt로 하였다. 그리고 온도를 달리하여 열산화된 탄소펠트에 암모니아 수 처리한 샘플을 각각 Oxi-1NCFt, Oxi-2NCFt, Oxi-3NCFt, Oxi-4NCFt로 명명하였다.

2.3. 질소가 도핑된 탄소펠트의 물리화학적 특성 평가

탄소펠트의 표면 특성을 전계방출 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM, Hitachi, S-5500, KBSi 전주센터)으로 관찰하였으며, 원소 구성 및 비율을 에너지분산형 분광기(energy dispersive spectroscopy, EDS, Hitachi, S-5500, KBSi 전주센터)로 확인하였다. 또한 탄소펠트의 젖음성을 확인하기 위하여 접촉각 측정기(Phoenix 300, Surface Electro Optics Co. Ltd, Korea)를 이용하여 접촉각 측정을 진행하였다. 미처리 및 각각의 방법을 통하여 표면처리 된 탄소펠트의 표면 관능기 특성은 광전자분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, MultiLab 2000, Thermo) 분석을 통하여 확인하였다.

2.4. 질소가 도핑된 탄소펠트의 전기화학적 특성 평가

표면처리에 따른 탄소 펠트 전극의 전기화학적 특성을 확인하기 위하여 computer-controlled potentiostat/galvanostat (Ivium Technologies, Netherlands)를 이용하여 삼전극계로 분석을 실시하였다. 작업전극으로 미처리 및 개질된 탄소펠트 전극, 기준전극으로는 SCE 전극, 상대전극으로는 백금전극을 이용하였다. 순환전압주사법(cyclic voltammetry, CV)측정은 0.05 M VOSO₄/1 M H₂SO₄ 전해질을 사용하였으며, -0.6 ~ 1.6 V 범위에서 2, 5, 10 mV/s의 전압주입속도로 분석을 실시하였다. 충/방전 실험을 위한 VRFB의 전해액은 2 M VOSO₄와 2 M H₂SO₄를 혼합한 수용액을 사용하였다. 충/방전 측정 시 이용한 셀은 서포터 플레이트, 집전체, 그래파이트 플레이트, 이온교환막으로 이루어졌다. 이온교환막은 Dupont사의 Nafion 117을 사용하였다. 탄소펠트 전극은 12 cm² (3 cm × 4 cm)의 면적으로 셀을 구성하였으며 이온교환막은 셀의 크기와 같게 하였다. 제조한 셀에 2.8 ml 전해액을 (-)극과 (+)극 내부에 침투시킨 후 충/방전 실험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 질소가 도핑된 탄소펠트의 표면특성 분석

Figure 1은 미처리 탄소펠트(RCFt)와 500 °C에서 열산화 후 300 °C에서 암모니아수 처리한 탄소펠트(Oxi-3NCFt)를 나타낸 SEM 결과이다. Figure 1에서 확인할 수 있듯이 RCFt와 Oxi-3NCFt의 표면 형상은

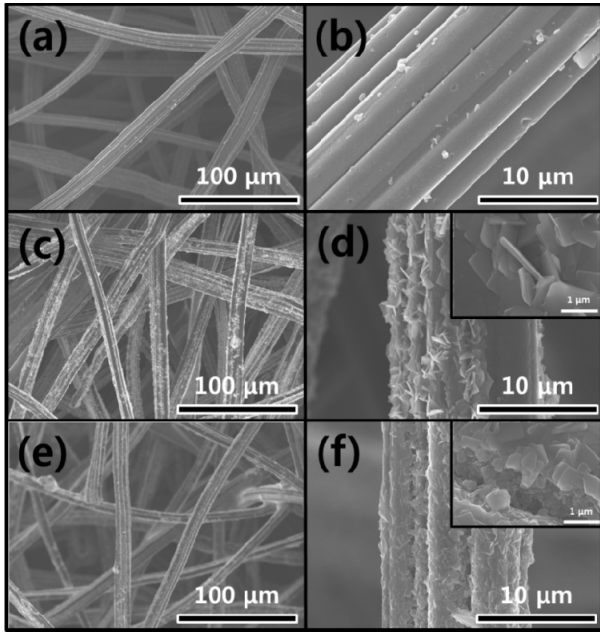


Figure 2. FE-SEM images of carbon felt after charge-discharge test; ((a) and (b)) CFT, ((c) and (d)) Oxi-3NCFt as anode, and ((e) and (f)) Oxi-3NCFt as cathode.

크게 변화가 없음을 확인할 수 있었다. 일반적으로 열산화 과정은 탄소펠트를 제조할 때 남아있던 미반응 전구물질 및 표면의 코팅물질을 제거하는 역할을 하기 때문에 표면형상의 변화가 없는 것으로 알려져 있으며[15], 열산화 후 암모니아수 처리과정을 추가하여도 탄소펠트 표면 변화에는 영향을 주지 않음을 확인할 수 있었다. Figure 2는 RCFt 및 Oxi-3NCFt의 충/방전 평가 후 양극 및 음극 탄소펠트 전극의 표면 형상 이미지를 나타낸 SEM 결과이다. Figure 2의 결과로부터 충/방전 실험 후 RCFt와 Oxi-3NCFt의 표면 형상의 차이가 있음을 확인하였다. RCFt의 경우 충/방전 후 탄소펠트의 표면 형상에는 크게 차이가 없으나, Oxi-3NCFt의 경우 전해질과 탄소펠트의 산화/환원 반응으로 인하여 탄소펠트의 표면형상이 변화한 것으로 사료된다. 즉, 전해질 안의 VOSO₄가 탄소펠트의 표면의 관능기와 산화/환원 과정을 거치면서 생긴 바나듐 산화물 결정으로 짐작된다. 이를 규명하기 위하여 EDS를 통하여 확인하였으며, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다.

3.2. 질소가 도핑된 탄소펠트의 접촉각 특성

탄소펠트의 전해질에 대한 젖음성을 확인하기 위하여 접촉각을 측정하였으며 이의 결과를 Figure 4에 나타내었다. 접촉각 분석은 전해질 용액(2 M VOSO₄/2 M H₂SO₄)을 이용하여 시행하였다. 미처리된 탄소펠트(RCFt)의 경우 전해액과의 접촉각이 114.09 (± 2.14)°으로 탄소펠트 표면이 전해질에 대한 젖음성이 낮음을 보여주었다. 이와 달리 열산화 및 암모니아수 처리된 샘플(Oxi-CFt, Oxi-1NCFt, Oxi-2NCFt, Oxi-3NCFt, Oxi-4NCFt)은 전해액이 곧바로 탄소펠트로 스며들어 접촉각을 측정할 수 없었다. 이는 탄소펠트 표면이 열산화 및 암모니아수 처리로 인하여 친수성으로 개질되었기 때문으로 사료된다[16]. 따라서 온도에 따른 암모니아수 처리 방법은 탄소펠트의 전해질에 대한 젖음성을 높이는 적합한 방법이라 사료된다.

3.3. 질소가 도핑된 탄소펠트의 표면화학적 특성

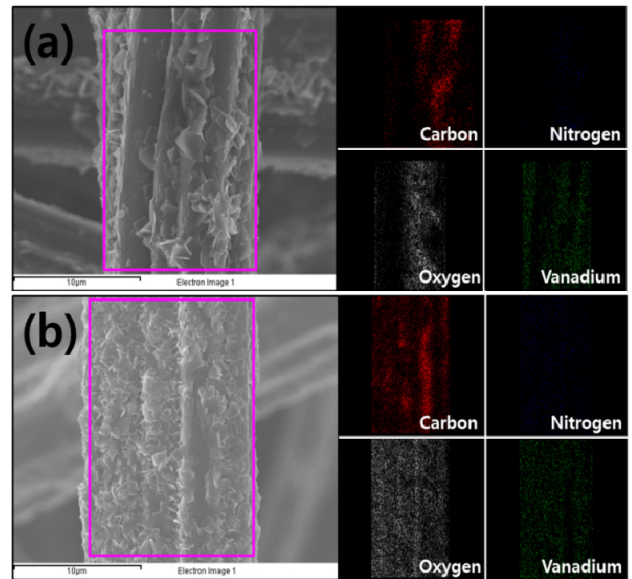


Figure 3. SEM image and its EDS mapping for carbon, oxygen, nitrogen, and vanadium; (a) Oxi-3NCFt as anode and (b) Oxi-3NCFt as cathode.

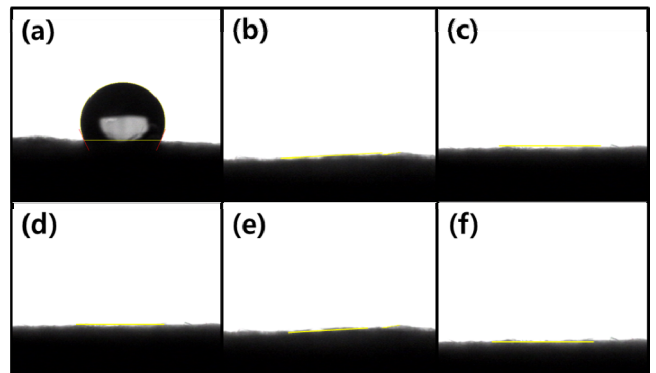


Figure 4. Contact angles measurement snapshot for vanadium electrolyte; (a) RCFt, (b) Oxi-CFt, (c) Oxi-1NCFt, (d) Oxi-2NCFt, (e) Oxi-3NCFt, and (f) Oxi-4NCFt.

온도조건에 따른 암모니아수 처리된 탄소펠트 표면의 원소 함량 및 결합구조의 변화를 확인하기 위하여 표면화학적 분석을 실시하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 탄소펠트의 표면화학적 특성은 전극의 전기화학적 특성에 영향을 미치는 중요한 요인으로 알려져 있다[17]. 열산화 처리 후 암모니아수 처리하지 않은 샘플(Oxi-CFt)의 경우 C1s 및 O1s 두 가지 주 피크가 확인되었으며, 탄소, 산소원소의 함량은 91.06%, 8.94%으로 각각 나타났다. 열산화 후 암모니아수 처리된 탄소펠트의 경우 C1s, O1s, N1s 세 가지 주 피크가 확인되었으며, 탄소, 산소, 질소원소의 함량은 암모니아수 처리 조건에 따라 Oxi-1NCFt에서 90.83, 8.72, 0.45%, Oxi-2NCFt에서 90.21, 8.58, 1.21%, Oxi-3NCFt에서 89.88, 8.39, 1.71%, Oxi-4NCFt에서 89.56, 7.67, 2.77%로 각각 확인되었다. XPS 결과에서 알 수 있듯이 암모니아수 처리온도가 높아질수록 탄소 및 산소 함량은 감소하고 질소함량이 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 Xu 등의 연구에서 알려진 것처럼 암모니아수 처리에 따라 질소 관능기가 탄소펠트의 탄소 및 산소

Table 1. Surface Element Analysis of the Non-Treated and Aminated Carbon Felts

Samples	Elemental contents (Atomic percent)		
	C1s	O1s	N1s
Oxi-CFt	91.06	8.94	-
Oxi-1NCFt	90.83	8.72	0.45
Oxi-2NCFt	90.21	8.58	1.21
Oxi-3NCFt	89.88	8.39	1.73
Oxi-4NCFt	89.56	7.67	2.77

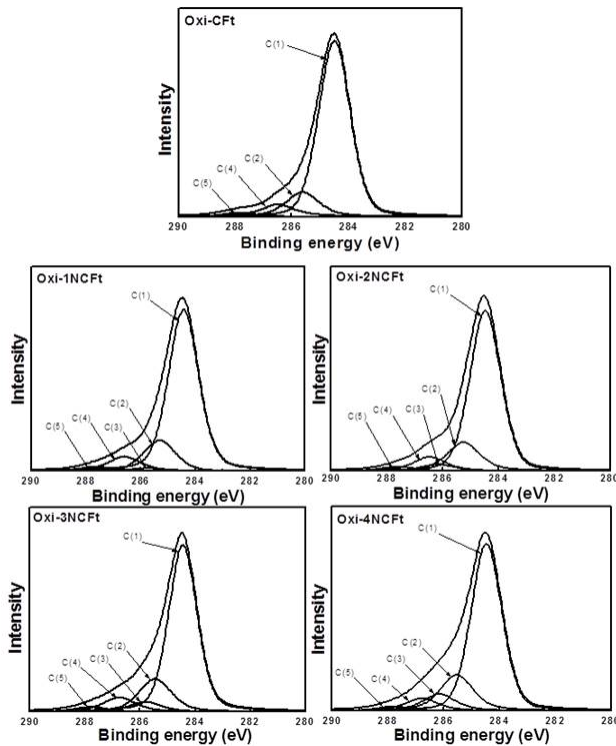


Figure 5. Deconvolution of the core level C1s spectra of Oxi-CFt, Oxi-1NCFt, Oxi-2NCFt, Oxi-3NCFt, and Oxi-4NCFt.

원자를 탈리시키면서 반응하였기 때문으로 생각된다[18].

암모니아수 처리 온도조건에 따른 탄소펠트 표면의 결합구조와 그 함량을 확인하기 위하여 C1s 및 N1s 피크를 각각의 결합구조를 보여 주는 세부 피크로 분할하였다. 피크의 분할은 미국 Unipress 회사의 피크분석 프로그램과 pseudo-Voigt 식 (1)을 이용하여 수행하였다[19].

$$F(E) = H \left[(1 - S) \exp \left(- \ln(2) \left(\frac{E - E_0}{FWHM} \right)^2 \right) + \frac{S}{1 + \left(\frac{E - E_0}{FWHM} \right)^2} \right] \quad (1)$$

위의 식에서 F(E)는 에너지의 E에서의 intensity를 의미하며, H는 피크의 높이, E₀는 피크의 중심 값, FWHM 피크의 반폭 값, 그리고 S는 symmetry와 Gaussian-Lorentzian의 혼합 비율과 관련된 shape function을 나타낸다.

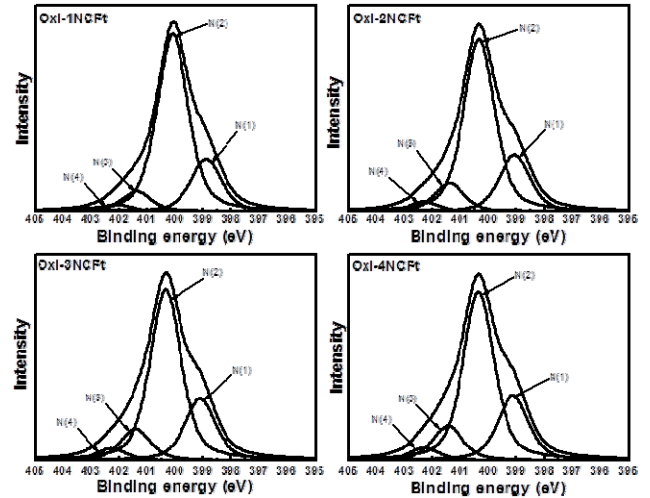


Figure 6. Deconvolution of the core level N1s spectra of Oxi-1NCFt, Oxi-2NCFt, Oxi-3NCFt, and Oxi-4NCFt.

C1s 주 피크의 분할 결과 그래프를 Figure 5에 나타내었으며 그로부터 얻어진 관능기 종류, 피크의 위치와 원소 함량 값을 Table 2에 정리하였다. Oxi-CFt의 C1s 피크는 각각 C(1) : C-C (sp³, 284.5 eV), C(2) : C-C (sp², 285.3 eV), C(4) : C-O (286.5 eV), C(5) : C = O (287.5 eV)로 분할되었다[20]. 온도별 암모니아수 처리 된 샘플인 Oxi-1NCFt, Oxi-2NCFt, Oxi-3NCFt, Oxi-4NCFt는 Oxi-CFt에서 나오지 않았던 C(3) : C-N (285.8 eV)의 결합이 관찰되었다[21]. 암모니아수 처리 온도가 증가할수록 C-O관능기 및 C = O관능기의 비율은 다소 감소하고, C-N의 관능기 비율이 크게 증가함을 확인할 수 있었다. C-O관능기의 경우 바나듐 이온과 산화/환원 반응을 하는 주요 관능기로서 VRFB의 전기화학적 특성 향상에 도움을 주는 관능기이다 [22-25]. 또한 탄소재료에 질소 관능기가 도입될 경우 전기 화학적 특성이 좋아지기 때문에[26,27] 산소 관능기와 함께 질소 관능기가 도입된다면 VRFB의 성능이 향상될 것으로 예상된다.

N1s 주 피크의 세부 분할 결과 그래프는 Figure 6에 나타내었으며 그로부터 얻어진 관능기 종류와 원소함량을 Table 2에 정리하였다. 아민화 처리된 탄소펠트의 N1s 피크는 각각 398.7, 400.4, 401.5, 402.2 eV의 결합에너지에서 N(1), N(2), N(3), N(4)의 네 가지 주 피크로 분할되었다. 이 네 가지 주 피크는 질소원자와 화학결합을 이루고 있는 탄소 및 산소원자의 결합형태에 따라서 나누어진다. N(1) : C-N = C (pyridinic, N-6), N(2) : C-N (pyrrolic/pyridone, N-5), N(3) : C-N+C

Table 2. Assignments and Peak Parameters of the C1s and N1s Components

Component	Peak position (eV)	Concentration (%)				
		Oxi-CFt	Oxi-1NCFt	Oxi-2NCFt	Oxi-3NCFt	Oxi-4NCFt
C(1)	C-C(sp ²)	76.95	74.14	70.96	68.59	66.22
C(2)	C-C(sp ³)	13.04	14.53	15.55	16.44	17.53
C(3)	C-N	-	1.33	3.56	5.05	8.14
C(4)	C-O	7.91	7.78	7.66	7.49	6.10
C(5)	C = O	2.10	2.22	2.27	2.43	2.01
N(1)	C-N = C	-	20.48	21.40	22.46	23.17
N(2)	C-N	-	68.69	64.01	61.71	59.90
N(3)	C-N ⁺ -C	-	8.13	10.68	11.48	12.38
N(4)	N-O	-	2.70	3.91	4.35	4.55

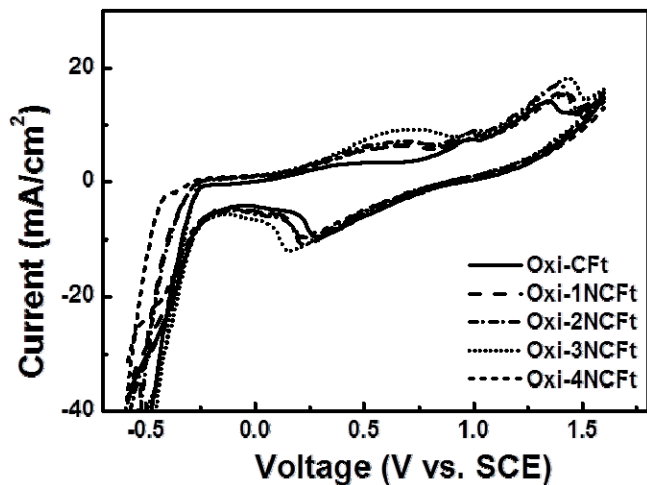


Figure 7. Cyclic voltammetry curves of Oxi-CFt, Oxi-1NCFt, Oxi-2NCFt, Oxi-3NCFt, and Oxi-4NCFt in 0.05 M VOSO₄/1 M H₂SO₄ electrolytes at 2 mV/s scan rate.

(quatery, N-Q), N(4) : N-O (pyridine N-oxide, N-X)의 결합구조를 의미한다[28-30]. Pyridinic 및 pyrrolic/pyridone는 π 결합을 갖는 sp² 형태를 띠고 있어 전기화학적 활성에 도움을 주는 것으로 알려져 있다[31]. quatery와 pyridine N-oxide는 sp³ 형태를 띠고 있지만, 질소의 결합이 하나 더 많아 양성 전하(positive charge)를 갖기 때문에 전자 전달의 통로역할을 하는 것으로 알려져 있다[32,33]. 따라서, 탄소 펠트의 표면에 생성된 질소 관능기는 탄소펠트 전극의 전기화학적 특성향상에 도움을 줄 것으로 생각된다.

3.4. 질소가 도핑된 탄소펠트의 cyclic voltammetry 특성

Figure 7은 온도별 암모니아수 처리된 전극의 CV결과를 보여주고 있다. CV결과를 통해 각 샘플들의 산화 또는 환원의 피크를 확인하였으며, 또한 산화와 환원이 발생하는 전압을 확인할 수 있었다. Figure 7에서 볼 수 있듯이 모든 샘플이 산소가 포함된 친수성 관능기에 의하여 전극의 산화/환원 반응성을 갖는다는 것을 확인할 수 있었다. 모든 샘플에서 공통적으로 약 1.3~1.5 V 부근에서 V(IV) → V(V)의 산

화 피크와 0.1~0.3 V 부근에서 V(V) → V(IV)의 환원 피크를 확인할 수 있는 가역반응을 보여주었다. 산화 및 환원 피크를 확인하였을 때, 500 °C에서 열산화된 Oxi-CFt 보다 온도별 암모니아수 처리된 샘플들이 산화/환원 피크가 더 높고 크다는 것을 확인할 수 있었다. 산화/환원 되는 전류의 피크높이가 크거나 면적이 넓다는 것은 전하 이동속도가 빠르다는 것을 의미하며, 열산화 처리보다 열산화 후 암모니아수 처리가 효과가 있음을 확인할 수 있었다[6]. 그중에서도 300 °C에서 암모니아수 처리를 한 Oxi-3NCFt가 가장 피크가 높고 넓은 면적을 갖는 것을 보았을 때 Oxi-3NCFt가 다른 샘플들(Oxi-CFt, Oxi-1NCFt, Oxi-2NCFt, Oxi-4NCFt)에 비하여 산화/환원 및 전하 이동속도가 우수한 것으로 판단된다. 이는 질소 관능기 중 pyridinic 및 pyrrolic/pyridone의 π 결합과 quatery와 pyridine N-oxide의 양성 전하(positive charge)로 인하여 탄소펠트와 전해질 사이의 산화/환원 및 이온전달이 용이해졌기 때문으로 사료된다[31-33]. 그러나 질소 관능기의 함량이 가장 높은 Oxi-4NCFt의 경우 XPS 결과를 통하여 알 수 있듯이 C-O관능기가 Oxi-3NCFt 샘플에 비하여 다소 감소된 경향을 나타내는데, 이로 인하여 바나듐이온의 산화/환원점이 감소되어 오히려 CV의 피크가 낮아진 것으로 생각된다. 즉, 질소 관능기의 역할보다 산소 관능기의 역할이 VRFB 성능에 주요한 요인인 것으로 사료된다.

3.5. 질소가 도핑된 탄소펠트의 충/방전 특성

Figure 8은 열산화 탄소펠트(Oxi-CFt)와 열산화 후 온도별 암모니아수 처리된 탄소펠트(Oxi-1NCFt, Oxi-2NCFt, Oxi-3NCFt, Oxi-4NCFt)의 충/방전 결과이다. Figure 8의 충/방전 실험결과에 대한 전류 효율, 에너지 효율, 전압 효율을 계산하여 Table 3에 나타내었다. 계산식은 아래와 같다[34].

$$\text{전류 효율: } \eta_c = \frac{\int_0^t I_{dis} dt}{\int_0^t I_{ch} dt} \times 100 \tag{2}$$

$$\text{에너지 효율: } \eta_E = \frac{\int_0^t V_{dis} I_{dis} dt}{\int_0^t V_{ch} I_{ch} dt} \times 100 \tag{3}$$

Table 3. VRFB Unit Cell Efficiencies of the Prepared Samples

Current density (mA/cm ²)	Sample name	Cell efficiency (%)		
		η_c	η_v	η_e
20	Oxi-CFt	91.95	87.62	80.57
	Oxi-1NCFt	95.18	87.06	82.87
	Oxi-2NCFt	96.20	87.78	84.44
	Oxi-3NCFt	96.49	88.25	86.16
	Oxi-4NCFt	96.79	87.63	84.82
40	Oxi-CFt	95.82	78.58	75.73
	Oxi-1NCFt	96.80	78.11	75.61
	Oxi-2NCFt	97.43	79.48	77.44
	Oxi-3NCFt	97.49	79.86	77.85
	Oxi-4NCFt	97.87	78.55	76.86
60	Oxi-CFt	97.30	71.26	67.84
	Oxi-1NCFt	98.02	69.83	68.45
	Oxi-2NCFt	98.19	72.17	70.86
	Oxi-3NCFt	98.40	72.51	71.36
	Oxi-4NCFt	98.73	69.76	68.87
80	Oxi-CFt	98.38	63.96	59.29
	Oxi-1NCFt	98.87	59.97	59.29
	Oxi-2NCFt	99.25	64.61	64.13
	Oxi-3NCFt	99.39	64.78	64.39
	Oxi-4NCFt	99.81	59.18	59.45
100	Oxi-CFt	99.15	56.34	49.34
	Oxi-1NCFt	95.98	51.94	49.85
	Oxi-2NCFt	99.35	55.68	56.99
	Oxi-3NCFt	99.73	56.01	56.41
	Oxi-4NCFt	99.36	51.55	52.25

η_c : coulombic efficiency, η_v : voltage efficiency, η_e : energy efficiency

$$\text{전압 효율: } \eta_E = \frac{\eta_E}{\eta_c} \times 100 \quad (4)$$

충/방전 곡선은 각 stage A, stage B, stage C 구간으로 해석이 가능하며 이 해석에 따라서 효율을 구할 수 있다. Stage A는 충전과 방전이 일어나는 영역, stage B는 충전과 방전이 끝나는 영역이다. Stage C는 충전과 방전이 시작하는 영역으로, 전압은 전극의 접촉저항과 전자저항과 밀접한 관계가 있으며, 이러한 저항에 덜 영향을 받을수록 충전이 시작되는 전압이 낮고, 방전이 시작되는 전압은 높게 형성된다고 알려져 있다[35]. Figure 8에서 보듯이 Oxi-CFt 보다 온도별 암모니아수 처리된 Oxi-1NCFt, Oxi-2NCFt, Oxi-3NCFt, Oxi-4NCFt가 IR-drop정도가 개선되었음을 확인할 수 있었다. IR-drop이 감소되었다는 것은 전극과 전해질 사이의 저항이 감소되어 충/방전 성능이 개선되었다는 뜻으로 판단된다[36-38]. 즉, 탄소펠트에 질소 관능기가 도입되어 π 결합과 양성전하의 역할로 인하여 탄소펠트전극과 전해질 사이에서 발생하는 $VO^{2+} \leftrightarrow VO_2^+$ 의 산화/환원 반응 및 이온전달이 용이해져 저항이 감소되는 것으로 사료된다[31-33,35]. 충/방전 곡선은 저항과 밀접한 관련이 있으며, 이러한 모든 것을 따져 보았을 때 Oxi-3NCFt가 가장 좋은 충/방전 곡선을 나타낸다. Oxi-4NCFt의 경우 오히려 충전과 방전이 되는 시간이 Oxi-3NCFt의 경우보다 감소된 결과를 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 XPS 결과를 통하여 예상할

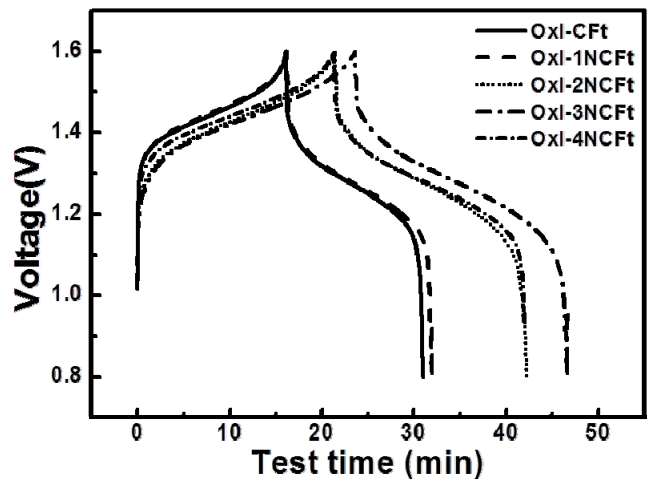


Figure 8. Charge-discharge curves of VRFB unit cell (Current density: 20 mA/cm²).

수 있는데, Oxi-4NCFt는 질소 관능기의 함량은 가장 높지만 C-O관능기의 함량은 가장 낮은 값을 갖기 때문에 생각된다. 즉, C-O관능기의 함량이 감소되어서 바나듐이온과 산화/환원되는 활성점이 줄어들었기 때문에 전해질과 전극 사이의 산화/환원되어 생성되는 전자가

감소하고, 따라서 충/방전 양도 감소된 것으로 사료된다. 따라서 VRFB 성능은 C-O 관능기가 가장 중요하며, 질소 관능기는 C-O와 바나듐이온의 산화/환원 반응을 도와주는 역할을 하는 것으로 판단된다. Table 3의 결과를 바탕으로 확인하였을 때, 대체적으로 암모니아수 처리를 한 샘플들이 Oxi-CFt에 비하여 향상된 값을 나타내었다. 특히 Oxi-CFt와 효율이 가장 높은 Oxi-3NCFt를 비교하였을 때 에너지효율, 전압효율, 전류효율이 각각 약 6.93, 1.0, 4.5%씩 증가함을 확인할 수 있었다(20 mA/cm² 기준).

4. 결 론

본 연구에서는 고성능의 VRFB 전극 제조를 위하여 탄소펠트에 암모니아수 처리를 하였으며, 그로부터 제조된 탄소펠트 전극의 물리화학적 특성과 전기화학적 특성에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 탄소펠트에 열산화 후 암모니아수 처리방법은 탄소펠트 전극의 전해질에 대한 젖음성을 향상시키는 방법임을 접촉각 측정을 통하여 확인할 수 있었으며, 암모니아수 처리 온도가 증가할수록 산소 관능기의 함량은 감소하고 질소 관능기의 함량이 증가함을 알 수 있었다. 본 연구에서 열산화 후 암모니아수 처리한 탄소펠트 전극과 암모니아수 처리를 하지 않은 탄소펠트 전극의 전기화학적 특성을 비교한 결과, 암모니아수 처리한 샘플은 전기적 활성에 도움이 되는 질소 관능기가 산소 관능기와 함께 도입되었기 때문에 암모니아수 처리를 하지 않은 샘플보다 산화/환원 피크가 향상되었으며, 전극/전해질 사이의 저항이 감소된 결과를 확인할 수 있었다. 특히 300 °C에서 암모니아수 처리한 탄소펠트 전극은 가장 우수한 에너지효율(86.16%), 전압효율(88.25%), 전류효율(96.79%) 값을 나타내었으며, 이와 같은 결과는 열산화 후 암모니아수 처리방법이 바나듐 레독스 흐름전지용 전극을 개선함에 있어서 적합한 방법임을 확인할 수 있었다.

References

1. P. Alotto, M. Guarnieri, and F. Moro, Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review, *Renew. Sust. Energ. Rew.*, **29**, 325-335 (2014).
2. C. P. d. León, A. F. Ferrer, J. G. Garcia, D. A. Szanto, and F. C. Walsh, Redox flow cells for energy conversion, *J. Power Sources*, **160**, 716-732 (2006).
3. A. D. Blasi, O. D. Blasi, N. Briguglio, A. S. Arico, D. Sebastian, M. J. Lazaro, G. Monforte, and V. Antonucci, Investigation of several graphite-based electrodes for vanadium redox flow cell, *J. Power Sources*, **227**, 15-23 (2013).
4. P. Zhao, H. Zhang, H. Zhou, J. Chen, S. Gao, and B. Yi, Characteristics and performance of 10 kW class all-vanadium redox-flow battery stack, *J. Power Sources*, **162**, 1416-1420 (2006).
5. H. Q. Zhu, Y. M. Zhang, L. Yue, W. S. Li, G. L. Li, D. Shu, and H. Y. Chen, Graphite - carbon nanotube composite electrodes for all vanadium redox flow battery, *J. Power Sources*, **184**, 637-640 (2008).
6. J. C. Kim, C. H. Ryu, and A. S. Kang, The anodic oxidation of carbon felt electrodes for the all vanadium redox-flow battery, *Appl. Chem. Eng.*, **12**, 517-522 (2001).
7. H. S. Kim, Electrochemical properties of graphite-based electrodes for redox flow batteries, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **32**, 571-575 (2011).
8. H. Kaneko, K. Nozaki, Y. Wada, T. Aoki, A. Negishi, and M. Kamimoto, Vanadium redox reactions and carbon electrodes for vanadium redox flow battery, *Electrochim. Acta*, **36**, 1191-1196 (1991).
9. 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, *Electrochim. Acta*, **51**, 6304-6312 (2006).
10. F. Q. Xue, H. T. Zhang, C. X. Wu, T. Ning, and X. Xu, Performance and mechanism of Prussian blue (PB) modified carbon felt electrode, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **19**, s594-s599 (2009).
11. Z. Gonzalez, A. Sanchez, C. Blanco, M. Granda, R. Menendez, and R. Santamaria, Enhanced performance of a Bi-modified graphite felt as the positive electrode of a vanadium redox flow battery, *Electrochem. Commun.*, **13**, 1379-1382 (2011).
12. C. Gao, N. Wang, S. Peng, S. Liu, Y. Lei, X. Liang, S. Zeng, and H. Zi, Influence of Fenton's reagent treatment on electrochemical properties of graphite felt for all vanadium redox flow battery, *Electrochim. Acta*, **88**, 193-202 (2013).
13. S. Maldonado and K. J. Stevenson, Influence of nitrogen doping on oxygen reduction electrocatalysis at carbon nanofiber electrodes, *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 4707-4716 (2005).
14. N. D. Kim, W. Kim, J. B. Joo, S. Oh, P. Kim, Y. Kim, and J. Yi, Electrochemical capacitor performance of N-doped mesoporous carbons prepared by ammoxidation, *J. Power Sources*, **180**, 671-675 (2008).
15. B. Sun and M. S. Kazacos, Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application - part II. Acid treatments, *Electrochim. Acta*, **37**, 2459-2465 (1992).
16. T. M. Tseng, R. H. Huang, C. Y. Huang, K. L. Hsueh, and F. S. Shieu, Improvement of titanium dioxide addition on carbon black composite for negative electrode in vanadium redox flow battery, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1269-A1275 (2013).
17. K. J. Kim, Y. J. Kim, J. H. Kim, and M. S. Park, The effects of surface modification on carbon felt electrodes for use in vanadium redox flow batteries, *Mater. Chem. Phys.*, **131**, 547-553 (2011).
18. L. Xu, J. Guo, F. Jin, and H. Zeng, Removal of SO₂ from O₂-containing flue gas by activated carbon fiber (ACF) impregnated with NH₃, *Chemosphere.*, **62**, 823-826 (2006).
19. E. Jeong, M. J. Jung, and Y. S. Lee, Role of fluorination in improvement of the electrochemical properties of activated carbon nanofiber electrodes, *J. Fluorine Chem.*, **150**, 98-103 (2013).
20. C. Popov, M. F. Plass, A. Bergmaier, and W. Kulisch, Synthesis of carbon nitride films by low-power inductively coupled plasma-activated transport reactions from a solid carbon source, *Appl. Phys. A.*, **69**, 241-244 (1999).
21. B. C. Bai, S. Cho, H. R. Yu, K. B. Yi, K. D. Kim, and Y. S. Lee, Effects of aminated carbon molecular sieves on breakthrough curve behavior in CO₂/CH₄ separation, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 776-783 (2013).
22. L. Yue, W. Li, F. Sun, L. Zhao, and L. Xing, Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery, *Carbon*, **48**, 3079-3090 (2010).
23. B. Sun and M. S. Kazacos, Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application-part II. Acid treatments, *Electrochim. Acta*, **37**, 2459-2465 (1992).

- (1992).
24. Z. G. Iez, C. Botas, P. Alvarez, S. Roldan, C. Blanco, R. Santamaria, M. Granda, and R. Menendez, Thermally reduced graphite oxide as positive electrode in vanadium redox flow batteries, *Carbon*, **50**, 828-834 (2012).
 25. P. Han, H. Wang, Z. Liu, X. Chen, W. Ma, J. Yao, Y. Zhu, and G. Cui, Graphene oxide nanoplatelets as excellent electrochemical active materials for $\text{VO}_2^+/\text{V}^{2+}$ and $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ redox couples for a vanadium redox flow battery, *Carbon*, **49**, 693-700 (2011).
 26. M. Muraoka, H. Tomonaga, and M. Nagai, Ammonia-treated brown coal and its activity for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cell, *Fuel*, **97**, 211-218 (2012).
 27. Z. Mou, X. Chen, Y. Du, X. Wang, P. Yang, and S. Wang, Forming mechanism of nitrogen doped graphene prepared by thermal solid-state reaction of graphite oxide and urea, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 1704-1710 (2011).
 28. P. H. Matter, L. Zhang, and U. S. Ozkan, The role of nanostructure in nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction, *J. Catal.*, **239**, 83-96 (2006).
 29. R. Arrigo, M. Havecker, R. Schlogl, and D. S. Su, Dynamic surface rearrangement and thermal stability of nitrogen functional groups on carbon nanotubes, *Chem. Commun.*, 4891-4893 (2008).
 30. J. R. Pels, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Q. Zhu, and K. M. Thomas, Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis, *Carbon*, **33**, 1641-1653 (1995).
 31. M. Seredych, D. H. Jurcakova, G. O. Lu, and T. J. Bandoz, Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance, *Carbon*, **46**, 1475-1488 (2008).
 32. J. W. Lim, E. Jeong, M. J. Jung, S. I. Lee, and Y. S. Lee, Effect of simultaneous etching and N-doping on the surface and electrochemical properties of AC, *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 116-122 (2012).
 33. Y. Shao, X. Wang, M. Engelhard, C. Wang, S. Dai, Jun Liu, Z. Yang, and Y. Lin, Nitrogen-doped mesoporous carbon for energy storage in vanadium redox flow batteries, *J. Power Sources*, **195**, 4375-4379 (2010).
 34. D. Ha, S. K. Kim, D. Jung, S. Lim, D. H. Peck, B. Lee, and K. Lee, Effect of carbon felt oxidation methods on the electrode performance of vanadium redox flow battery, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **12**, 263-270 (2009).
 35. T. Wu, K. Huang, S. Liu, S. Zhuang, D. Fang, S. Li, D. Lu, and A. Su, Hydrothermal ammoniated treatment of PAN-graphite felt for vanadium redox flow battery, *J. Solid state Electrochem.*, **16**, 579-585 (2012).
 36. J. Kim, M. Choi, and R. Ryoo, Synthesis of mesoporous carbons with controllable N-content and their supercapacitor properties, *Bull. Korea Chem. Soc.*, **29**, 413-416 (2008).
 37. M. J. Jung, E. Jeong, S. Cho, S. Y. Yeo, and Y. S. Lee, Effects of surface chemical properties of activated carbon modified by amino-fluorination for electric double-layer capacitor, *J. Colloid Interf. Sci.*, **381**, 152-157 (2012).
 38. W. G. Pell, B. E. Conway, and N. Marincic, Analysis of non-uniform charge/discharge and rate effects in porous carbon capacitors containing sub-optimal electrolyte concentrations, *J. Electroanal. Chem.*, **491**, 9-21 (2000).