

바나듐 레독스 흐름전지의 양극반응 활성화를 위한 다공성 탄소 촉매의 적용

정상현 · 천승규 · 이진우*[†] · 권용재[†]

서울과학기술대학교 에너지환경대학원, *포항공과대학교 화학공학과

(2014년 7월 31일 접수, 2014년 9월 5일 수정, 2014년 9월 10일 채택)

Application of Porous Carbon Catalyst Activating Reaction of Positive Electrode in Vanadium Redox Flow Battery

Sanghyun Jeong · Seung-Kyu Chun · Jinwoo Lee*[†] · Yongchai Kwon[†]

Graduate School of Energy and Environment, Seoul National University of Science and Technology,

*Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology (POSTECH)

(Received 31 July 2014, Revised 5 September 2014, Accepted 10 September 2014)

요약

본 연구는 바나듐 레독스 흐름전지에서 속도 결정단계인 양극 반응($[VO]^{2+}/[VO_2]^+$)을 개선하여 바나듐 반응의 속도를 증가시켜 흐름전지 성능을 향상시키고자 하는 목적으로 진행하였다. 이를 위해, 다공성 촉매인 CMK3를 사용하여 일반적으로 사용되는 탄소 (Vulcan(XC-72)) 및 상용 Pt/C 촉매 (Johnson-Matthey사 Pt 20wt.%)와 그 성능을 비교하였다. 반응성은 순환주사전류법으로, 구조적 특성은 TEM과 BET&BJH를 이용하여 분석하였다. 또한, 완전지 실험을 통하여 전기화학적으로 나타난 결과가 어떻게 충방전에 적용되는지 확인하였다. 결과, CMK3는 Vulcan(XC-72)보다 6배 향상된 촉매 활성과 2배 이상 향상된 반응가역성이 나타남을 확인하였고, CMK3의 다공성 구조로 인해 Vulcan(XC-72) 보다 큰 표면적을 가지고 있음을 확인하였다. 아울러, CMK3는 백금 촉매가 없음에도, 상용 Pt/C 촉매의 85% 이상의 반응성과 가역성을 나타내었다. 완전지 실험에서 충방전 곡선은 CMK3를 적용한 흐름전지가 오히려 상용 Pt/C 촉매를 적용한 흐름전지보다 좋은 모습을 나타내었다.

주요어 : 레독스흐름전지, 다공성 촉매, 바나듐 양극반응, Vulcan, 상용 Pt/C촉매

Abstract - In this study, we implemented a research for improving performance of redox flow battery (RFB) via enhancing reaction rate of vanadium reaction ($[VO]^{2+}/[VO_2]^+$) that was a rate determining step. For doing that, porous catalyst, CMK3 was employed and its performance was compared with that of Vulcan(XC-72) and commercial Pt/C (Johnson-Matthey Pt 20wt.%). Cyclic voltammetry (CV) was used for inspecting reactivity, while its structural feature was measured by TEM and BET&BJH. Also, Charge-discharge trend was evaluated by single cell tests. As result, CMK3 showed 6 times better catalytic activity and twice better reversibility than Vulcan(XC-72), while it showed larger surface area than Vulcan XR due to its porous structure. Furthermore, CMK3 indicated 85% of reactivity and reversibility of commercial Pt/C despite its Pt-less situation. In single cell tests, when RFB adopted CMK3 as catalyst for positive electrode, its charge-discharge curve result was better than that adopted commercial Pt/C.

Key words : redox flow battery, porous catalyst, positive reaction of vanadium, vanadium, Vulcan(XC-72), commercial Pt/C

[†]To whom corresponding should be addressed.

[†]Graduate School of Energy and Environment, Seoul National University of Science and Technology
Tel : 02-970-6805 E-mail : kwony@seoultech.ac.kr

^{*†}To whom corresponding should be addressed.

[†]Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology (POSTECH)
Tel : 054-279-2395 E-mail : jinwoo03@postech.ac.kr

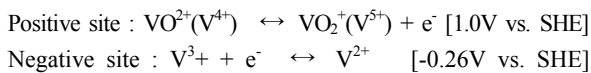
1. 서 론

화석연료의 고갈과 CO₂ 감축의무에 따라 신재생에너지 연구가 활발하게 진행 중에 있으며, 대규모 풍력발전이나 태양광 발전의 설치가 점점 늘어나고 있는 추세이다. 그러나 대규모의 신재생에너지의 경우 환경에 따라 출력의 변동이 심하기 때문에 일정하지 않은 출력으로 인해 여러 가지 문제점들이 나타날 수 있다. 이를 해결하기 위한 방법으로 대용량의 이차전지 개발이 진행되고 있다. 에너지를 수입하고 있는 우리나라의 특성상 에너지를 효율적으로 이용하고 신재생에너지를 효과적으로 사용할 수 있게 되는 것은 매우 중요한 기술이 아닐 수 없다.^{1,2)}

레독스 흐름전지는 기존의 2차 전지와 다르게 전해액 중 활물질이 산화 환원되어 충 방전 되는 시스템으로 전해액의 화학적 에너지를 직접 전기에너지로 저장시키는 전기화학적 축전장치이다. 다른 이차전지에 비해 수명이 길고, 비용이 적으며 설계의 활용을 유연하게 할 수 있기 때문에 대용량 에너지 저장장치로 최근에 많이 연구되고 있다. 특히 간헐적인 에너지원인 태양광 에너지나 풍력 등의 신재생 에너지를 저장하여 안정된 전력을 공급함으로써 에너지 전환효율을 증가시키는데 많은 효과를 나타내고 있다.^{1,3)}

여러 종류의 레독스 흐름전지 중 현재 많이 연구되고 있는 것은 바나듐 이온의 커플(couple) 반응을 이용하고 있는 바나듐 레독스 흐름전지 (Vanadium Redox Flow Battery; VRFB)이다.^{4,6)} VRFB는 전지의 활물질로 사용되는 양극액과 음극액의 성분이 같은 바나듐 이온을 이용하고 있기 때문에 이온교환막을 통과하는 금속이온의 오염으로부터 다른 레독스 흐름전지 시스템에 비해 자유롭고 전해액을 조절하여 다시 처음의 상태로 만들어 재사용이 가능하므로 영구적으로 사용이 가능하고 버리는 물질이 없어 친환경적이다.⁷⁾

VRFB의 양극에서의 VO²⁺/VO₂⁺ 커플 반응과 음극에서의 V²⁺/V³⁺ 커플 반응에 의한 산화환원 전위차는 이론적으로 100% 충전상태에서 1.26V에 전위를 갖게 된다.



레독스 흐름전지에서는 전해액이 활물질로 작용하

기 때문에 전해액의 부피와 농도가 전지의 에너지밀도를 결정하게 된다. 그러나 전해액의 부피가 커지면 전지의 크기에 제약을 받게 되고 전해액의 농도 즉, 바나듐 이온의 농도가 2M 이상의 고농도가 되면 바나듐 이온이 낮은 온도에서 침전될 수가 있고 높은 온도에서는 V⁵⁺로 산화되는 경향이 있기 때문에 농도 증가의 제약과 함께 VRFB의 에너지밀도는 한계가 있게 된다. 따라서 이 같은 한계성을 극복하기 위한 연구들이 진행되고 있다.

일반적으로 전극으로 사용되고 있는 물질은 탄소나 그라파이트를 사용하는 물질로 집전용의 전극으로서의 기능뿐만 아니라 전지의 내부저항을 줄일 수 있기 때문에 전지내부손실에 의한 기전력 감소를 최소화할 수 있으며 전해질과의 안정된 화학작용과 이온이동을 원활하게 하는 것으로 알려져 있다. 금속의 전극반응은 전해질과의 이온화 작용에 따른 표준전극 전위로서 비교적 간단하게 결정되지만 탄소전극의 화학반응은 전해질의 종류와 성질에 따라서 다양하므로 이들의 반응성에 따라서 전지의 기전력이나 전류특성에 많은 영향을 미치게 된다. 이와 같은 이유로 인하여 도전성이나 전해질 흡착성이 뛰어난 다공성의 탄소물질이 1차 전지는 물론 2차 전지의 양극 전극재료의 주요 재료로 사용되고 있다.⁸⁾

바나듐 흐름 전지에서도 전류 밀도를 낮추고 과전압으로 인한 손실을 줄이기 위해 높은 표면적을 갖는 탄소나 그라파이트 펠트를 사용하고 있지만 그라파이트 자체로만 전극으로 사용할 경우 바나듐의 산화환원 가역성이 좋지는 않기 때문에 펠트를 개선시키거나 촉매를 도핑하여 개선하려는 연구가 많이 진행 중에 있다. 또한 다른 연구에서 [VO]²⁺/[VO₂]⁺의 산화환원 반응이 반응 속도가 느려 속도 결정단계로 알려져 있으며, 복잡한 단계반응으로 이루어져 여러 부분에서 상호작용을 일으키는 것으로 연구 되었다.^{11,12)}

[VO]²⁺/[VO₂]⁺의 산화환원 반응의 속도를 높이는 방법에는 그라파이트 파우더나 다공성 탄소, 탄소나노튜브 등을 기반으로 하여 탄소 표면에 질소 원자나 붕소원자를 도핑 시켜 표면을 개선하는 방법¹³⁾과 반응성이 뛰어난 Pt와 Ir 같은 귀금속을 촉매로 담지하여 반응성을 극대화하는 방법들이 연구 되고 있다.^{10,14)} 하지만 귀금속의 경우 좋은 성능에 비해 가격이 매우 비싸다는 문제점을 가지고 있기 때문에 이를 대체하기 위해 TiO₂나 WO₃ 같은 금속산화물을 이용한 연구들이 활발하게 진행되고 있다.

따라서 본 연구는 반응속도가 느린 $[\text{VO}]^{2+}/[\text{VO}_2]^+$ 의 산화 환원 반응을 활성화 시키면서 그라파이트 펠트의 비나뚝 산화, 환원 가역성을 늘리는 방법으로 다공성 탄소인 CMK3라는 물질을 이용하여 $[\text{VO}]^{2+}/[\text{VO}_2]^+$ 반응이 일어나는 쪽에 펠트 위에 스프레이를 방식으로 기존에 사용되는 촉매보다 효과적인 촉매를 찾는 것을 목표로 한다.

2. 실험방법

2-1. CMK3 합성방법

2-1-1. SBA-15 합성

8g의 P123을 250mL의 1.6M HCl용액에 녹이고 40°C로 가열하여 완전히 투명한 상태의 용액으로 만든다. TEOS를 18.2ml 추가하여 40°C를 유지하며 24시간 동안 교반한다. 기존의 용액을 100°C로 가열된 오븐에서 24시간 수열합성 한다. 수열합성 된 용액은 필터링을 통해 걸러내며 건조 과정을 거친 뒤 550°C에서 공기 분위기 하에서 퍼니스로 4시간 SBA-15를 제외한 다른 물질을 제거하는 과정을 거치면 완성된다.

2-1-2. CMK3 합성

Oxalic acid(OA)에 furfuryl alcohol (FA)을 FA:OA = 200 : 1(FA 1mL / OA 0.005208g)의 비율로 녹여 SBA-15 6g에 넣고 합침법을 이용하여 반응시킨다. 이때 합침법에서 사용되는 용액은 SBA-15 포어의 부피에 따라 들어가는 양이 달라진다. 따라서 일정 SBA-15 파우더에 FA와 OA가 혼합된 용액을 천천히 떨어뜨려 주며 섞어주면 노란 빛을 띠는 상태에서 색이 없어질 때까지 조금씩 떨어뜨려 주면서 혼합액과 SBA-15를 섞어준다. 잘 섞인 시료를 85°C로 오븐에 넣어 가열해주면 용액들이 고분자화 되며, 공기 분위기하에서 150°C로 3시간 가열해주면서 안정화를 진행하고 질소분위기 하에서 850°C로 4시간 동안 가열해 주면 탄소화가 이루어지게 된다. 탄소화가 끝난 시료는 시료 질량 당 10wt%HF 10~20ml, 증류수 50ml와 에탄올 50ml를 혼합하여 세척과 여과를 반복하며 SBA-15를 제거한 다음 건조시키면 CMK3가 완성된다.

2-2. 촉매 특성 분석

TEM(Philips,CM30,at200kV)사용하여 포어와 구조가 균일하게 배열되어 있음을 확인하고 Brunauer Emmett Teller(BET) and Barrett Joyner Halenda(BJH) (TristarII3020, Micromeritics)을 이용하여 질소 가스의 흡, 탈착 정도를 통해 CMK3의 포어 크기, 표면적의 크기를 가장 일반적인 탄소인 Vulcan(XC-72)와 비교하여 판단했다.

2-3. 전기화학적 분석

2-3-1. 촉매의 전기화학적 분석

전기화학적인 분석 방법은 보편적으로 사용하는 순환주사전류법 (CHI 720D, CH Instrument, USA)을 이용하여 촉매의 반응성과 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 가역성을 측정했다. 작동전극은 Glass Carbon Electrode위에 촉매 혼합액을 7 μL 올린 후 건조해서 사용한다. 여기서 촉매 혼합액은 촉매 10mg, IPA 900 μL , 증류수 100 μL 와 나피온 5wt% 용액 100 μL 을 혼합하여 3분간 봉타입의 초음파처리를 진행하여 만든다. 상대전극은 Pt wire를 사용하고, 기준전극으로는 염화은전극(Ag/AgCl/KCl)을 사용한다. 삼전극 반전지 실험에 사용된 용액은 0.1M VOSO_4 와 0.1M H_2SO_4 의 혼합 용액이며 위의 3개의 전극을 이용하여 상온에서 실험을 진행한다.

2-3-2. 촉매의 산화환원 완전지 내에서의 분석

완전지는 체결판, 집전판, 탄소전극, 펠트, 펠트 고정판, 가스켓, 이온교환막으로 구성된 하나의 집합체다. 사용되는 탄소 펠트는 PAN 계열의 그라파이트 펠트(XF30A, Toyobo, Japan)이고 두께는 3mm이며, 반응 면적은 4 cm^2 이다. 촉매의 경우 그라파이트 펠트 한 쪽면에 스프레이 하는 방식으로 진행을 했다. 스프레이 방법은 10ml 바이알에 촉매 20mg을 넣고 H_2O 120 μL 를 이용하여 촉매표면이 모두 젖을 수 있도록 적셔준다. IPA를 300 μL 씩 2번에 걸쳐 넣어 준다. 처음에 넣은 IPA는 벽면을 타고 올라오니 두번째 넣는 IPA를 이용하여 벽면으로 흘러내리면서 벽면을 타고 올라온 시료를 내려준다. Nafion solution을 120 μL 넣어주고 봉 타입의 초음파처리를 이용하여 약 10분간 분산시켜준다. 이렇게 제조된 촉매슬러리를 이용하여 Gunpiece (SP-2)을 이용하여 전량 스프레이 한다. 이온교환막은 나피온212 막을 사용했으며 양극에 전해질 농도는 1M VOSO_4 +1M H_2SO_4 이다.

완전지 실험은 크게 총 3단계로 나누어진다. 첫 번

제는 활성화 단계로 칭하며 충전과정을 통하여 4가의 바나듐 용액을 3가로 만드는 과정이다. 두 번째는 충전단계로 일정전류(40mA/cm²)를 흘려주며 최대 1.75V가 될 때까지 유지하는 과정이고 세 번째는 방전과정으로 충전전류와 동일한 크기로 일정하게 반대 방향으로 흘려주며 0.8V가 될 때까지 유지하는 과정이다. 두 번째와 세 번째 과정을 되풀이함으로써 셀의 안정성, 캐패시티와 효율 등을 알 수 있는 결과를 얻게 된다.

3. 결과 및 고찰

그림.1 은 CMK3의 헥사고갈 구조가 드러나있는 TEM 구조이다. 이것으로부터 매우 균일하게 잘 배열된 4nm의 작은 구멍들이 있는 CMK3의 모습을 확인할 수 있다.

기존의 vulcan 과 비교 했을 경우 동일 질량당 표면적은 vulcan이 214m²g⁻¹이고 CMK3가 1496m²g⁻¹로 차이가 7배 이상 차이가 나는 모습을 Brunauer Emmett Teller(BET) and Barrett Joyner Halenda(BJH)을 이용한 질소 흡, 탈착결과인 그림.2 통해 확인할 수 있으며 내부의 기공이 vulcan의 경우는 거의 없고 CMK3의 경우 평균 3.4nm의 지름을 가진 채로 존재한다는 것을 확인할 수 있다.

그림 3.는 순환주사전류법을 이용하여 0.1M VOSO₄ 와 0.1M H₂SO₄ 의 혼합 용액에 촉매가 올라가있는 작동전극과 백금 와이어전극, 염화는 전극을 기준 전극을 사용하여 양극, 즉 [VO]²⁺/[VO₂]⁺ 부분의 산화환원 반응만을 확인할 수 전압범위인 0.4V~1.0V, 상온에서 실험을 진행한 결과로 탄소체인 Vulcan과 CMK3를 비교 할 경우 최대 산화 전류 값이 7.9 mAcm⁻²인 CMK3가 최대 산화 전류 값이 4.3 mAcm⁻²인 vulcan 보다 반응성이 2배가량 크고 최대 환원 전류 값이 7.7 mAcm⁻²인 CMK3가 최대 환원 전류 값이 1.8 mA*cm⁻²인 vulcan 보다 반응성이 6배 가량 큰 모습을 볼 수 있는데 이는 BET결과에서 보듯이 표면적이 매우 상승함으로써 동일한 면적에 동일한 질량 기준으로 반응 할 수 있는 면적이 증가함에 따른 결과라고 할 수 있다. 또한 vulcan 의 산화환원 비율은 0.42 (환원최대전류/산화최대전류) 인데 반해 CMK3의 산화환원 비율은 0.98로 2배 이상 높으며 1에 가까운 모습을 보이고 있다. 이를 통해 바나듐의 산화환원을 더욱 가역적으로 일어날 수

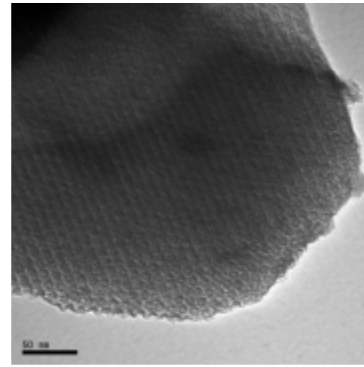


Fig. 1. CMK3의 TEM 사진

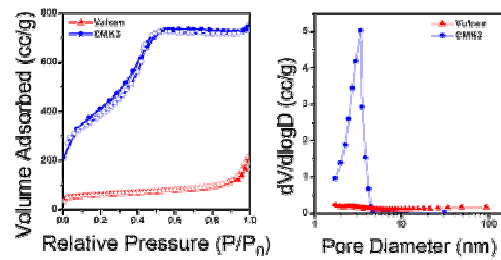


Fig. 2. BET와 BJH 법을 이용하여 측정한 촉매의 N₂ 흡, 탈착 곡선

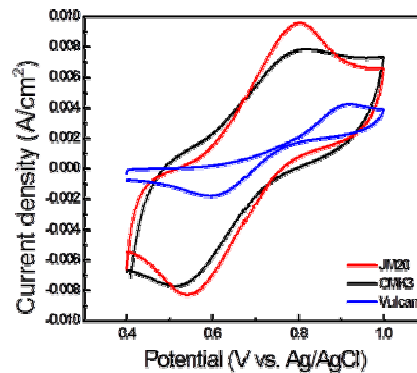


Fig. 3. JM20, CMK3, Vulcan 촉매에 대한 양극 반응에서의 순환주사전류 곡선

있도록 CMK3가 돕고 있음을 나타내며 최대 전류 시전압의 차이가 0.32 V (vulcan)에서 0.30 V (CMK3)로 줄어드는 것을 통해 다시 한 번 확인할 수가 있다. 이는 다공성 탄소를 사용함으로써 펠트와의 기공 크기로 인한 상호작용으로 인해 바나듐 산화환원에 도움이 되는 작용이 일어나기 때문인 것으로 예상된다.

현재 상업적으로 널리 사용되고 있는 Johnson-

Table 1. 순환주사전류법(그림 3)에서 전기화학적 특징 정리

	Peak current		Peak potential		peak potential difference	peak current ratio (I_p/I_{pa})	oxidation onset potential
	Anode	Cathode	Anode	Cathode			
Vulcan	0.004260	0.001779	0.9207	0.5966	0.3241	0.4176	0.4790
JM20	0.009596	0.008297	0.8024	0.5422	0.2602	0.8646	0.5187
CMK3	0.007847	0.007718	0.8181	0.5103	0.3078	0.9836	0.4874

Matthey 사의 Pt20wt% Pt/C (JM20) 촉매와 비교한 결과도 그림 3.에 나타나 있다. 표 1에는 그림 3.의 결과를 정리 한 표로 반응성의 경우 JM20이 좋고 피크 전압의 차이가 작아 가역성이 좋게 측정되지만 CMK3는 Pt가 전혀 없음에도 불구하고 피크 크기가 JM20의 피크 크기에 85% 이상인 결과가 나타나고 있으며, 피크 전류의 비는 거의 같은 정도로 산화와 환원이 동일한 비율로 일어나는 매우 효과적인 촉매라는 것은 확인 할 수 있다.

반전지의 결과를 토대로 CMK3의 완전지에서도 같은 경향을 가지고 진행이 되는지를 확인하기 위해 완전지 실험을 진행한 결과를 아래의 그림. 4~6에 나타내었다.

그림 4.는 마지막 충, 방전의 시간에 따른 전압 곡선으로 촉매를 사용하지 않은 (a)를 기준으로 vulcan을 사용한 (d)의 경우는 오히려 촉매가 펠트에 스프레이 됨으로써 전자의 전달 혹은 용액의 확산을 방해하여 제대로 된 충, 방전이 이루어지지 않은 것이고, (b)와 (c)의 경우는 촉매를 사용함으로써 원활한 충, 방전이 이루어짐에 따라 용액의 화학적인 에너지를 전기에너지로 보다 많이 전환할 수 있게 된 것으로 판단 할 수 있다. 더욱이 (c)는 Pt를 사용하지 않은 CMK3로 (b)인 JM20 보다 더 많은 충, 방전량을 갖는 것을 확인 할 수 있다. 반전지 결과와 다르게 반응적인 면이 중요시 되는 충, 방전량이 오히려 Pt가 있는 JM20의 결과가 작게 나오는 것을 볼 수 있는데 이는 Pt가 미약하게 Negative electrode에서 수소를 발생하게 되는 문제가 셀의 저항을 크게 만들어 전체적인 충, 방전량이 줄어드는 것으로 보인다. 이는 그림 6.(b)에서 JM20의 전압효율이 세 가지 실험 중에 가장 낮게 나오는 것과 충전에서 방전으로 바뀌는 부분에서 전압의 변화를 의미하는 IR drop의 크기를 비교함으로써 다시 확인 할 수 있는데 IR drop는 전류가 일정할 때는 저항의 크기를 의미하므로 IR drop의 크기는 저항과 같다. IR drop의 크기는 vulcan

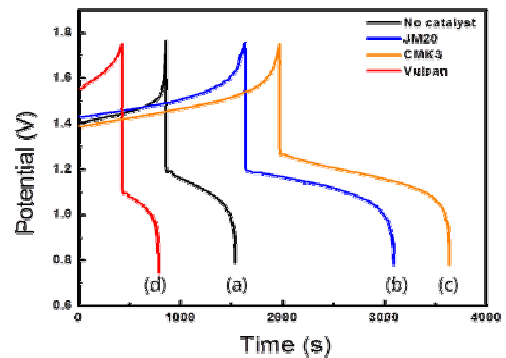


Fig. 4. (a) No catalyst, (b) JM20, (c) CMK3, (d) Vulcan에 대한 마지막 순환에서의 시간에 따른 충, 방전 전압 곡선

(0.65V) > No catalyst (0.55V) > JM20 (0.54V) > CMK3 (0.47V) 순으로 상대적으로 CMK3가 JM20보다 낮은 저항을 갖는다고 알 수 있다. 그림 6. (a)에서 CMK3는 전하 효율이 JM20보다 낮음에도 불구하고 (b)의 전압효율에서 보다 높은 효율을 나타내면서 전체적인 에너지 효율에서는 거의 동일한 수치까지 나타내는 것을 볼 수 있다.

4. 결론

CMK3라는 다공성 촉매를 제조하여 대용량 전력 저장장치인 VRFB에 적용시켜 본 결과 단순한 vulcan보다 넓은 표면적을 바탕으로 전기화학적 특성이나 VRFB에 적용 시 월등한 결과를 나타냈으며, 널리 사용되는 귀금속으로 잘 알려진 백금이 20wt% 포함된 JM20이라는 촉매와 반응적인 측면에서 85% 정도의 성능을 보이고 VRFB에 적용했을 때에는 거의 비슷한 성능까지도 나타나고 있어서 추후에 다공성 촉매의 효과를 다른 분석법을 통하여 원리를 규명하고 귀금속 혹은 귀금속을 대체할 수 있는 다른 금속들을 적용시켜 보거나 새로운 다공성 탄소 구조체

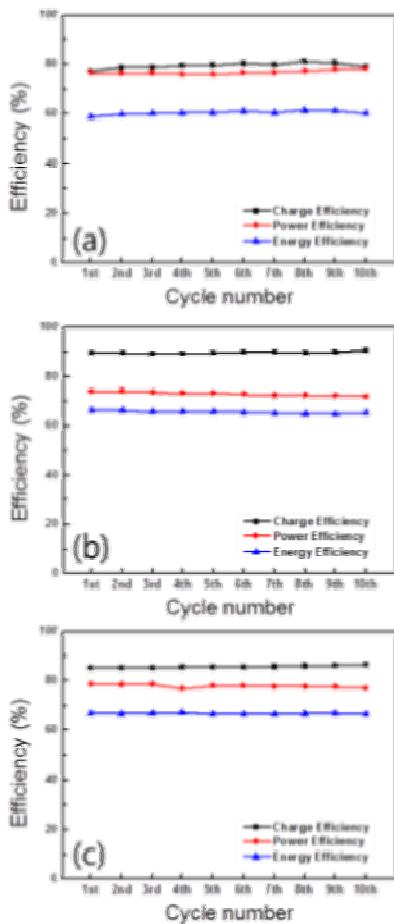


Fig. 5. (a) No catalyst (b) JM20 (c) CMK3 효율비교

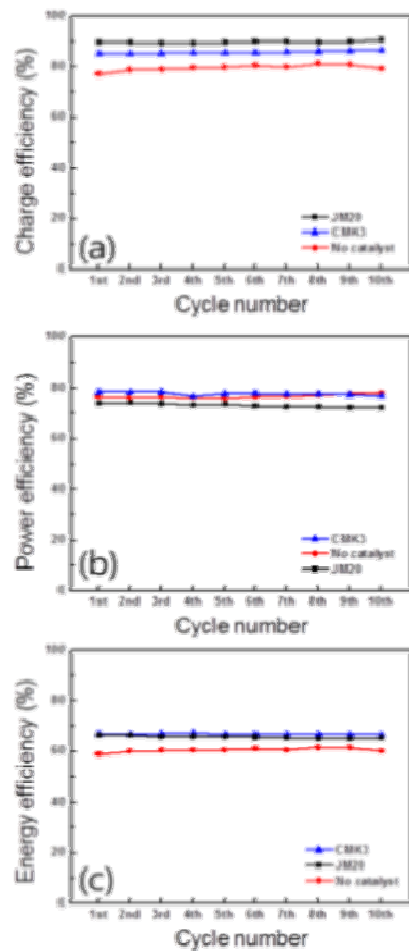


Fig. 6. (a) No catalyst (b) JM20 (c) CMK3 의 효율비교

를 적용하고 최적화 함으로써 기존의 VRFB의 문제점인 높은 단가 부분을 다소 해소 할 수 있을 것으로 판단된다.

후 기

이 연구는 2014년 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

1. G. Radford J. Cox, R. Wills, and E. Walsh, "Electrochemical characterisation of activated carbon particles used in redox flow battery electrode" J. Power Sources, 2008, 185, 1499-1504.

2. P. Qian, H. Zhang, J. Chen, Y. Wen, Q. Luo, Z. Liu, D. You, and B. Yi, "A novel electrode-bipolar plate for vanadium redox flow battery applications" J. Power Sources, 2008, 175, 613-620.
3. G. Oriji, Y. Katayama, and T. Miura, "Investigation on V(IV)/V(V) species in a vanadium redox flow battery" Electrochimica Acta, 2004, 49, 3091-3095.
4. K. Huang, X. Li, S. Liu, N. Tan, and L. Chen, "Research progress of vanadium redox flow battery for energy storage in China" Renewable Energy, 2008, 33, 186-192.
5. H. Vafiadis and M. Kazacos, "Evaluation of membrane for the novel vanadium bromine

- redox flow cell" *J. Membrane Science*, 2006, 279, 394-402.
6. M. Chakrabati, R. Dryfe, and E. Roberts, "Evaluation of electrolyte for redox flow battery applications" *Electrochimica Acta*, 2007, 52, 2189-2195.
 7. 김형선, "Redox Flow Battery용 일체화된 흑연/DSA 전극의 전기화학적 특성", *Journal of the Korean Electrochemical Society*, 2010, 13, 2, 123-127.
 8. 김용혁, "NaCl 전해질 농도 변화에 따른 다공질 탄소전극의 전기적 특성", *전기전자재료학회논문지*, 2010, 23, 10, 814-819.
 9. Xianhong Rui, Moe Ohnmar Oo, Dao Hao Sim, Subash chandrabose Raghu, Qingyu Yan, Tuti Mariana Lim, Maria Skyllas-Kazacos, "Graphene oxide nanosheets/polymer binders as superior electrocatalytic materials for vanadium bromide redox flow batteries", *Electrochimica Acta*, 2012, 85, 175-181.
 10. Sanghyun Jeong, Sunhoe Kim, Yongchai Kwon, "Performance enhancement in vanadium redox flow battery using platinum-based electrocatalyst synthesized by polyol process", *Electrochimica Acta*, 2013, 114, 439-447.
 11. Y. Shao, X. Wang, M. Engelhard, C. Wang, S. Dai, J. Liu, Z. Yang, Y. Lin, "Nitrogen-doped mesoporous carbon for energy storage in vanadium redox flow batteries", *Journal of Power Sources*, 2010, 195, 4375-4379.
 12. S. Zhong, M. Skyllas-Kazacos, "Electrochemical behaviour of vanadium(V) /vanadium -(IV) redox couple at graphite electrodes", *Journal of Power Sources*, 1992, 39, 1-9.
 13. H.Q. Zhu, Y.M. Zhang, L. Yue, W.S. Li, G.L. Li, D. Shu, H.Y. Chen, "Graphite-carbon nanotube composite electrodes for all vanadium redox flow battery", *Journal of Power Sources*, 2008, 184, 637-640.
 14. W.H. Wang, X.D. Wang, "Investigation of Ir-modified carbon felt as the positive electrode of an all-vanadium redox flow battery", *Electrochimica Acta*, 2007, 52, 6755-6762.