

염화암모늄 전해질에 포함된 퀴논 레독스 활물질 조합을 이용한 수계 레독스 흐름 전지 성능 평가

이원미* · 정건용*,**,† · 권용재*,†

*서울과학기술대학교 에너지환경대학원
01811 서울특별시 노원구 공릉로 232
**서울과학기술대학교 화공생명공학과
01811 서울특별시 노원구 공릉로 232

(2019년 1월 28일 접수, 2019년 2월 15일 수정본 접수, 2019년 2월 27일 채택)

Performance Evaluation of Aqueous Redox Flow Battery using Quinone Redox Couple Dissolved in Ammonium Chloride Electrolyte

Wonmi Lee*, Kun Yong Chung*,**,† and Yongchai Kwon*,†

*Graduate School of Energy and Environment, Seoul National University of Science and Technology,
232, Gongreung-ro, Nowon-gu, Seoul, 01811, Korea

**Chemical and Biological Engineering department, Seoul National University of Science and Technology,
232, Gongreung-ro, Nowon-gu, Seoul, 01811, Korea

(Received 28 January 2019; Received in revised form 15 February 2019; accepted 27 February 2019)

요 약

본 연구에서는 Anthraquinone-2,7-disulfonic acid (2,7-AQDS)와 Tiron을 수계 레독스 흐름 전지 음극 및 양극 활물질로 사용하며 기존의 황산 전해질 대신 중성인 염화암모늄 (NH_4Cl)을 전해질로 도입하였다. 이렇게 전해질을 변경함으로써, 황산 전해질의 낮은 셀 전압(0.76 V)을 1.01 V까지 향상시킬 수 있다. 성능 최적화를 위해 염화암모늄 전해질에 0.1 M로 활물질 농도를 맞춰 컷-오프 전압에 변화를 주며 완전지셀 성능을 평가하였다. 0.2~1.6 V 구간의 컷-오프 전압으로 40 mA/cm^2 하에서 20 사이클 동안 완전지셀을 테스트한 결과, 충전 동안 수소가 발생하였다. 이에 컷-오프 전압 조절로 충전 전압을 낮춰서 수소 발생을 제한하고자 0.2~1.2 V 구간으로 40 mA/cm^2 하에서 완전지셀 테스트를 진행하였다. 수소 발생은 없었으며, 전류 효율 99%, 방전 용량 3.3 Ah/L의 성능을 보였다.

Abstract – In this study, anthraquinone-2,7-disulfonic acid (2,7-AQDS) is used as negative active material and Tiron is used as positive active material for aqueous redox flow battery (RFB). In previous results that used the 2,7-AQDS and Tiron, sulfuric acid (H_2SO_4) was a supporting electrolyte. However, in this study, ammonium chloride (NH_4Cl) is suggested as the electrolyte for the first time. By changing the supporting electrolyte from H_2SO_4 to NH_4Cl , the cell voltage of RFB is improved from 0.76 V to 1.01 V. To investigate the effect of NH_4Cl supporting electrolyte of the performance of RFB, the full-cell tests of RFB using 2,7-AQDS and Tiron that are dissolved in NH_4Cl supporting electrolyte are carried out, while cut-off voltage range is a main parameter to determine their performance. When the cut-off voltage range is 0.2~1.6 V, the hydrogen evolution occurs during charging step. To address the side reaction effect, the cut-off voltage range is changed to 0.2~1.2 V. When the revised cut-off voltage range is used and the current density of 40 mA/cm^2 is applied, hydrogen evolution is not observed and the optimal RFB shows the charge efficiency of 99% and discharge capacity of 3.3 Ah/L at 10cycle.

Key words: Anthraquinone, Tiron, Aqueous organic redox flow battery, Ammonium chloride

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kwon@seoultech.ac.kr, kychung@seoultech.ac.kr

*이 논문은 서울과학기술대학교 김래현 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

에너지 저장 시스템(ESS)은 신재생에너지의 활용성을 높이기 위해 각광받고 있으며, 그 예로는 커패시터, 리튬 이온 배터리, Na-S 배터리, 레독스 흐름 전지 등이 있다[1-6]. 그 중 레독스 흐름 전지(Redox Flow Batteries, RFBs)는 고체를 기반으로 한 배터리보다 안정적이며, 높은 이온 전도성을 가지고 있기 때문에 고 전류밀도로, 고 전력을 출력할 수 있다는 장점이 있다[7-10]. 레독스 흐름 전지의 종류는 보통 레독스 반응성이 우수하면서도 수계 전해질에 대한 용해도가 높은 금속을 활물질로 사용해왔다. RFB의 활물질로 가장 많이 사용한 금속 활물질은 바나듐으로 바나듐의 경우 2가부터 5가까지 다양한 산화상태를 가지고 있기 때문에 양쪽 전해질에 대해 모두 사용할 수 있으며, 이에 따라 같은 활물질을 양쪽 전해질에 사용한다는 이유로 활물질이 넘어가는 현상인 크로스오버(Cross-over) 현상을 방지할 수 있다[11,12]. 하지만, 여기서 사용하는 수소 이온 교환막인 Nafion 멤브레인의 경우 가격이 굉장히 비싸다는 단점이 있기 때문에 가격이 저렴하면서도 비교적 높은 proton 이온 전도성을 가지는 PBI 멤브레인과의 음이온 교환막을 사용하는 연구도 진행되어왔다[13,14]. 여기에 더해서 바나듐 레독스 반응 속도를 증가시킬 수 있도록 촉매를 활용하는 연구도 많이 수행되어왔다[15-17]. 하지만, 여전히 멤브레인과의 활물질인 바나듐의 가격이 비싸기 때문에 전체적인 바나듐 기반 RFB 시스템 자체가 상용화를 하는 데에 있어서는 걸림돌이 있다.

이에 따라 바나듐 대신 유기 물질을 활물질로 활용하려는 연구가 수행되는 중이며, 그 중 퀸논이 RFB의 유기 활물질로 가장 많이 연구되어왔다[18-20]. 퀸논의 경우 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 수계 전해질에서, 특히 프로톤이 충분한 황산 전해질에서 이전자반응을 하는데 쓰이기 때문에 일전자반응을 하는 금속 활물질과 비교했을 때, 같은 농도로 높일 경우 2배의 높은 용량을 충방전할 수 있다는 장점을 가지고 있다[18,19]. 또한, 레독스 플로우에 대해서는 아직 황산이나 알칼리 전해질을 기반으로 한 연구만 존재하지만, 연료전지 연구에 대해서는 이온 전도도 향상을 통한 성능 향상을 위해 다양한 전해질을 연구하였다[21,22]. 본 연구에서는 Anthraquinone-2,7-disulfonic acid (2,7-AQDS)와 Tiron으로 황산 전해질에서의 낮은 셀전압 값을 개선하고자 염화암모늄(NH_4Cl)을 전해질로 사용하였으며, 컷-오프 전압 범위 조절을 추가적으로 진행하여 셀 테스트를 진행하였다.

2. 실험방법

2-1. 시약

음극활물질 Anthraquinone-2,7-disulfonic acid (2,7-AQDS)는 Anthraquinone-2,7-disulfonic disodium salt (Santa Cruz)를 레진 (Amberlyst

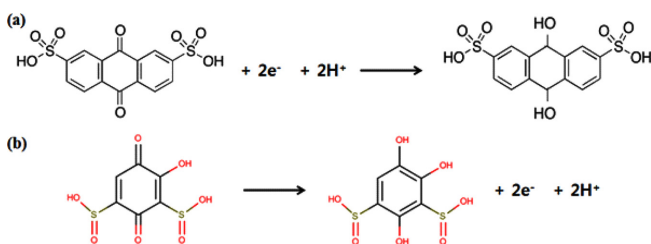


Fig. 1. A scheme of redox reactions of (a) 2,7-AQDS and (b) Tiron [19].

15 hydrogen form wet, Sigma Aldrich)을 이용하여 sodium form을 hydrogen form으로 변경하는 처리를 거친 후 사용하였다. 양극 활물질로 쓰이는 Tiron (Sigma Aldrich)의 경우도 마찬가지로 레진 (Amberlyst 15 hydrogen form wet, Sigma Aldrich)을 이용하여 sodium form을 hydrogen form으로 변경하는 처리를 거친 후 사용하였다. 또한, 전해질로 쓰이는 염화암모늄(Ammonium chloride, 98.5%)은 삼전화학에서 구입하였다.

2-2. 전기화학 측정

NH_4Cl 전해질에 대한 2,7-AQDS와 Tiron 레독스 조합의 성능을 평가하기 위해 정전위기를 이용하여 전기화학적 측정을 진행하였다.

2-3-1. 순환주사전류 측정

정전위(Potentiostat, SP-240, BioLogic)를 사용하여 삼전극 실험을 통해 순환주사 전류(cyclic voltammogram, CV)를 측정하였고, 상대전극은 백금선, 기준전극은 Ag/AgCl (3.0 M NaCl)을 사용하였다. 작업전극은 유리 탄소 전극(glassy carbon electrode(지름 5.0 mm, 면적 0.196 cm^2))를 사용하였다. 2,7-AQDS와 Tiron 레독스 조합의 NH_4Cl 전해질에 대한 셀 전압 값 및 레독스 성질을 확인하기 위해 0.01 M 2,7-AQDS 또는 0.01 M Tiron을 1 M NH_4Cl 20 mL 용액에 넣어 제조하였다. 이 제조된 용액에 대해 100 mV/s의 주사 속도로 순환주사 전류(cyclic voltammogram, CV) 실험을 진행하였다. 또한, 완전지 테스트 전과 후의 2,7-AQDS와 Tiron의 화학적 레독스 성질 변화 또는 크로스-오버 현상을 파악하기 위해서도 각각에 대해 CV 커브를 측정하였다.

2-3-2. 완전지 측정

충방전장치(Wonatech, WBCS3000)를 사용하여 완전지 측정 실험을 진행하였다. 전극으로는 4 cm^2 면적의 탄소 펠트(Carbon felt, Toyobo)를 사용하였으며, Nafion 117 멤브레인을 사용하였다. 음극 전해질은 0.1 M 2,7-AQDS를 1 M NH_4Cl 30 mL에 녹여 제조하였으며, 양극 전해질은 0.1 M tiron을 1 M NH_4Cl 15 mL에 녹여 제조하였다. 컷-오프 전압은 0.2~1.6 V, 전류밀도는 $40 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 로 진행하였다. 여기서 추가적인 성능 향상을 위해 컷-오프 전압을 0.2~1.2 V로 변경하여 다른 조건은 모두 같게 하여 셀 테스트를 진행하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. 전기화학적 특성 평가

Fig. 2에서의 2,7-AQDS와 tiron의 NH_4Cl 전해질에 대한 CV 커브그래프를 보면, 두 조합으로 했을 때 셀 전압 값은 1.01 V로 기존 황산 전해질에서의 값보다 0.3 V이상 향상된 것을 확인할 수 있다. 또한, 각 활물질의 레독스 반응성과 전자전달성은 다음과 같다. 2,7-AQDS의 경우 산화 전류 값은 0.39 mA, 환원 전류 값은 -0.59 mA로 나타나며, 산화 환원 전위차는 0.08 V로 나타난다. Tiron의 경우는 산화 전류 값이 0.58 mA, 환원 전류 값은 -0.21 mA로 나타나며, 산화 환원 전위차는 0.50 V로 나타난다. 여기서 레독스 반응성은 산화 및 환원 전류값이 낮을수록 낮은 것이며, 전자전달성은 산화 환원 전위차가 커질수록 낮아지는 것이다.

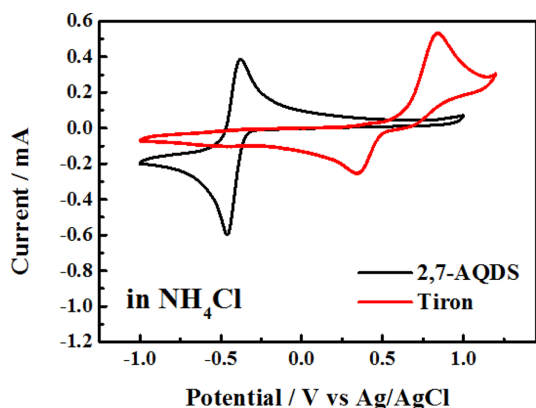


Fig. 2. Cyclic voltammetry graph of 2,7-AQDS and Tiron dissolved in 1 M NH_4Cl electrolyte.

3-2. 완전지 평가

0.1 M 2,7-AQDS를 1 M NH_4Cl 30 mL 전해질에 녹이고, 반대쪽에는 0.1 M Tiron를 1 M NH_4Cl 15 mL 전해질에 녹여 각각 음극 전해질, 양극 전해질로 사용하여 전류밀도 40 mA/cm^2 에 0.2~1.6 V cut-off voltage 범위로 완전지 셀 성능을 평가한 결과, Fig. 3에서 볼 수 있듯이 첫 사이클에서의 충방전 그래프를 보면 충전하는 동안 수소가 발생한 것을 볼 수 있다. 이는 곧 충전 전압이 너무 높기 때문에 수소 발생이 생긴 것으로 판단되며, 이에 따라 그 이후 컷-오프 전압 조절 실험을 추가적으로 진행하였다.

컷-오프 전압을 0.2~1.2 V로 충전 전압을 낮춰서 다시 같은 조건으로 셀 테스트를 진행한 결과, 0.2~1.6 V 컷-오프 전압 시에 보였

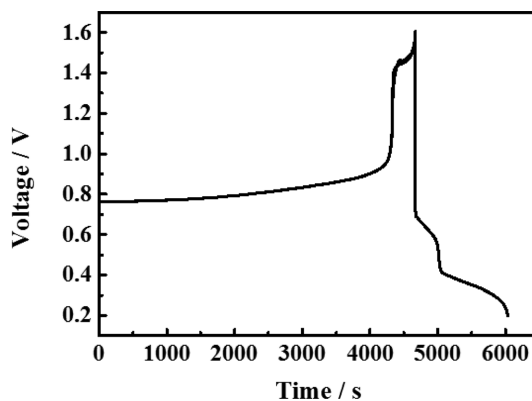


Fig. 3. Charge-discharge curve measured over the first cycle of ARFB using 2,7-AQDS and Tiron dissolved in NH_4Cl electrolyte. Here, cut-off voltage range used for the operation of ARFB is from 0.2 V to 1.6 V.

던 수소 발생이 발생하지 않았다. Fig. 4에서 충방전 결과 데이터를 볼 수 있다. 첫 사이클동안 충전 시간이 방전 시간보다 3배 정도 길게 나타난 이유는 Tiron의 transformation이 일어난 후에 레독스 반응이 일어나기 때문이다[19]. 두번째 사이클부터는 충전 시간과 방전 시간이 거의 동일하게 나타나며, 이는 곧 차지 효율이 거의 99%에 달한다는 것을 의미하기도 한다. Fig. 4(c) 및 4(d)에서 볼 수 있듯이 10 사이클에서 충방전 쿨롱 효율(Charge efficiency, CE)은 99%, 방전 용량(discharge capacity)은 3.3 Ah/L 로 이론 용량(4.02 Ah/L)의 82%에 도달하는 우수한 결과를 도출하였다. 20 사이클에는 71%로 SOC가 낮아지긴 했지만 여전히 70% 이상의 높은 값을 보인다.

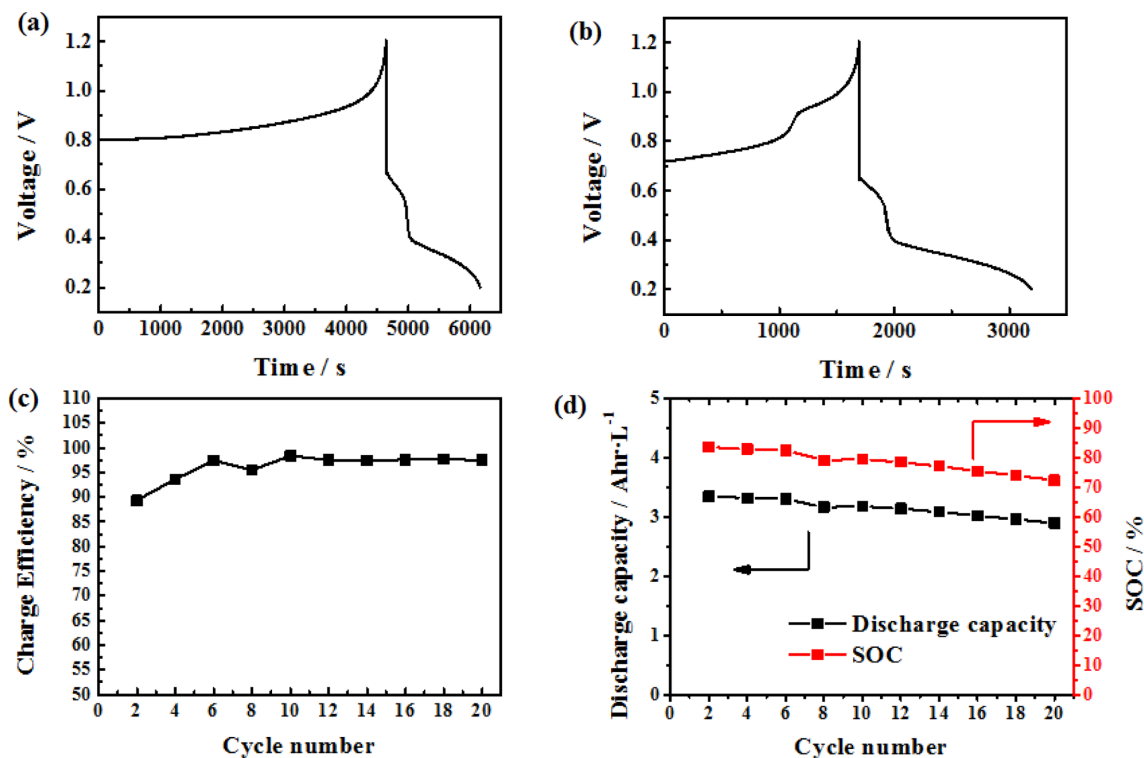


Fig. 4. (a) Charge-discharge curve at the first cycle, (b) charge-discharge curve at the second cycle, (c) charge efficiency graph and (d) discharge and SOC graphs of ARFB using 2,7-AQDS and Tiron dissolved in NH_4Cl electrolyte. Here, cut-off voltage range used for the operation of ARFB is from 0.2 V to 1.2 V.

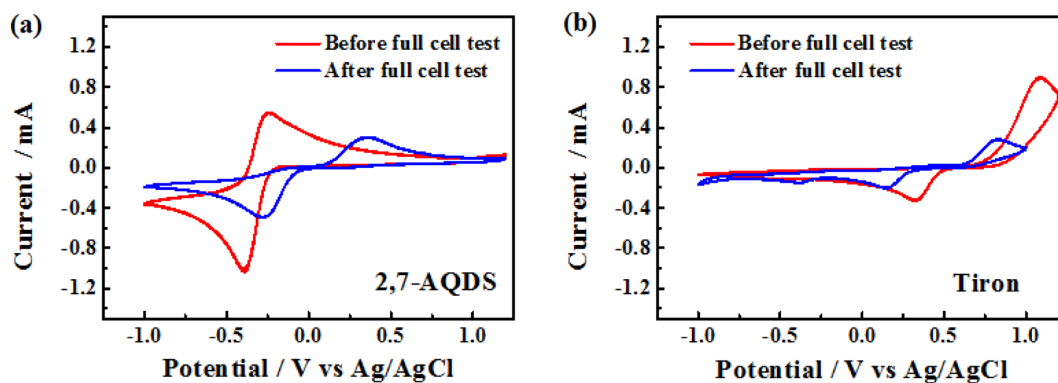


Fig. 5. Cyclic voltammetry graphs of before and after full cell test of (a) 2,7-AQDS and (b) Tiron in NH_4Cl solution.

또한, 완전지 테스트 전과 후의 2,7-AQDS와 Tiron이 담긴 양쪽 전해질에 대해 CV 테스트를 진행한 결과, Fig. 5에서 볼 수 있듯이 각각 레독스 전위의 위치와 레독스 반응성 및 전자전달성이 달라진 것을 볼 수 있다. 먼저, Tiron의 경우 변형반응이 일어났기 때문에 그에 따라 레독스 형태가 변형된 것으로 보이고, 이는 부반응이 아닌 Tiron 자체의 특성이기 때문에 문제가 되는 것은 아닌것으로 평가된다. 하지만, 궁극적으로, 2,7-AQDS가 함유된 음극 전해질에 대해서는 완전지 전보다 완전지 후에 2,7-AQDS의 레독스 전자전달성이 더 낮아졌으며, 레독스 전위 또한 양의 방향으로 이동하여 전체적인 셀 전압 값이 작아지는 현상이 발생할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 2,7-AQDS를 수계 레독스 흐름 전지의 음극 활물질로, Tiron을 양극 활물질로 사용하며 기존에 사용한 황산 전해질 대신 중성인 염화암모늄을 전해질로 도입하였다. 이러한 전해질 변경함으로, 황산 전해질에서 얻은 낮은 셀 전압(0.76 V)은 염화암모늄 전해질하에서 1.01 V까지 향상될 수 있었다. ARFB 성능을 최적화하기 위해 염화암모늄 전해질에 활물질 농도를 맞춰 컷-오프 전압에 변화를 주며 ARFB 완전지셀 성능을 평가하였다. 컷-오프 전압 영역이 0.2~1.6 V 일때, ARFB 완전지셀 충전 동안 수소 발생의 문제가 생겼다. 이에 컷-오프 전압 범위에서 충전 전압을 낮춤으로써 수소 발생을 없애고자 0.2~1.2 V 구간의 컷-오프 전압으로 40 mA/cm²하에서 ARFB 완전지셀 테스트를 진행하였는데, 이경우 수소 발생은 생기지 않았으며, 10 cycle에서 충방전 효율 99%, 방전 용량 (3.3 Ah/L)의 성능을 보였다. 염화 암모늄 말고도 다른 약산 또는 약 염기 전해질을 이용한 RFB를 연구하면 좀 더 친환경적인 방향으로 연구할 수 있을 것이다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20172420108550).

References

- Kim, R. Y., Lai, J. S., York, B. and Koran, A., "Analysis and Design of Maximum Power Point Tracking Scheme for Thermo-electric Battery Energy Storage System," *IEEE Trans. Industr. Electron.*, **56**, 3709-3716(2009).
- Soloveichik, G. L., "Battery Technologies for Large-scale Stationary Energy Storage," *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, **2**, 503-527(2011).
- Zhao, H., Wu, Q., Hu, S., Xu, H. and Rasmussen, C. N., "Review of Energy Storage System for Wind Power Integration Support," *Appl. Energy*, **137**, 545-553(2015).
- Christwardana, M., Chung, Y. and Kwon, Y., "A Correlation of Results Measured by Cyclic Voltammogram and Impedance Spectroscopy in Glucose Oxidase Based Biocatalysts," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**, 3009-3016(2017).
- Dubal, D. P., Ayyad, O., Ruiz, V. and Gomez-Romero, P., "Hybrid Energy Storage: the Merging of Battery and Supercapacitor Chemistries," *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 1777-1790(2015).
- Díaz-González, F., Sumper, A., Gomis-Bellmunt, O. and Villafila-Robles, R., "A Review of Energy Storage Technologies for Wind Power Applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **16**, 2154-2171(2012).
- Mohammadi, T. and Skylas-Kazacos, M., "Characterisation of Novel Composite Membrane for Redox Flow Battery Applications," *J. Membr. Sci.*, **98**, 77-87(1995).
- Zhang, H., Zhang, H., Li, X., Mai, Z. and Wei, W., "Silica Modified Nanofiltration Membranes with Improved Selectivity for Redox Flow Battery Application," *Energy Environ. Sci.*, **5**, 6299-6303(2012).
- Skylas-Kazacos, M., Kazacos, G., Poon, G. and Verseema, H., "Recent Advances with UNSW Vanadium-based Redox Flow Batteries," *Int. J. Energy Res.*, **34**, 182-189(2010).
- Alotto, P., Guarnieri, M. and Moro, F., "Redox Flow Batteries for the Storage of Renewable Energy: A Review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **29**, 325-335(2014).
- Parasuraman, A., Lim, T. M., Menictas, C. and Skylas-Kazacos, M., "Review of Material Research and Development for Vanadium Redox Flow Battery Applications," *Electrochim. Acta*, **101**, 27-40(2013).
- Kaneko, H., Nozaki, K., Wada, Y., Aoki, T., Negishi, A. and Kamimoto, M., "Vanadium Redox Reactions and Carbon Electrodes for Vanadium Redox Flow Battery," *Electrochim. Acta*, **36**, 1191-1196(1991).
- Jung, M., Lee, W., Krishnan, N. N., Kim, S., Gupta, G., Komsiyyska, L., Harms, C., Kwon, Y. and Hensensmeier, D., "Porous-Nafion/PBI

- Composite Membranes and Nafion/PBI Blend Membranes for vanadium Redox Flow Batteries”, *Appl. Surf. Sci.*, **450**, 301-311 (2018).
14. Noh, C., Jung, M., Henkensmeier, D., Nam, S. W. and Kwon, Y., “Vanadium Redox Flow Batteries Using meta-Polybenzimidazole-Based Membranes of Different Thicknesses”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 36799-36809(2017).
15. Noh, C., Moon, S., Chung, Y. and Kwon, Y., “Chelating Functional Group Attached to Carbon Nanotubes Prepared for Performance Enhancement of Vanadium Redox Flow Battery”, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 21334-21342(2017).
16. Noh, C., Lee, C. S., Chi, W. S., Chung, Y., Kim, J. H. and Kwon, Y., “Vanadium Redox Flow Battery Using Electrocatalyst Decorated with Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes Derived from Metal-Organic Frameworks”, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A1388-A1399 (2018).
17. Lee, W., Jo, C., Youk, S., Shin, H. Y., Lee, J., Chung, Y. and Kwon, Y., “Mesoporous Tungsten Oxynitride as Electrocatalyst for Promoting Redox Reactions of Vanadium Redox Couple and Performance of Vanadium Redox Flow Battery”, *Appl. Surf. Sci.*, **429**, 187-195(2018).
18. Yang, B., Hooper-Burkhardt, L., Wang, F., Prakash, G. S. and Narayanan, S. R., “An Inexpensive Aqueous Flow Battery for Large-scale Electrical Energy Storage Based on Water-soluble Organic Redox Couples”, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, A1371-A1380 (2014).
19. Permatasari, A., Lee, W. and Kwon, Y., “Performance Improvement of Aqueous Organic Redox Flow Battery using Tiron and Anthraquinone-2,7-Disulfonic Acid Redox Couple”, Submitted.
20. Lee, W., Permatasari, A., Kwon, B. W. and Kwon, Y., “Performance Evaluation of Aqueous Organic Redox Flow Battery Using Anthraquinone-2, 7-disulfonic Acid Disodium Salt and Potassium Iodide Redox Couple”, *Chem. Eng. J.*, **358**, 1438-1445(2019).
21. Yoon, C. S., Ko, J. M., Latifatu, M., Lee, H. S., Lee, Y. G., Kim, K. M., Won, J. H., Jo, J., Jang, Y. and Kim, J. H., “Electrochemical Properties of Activated Carbon Supercapacitor Containing Sulfonated Polypropylene Separator Coated with a Hydrogel Polymer Electrolyte”, *Korean J. Chem. Eng.*, **52**, 553-557(2014).
22. Lee, L. G., Park, S. J. and Kim, S., “Study on Ionic Conductivity and Crystallinity of PEO/PMMA Polymer Composite Electrolytes Containing TiO₂ Filler”, *Korean J. Chem. Eng.*, **49**, 758-763(2011).