

이종원소와 결정성을 제어한 실크 카본 펠트의 리튬-TEMPO 흐름 전지에서의 전기화학적 특성 연구

윤승욱 · 정지인 · 윤영수*[†] · 진형준[†]

인하대학교 고분자공학과, *고려대학교 KU-KIST 융합대학원
(2020년 3월 19일 접수, 2020년 4월 17일 수정, 2020년 4월 22일 채택)

Heteroatom and Crystallinity-Controlled Carbon Felts Based on Silk for Li-TEMPO Redox Flow Battery

Seung Uk Yoon, Ji In Jung, Young Soo Yun*[†], and Hyoung-Joon Jin[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

*KU-KIST Graduate School of Converging Science and Technology, Korea University, Seoul 02841, Korea

(Received March 19, 2020; Revised April 17, 2020; Accepted April 22, 2020)

초록: 본 연구에서는 실크섬유를 800 °C에서 2800 °C까지 다양한 온도로 열처리하여 이종원소와 결정성을 제어한 카본 펠트를 제조하였다. 열처리별로 제조한 카본 펠트의 이종원소와 미세구조의 상관관계를 체계적인 분석을 통해 열처리 온도가 높아질수록 이종원소의 함량은 감소하고 탄소의 결정구조가 발달하여 전기전도도가 향상되는 것을 확인하였다. 이종원소와 결정성을 제어한 실크 카본 펠트(SCFs)를 Li-TEMPO 레독스 흐름 전지(redox flow battery, RFB) 시스템의 전극으로 사용하여 전기화학 반응성을 비교한 결과, 2800 °C에서 열처리한 카본 펠트(SCF2800)가 800 °C에서 열처리한 카본 펠트(SCF800)보다 10 mV s⁻¹ 주사전압속도에서의 산화 환원 전위차가 ~61 mV 만큼 줄어든 것을 확인하였다. 유효성 분석 결과 2 mA cm⁻² 전류밀도에서 초기 0.1 mA cm⁻² 대비 용량 회복률이 낮은 열처리 온도의 카본 펠트보다 ~24% 만큼 높은 것을 확인하였다. 게다가 임피던스 저항 측정 또한 SCF2800의 높은 전기전도도로 인해 전해질 계면과 전극에서의 전하 전달이 가장 잘 발생하는 것을 확인하였다. 이 연구 결과를 통해 일반적으로 이종원소의 촉매효과가 중요하다고 알려진 RFB와는 달리 전극의 전기화학 반응성은 촉매효과보다 전극의 전기전도도에 의한 영향이 더 지배적임을 확인할 수 있었다.

Abstract: Silk fiber, a precursor rich in heteroatom, was heat-treated at various temperatures from 800 to 2800 °C to prepare carbon felts that have different heteroatom contents and carbon microstructures. With the heat treatment temperatures, the heteroatom contents of the silk-derived carbon felts (SCFs) gradually decreased, their graphitic carbon structures were continuously developed, and their electrical conductivities were linearly improved. By comparing with electrochemical reactivities of SCFs as an electrode in the lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (Li-TEMPO) redox flow battery (Li-TEMPO RFB) system, it was found that a redox potential separation of the SCFs heat-treated at 2800 °C (SCF2800) was reduced by ~61 mV at 10 mV s⁻¹ compared with the SCF heat-treated at 800 °C (SCF800). In addition, in a galvanostatic charge/discharge tests at current densities from 0.1 to 2 mA g⁻¹, the capacity retention of SCF2800 is ~24% higher than that of SCF800. Moreover, in an impedance resistance measurement, the charge transfer resistance of SCF2800 which occurs in an interface between electrolyte and electrodes was much lower than that of SCF800. These results provide that the electrical conductivity of electrode materials is the key on the electrochemical performances of Li-TEMPO RFBs which is much more significant than the catalytic effect of heteroatoms on the surface of electrode materials.

Keywords: silk, carbon felt, redox flow battery, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO), heteroatom.

서 론

현재 화석연료 중심의 에너지 소비가 증가하면서 이를 대

체할 태양광, 풍력, 조력 등과 같은 신재생 에너지가 보급되고 있지만, 자연 조건 및 지리적 조건과 무관하게 사용할 수 있는 에너지 저장 장치가 요구되고 있다.¹⁻⁴ 여러 가지 에너지 저장 장치 중 대용량 이차전지가 가장 촉망받고 있는데, 그 중 레독스 흐름 전지(redox flow battery, RFB)는 대형화에 매우 적합한 에너지 저장 장치로 주목받고 있다. RFB는 전해

[†]To whom correspondence should be addressed.
hjjin@inha.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-1763-9455
promars0soo@gmail.com, ORCID[®] 0000-0002-2937-9638
©2020 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

질 내에 존재하는 활물질이 전해질의 흐름에 따라 산화 환원 반응에 의해 충/방전되는 시스템으로 화학적 에너지를 전기 에너지로 저장시키는 에너지 저장 장치이다. 전해질 내에 활물질이 용해되어 있는 형태이므로 전해질의 양을 늘림으로써 에너지 밀도를 향상시킬 수 있는 장점이 있다.⁵ 일반적인 RFB는 수계 용매에 활물질을 용해시킨 전해질을 사용하지만 좁은 범위의 전해질 분해 전압과 용매에 따른 활물질의 선택이 제한된다는 단점이 있다.^{6,8} 따라서 우수한 특성의 전해질 분해 전압범위, 활물질의 용해도, 전기화학 반응성 그리고 안정성을 갖춘 RFB 시스템 연구의 필요성이 대두되고 있다.

2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl(TEMPO)는 유기용매와 물에 대해 우수한 용해도를 갖고 있고, N-O 결합에 존재하는 전자의 비편재화와 4개의 메틸기에 의한 공명구조를 갖기 때문에 매우 안정적인 라디칼 구조를 형성한다. 따라서 빠른 동역학적(kinetic) 반응속도와 우수한 전기화학적 반응성을 갖는 활물질 중 하나이다.⁹⁻¹² Wei 그룹에서는¹³ TEMPO를 양극 전해질의 활물질로 사용하고 음극 전하 운반체(charge carrier)로 lithium hexafluorophosphate(LiPF₆)를 이용한 Li-TEMPO RFB 시스템을 연구했다. TEMPO의 높은 활물질 용해도를 통해 0.8 M TEMPO + 1.2 M LiPF₆ in ethylene carbonate(EC)/propylene carbonate(PC)/ethyl methyl carbonate(EMC) (4:1:5 v/v) + 15 wt% fluoroethylene carbonate(FEC) 전해질을 사용하여 64 Wh L⁻¹의 에너지 밀도를 나타냈다. 하지만, 더 높은 농도의 전해질에서는 전해질의 점도가 높아져 더 높은 에너지 밀도와 출력 밀도를 감소시키는 문제점이 있다.¹³ 이를 해결하기 위한 연구로 활물질의 산화 환원 반응이 일어나는 전극을 개질시켜 전압의 분극을 감소시키는 연구들이 진행되어 왔다.¹⁴⁻²² 일반적인 배터리와는 다르게 RFB는 전극에서 활물질의 산화 환원 반응이 일어나기 때문에 전극의 전기화학적 성능이 매우 중요시된다. 일반적인 RFB용 전극으로는 탄소 물질을 사용하는데, 그 중 가장 많이 사용되는 그래파이트 펠트(graphite felt, GF) 및 카본 펠트(carbon felt, CF)는 낮은 kinetic 가역성과 전기화학적 반응성 때문에 빠른 속도의 전류밀도에서의 사용이 제한된다. 이러한 전극의 낮은 전기화학적 성능을 개선시키기 위해서 산 처리,^{23,24} 열 처리,^{14,15} 플라즈마 처리,^{16,17} 이종원소 도입,^{18,19} 금속 도핑²⁰⁻²² 등 다양한 방법으로 개질시킨 연구들이 보고되었다. 그 중 이종원소 도입은 이종원소를 포함하는 전구체 및 질소가스 주입 등의 간단한 처리를 통해 활물질의 활성을 높이고 과전압을 감소시켜 전지의 효율을 증가시킨다고 보고되었다.^{18,19} 하지만, 전극에 이종원소를 도입하면 촉매효과로 인한 활성 면적이 증가하는 반면 탄소의 결정성이 감소하기 때문에 전기전도도는 낮아진다. 이와 같은 이유로 이종원소의 촉매효과에 의한 전극과 전해질 계면에서 활성화 분극(activation polarization)은 감소하지만 낮은 전기전도도에 의해 저항 분극(ohmic polarization)이 증가한다는 문제점이 있다.²⁵ 저항 분극은 낮

은 전기전도도와 이온전도도에 따라 생기는 분극으로 빠른 전류속도에서 출력 특성에 영향을 미치기 때문에 RFB 성능에 큰 영향을 미친다. 따라서 이종원소와 전기전도도가 Li-TEMPO RFB 전극의 전기화학적 성능에 미치는 영향에 대한 체계적인 연구가 필요하다.

실크(silk)는 글라이신(glycine), 알라닌(alanine), 세린(serine)으로 구성된 섬유형태의 단백질로 카보닐기의 산소와 아민기의 질소를 다량으로 함유하고 있다. 특히 인접한 단백질 사슬 간의 수소결합으로 인해 베타시트 구조(β -sheet structure)를 형성하기 때문에 열처리 시 탄소기본구조단위체(carbon basic structure unit)를 형성하기 유리하다.²⁶

본 연구에서는 이종원소가 풍부한 전구체인 실크섬유를 800에서 2800 °C까지 다양한 온도로 열처리하여 이종원소와 결정성을 제어한 실크 카본 펠트(SCFs) 전극을 제조하였다. 2400 °C 이상으로 열처리한 시료에서 탄소 결정구조가 급격하게 발달하여 전기전도도가 상승되는 것을 확인하였다. 반면, 이종원소는 1600 °C 이상 열처리 온도에서 급격하게 감소하는 것을 확인하였다. 제조한 전극의 이종원소와 전기전도도가 Li-TEMPO 시스템에 미치는 영향을 알아보기 위해 전기화학 반응성을 조사했다. 1 mV s⁻¹ 주사전압 속도 이상에서 전기전도성에 의한 영향이 지배적임을 확인하였다. 추가적으로, 정전류 충방전 측정과 임피던스 저항 측정을 통해 전기전도도가 높은 전극의 우수한 전기화학 반응성을 확인하였다.

실 험

이종원소와 결정성이 제어된 카본 펠트 제조. 본 실험에서는 산소와 질소가 풍부한 실크 섬유를 전구체로 하여 SCFs를 제조하였다. SCFs는 튜브형 전기로를 사용하여 순도 99.999% 아르곤 가스를 200 cm³ min⁻¹ 유속으로 흘려 비활성 분위기 하에서 진행하였다. 실크 섬유에 흡착되어 있는 수분을 제거하기 위해 150 °C에서 1시간 열처리한 후 안정적인 탄소 구조를 형성하기 위해 320 °C에서 3시간의 안정화 처리를 하였다. 이후 5 °C min⁻¹ 승온 속도로 가열하여 각각 800, 1200, 1600, 2000, 2400, 2800 °C에서 3시간 동안 열처리하였다. 열처리한 SCFs를 각각 SCF800, SCF1200, SCF1600, SCF2000, SCF2400, SCF2800로 명명했다.

특성 분석. SCFs의 형태학적 특징은 주사전자현미경(FE-SEM, S-4300SE, Hitachi, Tokyo, Japan)과 투과전자현미경(FE-TEM, JEM2100F, JEOL, Tokyo, Japan)으로 관찰하였다. 미세구조 분석을 위해 X-선 회절 분석(XRD, DMAX-2500, Rigaku)을 10~60°의 범위에서 40 kV, 100 mA 조건으로 수행되었으며, 라만분광법에서는 514.5 nm 파장의 연속 선형 분극 레이저와 1200 groove/mm 그레이팅을 사용하여 스펙트럼을 얻었다. 또한 시료의 화학적 조성 및 깊이 분석은 X-선 광전자 분광법(XPS, PHI 5700 ESCA, Chanhassen, USA)은

단색의 알루미늄 K α 방사선 조건 하에서 수행되었다.

전기화학 특성 분석. SCFs의 전기화학적 성능은 동전형 전지(CR2032 -type)와 Wonatech automatic battery cycler를 통해 측정되었다. 셀은 아르곤 가스로 충전된 글러브박스 안에서 제조되었다. Half-cell 실험의 경우, 작업전극은 SCFs를 지름 3/8 인치 크기로 준비하였고, 기준 및 상대전극으로 금속성의 리튬 호일을 사용하였다. 전극의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 PC 용매에 0.1 M의 TEMPO와 1 M의 LiPF₆를 용해시킨 전해질을 사용하였고, glassy microfiber filter(GF/F, Whatman, UK)를 분리막으로 사용하였다. 전기전도도는 10^{-3} ~ 10^{-7} Ω 저항측정 범위에서 저저항미터(MCP-1610, Mitsubishi Corporation, Tokyo, Japan)를 통해 측정되었다. 정전류 충방전 측정은 2.8~4.0 V 전압 범위에서 0.1 mA cm⁻²에서부터 10 mA cm⁻²까지 전류속도로 진행되었다. 순환 전압전류법(CV) 분석은 2.8~4.0 V 전압 범위에서 0.1 mV s⁻¹에서부터 10 mV s⁻¹까지 주사전압 속도로 진행되었으며, 전기화학 임피던스 분광학(EIS)은 potentiostatic(ZIVE SP1, Wonatech)을 이용하여 수행하였다.

결과 및 토론

Figure 1은 실크 전구체를 800 °C에서부터 2800 °C까지 다양한 열처리 온도에서 탄화한 시료의 탄소 결정구조 발달을 Raman과 XRD 결과를 통해 보여준다. Figure 1(a)의 Raman 결과를 보면 다양한 온도에서 열처리한 carbon mesh 모두 1350과 1580 cm⁻¹에서 D 밴드와 G 밴드를 나타낸다. D 밴드는 1350cm⁻¹의 에너지를 갖는 A_{1g} 포논모드에 의한 육각형 탄소의 구조적 결함을 의미하며, G 밴드는 E_{2g} 진동모드에 의한 sp² 혼성 탄소의 육각구조 발달을 의미한다.²⁷ 비교적 낮은 온도로 열처리된 시료의 경우 넓고 완만한 D 밴드 피크와 G 밴드 피크를 통해 결함이 많고 다소 적은 결정성을 갖는 탄소 구조임을 확인하였고, 온도가 증가함에 따라 D 밴드 피크는 감소하고 G 밴드 피크가 증가하는 것을 통해 탄소 육각구조의 결정성이 잘 발달하는 것을 확인하였다. 특히 SCF2400과 SCF2800의 경우, 그래핀의 적층 수를 나타내는 2D 밴드 피크가 발달한 것으로 보아 수십 층 이상으로 적층된 탄소 구조임을 확인할 수 있다.

Figure 1(b)의 XRD 결과, 2 θ =26.6° 부근의 그라파이트 (002)면에 기인한 피크가 2 θ =23~26° 사이에서 발생했다. 1600 °C 이하로 열처리된 시료에서는 24° 부근에서 폭이 넓고 완만한 (002)피크가 나타나는 반면, 2000 °C 이상에서부터 비교적 뚜렷한 (002)피크가 나타났다. 특히, SCF2800은 25.6°에서 매우 뚜렷한 피크가 발생하고, 이를 Bragg's law를 이용하여 격자간 간격을 구한 결과, 0.32 nm로 그라파이트 간격인 0.34 nm와 유사한 격자간격을 갖는 탄소 구조임을 확인하였다.²⁸

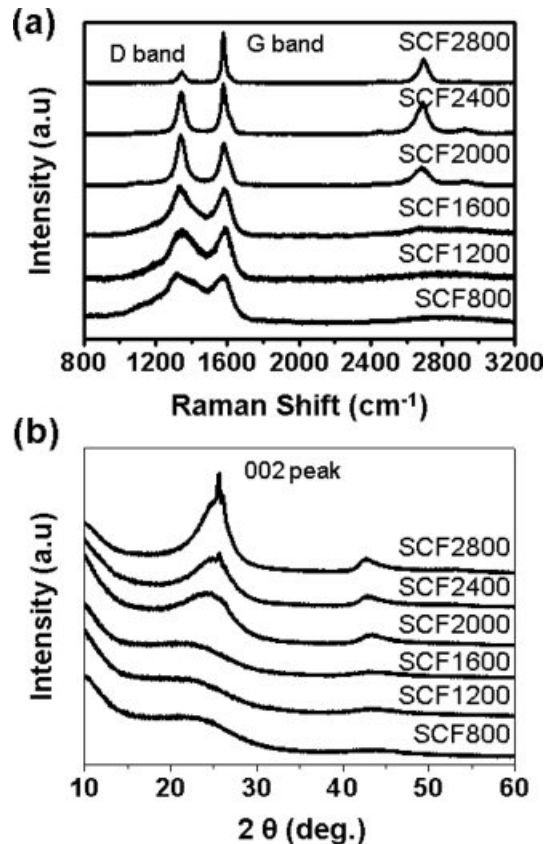


Figure 1. Material properties of S-CFs prepared with different heat treatment temperature: (a) Raman spectra; (b) XRD pattern.

Figure 2는 다양한 온도에서 제조된 시료의 표면성분을 XPS를 통해 분석한 결과이다. XPS C1s 결과는 시료의 C-C, C=C, C-O, C-N에 대한 결함을 나타낸다. SCF800, SCF1200의 경우 C-O/C-N 그리고 C=O 결합이 각각 285.7, 288.9 eV에 존재했다. 이는 전구체에 존재하는 산소와 질소가 비교적 낮은 온도인 1600 °C 온도에서 결함을 유지하고 있음을 나타낸다. 2000 °C 이상에서 열처리한 SCFs의 경우, C-O/C-N, C=O 결합이 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 온도가 증가함에 따라 탄소와 결합한 산소와 질소가 제거되었음을 확인했다. 추가적으로, Figure 2에 삽입된 O1s, N1s 결과에서 산소와 질소가 제거되면서 불분명한 피크가 나타나는 것을 확인하였다. 열처리 온도 증가에 따른 탄소 결합형태를 자세하게 알아보기 위해 C1s의 sp² C=C와 sp³ C-C 결합을 관찰하였다. C=C와 C-C 결합은 각각 284.3와 284.9 eV에서 존재하며, 온도가 증가할수록 C-C 결합은 점점 줄어드는 반면 C=C 결합은 증가하는 경향을 확인하였다. 이는 이중원소가 제거되고 탄소 결합이 회복되면서 탄소의 육각구조의 sp² 결합이 증가하였음을 의미한다. 결과를 바탕으로 다양한 온도로 열처리된 모든 시료의 탄소와 이중원소 함량 그리고 전기전도도 값을 Table 1에 정리하였다. 그 결과 온도가 증가

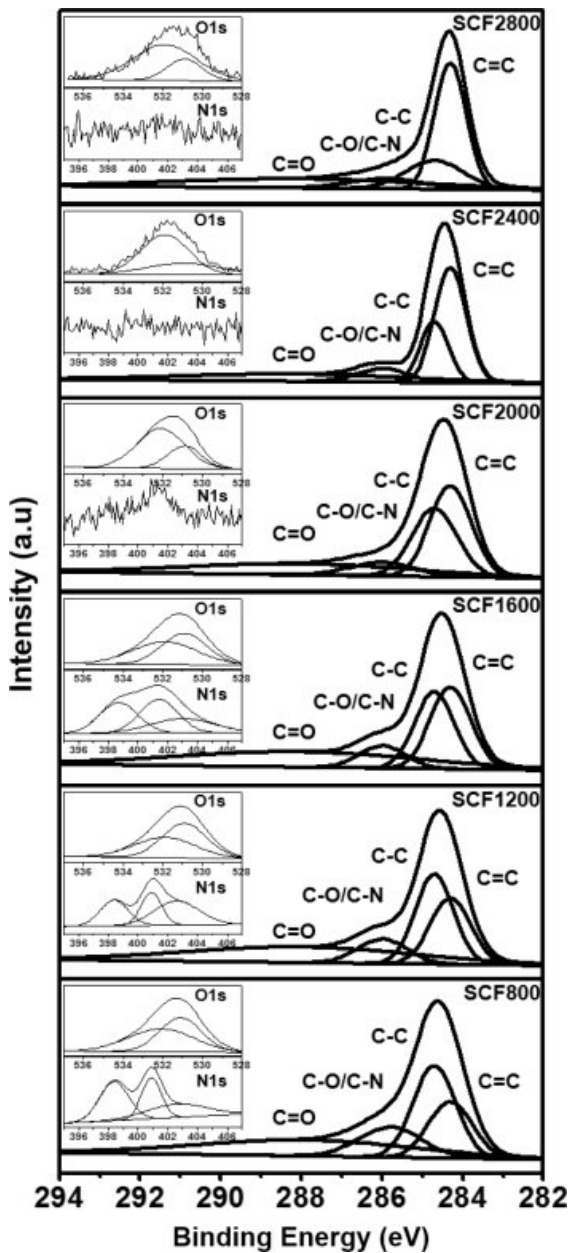


Figure 2. XPS C1s spectra analysis of the SCFs prepared with different heat treatment temperature and (inset) O1s and N1s spectra.

함에 따라 탄소의 함량은 증가하고 산소와 질소의 함량은 감소하는 경향을 확인하였다. 이와 같은 결과는 탄소의 sp^2 결합이 증가하면서 결정구조의 발달과 동시에 전기전도도가 향상되었음을 의미한다.

Figure 3은 SCFs의 표면 이미지를 관찰한 결과이다. 모든 SCFs는 Figure 3(a)와 같이 직물형태로 제조되었다. Figure 3(b)는 SCF2800의 표면을 주사전자현미경을 통해 보여준다. 12 μm 굵기를 가진 탄소 섬유가 규칙적으로 짜여져 있는 형태로, 다공성을 갖는 2차원 구조임을 확인하였다. Figure 3(c)

Table 1. Atomic Ratio from XPS and Electrical Conductivity of SCFs Prepared with Different Heat Treatment Temperature

Sample	C (Atomic %)	O (Atomic %)	N (Atomic %)	Electrical conductivity (S m^{-1})
SCF800	87.2	7.1	5.7	4.1×10^2
SCF1200	90.8	6.9	2.3	1.2×10^3
SCF1600	92.7	5.3	2.0	3.9×10^3
SCF2000	94.1	4.4	1.5	5.3×10^3
SCF2400	95.8	3.3	1.0	6.5×10^3
SCF2800	96.0	3.2	0.8	8.3×10^3

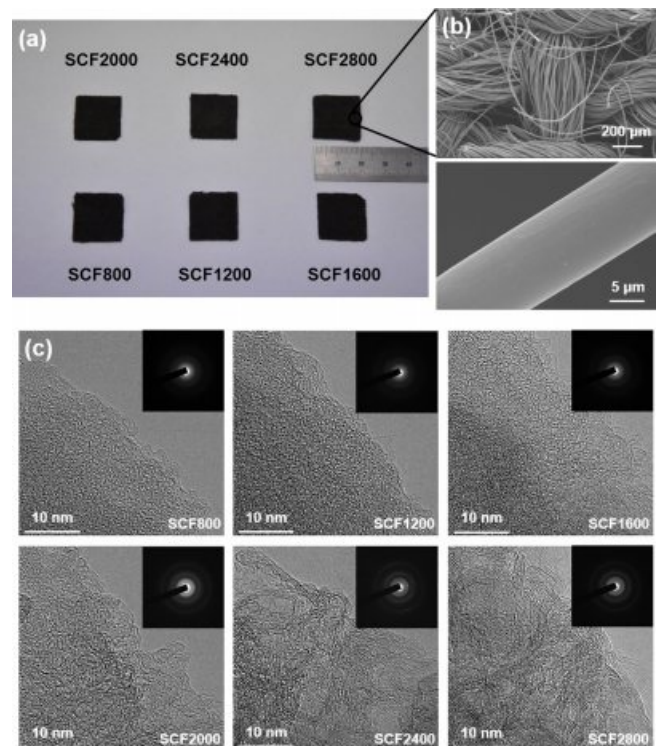


Figure 3. Morphological characteristics of the SCFs prepared with different heat treatment temperature: (a) photo image of SCFs; (b) FE-SEM image of SCF2800; (c) FE-TEM image and selected area electron diffraction patterns of SCFs.

는 고배율의 투과전자현미경을 통해 SCFs의 결정성을 나타낸다. 1200 $^{\circ}\text{C}$ 온도 이하로 열처리된 SCFs는 비정질의 탄소 구조를 나타내며, 1600 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 결정성을 갖는 소수층의 탄소들이 무작위로 배열되어 있는 하드 카본(hard carbon) 구조를 보여준다. 특히 2400 $^{\circ}\text{C}$ 이상 시료에서 탄소 결정성이 잘 발달된 탄소들이 규칙적으로 배열되어 있는 구조를 나타낸다. 추가적으로, Figure 3(c)에 삽입된 전자회절분석(selected area electron diffraction, SAED)은 그래파이트의 (002)면을 패턴으로 나타내고 있는데, 열처리 온도가 증가함에 따라 뚜

렸한 패턴이 관찰되었다. 이를 통해 열처리 온도가 증가함에 따라 탄소 결정성이 발달됨을 확인하였다.

이종원소와 전기전도도가 제어된 전극에 대한 전기화학 반응성을 측정하기 위해 1 M LiPF₆ in PC + 0.1 M TEMPO 전해질을 사용하여 half-cell 테스트를 진행하였다. Figure 4는 SCF800, SCF1600, SCF2800에 대한 순환전압전류법 테스트 결과를 보여준다. Figure 4(left)는 0.1 mV s⁻¹의 전압속도로 주사하였을 때, 전극의 산화 환원 전위차는 SCF800, SCF1600, SCF2800 각각 73.5, 89.7, 83.0 mV로 측정되었다. Figure 4(right)는 위와 같은 조건에서 1 mV s⁻¹로 주사속도를 달리하였을 때, 각각 251.1, 202.6, 170.0 mV로 측정되었다. 이 결과는 이종원소와 전기전도도에 따라 나타나는 저항에 의한 분극의 차이점을 보여준다. 일반적으로 RFB 내에서는 나타나는 분극은 다음과 같은 저항에 의해서 발생한다. 전극과 전해질 계면에서 느린 charge transfer 저항에 의해 발생하는 활성화 분극(activation polarization), 전해질 내의 활물질의 이온 전달 저항과 전극의 전기저항에 의해 발생하는 저항 분극(ohmic polarization), 전해질의 더딘 이동속도 저항에 의한 농도 분극(concentration polarization)이 있다.^{25,29} 0.1 mV s⁻¹로 주사하였을 때에는 느린 전압속도에서 나타나는 활성화 분극

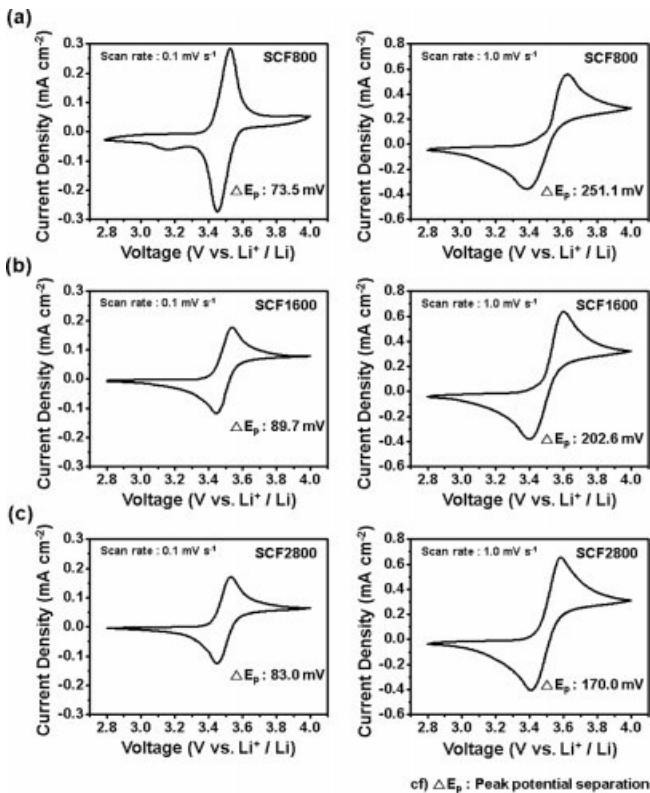


Figure 4. Cyclic voltammogram of the SCF800, SCF1600, SCF2800 at 0.1 and 1.0 mV s⁻¹ in a voltage window of 2.8 to 4.0 V vs. Li⁺/Li in 0.1 M TEMPO + 1 M LiPF₆ dissolved in PC: (a) SCF800; (b) SCF1600; (c) SCF2800.

만 발생하기 때문에 이종원소의 함량이 많은 SCF800에서 가장 낮은 산화 환원 전위차를 보였다. 반면, 1 mV s⁻¹ 주사전압속도에서는 활성화 분극과 전극의 전기전도도에 의해 발생하는 저항 분극이 같이 발생하기 때문에 전기전도도가 높은 SCF2800에서 가장 낮은 산화 환원 전위차를 나타냈다. 그 결과, 기존에 보고되었던 바나듐 레독스 흐름 전지(vanadium redox flow battery, VRFB)의 경우 카본 펠트에 도입된 산소와 질소에 존재하는 비공유 전자쌍 또는 이종원소와 결합된 탄소 주변의 결합으로 인해 활물질의 동역학적 반응속도가 증가하게 되어 활성화 분극은 감소한다.^{30,31} 이로 인해 산화 환원 전위차가 크게 감소하는 반면 Li-TEMPO RFB 시스템의 전극은 촉매효과에 의한 활성화 분극 감소보다 전기전도도에 의한 저항 분극 감소가 산화 환원 전위차에 더 지배적인 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다.³²⁻³⁵

Figure 5는 다양한 주사속도에서 시료의 이종원소와 전기전도도에 따른 산화 환원 반응에 대한 활성을 측정하기 위해 주사속도를 점점 증가시키면서 발생하는 피크를 관찰한 결과이다. 10 mV s⁻¹의 주사속도를 가했을 때 SCF800와 SCF1600의 산화 환원 전위차는 각각 231.2, 226.3 mV로 측정되었으며, 주사속도가 빨라짐에 따라 산화 환원 피크가 완만해지는 것을 확인하였다. 이는 낮은 전기전도도로 인해 빠른 주사속도에서 전자의 이동이 더더 TEMPO의 원활한 산화 환원 반응이 일어나지 못해 큰 저항 분극이 발생한 결과이다. 반면에, SCF2800은 높은 전기전도도로 인해 전자 전달이 빨라 10 mV s⁻¹ 주사속도에서 170 mV 산화 환원 전위차로 저항 분극이 적게 발생하여 상대적으로 낮은 산화 환원 전위차를 나타냈다. 그 결과, Figure 5(d)에서 주사속도에 따른 피크 전류 밀도는 SCF2800이 SCF 800와 SCF1600보다 높은 값을 나

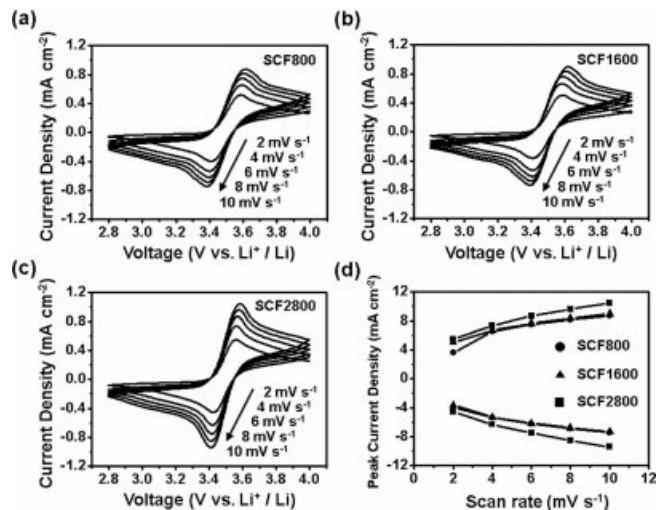


Figure 5. Cyclic voltammogram of the SCF800, SCF1600, SCF2800. current density in different scan rate from 2 to 10 mV s⁻¹ of (a) SCF800; (b) SCF1600; (c) SCF2800; (d) peak current density of SCFs.

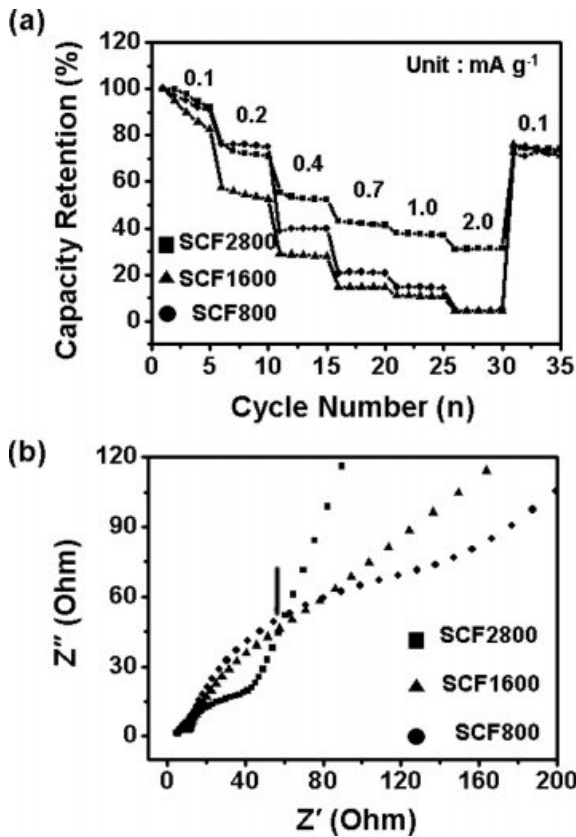


Figure 6. Electrochemical performance: (a) rate capabilities in different current density from 0.1 to 2.0 A g⁻¹; (b) Nyquist plots of the SCF800, SCF1600, SCF2800.

타냈다. 이때 SCF2800에서 관찰된 가파른 기울기는 SCF2800의 높은 전기전도도로 인해 빠른 주사속도에서 전기화학 반응성이 우수하다는 것을 의미한다. 주사속도에 따른 이종원소와 전기전도도의 영향을 추가적으로 알아보기 위해 정전류 충방전 측정을 통해 다양한 전류속도에서 전극의 전기화학 성능을 분석하였다. Figure 6(a)는 0.1 mA cm⁻²에서부터 10 mA cm⁻²까지 전류밀도에서 용량감소율을 보여주는 그래프이다. 전류밀도가 빨라짐에 따라 SCF2800의 용량감소율은 SCF800과 SCF1600보다 적은 것을 확인하였다. 이는 이종원소가 많은 전극보다 전기전도도가 높은 전극에서 빠른 전류속도일 때 TEMPO 활물질의 산화 환원반응이 더 원활히 일어나는 것을 의미한다. Li-TEMPO RFB에서 전극의 이종원소와 전기전도도에 따른 전기화학 반응성을 저항을 임피던스 분광법을 통해서 확인하였다. Figure 6(b)는 SCF800, SCF1600, SCF2800의 전기저항성을 Nyquist plot을 통해 측정된 결과이다. SCF800, SCF1600, SCF2800 모두 전하 이동에 대한 저항(charge transfer resistance, R_{ct})에 해당하는 반원이 관찰되었고, 반원의 반지름은 저항에 대한 크기를 간접적으로 나타낸다. 그 결과, 다량의 이종원소를 함유하고 있는

SCF800보다 높은 전기전도도를 갖는 SCF2800이 전해질과 전극의 계면에서 빠른 전하 전달이 이루어지고 빠른 활성이 발생하므로, Li-TEMPO RFB 시스템에서 우수한 전기화학 반응성을 나타내는 것을 확인하였다.

결론

본 연구에서는 산소와 질소를 함께 함유하고 있는 실크 섬유를 전극체로 하여 800 °C부터 2800 °C까지 다양한 온도에서 열처리하여 이종원소와 탄소 결정구조를 제어한 전극을 제조하였다. 제조된 SCFs를 음극의 Li-metal 시스템과 양극의 RFB 시스템을 결합한 Li-TEMPO RFB용 전극에 적용하였다. 열처리 온도가 다른 SCFs를 Raman과 XRD 그리고 XPS 분석을 통해 열처리 온도가 증가함에 따라 이종원소는 감소하고 탄소의 결정구조는 증가하여 전기전도도가 증가하는 것을 체계적으로 확인하였다. Li-TEMPO RFB용 전극의 이종원소와 전기전도도에 따른 전기화학 반응성을 조사하기 위해 순환 전압전류 측정, 정전류 충방전 측정 그리고 임피던스 분광법을 통해 분석하였다. 1 mV s⁻¹ 주사속도를 가했을 때 전기전도도가 높은 SCF2800의 산화 환원 전위차는 170.9 mV로 이종원소가 다량으로 함유된 SCF800보다 62 mV 작은 값을 나타냈고, 주사전압속도를 달리한 율특성에서도 SCF2800에서 더 낮은 산화 환원 전위차를 보였다. 이는 전류밀도를 달리한 정전류 충방전 측정에서도 동일한 결과를 얻었다. 또한 EIS 측정 결과, 높은 전기전도도로 인해 빠른 전하 전달이 발생하는 것을 확인하였다. 이러한 실험을 바탕으로 일반적인 VRFB 시스템과는 달리 Li-TEMPO RFB 시스템에선 전해질과 전극 사이의 전기화학 반응성은 전극의 이종원소보다 전기전도도가 더 지배적임을 확인할 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 2019년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단 기초연구사업(No. 2019R1A2B5B01070270), 산업통상자원부 핵심소재원천기술개발사업(과제번호 10050858) 및 고려대학교 특별 연구비의 지원에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

1. D. M. Rosenberg, R. A. Bodaly, and P. J. Usher, *Global Environ. Change*, **5**, 127 (1995).
2. H.-M. Lee, H.-G. Kim, K.-H. An, and B.-J. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **15**, 8797 (2015).
3. O. Edenhofer, K. Seyboth, F. Creutzig, and S. Schlömer, *Annu. Rev. Environ. Resour.*, **38**, 169 (2013).
4. S. Weitemeyer, D. Kleinhans, T. Vogt, and C. Agert, *Renew. Energy*, **75**, 14 (2015).
5. D. Cook, B. Davidsdottir, and J. G. Petursson, *J. Renew. Sustain. Energy*, **49**, 211 (2015).

6. W. Wang, Q. T. Luo, B. Li, X. L. Wei, L. Y. Li, and Z. G. Yang, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 970 (2013).
7. P. Leung, X. H. Li, C. P. de Leon, L. Berlouis, C. T. J. Low, and F. C. Walsh, *RSC Adv.*, **2**, 10125 (2012).
8. M. Skyllas-Kazacos, M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli, and M. Saleem, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, 55 (2011).
9. J. Winsberg, C. Stolze, S. Muench, F. Liedl, M. D. Hager, and U. S. Schubert, *ACS Energy Lett.*, **1**, 976 (2016).
10. H. Nishide, S. Iwasa, Y. J. Pu, T. Suga, K. Nakahara, and M. Satoh, *Electrochim. Acta*, **50**, 827 (2004).
11. K. Nakahara, S. Iwasa, M. Satoh, Y. Morioka, J. Iriyama, M. Suguro, and E. Hasegawa, *Chem. Phys. Lett.*, **359**, 351 (2002).
12. D. W. Leedy and D. L. Muck, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4264 (1971).
13. X. Wei, W. Xu, M. Vijayakumar, L. Cosimbescu, T. Liu, V. Sprenkle, and W. Wang, *Adv. Mater.*, **26**, 7649 (2014).
14. A. M. Pezeshki, J. T. Clement, G. M. Veith, T. A. Zawodzinski, and M. M. Mench, *J. Power Sources*, **30**, 333 (2015).
15. X. Wu, H. Xu, Y. Shen, P. Xu, L. Lu, J. Fu, and H. Zhao, *Electrochim. Acta*, **138**, 264 (2014).
16. J.-Z. Chen, W.-Y. Liao, W.-Y. Hsieh, C.-C. Hsu, and Y.-S. Chen, *J. Power Sources*, **274**, 894 (2015).
17. K. J. Kim, Y.-J. Kim, J.-H. Kim, and M.-S. Park, *Mater. Chem. Phys.*, **131**, 547 (2011).
18. L. Wu, Y. Shen, L. Yu, J. Xi, and X. Qiu, *Nano Energy*, **28**, 19 (2016).
19. M. E. Lee, H. W. Kwak, and H.-J. Jin, *Carbon Lett.*, **28**, 105 (2018).
20. B. Li, M. Gu, Z. Nie, X. Wei, C. Wang, V. Sprenkle, and W. Wang, *Nano Lett.*, **14**, 158 (2014).
21. Z. Gonzalez, A. Sanchez, C. Blanco, M. Granda, R. Menendez, and R. Santamaria, *Electrochem. Commun.*, **13**, 1379 (2011).
22. G. Nikiforidis and W. A. Daoud, *Electrochim. Acta*, **168**, 394 (2015).
23. L. Yue, W. Li, F. Sun, L. Zhao, and L. Xing, *Carbon*, **48**, 3079 (2010).
24. B. Sun and M. Skyllas-Kazacos, *Electrochim. Acta*, **37**, 2459 (1992).
25. K. P. Singh, M. Y. Song, and J.-S. Yu, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 18115 (2014).
26. S. Y. Cho, Y. S. Yun, D. Jang, J. W. Jeon, B. H. Kim, S. Lee, and H.-J. Jin, *Nat. Commun.*, **8**, 74 (2017).
27. K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, and R. Car, *Nano Lett.*, **8**, 36 (2008).
28. M. A. Short and P. L. Walker, Jr., *Carbon*, **1**, 3 (1963).
29. M. E. Lee and H.-J. Jin, *Polym. Sci. Technol.*, **28**, 201 (2017).
30. T. Liu, X. Li, G. Nie, C. Xu, and H. Zhang, *J. Power Sources*, **286**, 73 (2015).
31. M. E. Lee, H.-J. Jin, and Y. S. Yun, *RSC Adv.*, **68**, 43227 (2017).
32. W. Li, J. Liu, and C. Yan, *Carbon*, **49**, 3463 (2011).
33. Y. Li, J. Parrondo, S. Sankarasubramanian, and V. Ramani, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 6370 (2019).
34. M. Park, Y. Jung, J. Kim, H. Lee, and J. Cho, *Nano Lett.*, **13**, 4833 (2013).
35. T. Liu, X. Li, H. Nie, C. Xu, and H. Zhang, *J. Power Sources*, **285**, 73 (2015).