

메틸렌블루와 바나듐을 활물질로 활용한 수계 유기 레독스 흐름 전지의 성능 평가

이원미 · 권용재[†]

서울과학기술대학교 에너지환경대학원
01811 서울특별시 노원구 공릉로 232
(2018년 8월 30일 접수, 2018년 10월 4일 수정본 접수, 2018년 10월 12일 채택)

Performance Evaluation of Aqueous Organic Redox Flow Battery Using Methylene Blue and Vanadium Redox Couple

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 2018; Received in revised form 4 October 2018; accepted 12 October 2018)

요 약

본 연구에서는 염료 물질 중 하나인 메틸렌 블루(methylene blue)를 수계 레독스 흐름 전지의 활물질로 처음으로 도입하였다. Methylene blue의 레독스 전위는 pH가 높아짐에 따라 음의 방향으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 이 methylene blue를 음극 활물질로 활용하고, 양극 활물질로는 바나듐(vanadium)을 활용하여 산 전해질을 기반으로 셀 성능 평가를 진행하였다. Methylene blue/V⁴⁺ 레독스 조합의 산 전해질에 대한 셀 전압은 0.45 V로 낮으며, Methylene blue의 물에 대한 용해도 또한 0.12 M로 굉장히 낮다. 이에 따라 0.0015 M의 낮은 농도로 단전지 셀 성능을 평가하였으며, Nafion 212 멤브레인을 사용하여 0~0.8 V 컷-오프 전압으로 1 mA/cm² 전류밀도 하에서 4 cycle에서 충방전 효율 96.67%, 전압효율 88.83%, 에너지효율 85.87%, 방전 용량(0.0500 Ah·L⁻¹)의 성능을 보였으며, 낮은 방전용량은 활물질의 낮은 농도에 의한 것이므로 활물질인 메틸렌 블루의 농도를 0.1 M로, 전류밀도는 10 mA/cm²로 더 높였을 때 4 cycle에서 CE 99%, VE 85%, EE 85%의 효율로 더 높은 방전 용량(3.8122 Ah·L⁻¹)을 도출함을 확인할 수 있었다.

Abstract – In this study, methylene blue which is one of dye materials was introduced as active material for aqueous redox flow battery. The redox potential of methylene blue was shifted to negative direction as pH increased. The full-cell performance was evaluated by using methylene blue as the negative active material and vanadium as the positive active material with acid supporting electrolytes. The cell voltage of methylene blue/V⁴⁺ is very low (0.45 V). In addition, the maximum solubility of methylene blue in water is only 0.12 M. Therefore, the cell test was performed with very low concentration (0.0015 M methylene blue, 0.15 M V⁴⁺) at first time. Cut-off voltage range was 0 to 0.8 V and 1 mA·cm⁻² current density was adopted during cycling. As a result, current efficiency (CE) was 99.67%, voltage efficiency (VE), 88.83% and energy efficiency (EE) was 85.87% and discharge capacity was (0.0500 Ah·L⁻¹) at 4 cycle. In addition, the cell test was performed with increased concentration (0.1 M methylene blue, 0.15 M V⁴⁺) with 10 mA·cm⁻² current density, leading to higher discharge capacity (3.8122 Ah·L⁻¹) with similar efficiency (CE=99%, VE=85%, EE=85% at 4 cycle).

Key words: Methylene blue, Vanadium, Aqueous organic redox flow battery, Acid supporting electrolyte

1. 서 론

에너지 저장 시스템(Energy Storage System, ESS) 중 하나인 레독스 흐름 전지(Redox Flow Battery, RFB)는 크게 두 개의 탱크 내에 레독스 반응을 가지고 있는 활물질을 포함한 두 전해질과 이 활

물질이 넘어가는 현상(cross-over)을 막아주면서 이동해야 하는 수소 이온 등에 대한 conductivity를 가지는 멤브레인, 레독스 반응이 일어나는 두 개의 전극으로 구성되어 있다[1-4]. 여기서 활물질로 금속을 많이 활용해왔다. Fe/Cr, Zn/Br 조합은 수소 또는 산소 발생이 비교적 쉽게 일어난다는 점과 독성이 강하다는 단점이 있으며 [5,6], 다양한 산화수(V²⁺~V⁵⁺)를 가지는 바나듐(Vanadium, V)을 양쪽 활물질로 활용한 바나듐 레독스 흐름전지(Vanadium Redox Flow Battery, VRFB)의 경우 양쪽에 모두 같은 활물질을 사용하고 있기 때문에 자가방전(self-discharge)이 낮고, 따라서 긴 사이클 수

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kwony@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.



Fig. 1. Scheme of redox reaction of (a) Methylene blue and (b) V^{4+}/V^{5+} .

명을 가지고 있다는 점에서 연구 수행이 많이 되어왔다[7-10]. 하지만, 40 °C 이상에서는 V^{5+} 이온이 V_2O_5 , 10 °C 미만에서는 V^{2+} 이온이 VSO_4 로 침전된다는 점과 V^{4+}/V^{5+} 레독스 반응 속도가 느리기 때문에 촉매를 필요로 한다는 점, 바나듐이 희귀금속이기 때문에 가격이 비싸며, 고갈될 수 있는 자원이라는 점에서 바나듐 대신 다른 활물질로 대체하는 연구가 필요하다[11-14].

이에 따라, 바나듐 대신 유기 물질을 활물질로 활용하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다. 그 예로 퀴논, 아자 그룹을 가지는 아로마틱 계열, 페로신, 메틸바이올로겐 등이 있다[15-18]. 이러한 유기물질을 RFB의 활물질로 사용할 경우, 다양한 장점을 가질 수 있다. 첫째, 금속보다 친환경적이며, 둘째, 가격이 더 저렴하며, 셋째, 관능기(functional group)을 치환하는 합성 과정을 통해 레독스 전위를 변경시킬 수 있다는 점이 있다[16,17]. 또한, 대부분의 유기 물질은 레독스 반응을 하는 데에 있어서 수소를 수반하기 때문에 전해질의 pH를 조절하는 것만으로도 레독스 전위를 원하는 방향으로 변화시켜 다른 활물질과의 조합에서 셀전압을 향상시킬 수 있다[19,20].

본 연구에서는 유기물질과 기존에 쓰이는 바나듐을 같이 쓰는 조합으로 연구를 진행하였다. 여기서는 기존에 RFB의 활물질로 쓰인 적이 없는 염료 물질 중 하나인 methylene blue를 음극 활물질로 도입하였으며, 양극 활물질로는 기존에 VRFB에 쓰이던 바나듐을 사용하였다. Fig. 1에서 보면 알 수 있듯이, Methylene blue가 레독스 반응을 하는 데에 있어서 수소 이온을 동반하기 때문에 전해질의 pH를 조절함으로써 레독스 전위가 어떻게 바뀌는지에 대한 실험을 진행하였으며[21], 산 전해질을 기반으로 바나듐과 레독스 조합을 이루었을 때의 단전지 셀 성능 평가를 하였다. 여기서 산 전해질로 황산과 염산의 성능 차이도 비교하는 실험도 진행하였다.

2. 실험

2-1. 시약

활물질로 쓰이는 메틸렌 블루(Methylene blue, Sigma Aldrich)와 바나듐(Vanadium (IV) oxide sulfate hydrate, Sigma Aldrich)은 별도의 처리 없이 구매한 그대로 시약을 사용하였으며, 전해질로 쓰이는 황산(Sulfuric acid, 95.0%)과 염산(Hydrochloric acid, 35.0~37.0%)은 삼전화학에서, 수산화나트륨(Sodium hydroxide, beads/pellets, 99.99% (metals basis))는 Alfa Aesar에서 구입하여 사용하였다.

2-2. 전기화학측정

Methylene blue와 Vanadium 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 백금선, 기준전극은 Ag/AgCl (3.0 M NaCl)을 사용하였다. 작업전극은 글래스 탄소 전극(glassy carbon electrode (지름 5.0 mm, 면적 0.196 cm²))를 사용하였다. 메틸렌 블루의 pH에 따른 레독스 전위의 변화를 확인하기 위해 0.0015 M 메틸렌 블루를 증류수, pH 1-3 용액(황산으로 적정된), 2 M 황산, 0.5 M NaOH, pH 11-13 (NaOH로 적정된) 용액에 넣어 제조하였다. 이 제조된 용액에 대해 100 mV/s의 주사 속도(scan rate)로 -1.0 V부터 1.0 V까지 주사하여 순환주사전류 측정 실험을 진행하였다. 또한, 산 전해질에서의 메틸렌 블루와 바나듐 조합의 셀 전압을 조사하기 위해 0 V부터 1.0 V까지 100 mV/s의 주사 속도로 순환주사전류 측정 실험을 진행하였다. 여기서 전해질은 0.0015 M 메틸렌 블루, 0.0015 M $VOSO_4$ 만큼의 파우더를 2M 황산에 넣어 제조하였다.

2-2-2. 완전지 측정

충방전장치(Wonatech, WBCS3000)을 사용하여 완전지 측정 실험을 진행하였다. 전극으로는 4 cm² 면적의 탄소 펠트(Carbon felt, Toyobo)를 사용하였으며, Nafion 212 멤브레인을 사용하였다. 음극 전해질은 0.0015 M 메틸렌 블루를 2 M 황산 또는 2M 염산 15mL에 녹여 제조하였으며, 양극 전해질은 0.15 M $VOSO_4$ 를 2 M 황산 또는 2 M 염산 15 mL에 녹여 제조하였다. 컷-오프 전압은 0~0.8 V, 전류 밀도는 1 mA·cm⁻²로 10 사이클까지 진행하였다. 또 다른 조건으로는 황산 조건에서 메틸렌 블루의 농도와 전류밀도를 더 높여서 음극 전해질은 0.1 M 메틸렌 블루를 2 M 황산 15 mL에 녹여 제조하였으며, 양극 전해질은 0.15 M $VOSO_4$ 를 2 M 황산 15 mL에 녹여 제조하여 컷-오프 전압은 0~0.8 V, 전류밀도는 10 mA·cm⁻²로 10 사이클까지 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전기화학적 특성 평가

Methylene blue의 레독스 전위가 전해질의 pH에 따라 변화되는 정도가 Fig. 2에 나와있으며, pH가 작아질수록 양극 방향으로 레독스 전위가 이동하며 pH가 높아질수록 음극 방향으로 레독스 전위가 이동하는 것을 확인할 수 있다. 중성에서도 레독스 반응성을 가지고 있지만, 염기 또는 산에서 더 높은 반응성을 가진다. 산 전해질(2 M 황산)에서의 가역성((산화 전류/환원 전류)의 절대값=0.9691)과 전자전달성(산화 환원 전위차=0.0314 V)이 염기 전해질(0.5 M NaOH)에서 ((산화 전류/환원 전류)의 절대값=0.8140, 산화 환원 전위차=0.0916 V)보다 더 우수한 것을 확인할 수 있었다.

Methylene blue와 V^{4+}/V^{5+} 레독스 조합에 대한 셀전압을 파악하기 위해 순환주사전류 측정을 한 결과, Fig. 3에서 볼 수 있듯이 셀 전압은 0.45 V밖에 되지 않는다. 이렇게 낮은 셀 전압을 개선시키기 위해서는 Methylene blue에 -OH와 같은 전자 주개 관능기를 달아

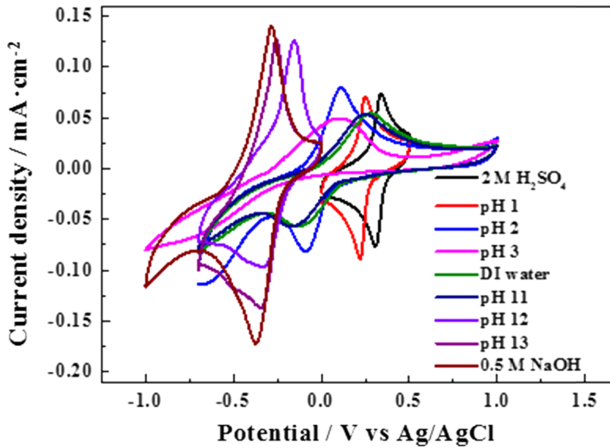


Fig. 2. Cyclic voltammery results of 0.0015 M methylene blue in different pH supporting electrolytes at scan rate 100 mV·s⁻¹.

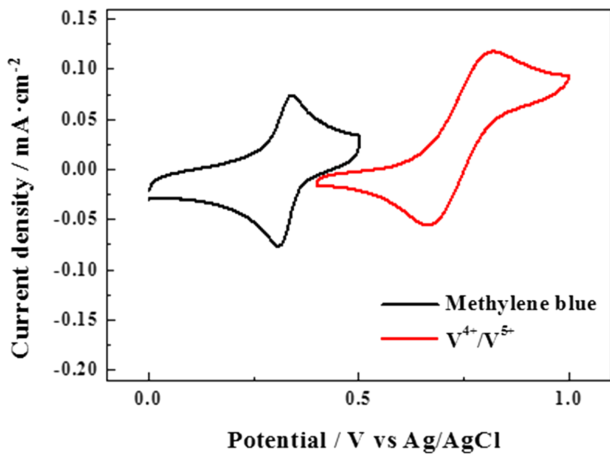


Fig. 3. Cyclic voltammery results of 0.0015 M methylene blue and V⁴⁺/V⁵⁺ redox reactions at scan rate 100 mV·s⁻¹.

레독스 전위를 음의 방향으로 이동시키는 연구가 향후에 진행되어야 한다[16].

3-2. 완전지 평가

Methylene blue의 농도를 매우 낮은 농도인 0.0015 M, 전류밀도 1 mA·cm⁻² 하에 2 M 황산 전해질에 대해 10사이클 동안 완전지 셀 성능을 평가한 결과, Fig. 4에서 볼 수 있듯이 4 사이클에서 충방전 효율(Current efficiency, CE)은 96.67%, 전압 효율(Voltage efficiency, VE)은 88.83%, 에너지 효율(Energy efficiency, EE)은 85.87%의 성능을 나타냈다. 또한, 방전 용량(discharge capacity)는 4 사이클에서 0.05 Ah·L⁻¹로 이론 용량(0.08 Ah·L⁻¹)의 62.5%이다. 그런데 사이클이 지남에 따라 방전 용량의 용량 손실율(capacity loss rate)이 3.06%/cycle 이다.

보조 전해질로 황산 대신 염산을 썼을 때의 성능을 비교하기 위해 위와 같은 완전지 셀 조건에서 2 M 황산 대신 2 M 염산을 사용하여 완전지 셀 성능을 평가한 결과, Fig. 5에서 보면 알 수 있듯이 황산에서보다 효율 측면에서 낮은 성능을 나타낸다. 4 사이클에서 충방전 효율(Current efficiency, CE)은 94.46%, 전압 효율(Voltage efficiency, VE)은 83.43%, 에너지 효율(Energy efficiency, EE)은

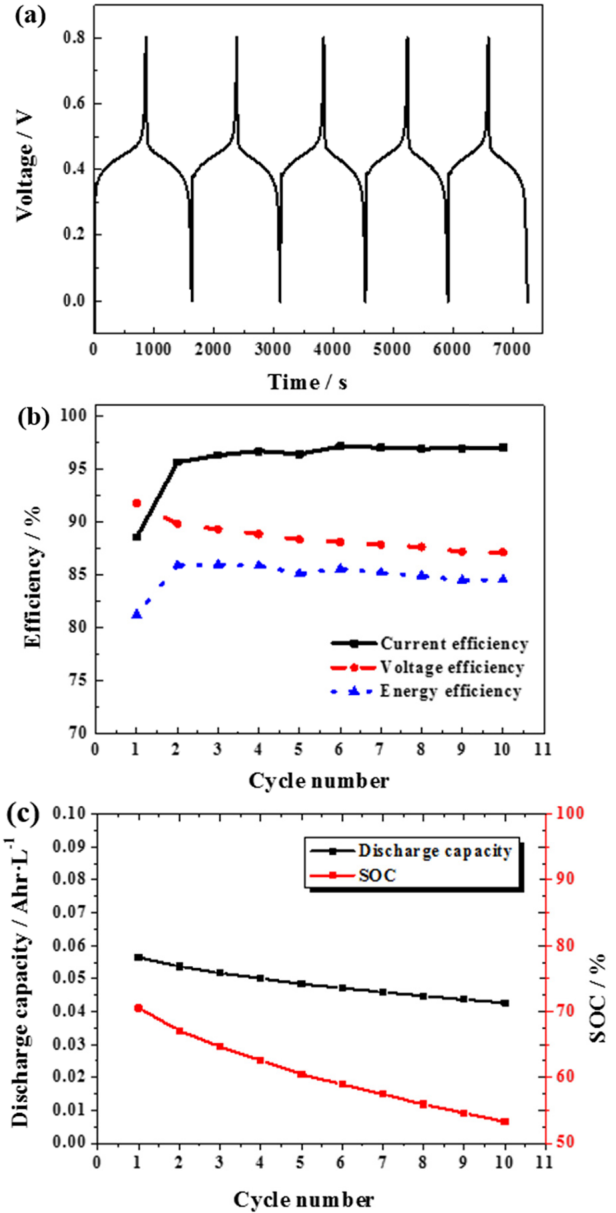


Fig. 4. (a) Charge-discharge graphs, (b) efficiency graphs and (c) discharge capacity and SOC versus cycle number graphs of 0.0015 M methylene blue/0.15 M vanadium RFB single cell tests in 2 M H₂SO₄ with 1 mA·cm⁻² current density at 0–0.8 V cut-off voltage.

78.80%의 성능을 나타냈다. 이는 염산이 황산에서보다 수소 이온에 대한 더 낮은 이온 전도성에 가지며, 더 높은 저항을 가지기 때문이다[22]. 또한, 방전 용량(discharge capacity)는 4 사이클에서 0.05 Ah·L⁻¹로 황산 전해질을 쓸 때와 동일한 결과를 나타낸다. 여기서도 방전 용량의 용량 손실율(capacity loss rate)이 3.11%/cycle로 황산에서의 비슷한 손실율을 나타낸다.

황산을 보조 전해질로 사용했을 때가 더 높은 효율을 보였기 때문에 황산 전해질을 사용하여 Methylene blue의 농도와 전류밀도를 더 높여서 완전지 셀 테스트를 추가적으로 진행하였다. Methylene blue의 농도를 높여서 0.1 M, 전류밀도 10 mA·cm⁻² 하에 2 M 황산 전해질에 대해 10사이클 동안 완전지 셀 성능을 평가한 결과,

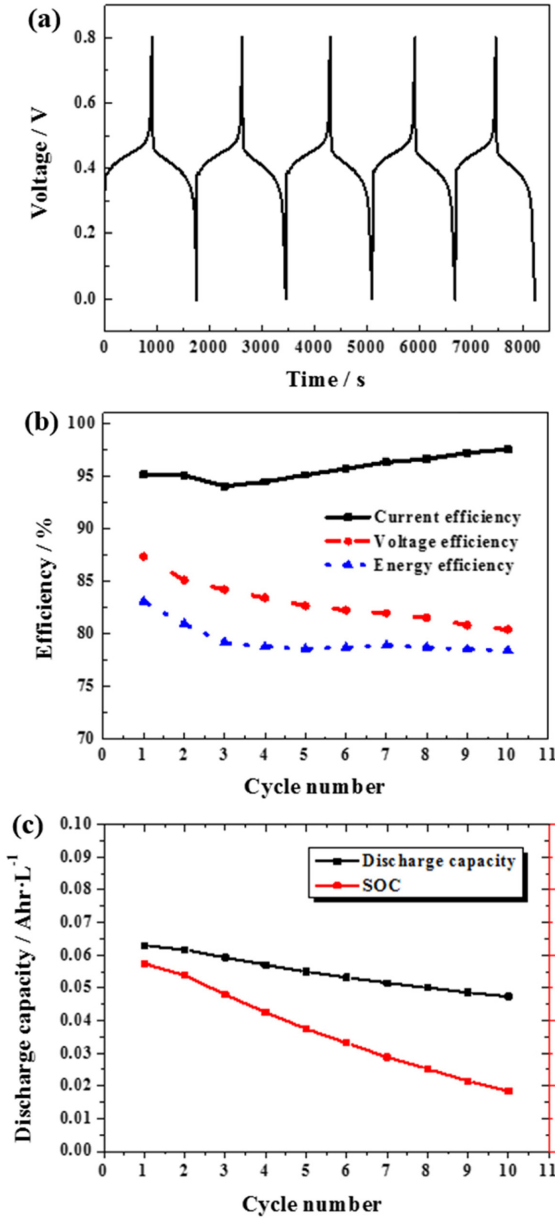


Fig. 5. (a) Charge-discharge graphs, (b) efficiency graphs and (c) discharge capacity and SOC versus cycle number graphs of 0.0015 M methylene blue/0.15 M vanadium RFB single cell tests in 2 M HCl with $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ current density at 0–0.8 V cut-off voltage.

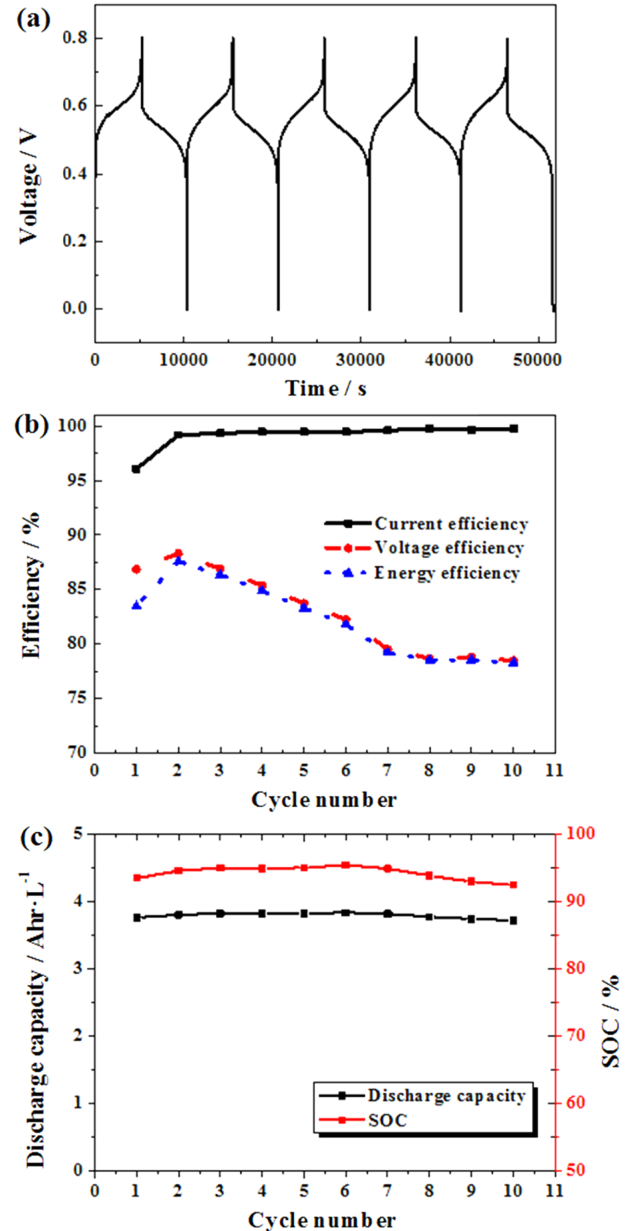


Fig. 6. (a) Charge-discharge graphs, (b) efficiency graphs and (c) discharge capacity and SOC versus cycle number graphs of 0.1 M methylene blue/0.15 M vanadium RFB single cell tests in 2 M H_2SO_4 with $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ current density at 0–0.8 V cut-off voltage.

Fig. 6에서 볼 수 있듯이 4 사이클에서 충방전 효율(Current efficiency, CE)은 96.67%, 전압 효율(Voltage efficiency, VE)은 85.36%, 에너지 효율(Energy efficiency, EE)은 84.91%의 성능을 나타냈다. 또한, 방전 용량(discharge capacity)은 4 사이클에서 $3.8122 \text{ Ah}\cdot\text{L}^{-1}$ 로 이론 용량($4.02 \text{ Ah}\cdot\text{L}^{-1}$)의 94.8%이다. 방전 용량의 용량 손실율(capacity loss rate)이 0.11%/cycle로 앞의 낮은 농도, 낮은 전류밀도로 테스트를 했을 때보다 훨씬 적게 나타난다. 바나듐의 양이 메틸렌블루의 양보다 훨씬 많을 경우는 바나듐이 메틸렌 블루쪽으로 넘어갈 가능성도 배제할 수 없으며, 따라서 용량 저하가 발생할 수 있다. 하지만 바나듐과 메틸렌블루의 양이 어느정도 맞춰질 경우 둘 모두 거의 동일한 비율로 레독스 반응을 수행하는 데에 쓰이기 때문에 버리게되거나

넘어갈 수 있는 활물질이 없어지기 때문에 용량 저하율이 줄어든 것을 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 Methylene blue와 Vanadium 을 각각 RFB의 음극 활물질, 양극 활물질로 활용하여 새로운 염료 계열 수계 유기 레독스 흐름 전지를 도입하였다. 셀 전압은 0.45 V로 낮으며 수계 전해질에 대한 최대 용해도 또한 0.12 M로 낮은 특성을 보이지만, 이는 하이드록실기와 같은 관능기를 달아줌으로써 추후에 해결할 수 있을 것이다. 0.1 M의 낮은 농도로 수행한 셀 테스트이지만, 셀 테

스트 결과 충방전 효율 96.67%, 전압 효율 85.36%, 에너지 효율 84.91%의 효율을 나타내며, 방전 용량의 용량 손실을 0.11%/cycle로 안정적인 사이클링이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

감 사

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

References

- 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).
- Chakrabarti, M. H., Dryfe, R. A. W. and Roberts, E. P. L., "Evaluation of Electrolytes for Redox Flow Battery Applications," *Electrochim. Acta*, **52**, 2189-2195(2007).
- 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).
- Wang, W., Luo, Q., Li, B., Wei, X., Li, L. and Yang, Z., "Recent Progress in Redox Flow Battery Research and Development," *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 970-986(2013).
- Lopez-Atalaya, M., Codina, G., Perez, J. R., Vazquez, J. L. and Aldaz, A., "Optimization Studies on a Fe/Cr Redox Flow Battery," *J. Power Sources*, **39**, 147-154(1992).
- Jeon, J. D., Yang, H. S., Shim, J., Kim, H. S. and Yang, J. H., "Dual Function of Quaternary Ammonium in Zn/Br Redox Flow Battery: Capturing the Bromine and Lowering the Charge Transfer Resistance," *Electrochim. Acta*, **127**, 397-402(2014).
- Jung, M., Lee, W., Krishnan, N. N., Kim, S., Gupta, G., Komsisyska, L., Harms, C., Kwon, Y. and Henkensmeier, D., "Porous-Nafion/PBI Composite Membranes and Nafion/PBI Blend Membranes for Vanadium Redox Flow Batteries," *Appl. Surf. Sci.*, **450**, 301-311(2018).
- 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).
- 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).
- Parasuraman, A., Lim, T. M., Menictas, C. and Skyllas-Kazacos, M., "Review of Material Research and Development for Vanadium Redox Flow Battery Applications," *Electrochim. Acta*, **101**, 27-40(2013).
- 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).
- Jung, H. Y., Cho, M. S., Sadhasivam, T., Kim, J. Y., Roh, S. H. and Kwon, Y., "High Ionic Selectivity of Low Permeable Organic Composite Membrane with Amphiphilic Polymer for Vanadium Redox Flow Batteries," *Solid State Ion.*, **324**, 69-76(2018).
- Strużyńska-Piron, I., Jung, M., Maljusch, A., Conradi, O., Kim, S., Jang, J. H., Jang, Kim, H., Kwon, Y., Nam, S.-W. and Henkensmeier, D., "Imidazole Based Ionenes, Their Blends with PBI-OO and Applicability as Membrane in a Vanadium Redox Flow Battery," *Eur. Polym. J.*, **96**, 383-392(2017).
- Jung, H. Y., Jeong, S. and Kwon, Y., "The Effects of Different Thick Sulfonated Poly(ether ether ketone) Membranes on Performance of Vanadium Redox Flow Battery," *Electrochem. Soc.*, **163**, A5090-A5096(2016).
- 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).
- 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 Electrolyte," *Nature Energy*, **1**, 16102(2016).
- Hu, B., DeBruiler, C., Rhodes, Z. and Liu, T. L., "Long-cycling Aqueous Organic Redox Flow Battery (AORFB) Toward Sustainable and Safe Energy Storage," *J. American Chem. Soc.*, **139**, 1207-1214(2017).
- Christwardana, M., Ji, J., Chung, Y. and Kwon, Y., "Highly Sensitive Glucose Biosensor Using New Glucose Oxidase Based Biocatalyst," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**, 2916-2921(2017).
- Beh, E. S., De Porcellinis, D., Gracia, R. L., Xia, K. T., Gordon, R. G. and Aziz, M. J., "A Neutral pH Aqueous Organic-organometallic Redox Flow Battery with Extremely High Capacity Retention," *ACS Energy Lett.*, **2**, 639-644(2017).
- 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).
- Karyakin, A. A., Strakhova, A. K., Karyakina, E. E., Varfolomeyev, S. D. and Yatsimirsky, A. K., "The Electrochemical Polymerization of Methylene Blue and Bioelectrochemical Activity of the Resulting Film," *Synth. Met.*, **60**, 289-292(1993).
- Wang, W., Nie, Z., Chen, B., Chen, F., Luo, Q., Wei, X., Xia, G.-G., Skyllas-Kazacos, M., Li, L. and Yang, Z., "A New Fe/V Redox Flow Battery Using a Sulfuric/chloric Mixed-Acid Supporting Electrolyte," *Adv. Energy Mater.*, **2**, 487-493(2012).