

Fe-V Chloric/Sulfuric Mixed Acid 레독스흐름전지 전극의 활성화 온도에 따른 전기화학적 성능 고찰

이한열 · 김대엽* · 김철중* · 김태근*.[†]

충남대학교 에너지과학기술대학원, *충남대학교 화학공학교육과
(2020년 9월 28일 접수, 2020년 11월 4일 수정, 2020년 11월 5일 채택)

A Study on the Electrochemical Performance of Fe-V Chloric/Sulfuric Mixed Acid Redox Flow Battery Depending on Electrode Activation Temperature

Han Eol Lee, Dae Eop Kim*, Cheol Joong Kim* and Taekeun Kim*.[†]

Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

*Department of Chemical Engineering Education, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

(Received September 28, 2020; Revised November 4, 2020; Accepted November 5, 2020)

초 록

레독스흐름전지(redox flow battery, RFB)의 구성 부품 중 전극은 전해액의 확산층 역할을 함과 동시에 전자의 통로 역할을 담당하여 출력에 직접적인 영향을 미치는 주요 부품이다. 본 연구는 Fe^{2+}/Fe^{3+} 와 V^{2+}/V^{3+} 를 레독스 커플로 사용한 RFB 시스템에 chloric/sulfuric mixed acid 지지 전해액을 사용한 경우 전극 종류 및 활성화 온도에 따른 용량, 쿨롱 효율, 에너지 효율을 비교하여 최적의 전극 및 활성화 정도를 제시하였다. 실험에 사용된 5종의 탄소 전극을 사용한 단일셀 평가에서 모두 이론 용량에 근사한 값을 보여 신뢰성을 확보하였으며, 사용된 전극 중 GFD4EA는 상대적으로 우수한 에너지 효율 및 충방전 용량을 나타내었다. 활성화 온도에 따른 전기화학적 성능 고찰을 위하여 GFD4EA 전극을 공기 분위기 하에서 400, 450, 500, 600 및 700 °C에서 열처리하여 활성화하였다. 질량 변화, 주사전자현미경(SEM) 및 XPS 분석을 통하여 활성화 전 후의 물성 변화를 관찰하였으며, 각각의 온도에서 활성화된 전극을 적용한 RFB 단일셀 평가를 실시하여 전기화학적 성능을 비교하였다.

Abstract

Among the components of redox flow battery (RFB), the electrode serves as a diffusion layer of an electrolyte and a path for electrons and also is a major component that directly affects the RFB performance. In this paper, chloric/sulfuric mixed acid was used as a supporting electrolyte in RFB system with Fe^{2+}/Fe^{3+} and V^{2+}/V^{3+} as redox couple. The optimum electrode and activation temperature were suggested by comparing the capacity, coulombic efficiency and energy efficiency according to the electrode type and activation temperature. In the RFB single cell evaluation using 5 types of carbon electrodes used in the experiments, all of them showed close to the theoretical capacity to retain the reliability of the evaluation results. GFD4EA showed relatively excellent energy efficiency and charge/discharge capacity. In order to investigate the electrochemical performance according to the activation temperature, GFD4EA electrode was activated by heat treatment at different temperatures of 400, 450, 500, 600 and 700 °C under an air atmosphere. Changes in physical properties before and after the activation were observed using electrode mass retention, scanning electron microscope (SEM), XPS analysis, and electrochemical performance was compared by conducting RFB single evaluation using electrodes activated at each temperature given above.

Keywords: Fe-V redox flow battery, Carbon electrode, Electrode activation

1. 서 론

화석연료 고갈과 환경오염 문제 증가로 친환경 신·재생에너지(풍력, 태양광, 수력 등)에 대한 관심이 높아지고 있다. 그러나 신·재생 에너지원은 날씨, 장소에 크게 영향을 받아 일정한 고품질의 전력 공급이 어렵다는 단점이 있다. 이러한 어려움을 극복하기 위해 불규칙적으로 생산되는 신·재생에너지의 전력을 저장하였다가 필요 시 고

[†] Corresponding Author: Chungnam National University,
Department of Chemical Engineering Education, Daejeon, 34134, Korea
Tel: +82-42-821-5893 e-mail: taekeun.kim@cnu.ac.kr

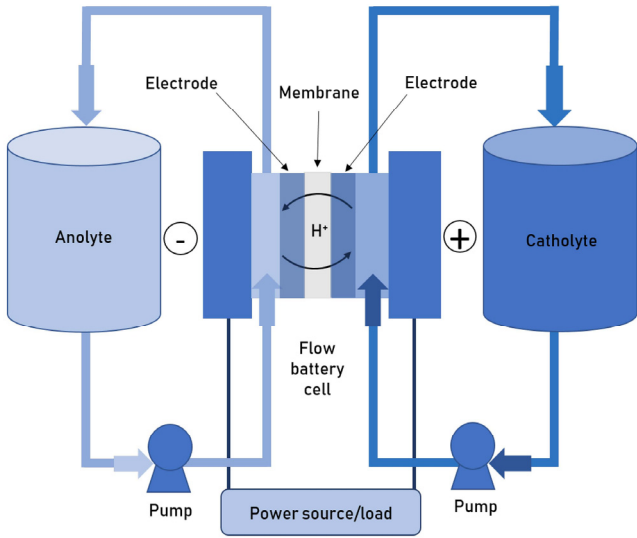
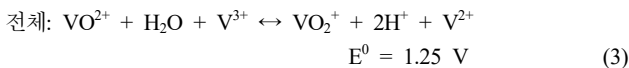
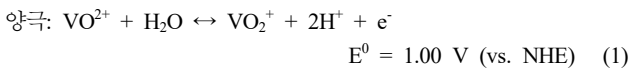


Figure 1. Structure and principle of redox flow battery.

품질의 전력을 안정적으로 공급할 수 있는 대용량 에너지 저장 장치(energy storage system, ESS)의 요구가 증대되고 있다.

에너지 저장 장치에는 슈퍼 커패시터, 리튬이온배터리, 납축전지, 레독스흐름전지(redox flow battery, RFB), 초전도체, 플라이휠 장치 등이 있다. 이 중 전기화학적 에너지 저장 장치인 레독스흐름전지는 전력 저장 용량을 결정짓는 전해액 저장 탱크와 출력을 결정짓는 전력 생산부인 스택의 독립적인 설계가 가능하여 적용 시스템에 따라 유연하게 용량과 출력을 조절하여 설계할 수 있다는 큰 장점을 가진다. 이 외에도 우수한 열관리 능력, 빠른 반응 속도, 긴 수명 등을 장점으로 갖기 때문에 신·재생에너지와 연계하기 좋은 장치로서 주목받고 있다[1]. Figure 1은 레독스흐름전지의 개략도를 나타내고 있다.

레독스흐름전지는 기존의 이차전지와는 다르게 전해액에 존재하는 활물질을 통해 충전되는 설계 시스템으로 성능은 전해액에 존재하는 활물질의 종류에 의존하게 된다[2]. 그 중 바나듐 레독스흐름전지(vanadium redox flow battery, VRFB)는 바나듐에 기초한 전해액을 양극 및 음극에 모두 사용하는 레독스흐름전지로서, 활물질의 기전력이 커서 다른 산화 환원 쌍에 비해 상대적으로 높은 전압(1.25 V vs. NHE)을 구현할 수 있다[3,4]. 바나듐 레독스흐름전지의 각 극에서 일어나는 전기화학 반응 및 전압을 아래 식 (1)~(3)에 나타내었다.



양극과 음극 전해액 활물질로 같은 바나듐 물질을 사용하는 바나듐 레독스흐름전지의 경우, 교차 오염을 줄임으로써 에너지 손실을 최소화 할 수 있고 우수한 전기화학적 가역성을 갖는 장점이 있는 반면 바나듐 이온의 용해도 및 안정성에 의해서 가용 온도 범위가 제한되며, 상대적으로 고가의 바나듐이 사용되어 가격 경쟁력이 낮다는 단점이 있다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 Fe-V(iron-vanadium) 이온

을 전해액으로 사용하는 레독스흐름전지가 보고되고 있다[5-7]. Fe-V 이온을 산화 환원 반응으로서 사용하는 레독스흐름전지의 경우 에너지 효율이 상온에서 80% 이상을 보여주며, 부식성이 현저히 줄어들어 장시간 운전이 가능하며 가격적인 면에서도 합리적이다. Fe-V 레독스흐름전지의 각 극에서 일어나는 전기화학 반응 및 전압은 아래 식 (4)~(6)과 같다.



전기화학적 반응이 일어나는 전극은 빠른 전자 전달을 위하여 높은 전기전도도를 가져야 하며, 전해질의 흡수를 위한 다공성, 넓은 표면적, 산 또는 염기환경에서의 내구성이 요구된다[8]. 탄소 재료는 이러한 특성을 갖추고 있으며 가격이 저렴하고 가공이 용이하기 때문에 레독스흐름전지의 전극 재료로서 널리 쓰이고 있다[9-12]. 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN)이나 레이온과 같은 다양한 전구체 물질이 탄소 재료를 생산하는데 사용되어 왔으며, 탄소 재료를 질소나 아르곤 기체 주입 상태에서 고온 열처리 과정을 거쳐 만들어지는 그라파이트 펠트나 카본 펠트 형태의 탄소 재료가 레독스흐름전지의 전극 재료로서 주로 사용되고 있다. 그라파이트 펠트와 카본 펠트는 다공성 구조를 갖는 특성으로 인해 높은 표면적을 가져 산화 환원 반응에 충분한 반응 면적을 제공할 수 있고, 높은 내구성과 전기전도도를 갖기 때문이다[13]. 하지만 이러한 장점에도 불구하고 펠트 형태 재료는 느린 전기화학적 반응과 소수성을 띄고 있는 표면 특성으로 인해 액체 전해질과 낮은 친화성을 가져 이를 개선하기 위한 지속적인 연구가 이루어졌다[14-17]. 그 중 대표적인 표면 개질 방법으로는 화학적 처리[18-20], 촉매 활성화[21,22], 열처리[23-26] 등이 있다. 화학적 처리는 황산(H₂SO₄), 질산(HNO₃), 인산(H₃PO₄) 등의 물질을 이용하여 산 처리하는 방법으로 서로 다른 산 물질 섞거나 산 농도를 상이하게 하는 등의 방법이 연구되었다. 이 화학적 처리 방법은 셀 저항 감소, 에너지효율 증가, 전기화학적 활성화 증가로 인해 전체적인 성능 또한 증가되었으며, 표면 분석을 통해 산 처리 시 산소 관능기가 도입되어 친수성이 높아진 결과가 보고되었다. 촉매 활성화는 전극 표면에 백금(Pt), 이리듐(Ir), 팔라듐(Pd), 금(Au) 등의 백금족 원소를 전극 표면에 쌓아 올리는 방법으로서 반응 속도, 산성 환경에서의 내구성, 접촉 저항에 영향을 미치는 것으로 보고되었다. 하지만 값 비싼 백금족 원소를 촉매로 사용함에 따라 가격 경쟁력에서 뒤처진다는 단점이 있다. 열처리 방법은 탄소 전극을 산화시킴으로써 산소 관능기를 도입하여 표면 친수성을 높이는 전극 활성화 방법으로 표면 개질 방법 중 가장 널리 쓰이는 방법이다. 열처리는 온도, 시간 및 주입 기체의 상태에 따라 탄소 전극이 산화되는 정도가 다르며, 이는 친수성 및 소수성, 질량 변화, 표면 특성, 다공성, 반응 면적 등에 영향을 미치기 때문에 그에 따른 전기화학적 성능 변화가 지속적으로 연구되어 왔다. 본 연구에서는 Fe-V 레독스흐름전지에 적합한 전극을 선택하기 위하여 5종의 탄소 전극을 활용하여 비교 연구를 진행하였으며, 전극 표면의 친수성 개선을 포함한 전극 활성화를 위하여 열처리를 진행하여 전극 표면 분석 및 단일셀 평가를 통한 전기화학적 성능에 대해서 고찰하였다.

Table 1. Properties of Carbon Electrode Samples

Sample	Manufacture	Structure	Thickness (mm)	Area weight (g/m ²)	Total impurity (%)	Carbon content (%)	Electrical resistivity (thru plane, Ωmm)	Carbon precursor
GFD4EA	SGL carbon	Carbon felt	4	465	< 0.05	N/A	N/A	PAN
C100	AvCarb	Carbon felt	3.2	285	< 0.4	95	< 4	PAN
G100	AvCarb	Carbon felt	3.2	245	< 0.2	> 99	< 3	PAN
XF30A	Toyobo	Carbon felt	4.3	330	N/A	N/A	6~10	PAN
Panex30	ZOLTEK	Carbon cloth	0.4	115	N/A	99	0.014	

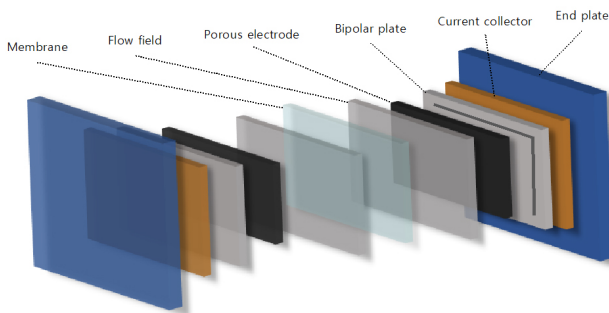


Figure 2. The schematic diagram of redox flow battery single cell structure.

2. 실험

2.1. 전극 재료 준비

본 연구에서는 상용화된 5개의 전극을 사용하였으며, 각 전극의 이름, 제조회사 및 특성을 Table 1에 수록하였다. 이 중 4종의 전극은 3.2~4 mm 범위의 두께를 갖는 carbon felt 구조이며, 나머지 1종 (Panex30)의 경우 carbon cloth 구조를 갖는 상대적으로 얇은(0.4 mm) 전극이므로 싱글셀 평가를 위하여 XF30A를 지지체로 사용하여 두께를 보완한 후 실험을 진행하였다.

2.2. 전극 활성화 및 물성 분석

탄소 전극의 활성화는 튜브형 가열로(tube furnace)를 사용하여 400, 450, 500, 600, 700 °C의 온도 및 공기 공급 조건[27]에서 6 h 열처리하여 실시하였다. 열처리한 탄소 전극의 물성 분석은 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)과 광전자분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)를 통해 분석하였다. SEM 분석은 CARL ZEISS사의 Merlin compact 모델을 이용하여 가속전압 5.00 kV, Aperture size 30 um의 조건하에 고진공상태에서 ET type SE 검출기를 이용하여 SE (secondary electron)를 받아 이미지를 표현하였다. XPS 분석은 thermo scientific사의 K-alpha+ 모델을 이용하여 0~1300 binding energy (eV) 범위의 wide scan 분석을 통해 시료의 원소 분포를 파악하였고, C1s scan 분석을 통해 279.08~298.08 eV 범위에서 탄소 결합 구조를 파악하였다. 질량 보존율은 OHAUS®사의 PAG214C 분석용 저울을 통해 전극의 열처리 전과 후의 무게를 측정된 뒤 백분율로 환산하여 계산하였다.

2.3. 전기화학적 평가

반응 면적을 6 cm²로 하는 레독스흐름전지 단일셀 평가 시스템을 구성하였으며, 전체 단일셀 구성요소를 Figure 2에 나타내었다. 전극은

2 cm × 3 cm 크기로 준비하였으며, 이온교환막은 DuPont사의 Nafion 212 membrane을 사용하였다. Nafion membrane은 친수성을 높이기 위해 사용 전 24 h 이상 증류수에 담가놓았다. 전해질 용액은 1.5 M FeCl₂와 1.5 M VOSO₄, 3 M HCl로 구성하여 양극과 음극 전해질로서 모두 사용하였다. 전해액은 양극과 음극 탱크에 각각 저장하였으며, peristaltic pump를 이용하여 10.03 ml/min의 유속으로 단일셀 내부로 공급하고 순환시켰다. 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 충방전 실험을 통해 용량 측정 및 쿨롱 효율, 에너지 효율을 측정하였다. 전기화학측정은 WonATech사의 WBCS3000를 이용해 일정 전류(50 mA/cm²)에서 1.2 V까지 충전하고 0.4 V까지 방전하도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

앞서 제시된 5종의 상용 전극을 사용하여 충방전 평가를 통한 비교 실험을 진행하였다. 충방전 실험을 통해 각 전극 별 충방전 용량, 쿨롱 효율 및 에너지 효율을 측정하였다[Figure 3(a)]. 효율은 에너지 저장 시스템의 성능을 평가하는데 사용되는 매개 변수로서 에너지효율은 방전 중 배터리가 제공하는 에너지와 충전 중에 공급되는 에너지의 비율이다. 전압효율은 주로 전극과 Bipolar plate 사이의 계면 접촉 저항의 증가로 인해 저하될 수 있으며, 전류효율은 전해액으로서 사용되는 활물질의 레독스 커플 반응에 따른 이온 크로스오버 현상으로 인해 주로 저하된다. 쿨롱 효율, 전압 효율 및 에너지 효율은 아래의 식 (7)~(9)로부터 계산 가능하다.

$$\text{Coulombic efficiency} = \frac{\text{Discharge capacity (Ah)}}{\text{Charge capacity (Ah)}} \times 100\% \quad (7)$$

$$\text{Voltage efficiency} = \frac{\text{Average discharge voltage (V)}}{\text{Average charge voltage (V)}} \times 100\% \quad (8)$$

$$\text{Energy efficiency} = \frac{\text{Discharge energy (Wh)}}{\text{Charge energy (Wh)}} \times 100\% \quad (9)$$

충방전 용량을 확인한 결과 5종의 전극 모두 이론값에 근접하는 수준의 충방전 용량을 보였으며, G100, GFD4EA, Panex30, C100, XF30A 순으로 높은 충방전 용량을 보였다. 전극 간 효율 비교 시 에너지 효율은 쿨롱 효율에 비해 차이가 크게 나타났는데 전극은 에너지 효율을 제어하는 활성화 및 농도 분극에 영향을 크게 미치기 때문이다 [28,29]. 본 실험의 경우 전극을 제외한 모든 조건은 동일하게 하였기 때문에 쿨롱 효율에 비해 에너지 효율의 격차가 크게 나타난다는 것을 확인할 수 있었다. G100 전극의 경우 우수한 충방전 용량을 보인 반면 타 전극에 비하여 높은 수준의 내부 저항을 나타내어 낮은 방전

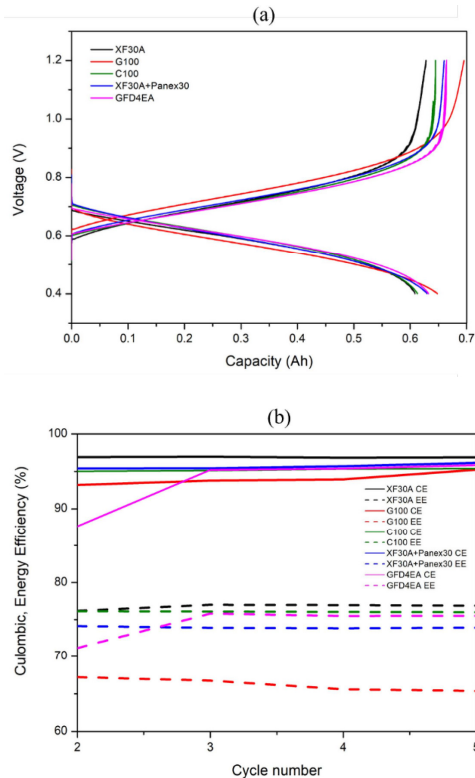


Figure 3. (a) Charge and discharge polarization curves and (b) coulombic efficiency (CE) and energy efficiency (EE) for various carbon electrode.

전압과 높은 충전 전압을 보였으며, 이로 인하여 5종의 전극 중 가장 낮은 에너지 효율을 나타내었다[Figure 3(b)]. GFD4EA 전극의 경우 우수한 충방전 용량을 나타내었으며, 쿨롱 효율 및 에너지 효율 역시 상대적으로 높은 수준을 보였다. 본 결과를 토대로 GFD4EA 전극을 선택하여 활성화를 위한 열처리 실험을 진행하였다.

각 온도별로 열처리를 진행한 GFD4EA의 질량 보존율을 확인하기 위하여 열처리 전과 후 질량 측정을 진행하였다. 400과 450 °C에서는 열처리 후 질량 감소를 확인할 수 없었으며, 500 °C에서 열처리한 경우 질량 보존율이 99.82%로 미세한 감소를 확인하였다. 600과 700 °C에서 열처리한 경우 질량 보존율이 각각 88.87, 58.31%로 확인한 질량 감소를 확인할 수 있었다(Figure 4). 이 결과로 보아 600 °C 이상의 온도에서 열처리를 진행할 경우 탄소의 급격한 산화 반응으로 인해 질량이 감소하며 이에 따른 표면 특성, 다공성, 반응 면적 등 탄소 전극 표면 특성의 변화가 발생함을 예측할 수 있다.

Figure 5는 GFD4EA 전극의 각 온도 별 열처리를 통한 산소 관능기 도입 정도를 확인하기 위하여 XPS 분석을 실시한 결과이다. Figure 5(a)에서 GFD4EA pristine 전극에 비해 열처리 온도를 높여 실험을 진행할수록 더 많은 양의 산소 관능기가 도입되어 산소 그룹의 양이 증가하는 모습을 확인할 수 있었다. 특히 C1s scan peak 데이터를 분석하였을 때 pristine GFD4EA의 경우 탄소화소 C-C (284.5 eV)와 흑연 탄소 C=C (285.0 eV) 결합 peak가 매우 높게 나타난 것을 알 수 있으며[Figure 5(b)], 500과 700 °C에서 열처리된 GFD4EA의 경우 pristine GFD4EA 전극에 비해 C-O (286.5 eV), C=O (288.4 eV) 결합 peak 높게 나타난 것을 볼 수 있다[Figure 5(c),(d)]. 전반적으로 높은 온도에서 열처리를 할 경우 O/C 비율이 높아지면서 탄소 전극 표면의 산소

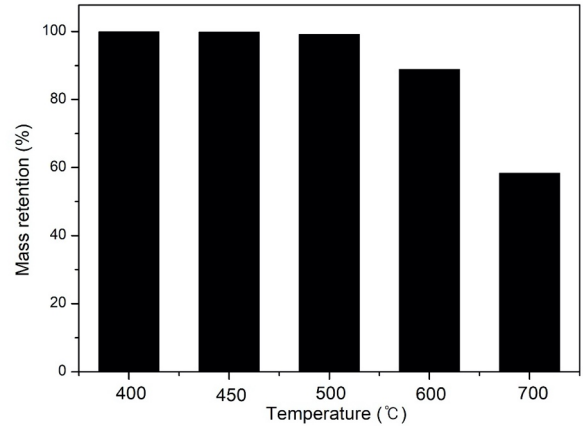


Figure 4. Mass retention rates of GFD4EA electrodes after heat treatment at various temperature.

관능기의 양이 증가하였다. 이에 따라 탄소 전극의 친수성이 향상되어 전해액이 흡습성이 증가하며, 산화 환원 반응이 일어나는 탄소 전극의 활성 면적이 증가함을 예상할 수 있다.

Figure 6은 GFD4EA 전극을 열처리한 후의 표면 상태를 SEM을 통해 관찰한 것이다. 400, 500 °C에서 열처리한 GFD4EA 전극의 표면은 GFD4EA pristine 전극과 거의 변화가 없는 모습이며, 600, 700 °C에서 열처리한 GFD4EA 전극의 표면은 상대적으로 매끄러워진 모습을 볼 수 있다. 이로 인해 열처리 온도가 증가할수록 다공성 감소, 표면적 감소, 질량 감소가 나타나 표면의 형태 및 구조 변화가 발생하며, 이러한 변화가 계면 저항 증가에 직접적으로 연관된다고 판단할 수 있다.

Figure 7(a)는 GFD4EA 전극의 열처리 온도 별 충방전 용량을 나타낸 것이다. 충전 용량은 400, 450, 500, 600 °C 온도에서 열처리를 진행한 전극을 사용했을 때 이론값인 0.7 Ah 부근에 도달함을 확인할 수 있었으며 700 °C에서 열처리를 진행하였을 때는 약 0.6 Ah를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 반면 방전 용량은 450 °C를 제외한 온도에서 이론값에 도달하는 것을 볼 수 있었으며, 450 °C에서 방전 용량이 약 0.6 Ah에 도달하는 것을 알 수 있었다. Figure 7(b)는 충방전 사이클 동안의 전극의 열처리 온도 별 쿨롱 효율 및 에너지 효율을 나타낸 것이다. 충방전 동안에 GFD4EA 전극의 열처리 온도 별로 쿨롱 효율과 에너지 효율을 측정하였을 때 열처리 온도가 달라짐에 따라 쿨롱 효율은 크게 차이가 없었던 것에 반해 450, 500 °C에서 열처리를 한 전극이 가장 높은 에너지 효율을 보였으며 그보다 높은 온도에서 열처리를 한 전극의 에너지 효율이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 높은 온도에서 열처리를 진행한 전극의 산소 관능기 도입이 가장 높음에도 불구하고 에너지 효율이 낮은 결과를 보이는 것은 SEM 분석에서 확인할 수 있듯이 급격한 산화 개질로 인한 표면 구조 변화와 이로 인한 계면 저항 증가로 인한 결과로 판단된다.

4. 결 론

레독스흐름전지의 전극으로서 상용화된 5종의 전극(GFD4EA, C100, G100, XF30A, Panex30)을 충방전 실험을 통해 충방전 용량과 쿨롱 효율 및 에너지 효율을 측정하였으며 그 중 상대적으로 우수한 성능을 보인 GFD4EA 전극을 선택하여 열처리를 이용한 전극 활성화에 따른 전기화학적 성능을 고찰하였다. 열처리 온도가 400~500 °C 범위

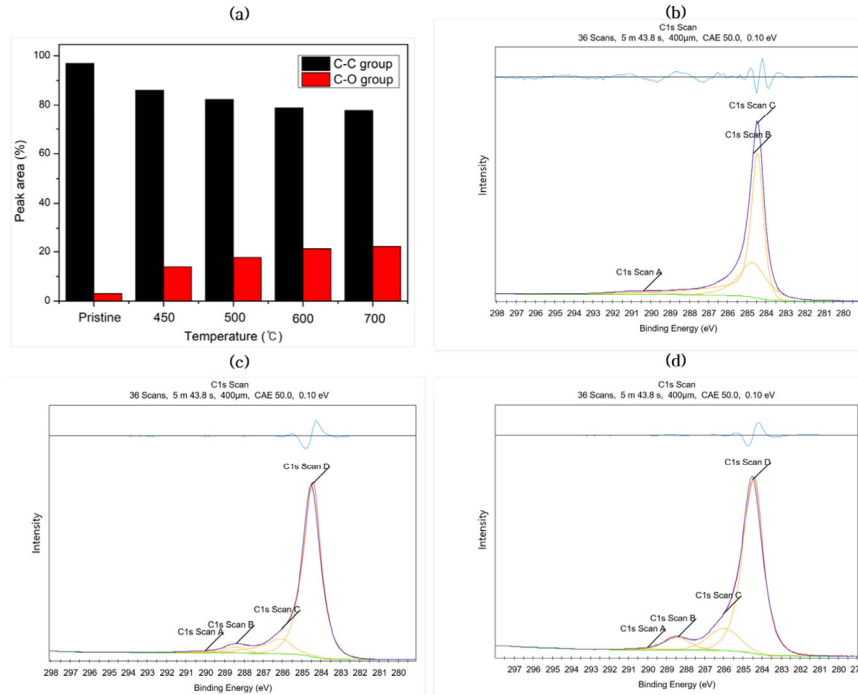


Figure 5. XPS results according to heat treatment at each temperature of GFD4EA electrode. (a) Overall results, (b) Pristine GFD4EA, (c) GFD4EA heat treated at 500 °C, (d) GFD4EA heat treated at 700 °C.

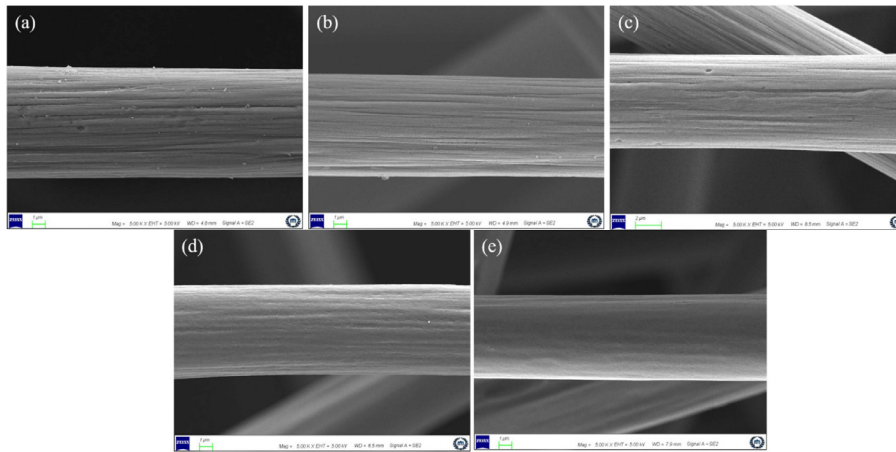


Figure 6. SEM image of GFD4EA electrode by heat treatment temperature (a) pristine, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C, (e) 700 °C.

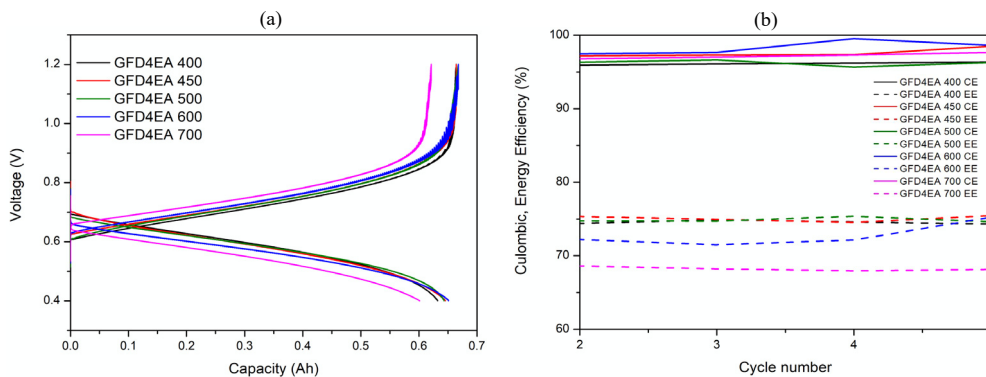


Figure 7. (a) Charge and discharge polarization curves and (b) coulombic efficiency (CE) and energy efficiency (EE) by heat treatment temperature of the GFD4EA electrode.

일 때에는 질량 감소가 크게 없었으나 600 °C 이상의 열처리 온도에서는 무게 감소가 10% 이상 발생하였고 질량이 감소하며 이에 따른 표면 특성, 다공성, 반응 면적 등 탄소 전극 표면 특성의 변화가 발생함을 확인할 수 있었다. XPS 분석을 통해 확인한 열처리 온도 조건에 따른 산소 관능기 도입 여부는 열처리 온도가 증가할수록 산소 관능기의 양이 증가함을 확인할 수 있었다. 특히 C1s scan 분석을 통해 탄소 결합 구조가 온도 별로 뚜렷한 차이를 보이는 것을 알 수 있었다. 다양한 온도에서의 열처리를 진행한 전극을 사용해 충방전 실험을 진행한 결과 450, 500, 600 °C에서 열처리를 진행한 전극의 충방전 용량이 우수했으며, 400, 700 °C의 충방전 용량은 이론값에 미치지 못하는 결과를 보였다. 또한 쿨롱 효율은 열처리 온도에 따라 크게 달라지지 않은 반면 에너지 효율은 600 °C 이상의 온도에서 열처리를 진행한 전극을 사용하였을 때 급격히 감소하는 모습을 보였다. 이러한 이유는 탄소 전극의 급격한 산화 개질로 인한 표면 구조 변화와 질량 감소 그리고 그에 따른 계면 저항 증가로 인한 결과로 판단된다.

감 사

본 연구는 충남대학교 자체 연구(신임교수정착연구, 과제번호 2017-1024-01) 지원에 의하여 수행되었음.

References

1. A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, and Q. Liu, Redox flow batteries: A review, *J. Appl. Electrochem.*, **41**, 1137-1164 (2011).
2. F. Pan and Q. Wang, Redox species of redox flow batteries: A review, *Molecules*, **20**, 20499-20517 (2015).
3. Á. Cunha, J. Martins, N. Rodrigues, and F. P. Brito, Vanadium redox flow batteries: A technology review, *Int. J. Energ. Res.*, **39**, 889-918 (2015).
4. A. Parasuraman, T. M. Lim, C. Menictas, and M. Skyllas-Kazacos, Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications, *Electrochim. Acta*, **101**, 27-40 (2013).
5. B. Li, L. Li, W. Wang, Z. Nie, B. Chen, X. Wei, Q. Luo, Z. Yang, and V. Sprenkle, Fe/V redox flow battery electrolyte investigation and optimization, *J. Power Sources*, **229**, 1-5 (2013).
6. W. Wang, S. Kim, B. Chen, Z. Nie, J. Zhang, G.-G. Xia, L. Li, and Z. Yang, A new redox flow battery using Fe/V redox couples in chloride supporting electrolyte, *Energ. Environ. Sci.*, **4**, 4068-4073 (2011).
7. W. Wang, Z. Nie, B. Chen, F. Chen, Q. Luo, X. Wei, G.-G. Xia, M. Skyllas-Kazacos, L. Li, and Z. Yang, A new Fe/V redox flow battery using a sulfuric/chloric mixed-acid supporting electrolyte, *Adv. Energ. Mater.*, **2**, 487-493 (2012).
8. O. Nibel, S. M. Taylor, A. Pátru, E. Fabbri, L. Gubler, and T. J. Schmidt, Performance of different carbon electrode materials: Insights into stability and degradation under real vanadium redox flow battery operating conditions, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A1608-A1615 (2017).
9. R. Banerjee, N. Bevilacqua, L. Eifert, and R. Zeis, Characterization of carbon felt electrodes for vanadium redox flow batteries - A pore network modeling approach, *J. Energ. Storage*, **21**, 163-171 (2019).
10. W. Li, J. Liu, and C. Yan, Multi-walled carbon nanotubes used as an electrode reaction catalyst for $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ for a vanadium redox flow battery, *Carbon*, **49**, 3463-3470 (2011).
11. G. Wei, C. Jia, J. Liu, and C. Yan, Carbon felt supported carbon nanotubes catalysts composite electrode for vanadium redox flow battery application, *J. Power Sources*, **220**, 185-192 (2012).
12. 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).
13. P. Mazúr, J. Mrlik, J. Podedic, J. Vrána, J. Dundálek, J. Kosek, and T. Bystron, Effect of graphite felt properties on the long-term durability of negative electrode in vanadium redox flow battery, *J. Power Sources*, **414**, 354-365 (2019).
14. H. Liu, L. Yang, Q. Xu, and C. Yan, An electrochemically activated graphite electrode with excellent kinetics for electrode processes of V (II)/V (III) and V (IV)/V (V) couples in a vanadium redox flow battery, *RSC Adv.*, **4**, 55666-55670 (2014).
15. Y.-C. Chang, J.-Y. Chen, D. M. Kabtamu, G.-Y. Lin, N.-Y. Hsu, Y.-S. Chou, H.-J. Wei, and C.-H. Wang, High efficiency of CO_2 -activated graphite felt as electrode for vanadium redox flow battery application, *J. Power Sources*, **364**, 1-8 (2017).
16. D. Dixon, D. Babu, J. Langner, M. Bruns, L. Pfaffmann, A. Bhaskar, J. Schneider, F. Scheiba, and H. Ehrenberg, Effect of oxygen plasma treatment on the electrochemical performance of the rayon and polyacrylonitrile based carbon felt for the vanadium redox flow battery application, *J. Power Sources*, **332**, 240-248 (2016).
17. Z. He, M. Li, Y. Li, L. Wang, J. Zhu, W. Meng, C. Li, H. Zhou, and L. Dai, Electrospun nitrogen-doped carbon nanofiber as negative electrode for vanadium redox flow battery, *Appl. Surf. Sci.*, **469**, 423-430 (2019).
18. W. Zhang, J. Xi, Z. Li, H. Zhou, L. Liu, Z. Wu, and X. Qiu, Electrochemical activation of graphite felt electrode for $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ redox couple application, *Electrochim. Acta*, **89**, 429-435 (2013).
19. I. Derr, D. Przyrembel, J. Schweer, A. Fetyan, J. Langner, J. Melke, M. Weinelt, and C. Roth, Electroless chemical aging of carbon felt electrodes for the all-vanadium redox flow battery (VRFB) investigated by electrochemical impedance and X-ray photoelectron spectroscopy, *Electrochim. Acta*, **246**, 783-793 (2017).
20. Y. Men and T. Sun, Carbon felts electrode treated in different weak acid solutions through electrochemical oxidation method for all vanadium redox flow battery, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**, 3482-3488 (2012).
21. W. Wang and X. Wang, Investigation of Ir-modified carbon felt as the positive electrode of an all-vanadium redox flow battery, *Electrochim. Acta*, **52**, 6755-6762 (2007).
22. R.-H. Huang, C.-H. Sun, T.-m. Tseng, W.-k. Chao, K.-L. Hsueh, and F.-S. Shieu, Investigation of active electrodes modified with platinum/multiwalled carbon nanotube for vanadium redox flow battery, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1579-A1586 (2012).
23. C. Flox, M. Skoumal, J. Rubio-Garcia, T. Andreu, and J. R. Morante, Strategies for enhancing electrochemical activity of carbon-based electrodes for all-vanadium redox flow batteries, *Appl. Energ.*, **109**, 344-351 (2013).
24. B. Sun and M. Skyllas-Kazacos, Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application-I. Thermal treatment, *Electrochim. Acta*, **37**, 1253-1260 (1992).
25. P. C. Ghimire, R. Schweiss, G. G. Scherer, T. M. Lim, N. Wai, A. Bhattarai, and Q. Yan, Optimization of thermal oxidation of electrodes for the performance enhancement in all-vanadium redox flow batteries, *Carbon*, **155**, 176-185 (2019).

26. P. Mazúr, J. Mrlík, J. Beneš, J. Pociedič, J. Vrána, J. Dundálek, and J. Kosek, Performance evaluation of thermally treated graphite felt electrodes for vanadium redox flow battery and their four-point single cell characterization, *J. Power Sources*, **380**, 105-114 (2018).
27. A. M. Pezeshki, J. T. Clement, G. M. Veith, T. A. Zawodzinski, and M. M. Mench, High performance electrodes in vanadium redox flow batteries through oxygen-enriched thermal activation, *J. Power Sources*, **294**, 333-338 (2015).
28. Q. Wang, Z. Qu, Z. Jiang, and W. Yang, Experimental study on the performance of a vanadium redox flow battery with non-uniformly compressed carbon felt electrode, *Appl. Energ.*, **213**, 293-305 (2018).
29. S. J. Yoon, S. Kim, and D. K. Kim, Optimization of local porosity in the electrode as an advanced channel for all-vanadium redox flow battery, *Energy*, **172**, 26-35 (2019).

Authors

Han Eol Lee; Master student, B.Sc., Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 34134; dlgksdjf0729@hanmail.net

Dae Eop Kim; Undergraduate Student, Department of Chemical Engineering Education, Chungnam National University, Daejeon 34134; je991 @naver.com

Cheol Joong Kim; Undergraduate Student, Department of Chemical Engineering Education, Chungnam National University, Daejeon 34134; kimcjfwd@naver.com

Taekeun Kim; Ph.D, Assistant Professor, Department of Chemical Engineering Education, Chungnam National University, Daejeon 34134; taekeun.kim@cnu.ac.kr