

# 카본 담지 백금 덴드라이트 촉매를 이용한 바나듐 레독스 흐름전지용 $V^{3.5+}$ 바나듐 전해질의 제조

이호진 · 김한성\*

연세대학교 화공생명공학과

(2021년 7월 23일 접수 : 2021년 9월 2일 수정 : 2021년 10월 15일 채택)

## Preparation of $V^{3.5+}$ Electrolyte for Vanadium Redox Flow Batteries using Carbon Supported Pt Dendrites Catalyst

Hojin Lee and Hansung Kim\*

Dept. of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University  
50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 03722, Korea

(Received July 23, 2021 : Revised September 2, 2021 : Accepted October 15, 2021)

### 초 록

본 연구에서는 유기환원제로 포름산과 촉매로 PtD/C를 사용하여 불순물이 없는 고품질  $V^{3.5+}$  전해질을 생산하였고 이를 VRFB에 적용하였다. PtD/C 촉매의 잘 배향된 3D 수상 돌기 구조는 포름산 산화 반응과 바나듐 환원 반응에 높은 활성을 보여 주었다. 그 결과 PtD/C의 촉매 전환율은  $2.73 \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 로 polyol방법을 제조된 Pt/C의 전환율  $1.67 \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 보다 더 높았다. 또한 VRFB 충방전 실험에서 촉매 반응으로 생성된  $V^{3.5+}$  전해질은 전해 방법으로 제조된 표준  $V^{3.5+}$  전해질과 동일한 성능을 보여 줌으로서 VRFB의 전해질로 사용 가능성을 증명하였다.

**Abstract :** In this study, impurity free  $V^{3.5+}$  electrolytes were prepared using formic acid as a reducing agent and PtD/C as a catalyst and it was applied to VRFB. The well-oriented 3D dendrite structure of the PtD/C catalyst showed high catalytic activity in formic acid oxidation reaction and vanadium reduction reaction. As a result, the conversion ratio of electrolyte using the PtD/C was  $2.73 \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , which was higher than that of  $1.67 \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  of Pt/C prepared by the polyol method. In addition, in the VRFB charging and discharging experiment, the  $V^{3.5+}$  electrolyte produced by the catalytic reaction showed the same performance as the standard  $V^{3.5+}$  electrolyte prepared by the electrolytic method, thus proving that it can be used as an electrolyte for VRFB.

**Keywords :** Vanadium redox flow battery, Platinum dendrite, Formic acid, Vanadium electrolyte, Catalytic reduction method

### 1. 서 론

전 세계적으로 에너지 수요가 증가하면서 화석연료 사용을 줄이기 위한 신재생에너지에 대한 연구와 이

를 저장하여 에너지 수요가 많은 시기에 적절히 공급 해주는 에너지 저장 시스템 (Energy storage system, ESS)에 대한 관심이 커지고 있다 [1,2]. 레독스 흐름 전지는 기존의 에너지 저장 시스템과 비교할 때, 높은 안정성 및 긴 사용수명으로 인해 미래 에너지 저장 장치로 주목받고 있다 [3,4]. 그 중 바나듐 레독스 흐

\*E-mail: elchem@yonsei.ac.kr

를 전지(vanadium redox flow battery, VRFB)는 동일한 바나듐을 양극과 음극 활물질로 사용하기 때문에 이온 크로스오버에 의한 전해질 오염이 없는 장점이 있다 [5,6]. 그러나 높은 전해질 생산 비용은 여전히 바나듐 레독스 흐름 전지의 상용화를 위한 해결 과제들 중 하나로 남아 있다 [7,8].

$V^{4+}$ 와  $V^{3+}$  전해질의 등몰 혼합액인  $V^{3.5+}$  전해질이 현재 상업용 전해질로 사용 되고 있다. 일반적으로  $V^{3.5+}$  전해질을 제조하는 방법에는 전기적 전해 방법과 환원제를 이용한 환원 방법이 주로 사용 되고 있다 [9,10]. 전해 방법은  $V^{3.5+}$  전해질 제조 시 불순물이 함유되어 있지 않은 고순도의  $V^{3.5+}$ 를 생산할 수 있지만, 잉여  $V^{5+}$  전해질이 발생하며, 스택 설치, 전력 소모 및 보수비용이 발생하여 전해액 제조 비용 상승을 야기한다. 또한, 낮은 전류밀도에서 구동 되기 때문에 수십 시간이 소요 되는 단점이 있다 [11,12]. 금속환원제를 이용한 화학적 환원 방법은 전기 분해 방법과 달리 잉여  $V^{5+}$  전해질을 발생시키지 않지만, 환원 반응 후 전해액 내에 남아있는 불순물로 인해 바나듐 레독스 흐름 전지의 효율 저하 문제를 일으킨다 [13]. 따라서 화학적 환원 후 불순물이 없는  $V^{3.5+}$  전해질 제조를 위해 유기 환원제를 사용하여  $V^{3.5+}$  전해질을 제조하는 방법이 제안 되었다. 하지만 유기 환원제를 사용하여 전해질을 환원할 경우  $V^{5+}$ 에서  $V^{4+}$ 로의 화학적 환원은 빠르게 진행 되지만  $V^{4+}$ 에서  $V^{3+}$ 로의 환원은 진행 되지 않으며, 과량의 유기 환원제를 첨가 시 전해질 침전의 문제가 발생한다 [14,15].

이러한 문제점을 극복하기 위해, 유기 환원제와 백금(Pt) 촉매를 사용하여 불순물이 없는  $V^{3.5+}$  전해질을 제조하는 촉매 반응기 방법이 개발 되었다 [16]. 백금 촉매를 사용하여 유기 환원제의 산화에 필요한 활성화 에너지를 낮추며 전자를 제공하게 하고,  $V^{4+}$ 가 전자를 받아 환원하게 함으로써  $V^{3.5+}$  전해질을 제조하였다. 상기 연구는 종래의 전해 방법과 달리, 전기를 사용하지 않고 잉여 전해질을 생산하지 않으면서 빠르게  $V^{3.5+}$  전해액을 생산할 수 있다. 하지만 촉매 반응기 방법은 유기 환원제 산화와 바나듐 환원 반응을 위해 귀금속인 백금 촉매가 사용 되며, 이러한 백금 촉매는 촉매 반응기 방법의  $V^{3.5+}$  전해질 생산원가를 높이는 주요 원인이 된다. 따라서 촉매 반응기를 이용하여 전해질 환원 시 생산원가를 낮추기 위해서 백금 사용량을 줄이면서 활성을 증가시킬 수 있는 새로운 촉매가 요구 된다. 유기환원제의 산화 속도를 증가시키는 촉매로 잘 알려진 백금-루테튬(PtRu) 합금 촉매를 사용하면  $V^{4+}$ 에서  $V^{3+}$ 의 환원 속도는 백금 촉매 대비 증가하지만, 바나듐 전해질에 포함 된 황산 분위기에서 미량의 루테튬이 용출 되고, 이는 레독스 흐름

전지 구동 시 음극에서 부반응인 수소 발생 촉매로 작용하여 전지의 에너지 효율이 낮아지는 문제가 있다.

본 연구에서는 이러한 문제를 극복하기 위하여 탄소 지지 된 백금 덴드라이트 (PtD/C) 촉매를 제조하고 이를 촉매 반응기 방법에 적용하였다. 형상 제어된 백금 덴드라이트는 산소화환반응 등에서 높은 활성을 보이는 것으로 보고 되었다 [17,18]. 제조 된 PtD/C 촉매의 물성 및 포름산 산화와 바나듐 환원에 미치는 영향을 분석하기 위해서 투과 전자 현미경(HR-TEM) 및 선형 주사 전위법(linear sweep voltammetry, LSV)을 사용 하였다.  $V^{4+}$ 에서  $V^{3.5+}$ 으로의 전환율은  $V^{4+}$  이 촉매와 포름산 존재 하에서  $V^{3.5+}$ 로 전환 되는 시간에 따른 자외선 가시광선 분광법(UV-Vis) 분석을 통해 평가 하였다. 촉매 반응을 통해 제조 된  $V^{3.5+}$  전해질의 성능은 바나듐 레독스 흐름 전지 단전지 충방전 실험을 통해 평가 되었다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 탄소 담지 촉매 제조

Pt/C 촉매는 1-pyrenecarboxylic acid 처리된 결정성 탄소를 촉매 지지체로 사용하고 변형된 Polyol 공정을 적용하여 제조하였다 [19]. PtD/C 촉매 제조를 위해 먼저  $K_2PtCl_4$ 와 TTAB을 초순수에 용해 시켰다. 위 혼합물을 70°C 조건에서 투명해질때까지 교반 한다. 이후 ascorbic acid를 투입하고 6시간동안 추가로 교반 한다. 그 후 생성 된 용액을 상온으로 냉각 시킨다. 생성물을 30분동안 14,000rpm에서 원심분리하고 에탄올 및 초순수 혼합물(부피비1:1)에 분산 시켰다. PtD/C 제조를 위해 탄소 담지체를 PtD 용액에 투입하고 24시간동안 교반 한다. 감압 필터를 통해 제조 된 촉매를 회수하고, 초순수를 사용하여 촉매를 세척하는 과정을 수 차례 거친 후, 회수 된 파우더를 80°C 에서 3시간 동안 건조시킨다. 제조 된 PtD/C의 금속 함량은 35 wt%로 조절하였다.

### 2.2 촉매를 이용한 $V^{4+}$ 에서 $V^{3.5+}$ 로 환원

$V^{4+}$  전해질의 환원 반응을 진행하기 위해 먼저 1.5M  $VOSO_4$  + 3.0M  $H_2SO_4$  전해질에 촉매를 투입하고 교반 한다. 이 후 반응기의 온도를 70°C로 가열 후 해당 온도에 도달하면 포름산을 투입 한다. 포름산은  $V^{3.5+}$ 를 제조하기 위해 요구되는 이론적인 양을 기준으로 5% 과량의 양을 넣어 준다. 반응기의 온도는 70°C로 유지하였고 질소를 퍼징 하여 용존 산소와 유기 환원제 산화로 생성 되는  $CO_2$ 를 제거 하였다. 전환에 사용 된 백금의 양은  $V^{4+}$  1몰당 0.429 g 이었다. 바나듐 이온의 가수가  $V^{3.5+}$ 에 도달하면 감압 필터를

통해 전해질 내 존재하는 촉매를 제거하고  $V^{3.5+}$ 를 회수 한다.

표준  $V^{3.5+}$  전해질은  $V^{4+}$ 과  $V^{3+}$  전해질의 등몰 혼합물로 제조하였다.  $V^{4+}$  전해질은  $VOSO_4$ 로 부터 제조하였고,  $V^{3+}$  전해질은 동일 양의  $V^{4+}$  전해질을 VRFB의 양극 및 음극 전해질에 각각 사용하고  $4 \text{ mA cm}^{-2}$ 의 정전류 밀도에서 1.6 V까지 충전 후 음극 전해액에 생성된  $V^{3+}$  전해질을 회수하여 제조하였다.

### 2.3 전기화학적 및 물리적 특성 평가

HR-TEM은 준비된 촉매의 입자 크기, 입자 모양 및 입자 분포 등을 확인하는데 사용되었다. 바나듐 전해질 농도와 산화수는 전해질을 희석한 후에 UV-Vis을 이용하여 파장 범위 300~1100 nm에서 분석하였다.

전기화학적 특성 분석을 위해 LSV를 3 전극 시스템에서 실시하였다. 이때 상대 전극으로는 백금 와이어, 기준 전극으로는  $Hg/Hg_2SO_4$  전극이 각각 사용되었다. 작업 전극은 isopropanol과 초순수, 5 wt% Nafion solution, 그리고 촉매의 혼합을 통해 제조된 잉크를 금속 로딩량  $36.5 \mu\text{g cm}^{-2}$  맞추어 glassy carbon disk 위에 코팅하여 준비하였다. 바나듐의 환원 반응은 질소 포화된 1.5 M  $VOSO_4 + 3.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  용액에서 0~0.6V (vs SHE) 구간을  $20 \text{ mV s}^{-1}$ 의 주사 속도로 측정하였다. 포름산의 산화 반응은 질소 포화된 0.4 M  $HCOOH + 3.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  용액에서 0~1.23 V (vs SHE) 구간을  $20 \text{ mV s}^{-1}$ 의 주사 속도 및 전극 표면에서 생성되는  $CO_2$ 를 제거하기 위해 1600 rpm의 rotating speed에서 측정하였다.

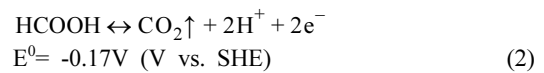
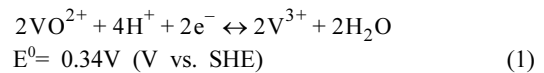
### 2.4 VRFB단전지 충방전 실험

충전/방전 시험에 사용된 단일 셀은  $9 \text{ cm}^2$  면적의 전극과 Nafion 117을 전해질막으로 사용하였으며 수직 유동 채널( $80 \times 80 \times 3.4 \text{ mm}$ ), 두 개의 흑연 극판( $80 \times 80 \times 5 \text{ mm}$ ), 두 개의 동판( $80 \times 80 \times 1 \text{ mm}$ ) 및

두 개의 알루미늄 플레이트( $110 \times 110 \times 7 \text{ mm}$ )로 구성하였다. 양극과 음극 전해질 탱크에는 촉매 환원 반응을 통해 제조된  $V^{3.5+}$  용액을 각각 20 mL 채우고, 충방전 시험은 배터리 테스트 시스템(Scribner Associates Inc.)을 사용하여 20 ccm의 전해질 유속, 충방전 전압 범위 0.8~1.6 V와 인가 전류 밀도  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ 에서 수행되었다. 음극 전해질 탱크는 질소 가스로 퍼징을 한 뒤 밀봉하여 용존 산소로부터  $V^{2+}$ 의 산화를 방지하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 유기 환원제로 포름산, 촉매로 PtD/C를 사용하여  $V^{4+}$ 에서  $V^{3.5+}$ 를 제조하는 모식도이다. 유기 환원제로서 포름산은 표준 환원 전위가  $V^{4+}/V^{3+}$ 보다 낮으며 반응 생성물이 기체인  $CO_2$ 이므로 전해액에 불순물을 남기지 않는다는 장점 때문에 환원제로 사용되었다 [16].



PtD/C는 도시된 바와 같이 포름산의 산화 반응을 촉진시켜 전자를 제공하게 하고,  $V^{4+}$ 가 전자를 받아 환원하는 반응도 동시에 활성화 시킴으로써  $V^{3.5+}$  제조를 가능하게 하는 역할을 한다. 또한 반응이 종결된 후 촉매는 필터링을 통해 회수하여 최종적으로 불순물이 없는  $V^{3.5+}$  전해질을 생산할 수 있다.

Fig. 2는 제조된 Pt/C 촉매와 PtD/C의 HR-TEM 이미지를 보여준다. Fig 2(a)는 제조된 PtD/C 촉매의 이미지로서 평균 20~30 nm의 잘 배향된 3D 수상 들

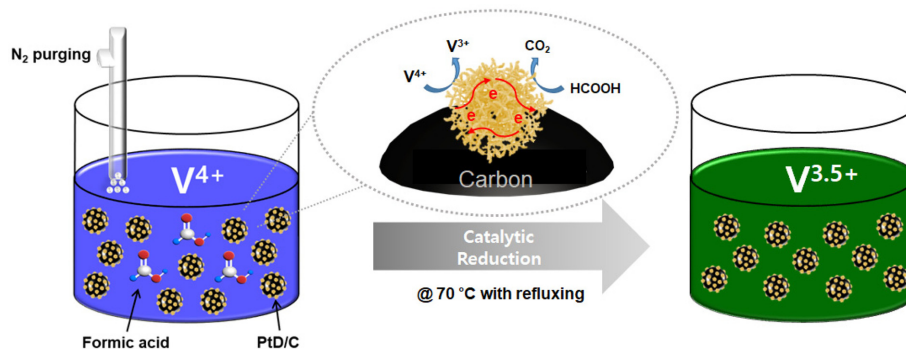


Fig. 1. Schematic diagram for the production of  $V^{3.5+}$  electrolyte using PtD/C and formic acid.

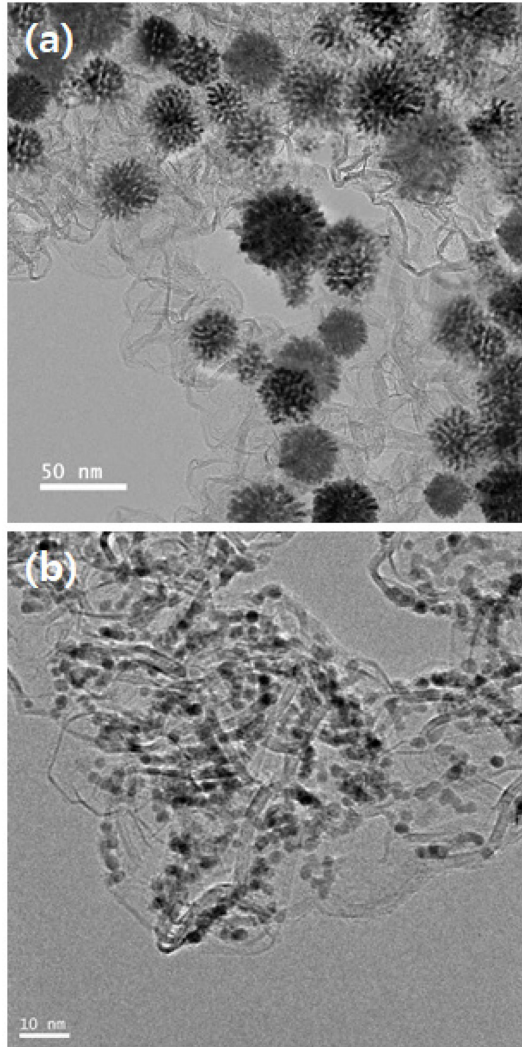


Fig. 2. HR-TEM images of (a) PtD/C and (b) Pt/C.

기 구조의 Pt dendrite 입자가 탄소 담지체 위에 고르게 담지 되어 있는 것을 보여준다. 비교를 위해 polyol 방법으로 제조된 탄소 담지 백금 촉매 이미지를 Fig. 2(b)에 제시하였다. 여기서 Pt 나노 입자는 Pt dendrite 입자 대비 매우 작은 평균 3 nm 크기의 나노 입자가 탄소 담지체 위에 고르게 담지 되어 있는 것을 보여준다.

포름산 산화에 대한 촉매 활성을 평가하기 위해 0.4 M HCOOH + 3.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 LSV를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3에 보듯이 PtD/C 촉매가 Pt/C 촉매보다 우수한 포름산 산화 활성을 보였다. 또한 PtD/C 촉매의 개시 전위

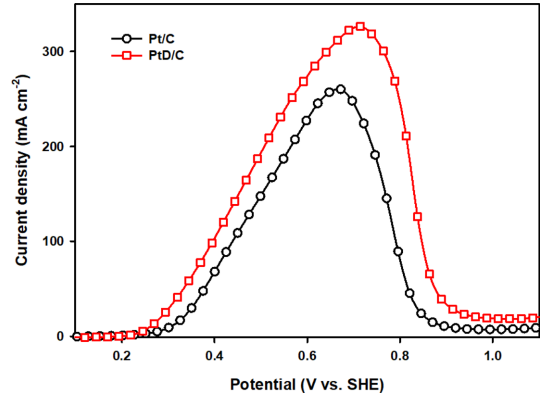


Fig. 3. Linear sweep voltammetry of formic acid oxidation using different catalysts in 0.4 M HCOOH + 3.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte at a scan rate of 20 mV s<sup>-1</sup> with 1600 rpm.

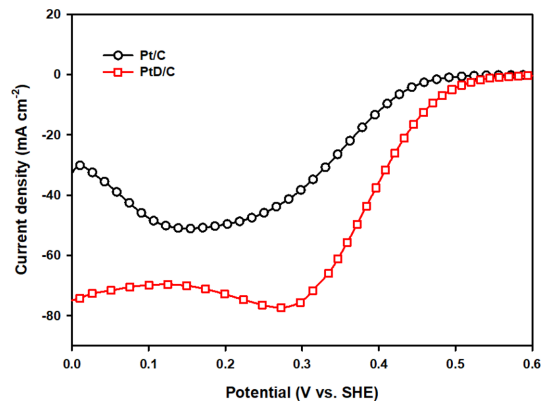


Fig. 4. Linear sweep voltammetry of vanadium reduction reaction using different catalysts in 1.5 M VOSO<sub>4</sub> + 3.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte at a scan rate of 20 mV s<sup>-1</sup>

역시 Pt/C 촉매 대비 음의 방향에서 발생하는 것을 보아 Fig. 2의 PtD/C 촉매의 입자 사이즈가 Pt/C 대비 10배 이상 크지만 형상 제어 된 수상 돌기 구조가 포름산 산화 반응을 위한 단위 면적당 더 높은 촉매 활성을 가지고 있음을 알 수 있다.

바나듐 환원에 대한 촉매 활성을 평가하기 위해 1.5 M VOSO<sub>4</sub> + 3.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 LSV를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 바나듐 환원 반응에서도 포름산 산화 반응 경향성과 일치하게 PtD/C 촉매의 개시 전위와 바나듐 환원 활성이 Pt/C 대비 우수하였다. 이러한 결과는 형상 제어된 덴드라이트 구조의 많은 edge로 인해 Pt 입자 단위 표면적당 전류 발생이 증가하며 그로 인해 촉매 활성을 증가시킨다는 연구들과 동일하게 [18,20,21] 포름산 산

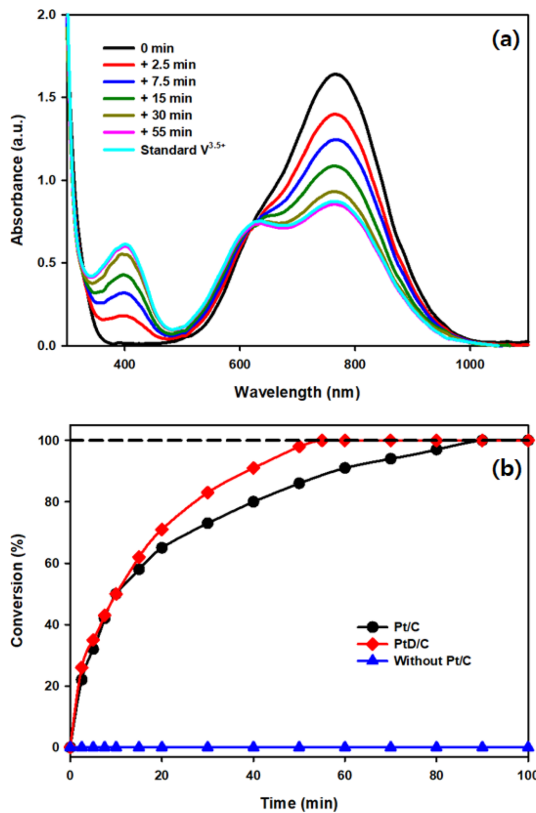


Fig. 5. Catalytic reduction of  $V^{4+}$  electrolyte to  $V^{3.5+}$  electrolyte. (a) UV-Vis spectra of the electrolyte with reaction time using PtD/C catalyst, and (b) Conversion ratio of  $V^{4+}$  to  $V^{3.5+}$  using different catalysts.

화와 바나듐 환원 반응에도 효과적인 활성점을 제공할 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

PtD/C 촉매와 포름산 환원제를 사용하여  $V^{4+}$ 에서  $V^{3.5+}$ 로 환원 반응을 진행하는 동안, 반응 시간에 따른 전해질의 UV-Vis spectra를 Fig. 5(a)에 나타냈다. 초기  $V^{4+}$  전해질의 흡광도는  $V^{4+}$  흡광도(760 nm)만 관찰되었으나 반응이 진행됨에 따라  $V^{4+}$  흡광도는 감소하고  $V^{3+}$  흡광도(401 nm)가 증가하는 것을 보였으며, 이는  $V^{4+}$ 에서  $V^{3+}$ 로의 변환을 의미한다. 촉매 환원 반응 시간 55분후  $V^{4+}$  전해질은 Fig. 1 모식도와

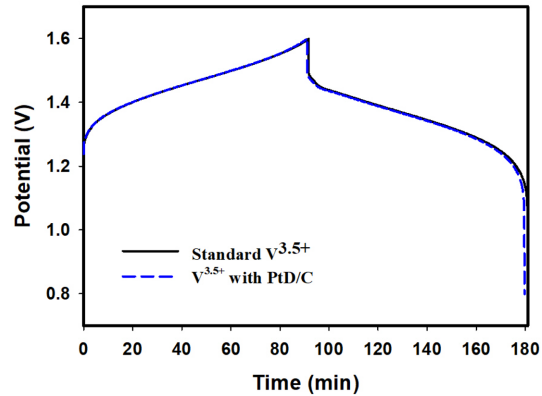


Fig. 6. Charge-discharge curves at 5th cycle of the VRFB using the prepared  $V^{3.5+}$  electrolyte at a constant current density of  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ .

같이 초기 파란색에서  $V^{3.5+}$  전해질 색인 짙은 녹색으로 변화하였으며, UV spectra도 Standard  $V^{3.5+}$ 와 일치하여  $V^{3.5+}$  전해질의 촉매 환원이 성공적으로 진행된 것을 알 수 있다. 촉매 환원 반응에서 촉매의 역할을 확인하기 위해 Pt/C, PtD/C 촉매를 사용하여  $V^{4+}$ 에서  $V^{3.5+}$ 로의 시간에 따른 촉매 전환을 그래프를 Fig. 5(b)에 나타냈다. 비교를 위해 촉매를 사용하지 않은 전환을 결과도 삽입하였다. Fig. 5(b)에서 볼 수 있듯이 촉매가 없으면  $V^{4+}$ 에서  $V^{3.5+}$ 로의 촉매 환원 반응은 발생하지 않았으며, 이는 촉매가  $V^{3.5+}$  제조를 위한 필수 요소임을 의미한다. Pt/C 촉매를 사용하여 촉매 환원 반응을 진행 할 경우 90분이 경과한 후에 전환을 100%를 의미하는 바나듐3.5기에 도달하였다. 반면 PtD/C 촉매를 사용하였을 시에는 55분에 전환이 완료되었다. 촉매 전환율은 하기 식을 사용하여 계산 하였다.

Table 1에서 볼 수 있듯이 위 식을 사용하여 계산된 Pt/C와 PtD/C의 촉매 전환율은 각각 1.67 및 2.73  $\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 의 전환을 값을 나타냈으며 이는 PtD/C가 Pt/C 대비 높은 백금 활성으로 인해 포름산 산화와 바나듐 환원 반응 속도를 증가시켜  $V^{3.5+}$  전해질 생산 속도를 촉진시키는 것을 의미한다.

PtD/C 촉매와 포름산 환원제를 사용하여 촉매 반응으로 생산된  $V^{3.5+}$  전해질을 VRFB의 양/음극에 적용

Table 1. Conversion rate and the performance of VRFB with electrolytes prepared by different methods at  $50 \text{ mA cm}^{-2}$

$V^{3.5+}$ Electrolyte	Conversion rate ( $\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )	5 cycle average of cell efficiency (%)			Discharge Capacity ( $\text{Ah L}^{-1}$ )
		CE	VE	EE	
standard	-	97.2	91.1	88.5	22.4
Pt/C	1.67	97.3	90.7	88.3	22.4
PtD/C	2.73	96.9	91.1	88.3	22.2

**Table 2. Summary of cyclic performance for the VRFB using  $V^{3.5+}$  prepared by PtD/C**

Cycle	Cell efficiency (%)			Discharge Capacity (Ah L <sup>-1</sup> )
	CE	VE	EE	
1	96.9	91.1	88.2	22.2
2	96.8	91.0	88.2	22.3
3	97.0	91.2	88.5	22.2
4	96.9	91.0	88.2	22.1
5	96.9	91.1	88.3	22.2

하고 VRFB 단전지 충방전 실험을 진행하였다. 비교를 위해 표준  $V^{3.5+}$  전해액을 양/음극에 적용하여 동일한 충방전 실험을 진행하였고 그 결과를 Fig. 6에 나타냈다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 PtD/C를 사용하여 촉매 반응으로 생산된  $V^{3.5+}$  전해질과 표준  $V^{3.5+}$  전해질의 충방전 거동이 일치하였다. 충방전 결과를 바탕으로 계산된 전하 효율(coulombic efficiency, CE), 전압 효율(voltage efficiency, VE), 에너지 효율(energy efficiency, EE) 그리고 방전 용량(discharge capacity, Ah L<sup>-1</sup>)을 Table 1에 정리하였다. 그 결과 촉매 반응으로 생산된  $V^{3.5+}$  전해질의 평균 방전 용량은 22.2 Ah L<sup>-1</sup>와 88.3%의 에너지 효율을 나타냈다. 반면, 표준  $V^{3.5+}$ 는 22.4 Ah L<sup>-1</sup>와 88.5%로 측정되어 촉매 반응기 방법으로 생산된  $V^{3.5+}$  전해질의 단전지 성능과 표준  $V^{3.5+}$  전해액을 사용한 경우가 거의 동일함을 알 수 있다. 또한 Table 2에서 볼 수 있듯이 5 cycle 동안 에너지 밀도와 에너지 효율 감소 없이 일정한 성능을 유지하였다. 따라서 PtD/C 촉매와 포름산을 사용하여  $V^{3.5+}$  전해질을 생산할 경우 전해질 생산 시간을 단축할 수 있을 뿐 아니라 백금 사용량을 저감할 수 있으며 전해 방법으로 제조된 표준  $V^{3.5+}$  전해질을 대체할 수 있음을 확인하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 포름산을 환원제로 사용하고 형상 제어된 탄소 담지 백금 덴드라이트(PtD/C)를 촉매로 사용하여 바나듐 레독스 흐름전지(VRFB)용 고순도  $V^{3.5+}$  전해질을 제조하였다. 선형 주사 전위법 분석 결과에 의하면 PtD/C 촉매는 3D 수상 돌기 구조로 인해 Pt/C 촉매 대비 포름산 산화와 바나듐 환원 반응에 대한 높은 촉매 활성을 보였다. 그 결과 동일 촉매량을 사용하였을 경우  $V^{4+}$ 에서  $V^{3.5+}$ 로의 전환 속도는 PtD/C 촉매가 Pt/C 촉매 대비 63% 향상되었다. PtD/C 촉매 반응으로 제조한  $V^{3.5+}$  전해질을 사용한 VRFB의 방전 용량과 에너지 효율은 각각 22.2 Ah L<sup>-1</sup>와 88.3%로 측정되었으며 이는 전해 방식으로 제조된 표준  $V^{3.5+}$  전해질을 사용한 VRFB 성능과 동일하였다. 이러

한 결과는 PtD/C 촉매를 사용하여 고순도  $V^{3.5+}$  전해질을 효과적으로 생산할 수 있으며 기존 Pt/C 촉매 대비 빠른 촉매 반응으로 인해 전해질의 생산 비용을 절감할 수 있음을 보여준다.

#### 감사의 글

이 논문은 2016년도 한국전력공사의 재원으로 한전 전력연구원(과제 번호: No. R16EA06) 및 2018년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술연구원(과제 번호: No. 20172420108480)의 지원으로 수행된 연구결과입니다.

#### References

- B. Dunn, H. Kamath, and J-M. Tarascon, 'Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices', *Science*, **334**, 928 (2011).
- C. Koroneos, T. Spachos, and N. Moussiopoulos, 'Exergy analysis of renewable energy sources', *Renewable Energy*, **28**, 295 (2003).
- J. E. Halls, A. Hawthornthwaite, R. J. Hepworth, N. A. Roberts, K. J. Wright, Y. Zhou, S. J. Haswell, S. K. Haywood, S. M. Kelly, N. S. Lawrence, and J. D. Wadhawan, 'Empowering the smart grid: can redox batteries be matched to renewable energy systems for energy storage?', *Energy Environ. Sci.*, **6**, 1026 (2013).
- W. Wang, Q. Luo, B. Li, W. Wei, L. Li, and Z. Yang, 'Recent Progress in Redox Flow Battery Research and Development', *Advanced Functional Material*, **23**, 970 (2013).
- S. Park, H. Lee, H. J. Lee, and H. Kim, 'New hybrid redox flow battery with high energy density using V-Mn/V-Mn multiple redox couples', *Journal of Power Sources*, **451**, 227746 (2020).
- L. Li, S. Kim, W. Wang, M. Vijayakumar, Z. Nie, B. Chen, J. Zhang, G. Xia, J. Hu, G. Graff, J. Liu, and Z. Yang, 'A Stable Vanadium Redox-Flow Battery with High Energy Density for Large-Scale Energy Storage', *Adv. Energy Mater.*, **1**, 394 (2011).
- M. Rychcik, and M. Skyllas-Kazacos, 'Characteristics of a New All-Vanadium Redox Flow Battery', *Journal of Power Sources*, **22**, 59 (1988).

8. G. Kear, A. A. Shah, and F. C. Walsh, 'Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects', *Int. J. Energy Res.*, **36**, 1105 (2012).
9. C. Minke, U. Kunz, and T. Turek, 'Techno-economic assessment of novel vanadium redox flow batteries with large-area cells', *Journal of Power Sources*, **361**, 105 (2017).
10. W. N. Li, R. Zaffou, C. Shovlin, M. Perry, and Y. She, 'Vanadium Redox-Flow-Battery Electrolyte Preparation with Reducing Agents', *ECS Transactions*, **53**, 93 (2013).
11. M. Dassisti, G. Cozzolino, M. Chimienti, A. Rizzuti, P. Mastroilli, and P. L'Abbate, 'Sustainability of vanadium redox-flow batteries: Benchmarking electrolyte synthesis procedures', *International Journal of Hydrogen Storage*, **41**, 16477 (2016).
12. C. Choi, S. Kim, R. Kim, Y. Choi, S. Kim, H-Y. Jung, J. H. Yang, and H-T. Kim, 'A review of vanadium electrolytes for vanadium redox flow batteries', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **69**, 263 (2017).
13. M. Skyllas-Kazacos, L. Cao, M. Kazacos, N. Kausar, and A. Mousa, 'Vanadium Electrolyte Studies for the Vanadium Redox Battery—A Review', *ChemSusChem*, **9**, 1521 (2016).
14. L. Cao, M. Skyllas-Kazacos, C. Menictas, and J. Noack, 'A review of electrolyte additives and impurities in vanadium redox flow batteries', *Journal of Energy Chemistry*, **27**, 1269 (2018).
15. Q. Kang, Y. Zhang, and S. Bao, 'Cleaning method of vanadium precipitation from stripped vanadium solution using oxalic acid', *Powder Technology*, **355**, 667 (2019).
16. J. Heo, J-Y. Han, S. Kim, S. Yuk, C. Choi, R. Kim, J-H. Lee, A. Klassen, S-K. Ryi, and H-T. Kim, 'Catalytic production of impurity-free  $V^{3.5+}$  electrolyte for vanadium redox flow batteries', *Nature Communications*, **10**, 4412 (2019).
17. W. H. Lee, and H. Kim, 'Oxidized iridium nanodendrites as catalysts for oxygen evolution reactions', *Catalysis Communications*, **12**, 408 (2011).
18. W. H. Lee, and H. Kim, 'Electrocatalytic activity and durability study of carbon supported Pt nanodendrites in polymer electrolyte membrane fuel cells', *International Journal of Hydrogen Storage*, **38**, 7126 (2013).
19. H-S. Oh, J-G. Oh, and H. Kim, 'Modification of polyol process for synthesis of highly platinum loaded platinum-carbon catalysts for fuel cells', *Journal of Power Sources*, **183**, 600 (2008).
20. X. Zhu, L. Huang, M. Wei, P. Tsiakaras and P. K. Shen, 'Highly stable Pt-Co nanodendrite in nanoframe with Pt skin structured catalyst for oxygen reduction electrocatalysis', *Applied Catalysis B: Environmental*, **281**, 119460, (2021)
21. W. H. Lee, C. Lim, E. Ban, S. Bae, J. Ko, H-S. Lee, B. K. Min, K-Y. Lee, J. S. Yu, and H-S. Oh, 'W@Ag dendrites as efficient and durable electrocatalyst for solar-to-CO conversion using scalable photovoltaic-electrochemical system', *Applied Catalysis B: Environmental*, **297**, 120427, (2021)