



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0135575  
(43) 공개일자 2016년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/96 (2006.01) H01M 4/88 (2006.01)  
H01M 8/18 (2015.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 4/96 (2013.01)  
H01M 4/8882 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-0069080  
(22) 출원일자 2015년05월18일  
심사청구일자 2015년05월18일

(71) 출원인  
연세대학교 산학협력단  
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)  
(72) 발명자  
김한성  
서울특별시 강남구 도산대로89길 36, A-20 (청담동, 상지리츠빌5차)  
이효준  
인천광역시 계양구 장제로 878, 110동 1404호 (병방동, 학마을서해아파트)  
박상기  
경기도 안양시 동안구 동편로 110, 319동 702호 (관양동, 동편마을 아파트)  
(74) 대리인  
특허법인충현

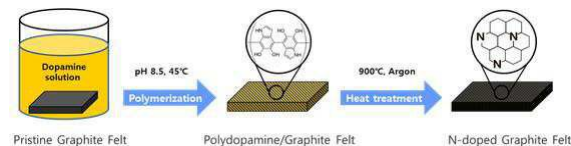
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 바나듐 레독스 흐름전지용 탄소펠트 전극 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고효율 및 우수한 방전 용량을 나타내는 바나듐 레독스 흐름전지용 탄소펠트 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 폴리도파민을 전극의 표면에 코팅하여 다공성 구조를 가지는 탄소펠트 전극의 내부 구조를 변형시키지 않으면서도 상온 및 염기성 수용액에서 추가적인 환원제 없이 고접착성인 폴리도파민을 균일하게 코팅할 수 있으며, 고온의 열처리 후 전극의 표면에 질소작용기를 안정적으로 형성함으로써, 전극 반응의 산화/환원 활성을 증가시켜 전지의 에너지 효율 및 방전 용량을 향상시키는데 탁월한 효과를 나타낸다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**H01M 8/188** (2013.01)

**Y02E 60/528** (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415137079

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지자원융합핵심기술개발(예특)

연구과제명 장주기 ESS 시장 선도를 위한 고효율(90%) 바나듐 레독스 흐름전지 스택 개발

기 여 율 1/2

주관기관 한국에너지기술연구원

연구기간 2014.12.01 ~ 2015.09.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345223687

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중점연구소지원사업

연구과제명 나노과학기술연구소

기 여 율 1/2

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2014.09.01 ~ 2015.08.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

바나듐 레독스 흐름전지용 탄소펠트 전극에 있어서,  
상기 전극의 표면에 폴리도파민이 코팅되는 것을 특징으로 하는 탄소펠트 전극.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
상기 폴리도파민은 상기 전극의 전체 중량에 대하여 4 내지 10wt%의 함량으로 코팅되는 것을 특징으로 하는 탄소펠트 전극.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 따른 탄소펠트 전극을 포함하는 바나듐 레독스 흐름전지.

#### 청구항 4

- a) 폴리도파민 용액에 전극을 담지시켜 코팅하는 단계; 및
- b) 상기 코팅된 전극을 열처리하는 단계;를 포함하는 탄소펠트 전극의 제조방법.

#### 청구항 5

제4항에 있어서,  
상기 폴리도파민은 상기 전극의 전체 중량에 대하여 4 내지 10wt%의 함량으로 코팅되는 것을 특징으로 하는 탄소펠트 전극의 제조방법.

#### 청구항 6

제4항에 있어서,  
상기 b) 단계는 비활성 기체 분위기하에서 800 내지 1000 °C의 온도로 10 내지 300분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소펠트 전극의 제조방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서,  
상기 비활성 기체는 아르곤 또는 질소인 것을 특징으로 하는 탄소펠트 전극의 제조방법.

#### 청구항 8

제4항에 있어서,

상기 폴리도파민 용액은 완충용액에 도파민 모노머를 용해시켜 제조되는 특징으로 하는 탄소펠트 전극의 제조방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서,

상기 완충용액은 트리스-(하이드록시메틸)아미노메테인인 것을 특징으로 하는 탄소펠트 전극의 제조방법.

#### 청구항 10

제4항 내지 제9항 중 어느 한 항의 제조방법에 따른 탄소펠트 전극을 포함하는 바나듐 레독스 흐름전지.

#### 청구항 11

제10항에 있어서,

상기 탄소펠트 전극은 양극인 것을 특징으로 하는 바나듐 레독스 흐름전지.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 고효율 및 우수한 방전 용량을 나타내는 바나듐 레독스 흐름전지용 탄소펠트 전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 일반적으로 Redox flow battery (레독스 흐름전지)는 수명이 길고 안전하며 출력과 용량의 독립적인 설계가 가능하여 대용량화에 용이한 전기에너지 저장 시스템으로 주목 받고 있다. 특히, 바나듐 레독스 흐름전지는 양/음극 전해액에 바나듐 이온을 동일한 활물질로 사용하기 때문에 다른 종류의 레독스 플로우 전지에서 문제가 되는 ion-crossover에 의한 오염문제가 없어 높은 전지효율을 나타낸다. 바나듐 레독스 전지의 경우 활물질의 산화/환원 반응은 전극표면에서만 발생하기 때문에 전극반응성을 높이는 연구가 중요한 부분으로 여겨지고 있다.

[0003] 특히, 바나듐 레독스 흐름전지에서 사용하는 전극은 넓은 표면적과, 높은 전기전도도, 전해액 흐름을 위한 적합한 다공성 구조 그리고 높은 바나듐 산화/환원 활성을 가지고 있어야 한다. 하지만 레독스 전지는 강산 전해액을 사용하기 때문에 내산성을 가진 전극물질을 사용하여야 한다. 따라서 이러한 조건에 가장 적합한 탄소펠트가 널리 사용되고 있다.

[0004] 하지만 탄소펠트 전극표면은 활물질에 대한 전기화학적 활성이 낮기 때문에 전지의 에너지 효율과 방전용량을 증가시키는데 한계가 있다.

[0005] 이런 문제점을 해결하기 위해 탄소펠트 전극 표면에 금속/금속산화물 촉매, 펠트 전극의 표면개질을 통한 활성을 증가시키기 위한 다양한 연구가 진행되어 왔다. 주로 산소작용기를 펠트표면에 도입하는 것이 일반적이거나 최근에 질소작용기 또한 바나듐의 레독스(redox) 반응을 활성화 시킨다는 것이 알려졌다. 하지만 지금까지 펠트 전극에 질소작용기를 도입하는 방법은 기상도금(CVD), 암모니아가스 열처리 또는 질소작용기를 포함하는 전해질 용액을 제조한 후 전기화학적 공정 등을 통하여 표면을 개질하거나 질소도핑을 한 카본 파우더를 펠트에 코팅하는 등의 방법을 사용하였다. 하지만 이러한 방법은 충분한 질소작용기를 도입하지 못하였고 장비 또는 환경문제로 제약을 받았다. 특히 질소도핑 카본파우더를 펠트에 코팅하는 방식은 전극의 다공성 기공구조 변형시켜 전해액 흐름을 방해하는 문제를 야기시킬 수 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2014-0144117호  
(특허문헌 0002)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 다공성 구조를 가지는 탄소펠트 전극에 고접착성을 가지는 폴리도파민을 코팅하여 열처리함으로써, 전극의 표면에 질소작용기를 안정적으로 도입하여 고효율 및 우수한 방전 용량을 나타내는 탄소펠트 전극 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 대표적인 일 측면에 따르면, 바나듐 레독스 흐름전지용 탄소펠트 전극에 있어서, 상기 전극의 표면에 폴리도파민이 코팅되는 것을 특징으로 하는 탄소펠트 전극에 관한 것이다.
- [0009] 본 발명의 다른 대표적인 일 측면에 따르면, 본 발명의 여러 구현예에 따른 탄소펠트 전극을 포함하는 바나듐 레독스 흐름전지에 관한 것이다.
- [0010] 본 발명의 또 다른 대표적인 일 측면에 따르면, a) 폴리도파민 용액에 전극을 담지시켜 코팅하는 단계; 및
- [0011] b) 상기 코팅된 전극을 열처리하는 단계;를 포함하는 탄소펠트 전극의 제조방법에 관한 것이다.

## 발명의 효과

- [0012] 본 발명의 여러 구현예에 따르면, 다공성 구조를 가지는 탄소펠트 전극의 내부 구조를 변형시키지 않으면서도 상온 및 염기성 수용액에서 추가적인 환원제 없이 고접착성인 폴리도파민을 균일하게 코팅할 수 있다.
- [0013] 또한, 전극의 표면에 코팅된 상기 폴리도파민은 고온의 열처리 후에도 전극의 표면에 질소작용기를 안정적으로 형성함으로써, 전극 반응의 산화/환원 활성을 증가시켜 전지의 에너지 효율 및 방전 용량을 향상시키는데 탁월한 효과를 나타낸다.

## 도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 실시예 1에 따른 폴리도파민이 코팅된 탄소펠트 전극의 제조 공정을 도시화한 모식도이다.
- 도 2의 (c) 및 (d)는 실시예 1의 탄소펠트 전극에 대한 표면을 주사 전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과를 나타낸 사진이고, (a) 및 (b)는 폴리도파민이 코팅되기 전의 탄소펠트 전극을 주사 전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과를 나타낸 사진이다.
- 도 3은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 탄소펠트 전극을 순환 전압 전류 측정법을 통하여 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 실시예 2 및 비교예 1 내지 2의 탄소펠트 전극을 순환 전압 전류 측정법을 통하여 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 실시예 2 및 비교예 1 내지 2의 탄소펠트 전극을 전기화학 임피던스 분광법을 통하여 측정한 결과를 나

타낸 그래프이다.

도 6은 실시예 1 내지 3의 탄소펠트 전극을 광전자 분광법을 통하여 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 실시예 2 및 비교예 1 내지 2의 탄소펠트 전극을 사용하여 전류밀도 150 mAcm<sup>2</sup>에서의 충/방전 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8은 실시예 2 및 비교예 1-2의 탄소펠트 전극을 -1.4 내지 -0.4V의 전압범위에서 순환 전압 전류 측정법을 통하여 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 9의 (a) 및 (b)는 실시예 2 및 비교예 1 내지 2의 탄소펠트 전극을 사용하되, 양극 및 음극에 있어서 대칭전극 또는 비대칭 전극의 조합을 사용하여 바나듐 레독스 단위전지의 전류밀도별 에너지효율(EE) 또는 방전용량(DC)를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 10은 시험예에 따른 충/방전 실험 시 사용된 바나듐 레독스 단위 전지의 구조를 도시화한 모식도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015]

이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.

[0016]

본 발명의 일 측면에 따르면, 바나듐 레독스 흐름전지용 탄소펠트 전극에 있어서, 상기 전극의 표면에 폴리도파민이 코팅되는 것을 특징으로 하는 탄소펠트 전극이 개시된다.

[0017]

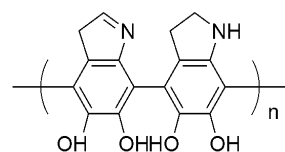
일 구현예에 따르면, 상기 폴리도파민은 상기 전극의 전체 중량에 대하여 4 내지 10wt%의 함량으로 코팅되는 것이 바람직하며, 상기 함량이 4 wt%미만인 경우에는 그 함량이 미미하여 전극 내의 충분한 질소작용기가 도입되기 어려운 문제점을 가지며, 10wt%를 초과하는 경우에는 전극 반응의 활성화 성능이 오히려 감소될 수 있어 바람직하지 않다.

[0018]

구체적으로, 상기 폴리도파민(Polydopamine, PDA)은 하기 화학식 1로 표시될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 폴리도파민은 전극의 질소 작용기를 도입하기 위한 질소 전구체의 역할을 하는데, 더욱 상세하게는 상기 도파민은 카테콜(Cathechol)기와 아민 작용기 그룹을 포함하고 접착성을 가지는 물질로, 염기성 수용액에서 부가적인 시약 없이도 자가 고분자화를 통해 표면에 코팅될 수 있다. 즉, 폴리도파민 자체의 뛰어난 접착력으로 인하여, 상기 탄소펠트 전극을 폴리도파민 용액에 담지시키는 단순한 공정만으로도 전극의 표면을 질소 작용기로 개질시키는데 효과적인 역할을 한다.

[0019]

[화학식1]



[0020]

[0021]

또한, 상기 탄소펠트 전극은 다공성 구조를 가지므로 전극의 표면에 작용기를 도입하기 위해서는 코팅층이 균일하고 얇게 형성되어야 하며, 특히, 열처리 후에도 안정적으로 코팅되어야 한다. 이와 관련하여 본 발명의 일 구현예 따른 탄소펠트 전극인 도 2의 (c) 및 (d)를 살펴보면, 표면에 폴리도파민이 균일하게 코팅된 것을 확인할 수 있으며, 열처리 후에도 안정적으로 코팅된 것을 알 수 있다. 뿐만 아니라, 다공성 구조를 가지는 전극 내부의 기공도를 변형시키지 않고 코팅된 것도 확인할 수 있다.

[0022]

이러한 효과는 종래기술의 문제점인 충분한 질소작용기로의 표면이 개질되지 않는 점과 전극의 다공성 기공 구조를 변형시켜 전해액의 흐름을 방해하는 문제점을 극복함으로써, 바나듐 레독스 흐름 전지로의 적용 시, 전극 반응의 산화/환원 활성을 증가시켜 전지의 에너지 효율 및 방전 용량을 향상시키는데 탁월한 효과를 나타낸다.

[0023]

본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명의 여러 구현예에 따른 탄소펠트 전극을 포함하는 바나듐 레독스 흐름전지가 개시된다.

[0024]

도 3 내지 4를 살펴보면, 상기 탄소펠트 전극을 포함하는 실시예의 경우에는 비교예에 비하여 산화/환원 전류값

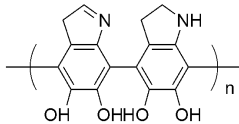
이 현저히 향상된 것을 알 수 있으며, 이는 본 발명에 따른 탄소펠트 전극을 포함한 전지가 바나듐 산화/환원 반응에 더 가역적으로 반응하여 전지의 효율이 향상되었음을 확인할 수 있다.

[0025] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, a) 폴리도파민 용액에 전극을 담지시켜 코팅하는 단계 및 b) 상기 코팅된 전극을 열처리하는 단계를 포함하는 탄소펠트 전극의 제조방법이 개시된다.

[0026] 일 구현예에 따르면, 상기 a) 단계는 상술한 바와 같이 상기 화학식 1로 표시되는 폴리도파민이 용해된 용액에 전극을 담지시키는 것이 바람직한데, 상기 폴리도파민은 완충용액에 도파민 모노머를 용해시킨 용액을 사용하는 것이 바람직하며, 상기 완충용액은 트리스-(하이드록시메틸)아미노메테인이 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 구체적으로, 상기 a) 단계는 상기 폴리도파민은 상기 전극의 전체 중량에 대하여 4 내지 10wt%의 함량으로 코팅되는 것이 바람직하다. 상기 함량이 4 wt%미만인 경우에는 그 함량이 미미하여 전극 내의 충분한 질소작용기가 도입되기 어려운 문제점을 가지며, 10wt%를 초과하는 경우에는 전극 반응의 활성화 성능이 오히려 감소될 수 있어 바람직하지 않다.

[0028] [화학식1]



[0029]

[0030] 더욱 상세하게는, 상기 전극을 상기 폴리도파민 용액에 10 내지 30 시간 동안 담지시키는 것이 바람직한데, 상기 담지 시간이 10 시간 미만인 경우에는 폴리도파민이 전극의 표면에 충분히 코팅되지 않아 바람직하지 않으며, 30 시간을 초과하는 경우에는 코팅층이 오히려 전극 내부의 기공크기를 감소시켜 전해액 흐름을 방해하는 문제가 우려되어 바람직하지 않다.

[0031] 또한, 상기 폴리도파민 용액은 상기 트리스-(하이드록시메틸)아미노메테인 100중량부에 대하여, 도파민 모노머 80 내지 180 중량부를 투입하여 용해시킨 후 폴리도파민 용액을 합성하는 것이 바람직하며, 상기 폴리도파민 용액에 탄소펠트 전극을 담지시킨 후 교반함으로써 탄소펠트 전극의 표면에 폴리도파민이 코팅된다. 특히, 종래기술에서는 질소작용기를 포함하는 전해질 용액을 제조함에 따라 전기화학적 공정 등을 통하여 전극의 표면을 개질하고 있으나, 본 발명에서는 상기 폴리도파민의 자체의 뛰어난 접착력으로 인하여, 상기와 같이 용액에 담지시키는 단순한 공정만으로도 전극의 표면에 폴리도파민을 코팅할 수 있어, 공정의 비용 및 시간을 절감하여 경제적인 면에서도 우수한 효과를 나타낸다.

[0032] 다른 구현예에 따르면, 상기 b) 단계는 상기 코팅된 전극을 열처리하는 단계로, 비활성 기체 분위기하에서 800 내지 1000 °C의 온도로 10 내지 300분 동안 수행되는 것이 바람직한데, 상기 비활성 기체는 아르곤 또는 질소인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 아르곤 기체이다. 상기 아르곤은 비활성기체로서 공기 중의 수증기나 산소와의 반응을 억제하고 폴리도파민 내의 질소가 안정적으로 전극의 표면에 형성되도록 하는 역할을 한다.

[0033] 특히, 상기 열처리 온도가 800 °C 미만인 경우에는 질소작용기로의 전환이 잘 이루어지지 않을 우려가 있어 바람직하지 않으며, 1000 °C를 초과하는 경우에는 고온의 열처리로 인하여 전극 반응의 성능이 오히려 감소되어 바람직하지 않다.

[0034] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.

[0035] 또한 이하에서 제시되는 실험 결과는 상기 실시예 및 비교예의 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.

- [0036] **실시예**
- [0037] **제조예:** 폴리도파민 용액의 합성
- [0038] Di water 100 mL에 Tris aminomethane 121 mg을 넣고 1 시간 동안 교반한 후, 마이크로 피펫을 이용하여 0.5 M HCl을 0.2 mL씩 첨가한다. 위의 과정에서 0.5 M HCl을 0.2 mL씩 넣을 때마다 pH를 측정하고 pH가 8.5에 도달하면 pH down을 멈춘 후, 2 시간 동안 교반하여, Tris-buffer 용액을 제조하고, 상기 Tris-buffer 용액 100 mL를 200 rpm으로 교반하면서 45 °C로 맞추어 준 뒤 도파민 모노머 200 mg을 용해시켜 폴리도파민 용액을 합성하였다.
- [0039] **실시예 1**
- [0040] 크기가 3×3cm<sup>2</sup>인 탄소펠트 전극을 지지대에 고정시키고 상기 제조예를 통해 제조된 폴리도파민 용액에 담가 200 rpm으로 12시간 동안 교반하여 코팅한 후, 3차 증류수를 사용하여 3회 씻어주고 80 °C 온도의 오븐에서 4시간 동안 건조하여 폴리도파민 14.6mg이 코팅된 탄소펠트 전극을 제조하였다.
- [0041] 상기 폴리도파민이 코팅된 탄소펠트 전극 가열로에 넣어 아르곤 분위기하에서 900 °C의 온도로 1시간 동안 열처리하여 표면에 질소작용기가 형성된 탄소펠트 전극을 제조하였다.
- [0042] **실시예 2**
- [0043] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 탄소펠트 전극을 폴리도파민 용액에 담가 교반하는 시간을 20 시간 동안 수행하였으며, 폴리도파민 23.5mg이 코팅된 탄소펠트 전극을 제조하였다.
- [0044] **실시예 3**
- [0045] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 탄소펠트 전극을 폴리도파민 용액에 담가 교반하는 시간을 30시간 동안 수행하였으며, 폴리도파민 31.3mg이 코팅된 탄소펠트 전극을 제조하였다.
- [0046] **비교예 1**
- [0047] 상용되고 있는 Nippon carbon사의 탄소펠트 전극(GF-20-3)을 사용하였다.
- [0048] **비교예 2**
- [0049] 탄소펠트 전극을 공기 분위기하에서 500 °C의 온도로 5 시간 동안 열처리하여 표면에 산소작용기가 형성된 탄소펠트 전극을 제조하였다.
- [0050] **시험예 1**
- [0051] 실시예 1을 통해 폴리도파민이 코팅된 탄소펠트 전극 및 상기 폴리도파민이 코팅되기 전의 탄소펠트 전극에 대한 표면을 주사 전자현미경(SEM)으로 관찰하여 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0052] 도 2의 (a) 및 (b)는 폴리도파민이 코팅되기 전의 탄소펠트를 관찰한 사진이고, (c) 및 (d)는 실시예 1의 탄소펠트 표면을 관찰한 사진인데, 실시예 1의 경우에는 열처리 후에도 전극의 표면에 코팅된 폴리도파민이 균일하고 안정적으로 코팅된 것을 확인할 수 있다. 즉, 폴리도파민의 코팅층은 다공성을 가지는 전극 내부의 구조를 변형시키지 않으면서도 전극의 표면에 균일하게 코팅되는 것을 확인할 수 있다.
- [0053] **시험예 2**
- [0054] 실시예 1-3 및 비교예 1-2를 통해 제조된 탄소펠트 전극을 순환 전압 전류 측정법을 통하여 측정하였으며, 그



결과를 도 3 및 4에 나타내었다.

[0055] (단, 삼-전극(three-electrode)시스템으로 형상면적(geometric area) 0.785cm<sup>2</sup>의 graphite felt를 작업전극, 백금전극과 Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 각각 상대전극과 기준전극으로 사용하였으며, 전해액은 0.1M VOSO<sub>4</sub> + 3.0M SO<sub>4</sub>의 조성을 사용하였으며, 전압범위는 0.0-1.0 V, 주사속도는 5 mV s<sup>-1</sup>의 조건에서 진행하였다.)

[0056] 도 3에서 보는 바와 같이, 비교예의 경우에는 산화/환원 전류값이 62/30.1 mA를 나타내고 있으나, 실시예 3의 경우에는 산화/환원 전류값이 75.12/55.34 mA으로 비교예에 비하여 현저히 향상된 것을 확인할 수 있다. 상기 산화/환원 전류값의 비율은 실시예 2의 경우에는 1.35이며 비교예는 2.06으로 실시예가 1에 더 가까우며 산화반응이 시작하는 온셋 전압은 실시예가 90 mV 음의 방향으로 낮아진다. 또한 산화/환원 최대 전압차이도 실시예가 160 mV 더 감소하는 것을 볼 때, 본 발명에 따른 폴리도파민이 코팅된 탄소펠트 전극은 바나듐 산화/환원 반응에 더 가역적으로 반응한다는 것을 확인할 수 있다.

[0057] 또한, 도 4를 살펴보면, 실시예 2의 전극이 비교예 2에 비하여 최대 전압차이가 30 mV 감소하였고, 바나듐 산화반응이 시작하는 온셋 전압도 음의 방향으로 낮아지는 것으로 볼 때 실시예 2의 전극의 바나듐 산화/환원 활성화와 반응의 가역성이 더 향상된 것을 확인할 수 있다.

### [0058] 시험예 3

[0059] 실시예 2 및 비교예 2를 통해 제조된 탄소펠트 전극을 전기화학 임피던스 분광법(Electro Chemical Impedance Spectroscopy, EIS)으로 측정하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0060] (단, 실험은 0.1M VOSO<sub>4</sub> + 3.0M SO<sub>4</sub> 전해액의 조성 및 주파수 범위는 10<sup>-2</sup> 내지 10<sup>5</sup> Hz, 진폭은 20 mV 조건에서 측정되었으며, 그 결과는 Nyquist 선도로 임피던스 복소평면에 나타내었다. 이 때 높은 주파수 범위에서는 전극 물질특성에 따른 ohmic 저항, 낮은 주파수 범위에서는 전해질/전극 계면에서 발생하는 전하 전이 손실(charge transfer loss)을 확인 할 수 있다.)

[0061] Nyquist 선도는 반지름의 크기로 전하 전달 저항정도를 비교할 수 있는데, 도 5에서 보는 바와 같이, 실시예 2의 경우 비교예 2에 비하여 Nyquist 선도가 작아져 전하 전달 저항이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

### [0062] 시험예 4

[0063] 실시예 1 내지 3을 통해 제조된 폴리도파민이 코팅된 탄소펠트 전극의 표면을 관찰하여 표면에 도입된 질소 중 1s의 함량과 종류를 분석하기 위하여 광전자 분광(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)을 측정하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0064] 도 6에서 보는 바와 같이, 도파민의 코팅량이 증가함에 따라 질소의 함량은 2.65, 3.58, 4.83 %로 증가하였다. 즉, 실시예 3의 질소함량이 가장 높은 것을 확인할 수 있으며, 이는 질소작용기의 고립전자쌍이 카본원자를 부분적으로 양전하로 분극화하여 전자전달속도와 바나듐 이온의 흡착반응을 증가시킴으로서 전극의 전기화학적 성능을 증가시킨다. 실시예의 탄소펠트 전극 표면에 도입된 질소작용기는 pyridinic-N (398.3 eV), pyrrolic-N (399.8 eV), graphitic-N (400.9 eV)의 세 종류의 질소가 측정되었으며, 상기 세 가지 질소 작용기의 비율은 도파민이 코팅된 양에 관계없이 모두 비슷하며 graphitic-N이 다른 두 질소작용기보다 높은 비율을 나타내었다. 상기 graphitic-N는 기저면(basal plane)의 탄소와 질소가 치환된 구조를 가져서 탄소구조가 깨진 가장자리에 질소가 도입되는 다른 두 작용기보다 산성 분위기에서 안정적이기 때문에 양성화 반응이 적게 일어난다. 따라서 본 발명에 따른 도파민 코팅/고온열처리 방법은 전극표면에 graphitic-N을 도입시켜 전극의 전기화학적 성능을 증가시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

### [0065] 시험예 5

[0066] 실시예 2 및 비교예 1 내지 2를 통해 제조된 탄소펠트 전극을 사용하여 전류밀도 150 mA cm<sup>-2</sup>에서 충/방전 실험을 진행하였으며, 그 결과를 도 7에 나타내었다. (단, 실험은 형상면적 3 x 3 cm<sup>2</sup> 전극을 사용하였으며, 1.5M

$\text{VOSO}_4 + 3.0\text{M SO}_4$  전해액의 조성, 양/음극 전해액 탱크용량은 20 ml 및 전해액의 유량은  $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  인 조건에서 측정되었으며, 이와 관련하여 도 12에 실험에 사용된 바나듐 레독스 단위전지의 구조를 도시화하였다.)

[0067] 도 7에서 보는 바와 같이, 충방전 데이터(Specific capacity,  $\text{Ah L}^{-1}$ )를 살펴보면 실시예 2의 경우에는 비교예 2에 비하여 방전 시작 전압이 75 mV 감소하였으며, 방전용량은 12.1에서  $17.5 \text{ Ah L}^{-1}$ 로 약 44 % 증가한 것을 확인할 수 있다.

[0068] 상기 단위전지 충/방전 실험 시에는 도파민 코팅한 전극을 양극에만 사용하고 음극에는 열처리한 전극을 사용하였는데, 이는 폴리도파민을 코팅한 전극의 바나듐(II)/(III)의 활성이 열처리한 전극보다 낮기 때문이다. 이와 관련하여, 도 8을 살펴보면 실시예 2의 전극은 피크가 낮아져 산화/환원 활성이 저하된 것을 볼 수 있다. 이는 비교예 1에 비하여 오히려 수소가스 발생이 많이 일어났기 때문이다. 따라서 전극의 표면에서 바나듐(II)/(III) 산화/환원 반응대신 수소가스가 발생되면 충/방전 실험 시 전지의 성능저하를 가져오기 때문에 음극에는 폴리도파민이 코팅된 전극을 사용하지 않고 열처리한 전극을 사용하여 단위전지 양/음극 조합이 비대칭으로 구성하였다.

## [0069] 시험예 6

[0070] 상기 시험예 5에서 언급한 비대칭 전극의 조합을 사용하여 바나듐 레독스 단위전지의 전류밀도별 전류효율(CE), 전압효율(VE), 에너지효율(EE) 및 방전용량(DC)을 측정하였으며, 그 결과를 도 9 및 하기 표 1에 나타내었다.

[0071] 도 9 및 하기 표 1에서 보는 바와 같이, 양극(Positive)에 실시예 2를 사용한 비대칭 단위전지는 모든 전류밀도에서 에너지효율 및 방전용량이 향상된 것을 확인할 수 있다. 특히, 에너지 효율은 전류밀도  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ 에서 90.3 %를 나타내며, 전류밀도  $150 \text{ mA cm}^{-2}$ 에서는 75.8 %를 나타내고, 방전용량은  $17.5 \text{ Ah L}^{-1}$ 를 나타내어, 이는 비교예 1과 비교 시 236 % 증가한 것이고 비교예 2와 비교시 44 % 증가한 수치이다. 결과적으로 열처리 공정으로 산소작용기를 도입한 전극보다 본 발명에 따라 폴리도파민을 코팅하여 질소작용기를 도입한 전극을 양극에 사용하였을 때, 바나듐 레독스 전지 성능이 더욱 향상되는 것을 확인할 수 있다.

표 1

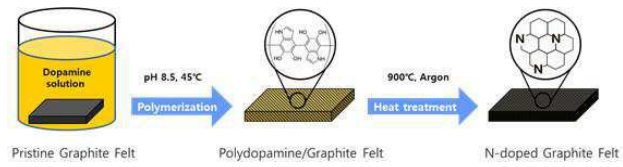
전극배열 (Negative/Positive)	전류밀도 ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	평균 전지 효율(5cycle, %)			방전용량 ( $\text{Ah L}^{-1}$ )
		CE	VE	EE	
비교예1/비교예1	50	97.7	84.5	82.6	21.0
	75	98.2	77.5	76.1	16.7
	100	98.5	72.2	71.1	12.9
	150	97.9	62.8	61.6	5.2
비교예2/비교예2	50	97.7	91.1	88.9	23.6
	75	98.6	86.1	84.8	21.8
	100	98.5	82.3	81.0	19.7
	150	97.3	73.2	71.2	12.1
비교예2/실시예2	50	96.8	93.3	90.3	24.9
	75	97.7	88.9	86.9	23.9
	100	97.7	85.4	83.5	22.1
	150	96.8	78.3	75.8	17.5

[0073] 따라서, 본 발명의 여러 구현예에 따르면, 다공성 구조를 가지는 탄소펠트 전극의 내부 구조를 변형시키지 않으면서도 상온 및 염기성 수용액에서 추가적인 환원제 없이 고접착성인 폴리도파민을 균일하게 코팅할 수 있다.

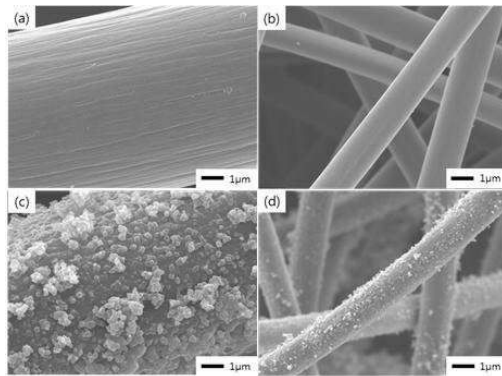
[0074] 또한, 전극의 표면에 코팅된 폴리도파민은 고온의 열처리 후에도 전극의 표면에 질소작용기를 안정적으로 형성함으로써, 전극 반응의 산화/환원 활성을 증가시켜 전지의 에너지 효율 및 방전 용량을 향상시키는데 탁월한 효과를 나타낸다.

## 도면

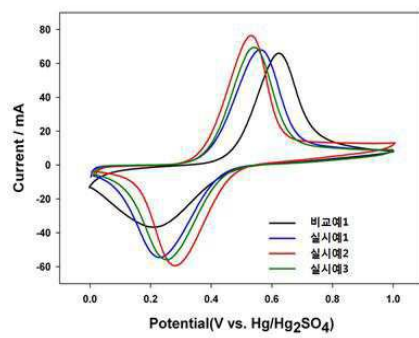
### 도면1



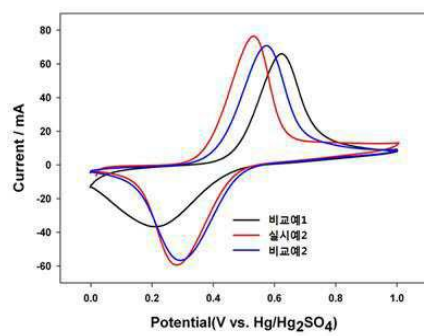
### 도면2



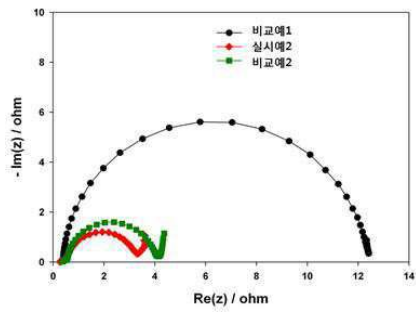
### 도면3



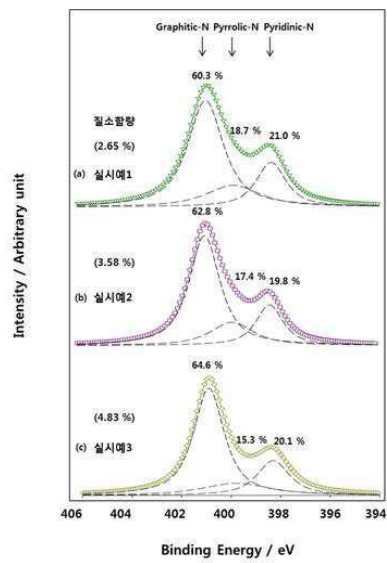
### 도면4



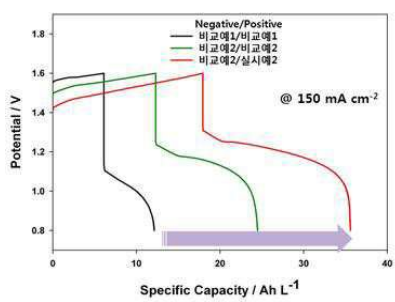
도면5



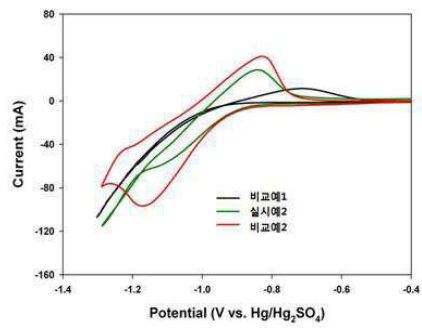
도면6



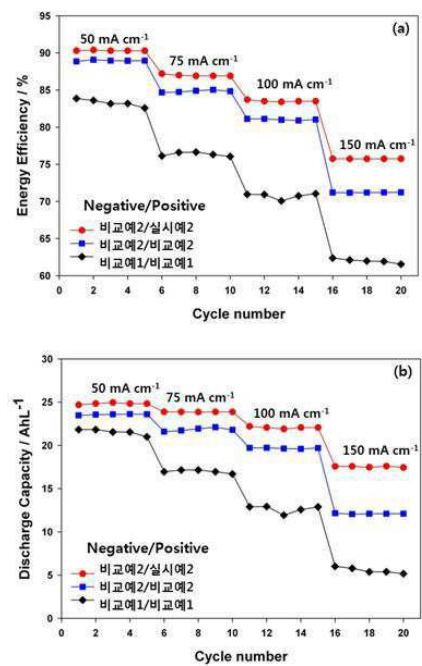
도면7



도면8



도면9



도면10

