

다양한 멤브레인을 적용한 메틸 바이올로겐과 템폴 활물질 기반 수계 유기 레독스 흐름 전지 성능 평가

박균호 · 이원미 · 권용재[†]

서울과학기술대학교 에너지환경대학원
01811 서울특별시 노원구 공릉로 232
(2019년 8월 30일 접수, 2019년 9월 19일 수정본 접수, 2019년 9월 19일 채택)

The Effect of Different Membranes on the Performance of Aqueous Organic Redox Flow Battery using Methyl Viologen and TEMPOL Redox Couple

GyunHo Park, Wonmi Lee and Yongchai Kwon[†]

Graduate school of Energy and Environment, Seoul National University of Science and Technology,
232, Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul, 01811, Korea

(Received 30 August 2019; Received in revised form 19 September 2019; accepted 19 September 2019)

요 약

본 연구에서는 유기물인 메틸 바이올로겐(methyl viologen, MV)과 템폴(4-hydroxy-TEMPO, TEMPOL)을 활물질로 사용하고 NaCl의 중성 전해질 기반 수계 유기 레독스 흐름전지 성능이 멤브레인에 따라 어떻게 영향을 받는지 분석하였다. 메틸 바이올로겐(MV)과 템폴(TEMPOL)은 중성 전해질인 염화나트륨(NaCl) 전해질에 대해 높은 셀전압(1.37 V)을 얻을 수 있다. 성능 비교를 위해 사용한 멤브레인은 두 가지이다. 첫째로, 상용 양이온 교환막 중 하나인 Nafion 117를 사용하였을 때 성능은 첫번째 사이클에서 충전만 일어났을 뿐 그 후 높은 저항 때문에 완전지가 작동하지 않았다. 하지만 두번째로 사용한 Fumasep 음이온 교환막(FAA-3-50)은 Nafion 117 멤브레인을 사용했을 때와는 다르게 비교적 안정적인 충방전 사이클링을 보였다. 전류 밀도 $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 컷-오프 전압 0.55~1.7 V에서 전류 효율(charge efficiency)은 97%, 전압 효율(voltage efficiency)은 78%로 높게 나타났다. 방전 용량(discharge capacity)은 10 사이클에서 $1.44 \text{ Ah}\cdot\text{L}^{-1}$ 로 이론 용량($2.68 \text{ Ah}\cdot\text{L}^{-1}$)의 54%를 나타내었다. 방전 용량의 용량 손실율(capacity loss rate)은 $0.0015 \text{ Ah}\cdot\text{L}^{-1}/\text{cycle}$ 로 나타났다. 순환주사전류 실험을 통해 Nafion 117 멤브레인과 Fumasep 음이온 교환막 사이의 이러한 성능차이는 활물질의 크로스 오버(cross over) 현상으로 인한 방전 용량 손실이 아닌 멤브레인과 활물질의 화학적 반응으로 인한 저항 증가가 원인임을 파악할 수 있었다.

Abstract – In this study, the evaluation of performance of AORFB using methyl viologen and TEMPOL as organic active materials in neutral supporting electrolyte (NaCl) with various membrane types was performed. Using methyl viologen and TEMPOL as active materials in neutral electrolyte solution, the cell voltage is 1.37V which is relatively high value for AORFB. Two types of membranes were examined for performance comparison. First, when using Nafion 117 membrane which is commercial cation exchange membrane, only the charge process occurred in the first cycle and the single cell couldn't work because of its high resistance. However, when using Fumasep anion exchange membrane (FAA-3-50) instead of Nafion 117 membrane, the result was obtained as the totally different charge-discharge graphs. When current density was $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and cut off voltage range was from 0.55 V to 1.7 V, the charge efficiency (CE) was 97% and voltage efficiency (VE) was 78%. In addition, the discharge capacity was $1.44 \text{ Ah}\cdot\text{L}^{-1}$ which was 54% of theoretical capacity ($2.68 \text{ Ah}\cdot\text{L}^{-1}$) at 10th cycle and the capacity loss rate was $0.0015 \text{ Ah}\cdot\text{L}^{-1}$ per cycle during 50 cycles. Through cyclic voltammetry test, it seems that this difference in the performance between the full cell using Nafion 117 membrane and Fumasep anion exchange membrane came from increasing resistance due to chemical reaction between membrane and active material, not the capacity loss due to cross-over of active material through membrane.

Key words: Methyl viologen, TEMPOL, High voltage, Aqueous organic redox flow battery, Neutral supporting electrolyte, Membrane

[†] To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kwonyc@seoultech.ac.kr

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

심각한 환경 오염과 화석 에너지의 고갈 문제로 인해 신재생에너지 사용이 강조되고 있다. 태양광, 태양열 에너지, 풍력 에너지의 발전은 매우 급격하게 이루어지고 있지만 이러한 에너지의 공급 자체가 날씨에 영향을 많이 받기 때문에 지속적인 에너지 공급에 문제가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 에너지 저장 시스템(Energy Storage System, ESS)은 신재생에너지 발전에 필수적인 요소가 되었다. 캐패시터, 리튬 배터리, 레독스 플로우 배터리 등 다양한 것들이 에너지 저장 시스템으로 활용되고 있다[1-5]. 그 중 레독스 플로우 배터리(Redox Flow Battery, RFB)는 서로 분리된 공간에 저장된 활물질의 산화 환원 반응에 의해 전기에너지를 저장하고 생산해내는 방식의 시스템으로, 에너지 밀도와 전력 밀도를 독립적으로 스케일 업(scale up) 할 수 있다는 장점이 있으며, 대용량 저장 장치로 유용하다[6-8]. 레독스 플로우 배터리의 초기 연구는 금속 활물질을 기반으로 이루어졌다[9-12]. 특히, 바나듐 레독스 플로우 배터리는 높은 전류 효율, 셀 전압을 가지고 있지만 활물질이 풍부하지 않기 때문에 가격이 상대적으로 비싸다[13-15]. 또한 온도에 따른 민감성과 낮은 에너지 밀도가 상용화의 걸림돌로 작용하고 있다[16].

이에 따라 활물질을 유기 물질로 대체하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다[17-25]. 유기 물질은 금속 활물질보다 풍부하고, 가격이 저렴하기 때문이다. 먼저 비수계 전해질을 기반으로 한 레독스 플로우 배터리는 물 분해의 전압(약 1.23 V) 보다 높은 전압을 낼 수 있다는 것이 장점이다. 하지만, 낮은 용해도와 활물질의 불안정성 때문에 에너지 밀도가 낮고 사고의 위험이 크다[26]. 반면에 수계 전해질을 기반으로 한 레독스 플로우 배터리는 반응이 빠르고 안정적으로 일어날 수 있다. 무엇보다 가장 큰 장점으로 유기 물질의 합성을 통해 활물질의 용해도와 반응성을 향상시킬 수 있다.

먼저, Schubert 그룹에서 템폴(TEMPOL)의 작용기를 염화 암모늄으로 치환한 활물질(TEMPTMA)을 사용하였다[23]. 음극 활물질로 메틸 바이올로젠(MV)을 사용했으며 전해질로 중성용액을 사용했다. 작용기를 치환한 TEMPTMA는 양극 활물질로써 사용되었다. 이 물질은 중성 전해질에서 높은 용해도(2.3 M in 1.5 M NaCl)를 가진다. 그 결과 완전지는 높은 용량($54 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$)과 높은 에너지 밀도($38 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$)를 가진다. 여기서 사용한 템폴(TEMPOL)과 메틸 바이올로젠(MV) 모두 중성 전해질에서 우수한 전기화학적 성질과 용해도를 가지면서 높은 성능을 이끌어내는 활물질임을 알 수 있었다.

한편, Liu 그룹에서는 메틸 바이올로젠(MV)에 술폰기를 합성해 음극 활물질로 사용하였다[24]. 양극 활물질로 요오드화 칼륨을 활용한 중성 전해질 기반 레독스 흐름 전지를 연구하였다. 술폰기가 달린 메틸 바이올로젠에 대해 DFT 모델을 분석한 결과 전하 반발과 크기 배제 효과에 의해 양이온 교환막과 메틸 바이올로젠을 함께 사용할 수 있도록 하였다. 결과적으로, 셀전압 값은 1.0 V였으며, 전류 밀도 $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 에서 100 사이클 동안 에너지 효율은 67%, 각 사이클 마다 용량 유지율은 99.99%이었다. 여기서는 앞에서 연구되었던 메틸 바이올로젠(MV)을 치환화시킴으로써 더 우수한 안정성을 가지는 성능을 이끌어냄을 알 수 있었다.

Liu 그룹에서는 음극 활물질로 메틸 바이올로젠(MV)을 사용하고 양극 활물질로 N-알킬 반응을 통해 페로신의 작용기를 암모늄으로 치환하였다[25]. 두 활물질 조합의 셀전압 값은 1.05 V이다. 전류 밀도 $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 에서 완전지 실험 결과 700 사이클 동안 용량

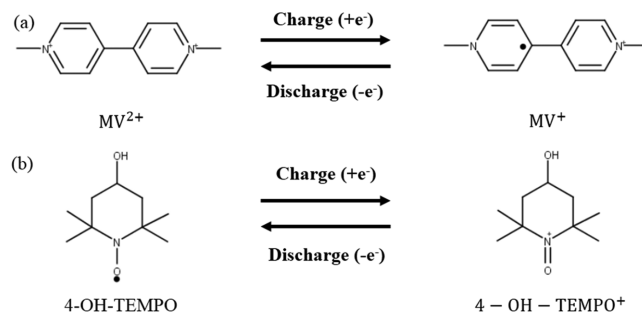


Fig. 1. Scheme of redox reactions of (a) MV and (b) 4-OH-TEMPO.

손실을 99.99%의 성능을 보였다. 여기서는 메틸 바이올로젠(MV)이 우수한 안정성을 가짐을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 중성 전해질을 기반으로 한 수계 유기 레독스 흐름 전지 성능 평가를 진행하였다. 여기서 활용한 유기 활물질은 메틸 바이올로젠(methyl viologen, MV)과 템폴(4-hydroxy-TEMPO; TEMPOL)이며 레독스 반응 구조식은 Fig. 1에서 볼 수 있다. 보조 전해질은 염화나트륨(sodium chloride; NaCl)을 사용하였다. 다양한 멤브레인을 사용하여 그 성능을 비교하는 실험을 진행하였으며, 사용한 멤브레인으로는 상용적으로 구입이 가능한 Nafion 117 멤브레인 and Fumasep 음이온 교환막을 사용하였다.

2. 실험

2-1. 시약

활물질로 쓰이는 템폴(4-hydroxy-TEMPO, TEMPOL, Alfa Aesar)는 별도의 처리 없이 구매한 그대로 시약을 사용하였으며, 메틸 바이올로젠(methyl viologen, MV)은 합성을 통하여 만들었다. 전해질로 쓰이는 염화나트륨(Sodium chloride, 99.5%)은 삼전화학에서 구입하여 사용하였다.

2-2. 메틸 바이올로젠(MV) 합성

실험의 활물질로 사용된 메틸 바이올로젠(MV)는 다음과 같은 절차로 만들어졌다. 먼저 4-4'-바이피리딘(4-4'-bipyridine) 5 g과 클로로아세트산(chloroacetic acid) 8.17 g을 디메틸포름아마이드(dimethylformamide) 30 mL와 섞고 150 °C에서 하루 동안 스티어링한다. 그 후 진공필터를 이용해 디메틸포름아마이드(dimethylformamide) 100 mL를 두 번에 걸쳐 필터링 한 다음, 다이클로로메테인(dichloromethane) 50 mL를 두 번에 걸쳐 필터링한다. 그 후 상온에서 진공건조 시키면 하얀색 고체의 메틸 바이올로젠(MV)을 얻을 수 있다.

2-3. 전기화학측정

메틸 바이올로젠(MV)과 템폴(4-hydroxy-TEMPO, TEMPOL) 레독스 조합의 성능을 평가하기 위해 정전위기를 이용하여 전기화학적 측정을 진행하였다.

2-2-1. 순환주사전류 측정

정전위(Potentiostat, SP-240, BioLogic)를 사용하여 삼전극 실험을 통해 순환주사 전류(cyclic voltammogram, CV)를 측정하였고, 상대전극은 백금전, 기준전극은 Ag/AgCl (in 3.0 M NaCl)을

사용하였다. 작업전극은 글래스 탄소 전극(glassy carbon electrode (지름 5.0 mm, 면적 0.1936 cm²))을 사용하였다. 중성 전해질에서 메틸 바이올로젠과 템폴 조합의 셀 전압을 조사하기 위해 보조 전해질의 pH는 7-8 사이로, 1 M NaCl 용액을 제조하여 사용하였으며, 활물질은 각각 0.01 M 메틸 바이올로젠, 0.01 M 템폴을 제조하였다. 이 제조된 용액에 대해 100 mV/s의 주사 속도(scan rate)로 -0.8 V부터 1.0 V까지 주사하여 순환주사전류 측정 실험을 진행하였다.

추가적으로 멤브레인을 달리한 완전지 테스트 전과 후의 전해질 내의 활물질의 크로스-오버(cross-over)현상 또는 전기화학적 변화를 조사하기 위해 전과 후의 용액에 대해서도 100 mV/s의 주사 속도(scan rate)로 -0.8 V부터 1.0 V까지 주사하여 순환 주사 전류 측정 실험을 진행하였다.

2-2-2. 완전지 측정

충방전장치(Wonatech, WBCS3000)를 사용하여 완전지 실험을 진행하였다. 전극으로는 4 cm² 면적의 탄소 펠트(Carbon felt, Toyobo)를 사용하였다. 여기서 멤브레인은 두 종류를 사용하였다. 하나는 양이온 교환막(cation exchange membrane, CEM)인 Nafion 117 멤브레인이고 다른 하나는 음이온 교환막(anion exchange membrane, AEM)인 Fumasep FAA-3-50 멤브레인을 사용하여 각각의 성능을 비교하였다. 음극 전해질은 0.1 M 메틸 바이올로젠(MV)을 1 M NaCl 30 mL에 녹여 제조하였으며, 양극 전해질은 0.1 M 템폴(TEMPOL)을 1 M NaCl 30 mL에 녹여 제조하였다. 컷-오프 전압은 0.55~1.7 V, 전류밀도는 40 mA·cm⁻²로 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전기화학적 특성 평가

메틸 바이올로젠(MV)과 템폴(TEMPOL)의 전기화학적 특성과 두 활물질 조합의 셀 전압을 파악하기 위해 순환주사전류를 측정하였다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이, 메틸 바이올로젠(MV)의 전자전달성(산화 반응과 환원 반응의 전위차, 0.052 V)은 중성 전해질인 NaCl 전해질에 대해 우수한 편이며, 일전자 반응을 수반한다[23-25]. 템폴(TEMPOL)의 전자전달성 또한 메틸 바이올로젠(MV)과 비슷한 값(산화 반응과 환원 반응의 전위차, 0.069 V)을 보였으며 일전자 반응을 수반한다. 템폴 자체가 우수한 전자 전달성을 가지

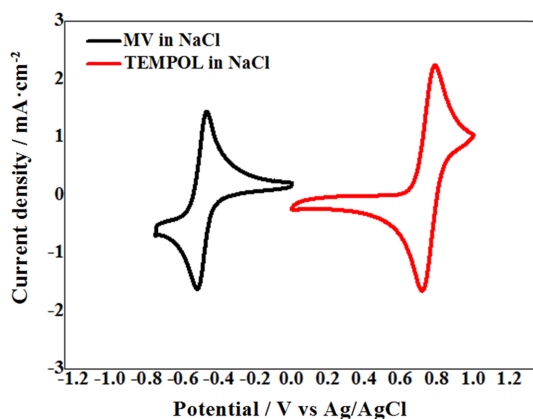


Fig. 2. Cyclic voltammety results of MV and TEMPOL measured in 1 M NaCl supporting electrolyte with a scan rate of 100 mV/s.

지만[26] 같은 수의 전자가 산화환원 반응에 참여함에도 불구하고 메틸 바이올로젠(MV)의 전자전달성이 더 우수한 것으로 보아 전자전달저항은 템폴(TEMPOL)이 더 큰 것을 알 수 있다[28]. 순환 주사전류를 통해 계산한 셀 전압 값은 1.37 V로 높게 나타난다.

3-2. 완전지 평가

Nafion 117 멤브레인을 사용하여 완전지 테스트를 진행하였다. Nafion117 멤브레인은 레독스 흐름 전지에서 보편적으로 많이 사용되어온 멤브레인이다. Nafion 117 멤브레인은 폴리테트라플루오로에틸렌에 술폰산 그룹이 붙은 구조로 되어있다. 기존에 연료전지에서 사용되던 수소 교환 멤브레인(proton exchange membrane)으로, 양이온 교환막(cation exchange membrane)이다. 이에 따라, 전하 전달 매개체인 나트륨 이온(Na⁺)을 잘 이동할 수 있게 하는 장점을 가진다. 메틸 바이올로젠(MV) 및 템폴(TEMPO) 활물질의 농도는 모두 0.1 M 이고, 총 용액의 양은 25 mL이다. 전류밀도 40 mA·cm⁻², 컷-오프 전압 0.55~1.7 V에서 1 M 염화나트륨 중성 전해질에 대해 완전지 셀 성능을 평가한 결과, Fig. 3에서 볼 수 있듯이 충방전 그래프 상에서는 첫번째 사이클에서 충전이 완료된 후 방전이 되지 않으면서 그 이후 충방전 사이클링 자체가 불가능한 결과를 나타내었다.

이는 충전 상태의 +1가 메틸 바이올로젠(MV⁺)이 Nafion 117와 전기화학적 결합을 통해 표면 반응한 것으로 보인다. 양전하를 띄는 충전상태의 템폴(TEMPOL⁺)은 Nafion 멤브레인의 술폰산 그룹과 반응할 수 있을 뿐만 아니라 +1가 메틸 바이올로젠(MV⁺) 이 멤브레인과 반응한 결과 멤브레인의 저항이 커지고 첫번째 충전과 정 후 방전이 되지 않는 것이다[24,27].

활물질과 멤브레인이 반응하는 문제점을 해결하기 위해 양이온 교환막이 아닌 음이온 교환막을 사용하였고 시중에서 구할 수 있는 Fumasep FAA-3-50 멤브레인을 사용하였다. FAA-3-50 멤브레인은 술폰산 그룹이 없는 멤브레인으로 활물질과 반응 없이 안정적으로 사이클이 유지될 것이라고 예상할 수 있다. Fig. 4는 FAA-3-50멤브레인을 사용한 결과이다. 활물질의 농도는 Nafion 117를 사용했을 때와 마찬가지로 0.1 M 이며 1 M 염화나트륨 중성 전해질을 25 mL 사용하였다. 운전 조건 역시 전류밀도 40 mA·cm⁻², 컷-오프 전압

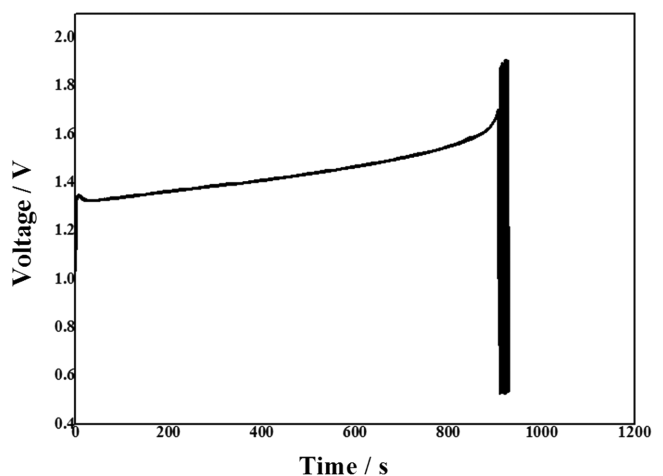


Fig. 3. Charge-discharge curve of AORFB single cell using 0.1 M MV and 0.1 M TEMPOL in 1 M NaCl supporting electrolytes 25 mL with Nafion 117 membrane. Current density was 40 mA·cm⁻², while cut-off voltage range was 0.55~1.7 V.

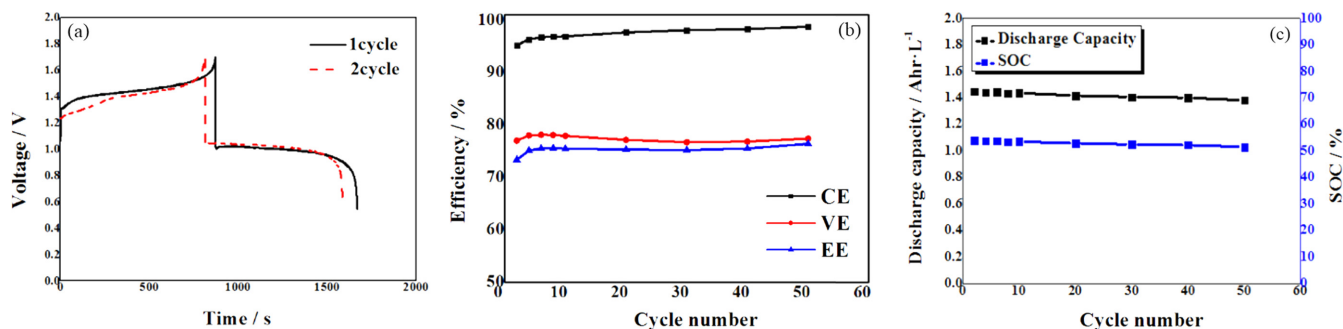


Fig. 4. (a) Charge-discharge curve at 1st and 2nd cycle (b) charge efficiency, voltage efficiency and energy efficiency curves during 50 cycles and (c) discharge capacity and SOC versus cycle number curves of AORFB single cell using 0.1 M MV and 0.1 M 4-OH-TEMPO in 1 M NaCl supporting electrolytes 25 mL with Fumasep FAA-3-50 membrane. Current density was 40 mA·cm⁻², while cut-off voltage range was 0.55~1.7 V.

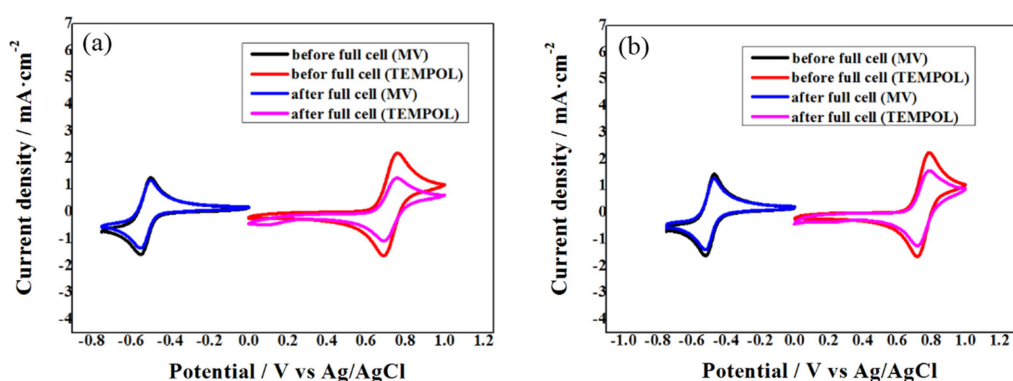


Fig. 5. Cyclic voltammetry comparison between before and after full cell test using (a) Nafion 117 membrane and (b) Fumasep FAA-3-50 membrane in AORFB single cell.

0.55~1.7 V로 동일하게 설정하였다.

그 결과 Nafion 117과는 확연히 다른 충방전 사이클을 보였다. 50 사이클까지 전류 효율(charge efficiency)은 97%, 전압 효율(voltage efficiency)은 78%, 에너지 효율(energy efficiency)은 75%이다. 완전지의 방전 용량(discharge capacity)은 10 사이클에서 1.44 Ah·L⁻¹로 이론 용량(2.68 Ah·L⁻¹)의 54%를 나타내었다. 또한, 사이클이 지남에 따라 총 50사이클 동안 방전 용량의 용량 손실율(capacity loss rate) 0.0015 Ah·L⁻¹/cycle로 나타났다.

Fig. 5는 완전지 전후 용액을 순환주사전류 실험을 한 결과이다. Fig. 5를 통해서 Nafion 117을 사용했을 때 충방전 그래프 결과와 FAA-3-50 멤브레인을 사용했을 때 충방전 그래프 결과를 비교할 수 있다. Fig. 5의 (a)는 Nafion 117 멤브레인을 사용한 완전지 용액의 결과이고 (b)는 FAA-3-50 멤브레인을 사용한 완전지 용액의 결과이다.

레독스 반응에 참여하는 활물질 모두 충방전 과정에서 (+) 전하를 띄지만 양이온 교환막인 Nafion 117 멤브레인을 사용했을 때 크로스 오버(cross over)현상은 나타나지 않았다. 따라서 Nafion 117 멤브레인을 사용했을 때 나타나는 Fig. 3과 같은 결과는 크로스 오버(cross over)가 원인이 아님을 알 수 있었다.

두 멤브레인에 대해서 메틸 바이올로젠(MV)의 최대 전류(peak current) 감소량은 템폴(TEMPOL)에 비해서 크게 차이가 나지 않는다. 템폴(TEMPOL)의 경우, FAA-3-50 멤브레인을 사용했을 때 최대 산화 전류 감소량은 0.67 mA·cm⁻²이고, 최대 환원 전류 감소량은

0.40 mA·cm⁻²이다. 한편 Nafion 117 멤브레인을 사용했을 때 최대 산화 전류 감소량은 0.93 mA·cm⁻²이고, 최대 환원 전류 감소량은 0.55 mA·cm⁻²으로 Nafion 117 멤브레인을 사용했을 때 전기화학적으로 검출 가능한 활물질의 농도 변화가 컸다. 이 요인은 앞에서 분석한 대로 1) 활물질이 Nafion 117 멤브레인과 반응하여 농도가 감소했을 수 있고 2) Nafion 117 멤브레인이 양이온 교환막이기 때문에 +1가 템폴(TEMPOL⁺)이 반대편 활물질로 소량 넘어갔을 수 있다. 멤브레인의 두께를 비교하면 Nafion 117 멤브레인의 두께는 183 μm, FAA-3-50 멤브레인의 두께는 45~55 μm이다. Nafion 117 멤브레인의 두께가 더 두꺼움에도 불구하고 최대 전류의 감소량이 Nafion 117 멤브레인이 Fumasep 음이온 교환막보다 더 큼을 알 수 있다. 이를 통해 멤브레인의 두께가 더 두껍다고 해서 완전지의 사이클링에 더 안정적인 영향을 주는 것은 아니며, 보다 중요한 것은 멤브레인의 이온 선택성과 작용기와 활물질 사이 반응의 유무임을 알 수 있다. 3) 또한, Fumasep 음이온 교환막을 사용해도 최대 전류가 감소하였는데, 이는 cycling동안 pH가 변하면서 TEMPOL이 부반응을 일으킨 것으로 예상할 수 있다[27].

4. 결 론

본 연구에서는 메틸 바이올로젠(MV)과 템폴(TEMPOL)을 각각 수계 유기 레독스 흐름전지의 음극 활물질, 양극 활물질로 활용한 중성 전해질 기반 수계 유기 레독스 흐름 전지에 대해 다양한 멤

레인을 적용하여 성능 테스트를 진행하였다. 셀 전압은 1.37 V로 높게 나타나며, 상용 양이온 교환막 중 하나인 Nafion 117을 사용하였을 때에는 완전지의 사이클이 첫번째 충전 과정에서 끝났다. 이는 활물질과 멤브레인 작용기 특히, 숄폰기 사이에 화학적인 반응이 일어났고 그 결과 멤브레인 저항의 증가에 의함이다.

숄폰기가 없는 Fumasep 음이온 교환막 중 하나인 FAA-3-50 멤브레인을 사용하였을 때 0.1 M의 활물질을 1 M 염화나트륨 전해질에 용해한 후에 수행한 중성 전해질 기반 수계 유기 레독스 흐름 전지 완전지 테스트 결과, 전류 효율 97%, 전압 효율 78%의 높은 효율을 나타내었고 방전 용량은 10 사이클에서 $1.44 \text{ Ah}\cdot\text{L}^{-1}$ 로 이론 용량($2.68 \text{ Ah}\cdot\text{L}^{-1}$)의 54%에 도달하였다. 또한, 총 50사이클 동안 방전 용량의 용량 손실율은 $0.0015 \text{ Ah}\cdot\text{L}^{-1}/\text{cycle}$ 로 나타났다. FAA-3-50 멤브레인의 두께가 Nafion 117 멤브레인보다 더 얇음에도 완전지 전후 활물질의 최대 산화/환원 전류 폭이 더 작게 변했다. 이는 활물질의 크로스 오버 현상이 멤브레인의 두께의 영향보다는 멤브레인의 이온 선택성이나 작용기와 활물질 사이 반응 유무에 더 큰 영향을 받음을 알 수 있다. 이에 따라, 더 좋은 성능의 완전지를 개발하기 위해서는 멤브레인과 반응하지 않는 안정적인 활물질이 필요하고 활물질이 멤브레인을 통과하지 않도록 적절한 이온 선택성을 가지는 멤브레인을 개발해야 한다.

감 사

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

References

1. Ibrahim, H., Ilinca, A. and Perron, J., "Energy Storage Systems-characteristics and Comparisons," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **12**, 1221-1250(2008).
2. Hyun, K., Kang, S. and Kwon, Y., "Performance Evaluation of Glucose Oxidation Reaction Using Biocatalysts Adopting Different Quinone Derivatives and Their Utilization in Enzymatic Biofuel Cells," *Korean J. Chem. Eng.*, **36**, 500-504(2019).
3. Christwardana, M., Chung, Y., Kim, D. H. and Kwon, Y., "Glucose Biofuel Cells Using The Two-step Reduction Reaction of Bienzyme Structure as Cathodic Catalyst," *J. Ind. Eng. Chem.*, **71**, 435-444(2019).
4. Christwardana, M., Frattini, D., Duarte, K. D., Accardo, G. and Kwon, Y., "Carbon Felt Molecular Modification and Biofilm Augmentation via Quorum Sensing Approach in Yeast-based Microbial Fuel Cells," *Appl. energy*, **238**, 239-248(2019).
5. Christwardana, M., Chung, Y., Tannia, D. C. and Kwon, Y., "Effects of the Gold Nanoparticles Including Different Thiol Functional Groups on the Performances of Glucose-oxidase-based Glucose Sensing Devices," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**, 2421-2429(2018).
6. Chung, Y., Jeong, J., Pham, H. T. T., Lee, J. and Kwon, Y., "Sulfenic Acid Doped Mesocellular Carbon Foam as Powerful Catalyst for Activation of V (II)/V (III) Reaction in Vanadium Redox Flow Battery," *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A2703-A2708(2018).
7. Noh, C., Lee, C., Chi, W. S., Chung, Y., Kim, J. and Kwon, Y., "Nitrogen-doped Carbon Nanotube Decorated Electrocatalysts Derived from Metal-organic Framework for Performance Enhancement of Vanadium Redox Flow Battery," *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A1388-A1399(2018).
8. 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).
9. Yue, L., Li, W., Sun, F., Zhao, L. and Xing, L., "Highly Hydroxylated Carbon Fibres as Electrode Materials of All-vanadium Redox Flow Battery," *Carbon*, **48**, 3079-3090(2010).
10. 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).
11. Xi, J., Wu, Z., Qiu, X. and Chen, L., "Nafion/SiO₂ Hybrid Membrane for Vanadium Redox Flow Battery," *J. Power Sources*, **166**, 531-536(2007).
12. Bartolozzi, M., "Development of Redox Flow Batteries. A Historical Bibliography," *J. Power Sources*, **27**, 219-234(1989).
13. Moon, S., Kwon, B. W., Chung, Y. and Kwon, Y., "Effect of Bismuth Sulfate Coated on Acidified CNT on Performance of Vanadium Redox Flow Battery," *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A2602-A2609(2019).
14. Jung, M., Lee, W., Noh, C., Konovalova, A., Yi, G. S., Kim, S., Kwon, Y. and Henkensmeier, D., "Blending Polybenzimidazole with an Anion Exchange Polymer Increases the Efficiency of Vanadium Redox Flow Batteries," *J. Memb. Sci.*, **580**, 110-116(2019).
15. Noh, C., Kwon, B. W., Chung, Y. and Kwon, Y., "Effect of the Redox Reactivity of Vanadium Ions Enhanced by Phosphorylethanolamine Based Catalyst on the Performance of Vanadium Redox Flow Battery," *J. Power Sources*, **406**, 26-34(2018).
16. Chung, Y., Jeong, J., Pham, H. T. T., Lee, J. and Kwon, Y., "Sulfenic Acid Doped Mesocellular Carbon Foam as Powerful Catalyst for Activation of V (II)/V (III) Reaction in Vanadium Redox Flow Battery," *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A2703-A2708(2018).
17. 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).
18. Lee, W. and Kwon, Y., "Performance Evaluation of Aqueous Organic Redox Flow Battery Using Methylene Blue and Vanadium Redox Couple," *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**, 890-894(2018).
19. Lee, W., Chung, K. and Kwon, Y., "Performance Evaluation of Aqueous Organic Redox Flow Battery using Anthraquinone and Benzoquinone Redox Couple with Ammonium Chloride Electrolyte," *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**, 239-243(2019).
20. Lee, W., Kwon, B. W. and Kwon, Y., "Effect of Carboxylic Acid-doped Carbon Nanotube Catalyst on the Performance of Aqueous Organic Redox Flow Battery Using the Modified Alloxazine and Ferrocyanide Redox Couple," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 36882-36891(2018).
21. Chen, Q., Gerhardt, M. R., Hartle, L. and Aziz, M. J., "A Quinone-bromide Flow Battery with $1 \text{ W}/\text{cm}^2$ Power Density," *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A5010-A5013(2016).
22. Lin, K., Gómez-Bombarelli, R., Beh, E. S., Tong, L., Chen, Q., Valle, A., Aspuru-Guzik, A., Aziz, M. J. and Gordon, R. G., "A Redox-flow Battery with an Alloxazine-based Organic Electro-

- lyte," *Nat. Energy*, **1**, 16102(2016).
23. Janoschka, T., Martin, N., Hager, M. D. and Schubert, U. S., "An Aqueous Redox-Flow Battery with High Capacity and Power: The TEMPTMA/MV System," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 14427-14430 (2016).
24. DeBruler, C., Hu, B., Moss, J., Luo, J. and Liu, T. L., "A Sulfonate-functionalized Viologen Enabling Neutral Cation Exchange, Aqueous Organic Redox Flow Batteries Toward Renewable Energy storage," *ACS Energy Lett.*, **3**, 663-668(2018).
25. Hu, B., DeBruler, C., Rhodes, Z. and Liu, T. L., "Long-cycling Aqueous Organic Redox Flow Battery (AORFB) Toward Sustainable and Safe Energy Storage," *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 1207-1214(2017).
26. Weber, A. Z., Mench, M. M., Meyers, J. P., Ross, P. N., Gostick, J. T. and Liu, Q., "Redox Flow Batteries: a Review," *J. Appl. Electrochem.*, **41**, 1137(2011).
27. Orita, A., Verde, M. G., Sakai, M. and Meng, Y. S., "The Impact of pH on Side Reactions for Aqueous Redox Flow Batteries Based on Nitroxyl Radical Compounds," *J. Power Sources*, **321**, 126-134(2016).
28. Wang, W. H. and Wang, X. D., "Investigation of Ir-modified Carbon Felt as the Positive Electrode of an All-vanadium Redox Flow Battery," *Electrochim. Acta*, **52**, 6755-6762(2007).