Korean Chem. Eng. Res., 57(3), 408-412 (2019)
https://doi.org/10.9713/kcer.2019.57.3.408
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

Urea를 이용한 바나듐 레독스 흐름 전지용 카본 펠트 전극 개발

김소연 · 김한성†

연세대학교 화공생명공학과
03722 서울특별시 서대문구 연세로 50
(2019년 2월 17일 접수, 2019년 3월 27일 채택)

Development of Carbon Felt Electrode Using Urea for Vanadium Redox Flow Batteries

So Yeon Kim and Hansung Kim†

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 50, Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul, 03722, Korea
(Received 17 February 2019; accepted 27 March 2019)

요 약

본 연구에서는 urea를 이용해 질소 도핑된 카본 펠트 전극을 제조하고 이를 바나듐 레독스 흐름 전지용 전극으로 적용하였다. Urea는 암모니아 보다 취급이 용이할 뿐 아니라 고온 열분해를 통해 NH_2 라디칼이 발생하여 탄소 표면에 질소 작용기를 만들고 이는 바나듐 이온의 산화/환원 반응을 향상시키는 활성점(active site)로 작용한다. Urea로 활성화된 카본 펠트 전극은 150 mA cm^2의 전류 밀도에서 14.9 Ah/L의 방전 용량을 보였으며 이는 산소작용기로 활성화된 카본 펠트(OGF) 및 비활성화 카본 펠트(GF)보다 각각 23% 및 187% 더 높았다. 이러한 결과는 urea로 활성화된 카본 펠트 전극이 레독스 흐름 전지용 전극 소재로 사용될 수 있는 가능성을 보여준다.

Abstract – In this study, nitrogen doped carbon felt was prepared by pyrolysis of urea at high temperature and applied as an electrode for vanadium redox flow cell. Urea is easier to handle than ammonia and forms NH_2 radicals at higher temperatures, creating a nitrogen functional group on the carbon surface and acting as an active site in the vanadium redox reaction. Therefore, the discharge capacity of activated carbon felt electrodes using urea was 14.9 Ah/L at a current density of 150 mA/cm^2, which is 23% and 187% higher than OGF and GF, respectively. These results show the possibility that activated carbon felt electrode using urea can be used as electrode material for redox flow battery.

Key words: Vanadium redox flow battery, Nitrogen doping, Urea, electrode activation, Nitrogen functional group

1. 서 론

태양열 및 풍력과 같은 재생 가능 에너지는 전기에너지 생산량이 일정하지 않기 때문에 전력 수요에 능동적으로 대응하기 위해서 잉여 에너지를 저장할 필요가 있다. 다양한 에너지 저장 시스템 중에서 바나듐 레독스 흐름전지(vanadium redox flow battery, VRFB)는 설계 유연성 및 안전성 그리고 긴 사용수명으로 인해 대규모 전기에너지 저장 장치로 관심을 받고 있다. VRFB는 양극 및 음극 전해질 모두에 바나듐 이온을 사용한다. 음극에서는 V(II)/V(III) 산화환원이 일어나고 양극에서는 V(IV)/V(V) 반응이 일어나기 때문에 전해질막 투과에 의한 이온 확산과 같은 오염문제를 극복할 수 있다[1-3].

바나듐 이온의 산화 환원 반응은 전극 표면에서 발생하기 때문에 VRFB의 에너지 효율은 전극의 전기화학적 활성에 크게 영향을 받는다. VRFB에는 일반적으로 카본 펠트(carbon felt)가 전극으로 사용된다. 카본 펠트는 산성 전해질에 대한 내부식성이 높고 다공질 3D 구조를 가지고 있기 때문에 바나듐 용액이 원활하게 흐를 수 있을 뿐 아니라 산화 환원 반응이 가능한 넓은 반응 면적을 제공한다. 그러나 카본펠트 전극의 낮은 전기 화학적 활성은 VRFB 시스템의 에너지 효율을 낮추는 주요 요인 중 하나로 알려져 있다. 따라서 전극의 전기화학적 활성을 향상시키기 위한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 가장 보편적인 전극 활성화방법으로는 열처리[4], 산처리[5,6], 전기화학적 산화[7,8] 및 오존[9]을 통해서 카본펠트 전극 표면 위에 전기화학적 활성점으로 작용하는 산소작용기를 형성시키는 방법이다.

그 외 최근 질소 도핑된 탄소를 사용하여 전기화학적 반응속도를 증가시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다[10]. 질소 작용기를 도입하는 방법으로 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)[11], 암모니아의 열처리법[12], 질소 도핑된 탄소 분말 코팅법[13], 도파민 코팅법[14], 그리고 폴리피롤(polypyrrole, ppy) 코팅법[15]

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: elchem@yonsei.ac.kr
‡이 논문은 연세대학교 설용건 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

등이 보고가 되었다. 하지만 여전히 질소작용기를 효과적으로 간단히 도입하기 위한 공정 개발은 고성능 VRFB의 개발을 위한 과제로 남아 있다.

본 연구에서는 카본 펠트 표면에 질소를 도핑하기 위해서 질소를 함유하고 있는 urea를 열처리하여 NH_2 라디칼을 형성하고 이를 통해 간단히 질소 도핑된 카본 펠트를 제조하였다. 다양한 물리적 및 전기 화학적 분석을 이용하여 urea 열처리로 활성화된 카본 펠트 전극의 촉매 특성을 평가하고 이를 VRFB 용 전극으로 적용하였으며 종래의 공기 열처리 활성화 과정으로 제조된 카본 펠트 전극 성능과 비교하였다.

2. 실험 방법

2-1. 질소 도핑된 카본 펠트 전극 제조

본 실험에서는 urea를 이용하여 질소 도핑된 카본 펠트 전극을 제조하였다. 3 mm 두께의 카본 펠트(graphite felt, Nippon Carbon)를 3.0 cm × 3.0 cm 크기로 잘라 urea와 함께 고온 전기로에 넣고 Ar 기체를 흘려주면서 5 ºC/분의 속도로 900 ºC까지 승온 시킨 후 30 분동안 열처리를 진행하였다. Urea는 카본 펠트 질량 대비1, 5, 10 배로 변화시키면서 열처리를 진행하였다.

2-2. 전기화학적 및 물리적 특성 평가

VO^{2+}/VO_2^+ 산화 환원 반응에 대한 전기 화학적 활성을 평가하기 위해 0.1 M $VOSO_4$ + 3.0M H_2SO_4 전해질을 사용하는 삼전극 시스템으로 순환 전압 전류(cyclic voltammetry, CV) 측정 시험을 수행 하였다. 전압 범위는 0.0-1.0 V (vs. $Hg/HgSO_4$)이며 주사 속도는 5 mV/s이다. 전기 화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)은 10^{-2}~10^5 Hz의 주파수 범위에서 측정하였다. 전극의 표면 형상은 주사 전자 현미경(FE-SEM, JEOL-7001F)을 이용하였으며 X선 광전자 분광법(XPS, K-alpha, Thermo, UK)을 사용하여 전극 표면의 성분을 분석하였다.

2-3. VRFB단전지 충방전 실험

충전/방전 시험에 사용 된 단일 셀은 9 cm^2 면적의 전극과 Nafion 117을 전해질막으로 사용하였으며 수직 유동 채널(80 × 80 × 3.4 mm), 두 개의 흑연 극판(80 × 80 × 5 mm), 두 개의 동판(80 × 80 × 1 mm) 및 두 개의 알루미늄 플레이트(110 × 110 × 7 mm)으로 구성하였다. 초기 V(IV) 용액은 1.5 M $VOSO_4$를 3 M 황산에 용해시켜 제조 하였다. V(III) 표준 용액을 얻기 위해, 같은 양의 V(IV) 용액을 양극 및 음극에 사용하고 4 mA/cm^2의 정전류 밀도에서 1.6 V까지 충전시켰다. 음극(1.5M V^{3+} + 3M H_2SO_4)과 양극 전해질(1.5 M VO^{2+} + 3M H_2SO_4)은 각각 20 ml이며, 모든 전해질은 대기와 접촉을 차단하였고 V(II)의 산화를 방지하기 위해 음극 전해질에는 질소 가스를 흘려주었다. 충방전 시험은 배터리 테스트 시스템 (Scribner Associates Inc.)을 사용하여 20 ccm 유속으로 수행되었다. 충방전 전압 범위는 0.8~1.6 V 사이이며, 50~150 mA/cm^2 사이의 다양한 전류 밀도에서 정전류 모드로 충전/방전을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 순수 카본 펠트와 urea로 열처리 된 카본 펠트의 SEM

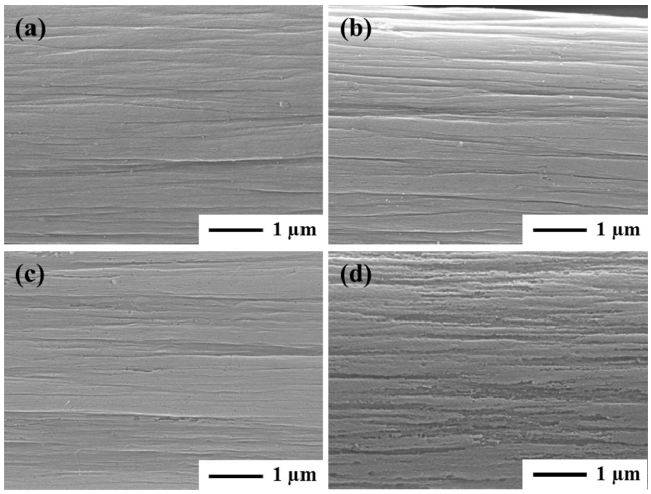

Fig. 1. SEM images of (a) Pristine graphite felt, (b) UGF-1-900, (c) UGF-5-900, and (d) UGF-10-900.

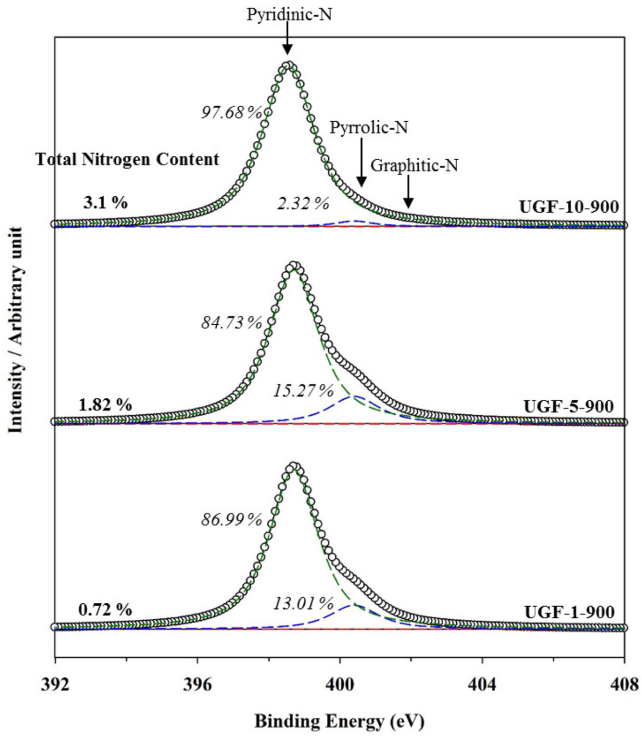

Fig. 2. N1s XPS spectra deconvoluted for urea heat-treated graphite felts.

이미지를 보여준다. 초기 카본 펠트는 비교적 매끄러운 표면을 보여주고 있으며 카본 펠트 질량 대비 1배(UGF-1-900) 그리고 5배의 urea (UGF-5-900)로 열처리 한 카본 펠트에서도 표면의 형태는 크게 변하지 않았다. 하지만 urea의 질량을 10배로 증가하였을 경우 펠트 표면은 거칠어 졌으며 표면에 침전물이 있는 것으로 관찰되었다. 펠트 전극의 표면 성분 분석을 위해서 XPS를 실시하였고 N 1s 피크에 대한 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. 질소는 초기 카본 펠트에서는 검출되지 않았지만 urea를 이용한 고온 열처리 후, 전체 질소 함량은 urea의 질량비가 증가함에 따라 증가하였다. UGF-1-900, UGF-5-900 및 UGF-10-900은 각각 0.72, 1.82, 3.1 at%의 질소 함량을 나타내었다. Urea는 고온 열처리과정에서 NH_2 라디칼을

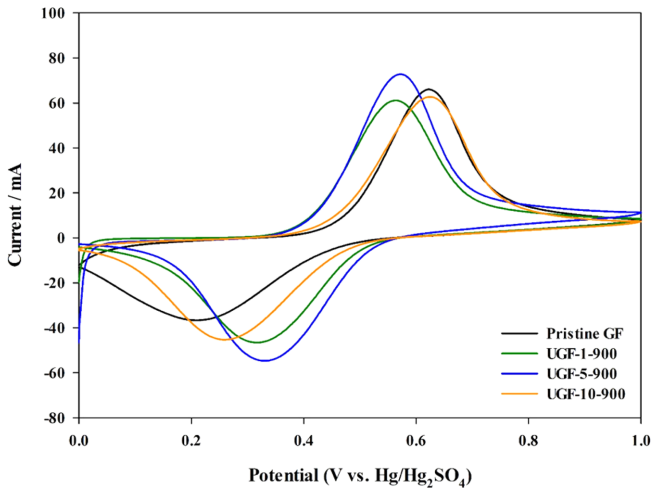

Fig. 3. Cyclic voltammograms of urea heat-treated graphite felts with different mass ratio of graphite felt and urea in 0.1 M $VOSO_4$ + 3.0 M H_2SO_4 electrolyte at a scan rate of 5 mV/s with potential window of 0.0 V to 1.0 V vs. Hg/Hg_2SO_4.

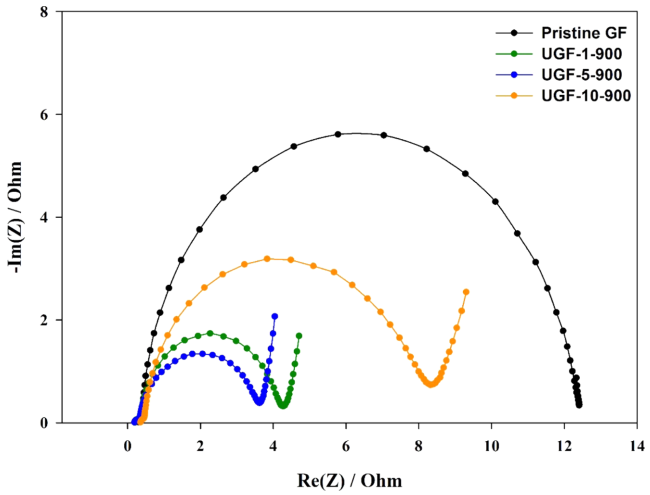

Fig. 4. Nyquist plots of urea heat-treated graphite felts with different mass ratio of graphite felt and urea in a frequency range from 10^{-2} to 10^{-5} Hz in 0.1 M $VOSO_4$ + 3.0 M H_2SO_4 electrolyte at open circuit voltage.

발생시키고 이는 카본 펠트 전극 표면에 질소 도핑된 질소 작용기를 형성시킨다[16]. 도핑된 질소는 결합하지 않은 한 쌍의 전자를 제공하여 바나듐 양이온의 흡착을 용이하게 하고 또한 전자 전달을 향상시켜 전기 화학 촉매 활성을 높이는 것으로 알려져 있다[17]. N 1s 스펙트럼은 pyridinic-N (398.7 eV), pyrrolic-N (400.4 eV) 그리고 graphitic-N (401.4 eV)에 해당하는 3 개의 피크로 분해될 수 있다[18]. 그 결과 UGF-1-900과 UGF-5-900 거의 동일한 약 85%의 pyridinic-N 과 소량의 pyrrolic-N 을 가지고 있었지만 UGF-10-900 에서는 pyridinic-N 이 97%로 다른 경향을 보였다.

Fig. 3은 각 카본 펠트 전극들에 대한 바나듐 이온의 전기화학적 산화 환원 활성을 평가한 CV 결과를 보여준다. 비교를 위해 아무런 활성화를 하지 않은 카본 펠트(GF)를 같은 조건에서 측정하였다. 일반적으로 CV에서 측정되는 산화와 환원 peak potential 차이(ΔEp), 피크 산화 및 환원 전류 그리고 이들의 비(Ipa/Ipc)는 전기 촉매 활성을 평가에 사용되는 주요 인자들이다. Fig. 3에 보듯이 urea로 활성화 된 카본 펠트 전극이 비활성화 된 카본 펠트보다 우수한 전기화학적 활성을 보였다. Urea 양을 증가시킴에 따라 산화 및 환원 피크 전류가 증가하였으며 UGF-5-900전극의 경우 가장 높은 각각 72.01 및 52.74 mA로 측정되었다. 이는 비활성 카본 펠트 전극의 62.0 mA 및 38.1 mA보다 훨씬 높은 수치이다. UGF-5-900 (ΔEp = 238 mV)의 피크 전위차는 GF (ΔEp = 407 mV)보다 41% 작았으며, 산화 및 환원 피크 전류비도 UGF-5-900 (Ipa/Ipc = 1.36)이 GF (Ipa/Ipc = 1.63)보다 더 1에 근접하였다. 이러한 결과는 urea로 활성화 된 카본 펠트가 바나듐 산환 환원 반응에 대한 활성이 더 높다는 것을 보여준다. 하지만 urea 양을 10배로 증가시켰을 때 전기화학적 활성은 오리려 줄어드는 경향을 보였는데 이는 Fig. 1에서 보듯이 과량의 urea로 인한 전극 표면의 형상 변화에 기인하는 것으로 보인다.

Urea를 활용한 카본 펠트 전극의 활성 증가는 EIS 결과에서도 확인할 수 있다. Fig. 4에 보여준 Nyquist plot 결과에 의하면 urea로 활성화 된 UGF-5-900의 전하 이동 저항이 비활성 카본 펠트 대비 약 68% 감소하였다. 이런 EIS 결과는 전해질과 전극의 계면에서

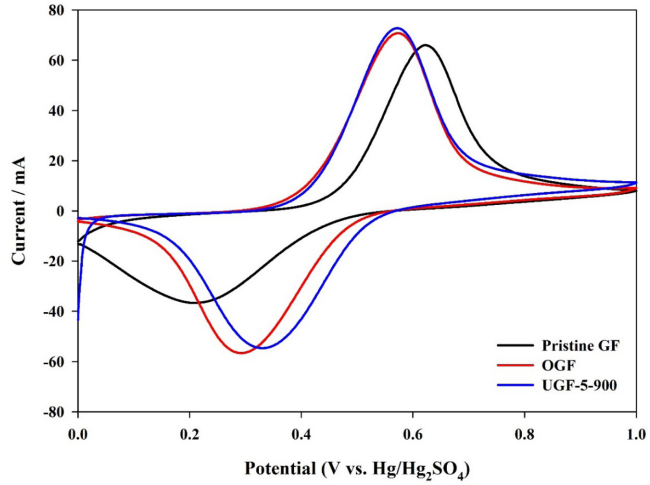

Fig. 5. Cyclic voltammograms of pristine graphite felt (GF), oxidized graphite felt (OGF) and urea heat-treated graphite felt (UGF-5-900) in 0.1 M $VOSO_4$ + 3.0 M H_2SO_4 electrolyte at a scan rate of 5 mV/s with potential window of 0.0 V to 1.0 V vs. Hg/Hg_2SO_4.

전하 전달 저항이 감소되었음을 의미하며 Fig. 3의 CV 결과와도 일치하는 것을 알 수 있다. Urea를 이용한 질소 도핑된 카본 펠트 전극과 기존의 산소작용기를 도입한 카본 펠트 전극 (OGF)의 전기화학적 활성을 비교하기 위해서 카본 펠트를 5 시간 동안 500 ℃에서 공기로 열처리를 진행하였다. Fig. 5는 CV 결과를 보여준다. Fig. 5에서 보듯이 산소작용기가 도입된 OGF도 비활성 GF보다 더 높은 활성을 보였으나 상대적으로 질소로 도핑된 UGF-5-900보다 낮은 전기 화학적 활성을 보였다. 이러한 결과로부터 질소작용기가 바나듐 이온의 산화 환원 반응성 증가에 효과적인 활성점을 제공한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 GF, OGF 그리고 UGF-5-900전극을 각각 사용한 VRFB의 충전 및 방전 특성을 다양한 전류 밀도에 따라 측정한 결과이다. 충방전 결과를 바탕으로 계산된 전류 효율(coulombic efficiency, CE), 전압 효율(voltage efficiency, VE), 에너지 효율(energy efficiency,

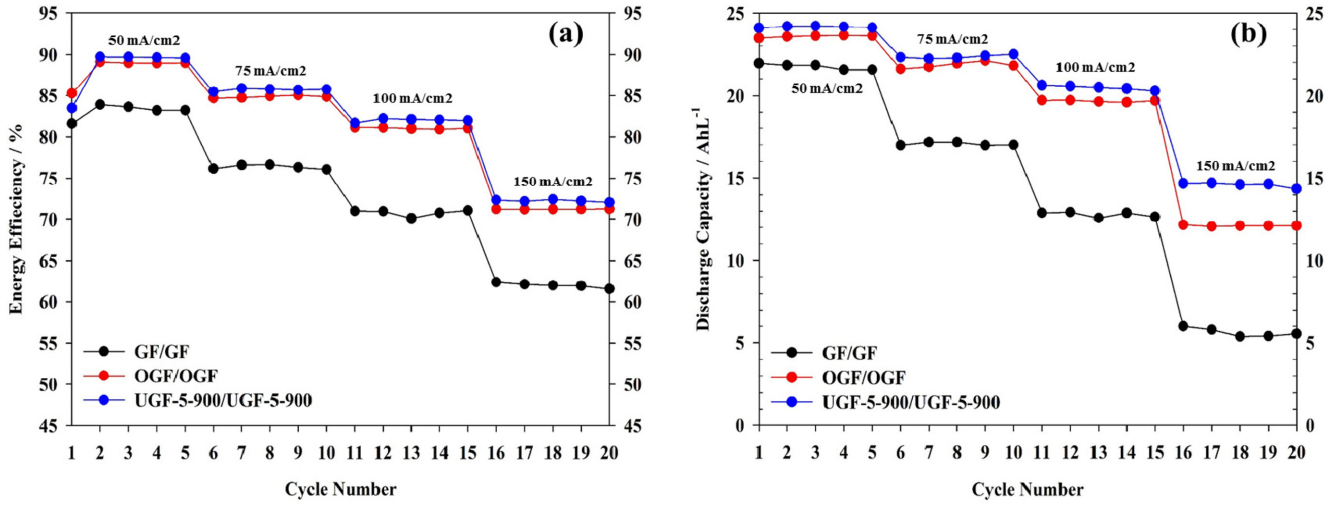

Fig. 6. Cyclic performance of VRFBs employing different graphite felts at different current densities; (a) energy efficiency and (b) discharge capacity.

Table 1. Summary of cyclic performance for the VRFB employing different graphite felts at various current densities

Electrode (Negative / Positive)	Current density (mA cm^{-2})	5 cycle average efficiency (%)			Discharge capacity (Ah L^{-1})
		CE	VE	EE	
GF / GF	50	97.7	84.5	82.6	21.0
	75	98.2	77.5	76.1	16.7
	100	98.5	72.2	71.1	12.9
	150	97.9	62.8	61.6	5.2
OGF / OGF	50	97.7	91.1	88.9	23.6
	75	98.6	86.1	84.8	21.8
	100	98.5	82.3	81.0	19.7
	150	97.3	73.2	71.2	12.1
UGF-5-900 / UGF-5-900	50	97.2	91.2	89.6	24.2
	75	98.2	87.4	85.8	22.4
	100	98.3	83.5	82.1	20.5
	150	98.4	73.4	73.0	14.9

EE) 그리고 방전 용량(discharge capacity, Ah/L)을 Table 1에 정리하였다. 그 결과UGF-5-900을 사용하는 VRFB가 가장 높은 방전 용량과 효율을 보였다. 150 mA/cm^{2}의 높은 방전 전류밀도에서도 방전 용량 14.9 Ah/L와 73%의 에너지 효율을 보였다. 반면 GF는 5.2 Ah/L와 61.6%를 나타냈고 OGV는 12.1 Ah/L와 71.2%으로 측정되었다. 이러한 성능 향상은 질소 도핑된 카본 펠트가 바나듐 이온의 산화/환원에 필요한 과전압을 감소시켰기 때문이다. 따라서 urea를 이용하여 활성화 된 카본 펠트 전극이 VRFB에 적용 가능함을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 카본 펠트 전극을 urea와 반응시켜 질소 도핑된 카본 펠트를 제조하였고 이를 VRFB 용 적극에 적용하였다. Urea의 열분해에 의한 NH_2 라디칼은 효과적으로 카본 펠트에 질소작용기를 형성시켰으며 이는 바나듐 이온의 산화 환원 활성을 증가시켰다. CV와 EIS와 같은 전기화학적 특성 평가에 의하면 urea를 이용한 질소 도핑된 UGF-5-900 전극이 비활성 카본 펠트와 산소작용기를 가지는 OGF 전극보다 높은 촉매 활성을 보였다. 또한 VRFB단위전지의 충방전 실험에서도 UGF-5-900의 방전 용량은 150 mA cm^{2}의 전류 밀도에서 14.9 Ah/L이었으며 이는 OGF 및 GF보다 각각 23% 및 187% 더 높았다. 이러한 실험 결과를 바탕으로 urea를 이용한 카본 펠트 전극의 활성화는 VRFB 시스템의 성능을 향상시키는 효과적인 방법임을 알 수 있다.

감 사

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 대학중점연구소 지원사업(2009-0093823)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. Yang, Z., Zhang, J., Kintner-Meyer, M. C. W., Lu, X., Choi, D., Lemmon, J. P. and Liu, J., "Electrochemical Energy Storage for Green Grid," *Chemical Review*, **111**, 3577-3613(2011).
2. Dunn, B., Kamath, H. and Tarascon, J. M., "Electrical Energy Storage for the Grid: A battery of Choices," *Science*, **334**, 928-935(2011).

3. Wang, W., Luo, Q., Li, B., Wei, W., Li, L. and Yang, Z., "Recent Progress in Redox Flow Battery Research and Development," *Advanced Functional Material*, **23**, 970-986(2013).
4. Sun, B. and Skyllas-Kazacos, M., "Modification of Graphite Electrode Materials for Vanadium Redox Flow Battery," *Electrochimica Acta*, **37**, 1253-1260(1992).
5. Sun, B. and Skyllas-Kazacos, M., "Modification of Graphite Electrode Materials for Vanadium Redox Flow Battery-Part II Acid Treatments," *Electrochimica Acta*, **37**, 2459-2465(1992).
6. Yue, L., Li, W., Sun, F., Zhao, L. and Xing, L., "Highly Hydroxylated Carbon Fibres as Electrode Materials of All Vanadium Redox Flow Battery," *Carbon*, **48**, 3079-3090(2010).
7. Li, X., G., Huang, K., Liu, S., Tan, N. and Chen, L., "Characteristics of Graphite Felt Electrode Electrochemically Oxidized for Vanadium Redox Battery Application," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **17**, 195-199(2007).
8. Zhang, W., Xi, J., Li, Z., Zhou, H., Liu, L., Wu, Z. and Qiu, X., "Electrochemical Activation of Graphite Felt Electrode for VO^{2+}/VO_2^+ Redox Couple Application," *Electrochimica Acta,* **89**, 429-435(2013).
9. Kil, D., Lee, H. J., Park, S., Kim, S. and Kim, H., "Synthesis of Activated Graphite Felts using Short-Term Ozone/Heat Treatment for Vanadium Redox Flow Batteries," *Journal of* the *Electrochemical Society*, **164**, A3011-A3017(1987).
10. Jin, J., Fu, X., Liu, Q., Liu, Y., Wei, Z., Niu, K. and Zhang, J., "Identifying the Active Site in Nitrogen Doped Graphene for the VO^{2+}/VO_2^+ Redox Reaction," *ACS Nano*, **7**, 4764-4773(2013).
11. Wang, S., Zhao, X., Cochell, T. and Manthiram, A., "Nitrogen Doped Carbon Nanotube/Graphite Felts as Advanced Electrode Materials for Vanadium Redox Flow Batteries," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **3**, 2164-2167(2012).
12. He, Z., Shi, L., Shen, J., He, Z. and Liu, S., "Effects of Nitrogen Doping on the Electrochemical Performance of Graphite Felts for Vanadium Redox Flow Batteries," *Int. J. Energy Res.*, **39**, 709-716(2015).
13. Park, M., Ryu, J., Kim, Y. and Cho, J., "Corn Protein Derived Nitrogen Doped Carbon Materials with Oxygen Rich Functional Groups: a Highly Efficient Electrocatalystfor All Vanadium Redox Flow Batteries," *Energy & Environmental Science*, **7**, 3727-3735 (2014).
14. Lee, H. J. and Kim, H., "Graphite Felt Coated with Dopamine Derived Nitrogen Doped Carbon As a Positive Electrode for a Vanadium Redox Flow Battery," *Journal of Electrochemical Society*, **162**, A1675-A1681(2015).
15. Park, S. and Kim, H., "Fabrication of Nitrogen doped Graphite Felts as Positive Electrodes using Polypyrrole as a Coating Agent in Vanadium Redox Flow Batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 12276-12283(2015).
16. Liu, D., Zhang, X. and You, T., "Urea Treated Carbon Nanofibers as Efficient Catalytic Materials for Oxygen Reduction Reaction," *J Power Sources*, **273**, 810-815(2015).
17. Gong, K., Du, F., Xia, Z., Durstock, M. and Dai, L., "Nitrogen Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction," *Science*, **323**, 760-763(2009).
18. Jiang, D., Liu, Q., Wang, K., Qian, J., Dong, X., Yang, Z., Du, X. and Qiu, B., "Enhanced Non Enzymatic Glucose Sensing Based on Copper Nanoparticles Decorated Nitrogen Doped Graphene," *Biosensors & bioelectronics*, **54**, 273-278(2014).