

수계 유기 레독스 흐름 전지 성능에서의 첨가제 효과

추천호 · 이원미 · 권용재[†]

서울과학기술대학교 에너지환경대학원
01811 서울특별시 노원구 공릉로 232
(2019년 7월 18일 접수, 2019년 8월 20일 수정본 접수, 2019년 8월 24일 채택)

The Effect of Additives on the Performance of Aqueous Organic Redox Flow Battery Using Quinoxaline and Ferrocyanide Redox Couple

Cheonho Chu, 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 18 July 2019; Received in revised form 20 August 2019; accepted 24 August 2019)

요 약

본 연구에서는 퀴노잘린(quinoxaline)과 페로시아나이드(ferrocyanide)를 활물질로 활용한 알칼리 전해질 기반 수계 유기 레독스 흐름전지에 대해 다양한 첨가제를 적용하여 성능을 비교하는 실험을 진행하였다. 퀴노잘린(quinoxaline)의 경우 염화칼륨(KCl) 전해질보다는 수산화칼륨(KOH) 전해질에서의 레독스 전위(-0.97 V)가 더 작은 위치에 있으며, 이에 따라 KOH 전해질에 대해 페로시아나이드와 조합을 이루었을 때, 셀 전압 값은 1.3 V로 높게 나타났다. 상용 양이온 교환막 중 하나인 Nafion 117 멤브레인을 사용하였을 때, 퀴노잘린(quinoxaline)의 부반응 현상을 발전지 상에서 관찰할 수 있었으며, 이에 따라 충방전 자체가 잘 되지 않는 문제점이 있다. 따라서, 문제점이 되는 퀴노잘린(quinoxaline)의 부반응을 해결하기 위해 친전자체와 친핵체 중 하나인 포타슘설페이트(K₂SO₄)와 포타슘아이오다이드(KI)를 사용하였으며, 포타슘아이오다이드(KI)를 사용하였을 때, 용량 손실을 측면에서 포타슘 아이오다이드(KI)를 첨가제로 넣지 않았을 때(0.29 Ah·L⁻¹ per cycle) 보다 더 낮은 용량 손실율(0.21 Ah·L⁻¹ per cycle)로 더 높은 용량 유지율을 보였다.

Abstract – In this study, the effect of additives on the performance of aqueous organic redox flow battery (AORFB) using quinoxaline and ferrocyanide as active materials in alkaline supporting electrolyte is investigated. Quinoxaline shows the lowest redox potential (-0.97 V) in KOH supporting electrolyte, while when quinoxaline and ferrocyanide are used as the target active materials, the cell voltage of this redox combination is 1.3 V. When the single cell tests of AORFBs using 0.1 M active materials in 1 M KCl supporting electrolyte and Nafion 117 membrane are implemented, it does not work properly because of the side reaction of quinoxaline. To reduce or prevent the side reaction of quinoxaline, the two types of additives are considered. They are the potassium sulfate as electrophile additive and potassium iodide as nucleophilic additive. Of them, when the single cell tests of AORFBs using potassium iodide as additive dissolved in quinoxaline solution are performed, the capacity loss rate is reduced to 0.21 Ah·L⁻¹ per cycle and it is better than that of the single cell test of AORFB operated without additive (0.29 Ah·L⁻¹ per cycle).

Key words: Quinoxaline, Ferrocyanide, Aqueous organic redox flow battery, Alkaline supporting electrolyte, Additives

1. 서 론

레독스 흐름 전지(Redox Flow Battery, RFB)는 에너지 저장 시스템(Energy Storage System, ESS) 중 하나로 활물질의 산화환원

반응을 이용한 시스템이다[1-3]. 레독스 흐름 전지는 양쪽에 각각 하나의 활물질, 총 두 개의 활물질을 함유하고 있는 형태이며, 멤브레인을 통해서는 활물질이 넘어가지 않으면서 넘어가야 하는 전하(carrier)의 이온 전도도는 좋아야한다[4,5]. 현재까지, 가장 많이 쓰고있는 활물질은 바나듐으로 이를 이용한 바나듐 레독스 흐름 전지(Vanadium redox flow battery; VRFB)의 비중은 매우크다. 바나듐(vanadium)의 경우 산 전해질에 대한 용해도가 1.8 M 까지 높으며, 황산과 염산을 섞는 등 혼합 전해질을 사용함으로써 더 성능이 좋아질 수 있다는 측면에서 장점이 있다[6-10]. 하지만, 바나

[†]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.

듦(vanadium)은 희토류 금속으로 자원이 풍부하지 않으며, 이에 따라 가격이 고가라는 단점이 있다[11]. 뿐만 아니라, 성능 측면에서도 저온에서는 바나듐 3가의 침전이, 고온에서는 바나듐 5가의 침전이 발생할 수 있기 때문에 활용 가능한 온도 범위가 제한적일 수밖에 없다[12]. 또한, 바나듐 2가/3가 레독스 반응이 일어나는 전위 쪽에서는 수소 발생이 일어날 수 있기 때문에 수소 발생을 없애는 촉매를 적용해야한다는 문제점이 있다[13-16].

경제성과 성능 두 측면에 대해 위와 같은 VRFB를 상용화시키기에는 어려움이 있기 때문에 활물질을 유기물질로 대체하고자 하는 연구가 지속적으로 수행되고 있다[17-24]. 바나듐(vanadium) 활물질을 유기물질로 대체하게 되면, 가격이 저렴해질 뿐만 아니라, 자연친화적인 재료를 쓸 수 있다는 장점을 가질 수 있다. 또한, 성능 부분에서도 대부분의 유기물질은 레독스 반응동안 일전자반응을 하는 금속 물질과 달리 이전자반응을 하기때문에 동일한 용해도 조건에서 에너지밀도가 높다져 더 큰 용량을 저장할 수 있다는 장점이 있다[17-20]. 한편으로는, 유기물질에 관능기(functional group)를 이용하여 성능을 원하는 방향으로 조절할 수 있고, 분자 크기 또한 금속 물질보다 크기 때문에 투과도 측면에서도 훨씬 우수하다는 장점이 있다[21,22]. 그러한 유기물질을 활물질로 이용하는 레독스 흐름전지들의 개발이 진행되고 있으며, 그 중에서도 하버드 대학교의 Aziz 그룹에서의 산 전해질에서의 퀴논(quinone)과 브롬(bromine) 조합, 알칼리 전해질에서의 알록사진(alloxazine)과 페로시아나이드(ferrocyanide) 조합 등 다양한 관련 연구들을 진행하고 있다 [23,24].

이러한 기존 연구를 바탕으로, 본 연구에서는 퀴노잘린(quinoxaline)과 페로시아나이드(ferrocyanide)를 활물질로 활용한 알칼리 전해질 기반 수계 유기 레독스 흐름 전지(Aqueous organic redox flow battery; AORFB)에 대한 연구를 수행하였으며, 여기서 퀴노잘린(quinoxaline)을 음극 활물질로 활용한 이유는 수계 전해질에 대한 용해도가 높으면서도 레독스 반응성이 우수하며, 낮은 redox potential을 가지기 때문이다. 퀴노잘린(quinoxaline)에 대해서는 전해질의 pH를 다양하게 조절해 하면서 전기화학적 성능을 분석하는 실험을 추가로 수행하였다. 또한, 페로시아나이드(ferrocyanide)와 조합을 이뤄서 다양한 첨가제를 첨가함으로써 성능을 비교하는 실험을 진행하였다. 퀴노잘린(quinoxaline)과 페로시아나이드(ferrocyanide) 활물질에 대한 레독스 반응 구조식은 Fig. 1에서 볼 수 있다.

2. 실험

2-1. 시약

활물질로 쓰이는 퀴노잘린(quinoxaline, Sigma Aldrich)과 페로시아나이드(potassium ferrocyanide, FeCN, Alfa Aesar)는 별도의

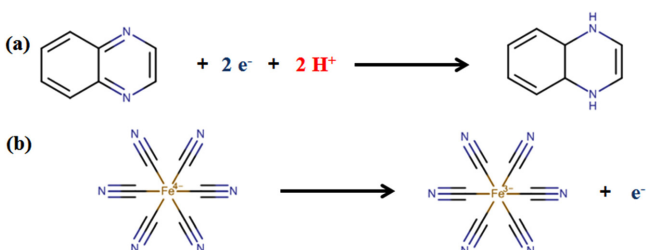


Fig. 1. Scheme of redox reactions of (a) quinoxaline and (b) ferrocyanide.

처리 없이 구매한 그대로 시약을 사용하였으며, 전해질로 쓰이는 염화칼륨(potassium chloride, KCl, 95%)은 Alfa Aesar에서, 수산화칼륨(potassium hydroxide, KOH, 95%)은 삼전화학에서 구입하여 사용하였다. 또한, 첨가제로 쓰이는 포타슘 설페이트(potassium sulfate, K_2SO_4 , 99%)는 삼전화학에서 구입하였으며, 포타슘 아이오다이드(potassium iodide, KI, 99%)는 Alfa Aesar에서 구입하여 사용하였다.

2-2. 전기화학측정

퀴노잘린(quinoxaline)과 페로시아나이드(ferrocyanide) 레독스 조합의 성능을 평가하기 위해 정전위기를 이용하여 전기화학적 측정을 진행하였다.

2-2-1. 순환주사전류 측정

정전위기(Potentiostat, SP-240, BioLogic)를 사용하여 삼전극 실험을 통해 순환주사전류(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. 먼저, 퀴노잘린(quinoxaline)의 전기화학적 특성을 다양한 pH의 전해질에서 측정하고자 염화칼륨(KCl)과 수산화칼륨(KOH)의 비율을 다양하게 하여 순환주사전류 측정 실험을 진행하였다. 퀴노잘린(quinoxaline)의 농도는 0.01 M로 고정시켰으며, 전해질은 1 M 염화칼륨과 1 M 수산화칼륨을 부피비로 조절하여 i) 1 M 염화칼륨 20 mL, ii) 1 M 염화칼륨 18 mL+1 M 수산화칼륨 2 mL, iii) 1 M 염화칼륨 10 mL+1 M 수산화칼륨 10 mL, iv) 1 M 염화칼륨 2 mL + 1 M 수산화칼륨 18 mL, v) 1 M 수산화칼륨 20 mL 각각에 대해 조사하였다.

이 중에서 퀴노잘린(quinoxaline)의 용해도가 가장 우수한 알칼리 전해질에서의 퀴노잘린(quinoxaline)과 페로시아나이드(ferrocyanide) 조합의 셀 전압을 조사하기 위해 알칼리 전해질인 1 M 수산화칼륨 용액을 제조하여 사용하였으며, 활물질은 각각 0.01 M 퀴노잘린(quinoxaline), 0.01 M 페로시아나이드(ferrocyanide)를 제조하였다. 이 제조된 용액에 대해 100 mV/s의 주사 속도(scan rate)로 각각 -1.3 V부터 -0.5 V, -1.3 V부터 1.0 V까지 주사하여 순환주사전류 측정 실험을 진행하였다.

추가적으로 완전지테스트 전과 후의 전해질 내의 활물질의 크로스-오버(cross-over) 현상 또는 화학적인 변형을 조사하기 위해 전과 후의 용액에 대해서도 100 mV/s의 주사 속도(scan rate)로 -1.3 V부터 1.0 V까지 주사하여 순환주사전류 측정 실험을 진행하였다.

또한, 첨가제를 첨가함에 따른 반전지 상에서의 퀴노잘린(quinoxaline) 활물질의 전기화학적 특성 변화를 파악하기 위해 포타슘 설페이트(K_2SO_4)를 추가했을 때와 추가하지 않았을 때, 포타슘 아이오다이드(KI)를 추가하였을 때와 추가하지 않았을 때의 퀴노잘린(quinoxaline) 활물질에 대해 1 M KOH 알칼리 전해질에 대해 순환주사전류 측정을 진행하였다.

2-2-2. 완전지 측정

충방전장치(Wonatech, WBCS3000)를 사용하여 완전지 측정 실험을 진행하였다. 전극으로는 4 cm² 면적의 탄소 펠트(Carbon felt, Toyobo)를 사용하였다. 멤브레인은 양이온 교환막(cation exchange membrane, CEM) 중 하나인 Nafion 117 멤브레인을 사용하였다.

음극 전해질은 0.1 M 퀴노잘린(quinoxaline)을 1 M 수산화칼륨 20 mL에 녹여 제조하였으며, 양극 전해질은 0.1 M 페로시아나이드(ferrocyanide)를 1 M 수산화칼륨 60 mL에 녹여 제조하였다. 컷-오프 전압은 0.2~1.7 V, 전류밀도는 10 mA·cm⁻²로 진행하였다. 퀴노잘린(quinoxaline) 활물질이 담긴 양극 전해질에 다양한 첨가제를 첨가하는 완전지 실험도 진행하였다. 첨가제의 종류로는 i) 포타슘 설페이트(K₂SO₄)와 ii) 포타슘 아이오다이드(KI)를 사용하여 첨가제를 넣지 않았을 때와 완전지 셀 성능을 비교하는 실험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전기화학적 특성 평가

Fig. 2의 (a)에서 볼 수 있듯이, 염화칼륨 전해질의 비율이 높아질수록 레독스 전위는 오른쪽으로 가는 것을 확인할 수 있으며, 수산화칼륨 전해질에서 가장 낮은 레독스 전위(-0.97 V)를 가지기 때문에 음극 전해질에서의 활물질에 대해서는 수산화칼륨 전해질을 사용하는 것이 셀 전압 측면에서 가장 우수한 것을 볼 수 있다. 또한, 전자전달성(electron transfer rate) 측면에서도 수산화칼륨 전해질을 사용하였을 때가 염화칼륨 전해질을 사용했을 때보다 더 우수한 것을 확인할 수 있었다. 수산화칼륨 전해질에서의 전자전달성이 더 우수한 이유는 하이드록실기(-OH)의 이동성이 염소기(-Cl)보다 더 우수하며, 이에 따라 더 낮은 저항을 가지고, 결과적으로 더 빠른 전자전달성을 이끌어낼 수 있기 때문이다[25].

또한, Fig. 2의 (b)에서 볼 수 있듯이, 퀴노잘린(quinoxaline)과 페로시아나이드(ferrocyanide) 활물질 조합을 알칼리 전해질인 수산화칼륨 전해질에 대해 순환주사전류 측정을 하였을 때, 두 활물질 모두 우수한 레독스 반응성과 전자전달성을 가지는 것을 확인할 수 있었으며, 두 조합으로 이루어졌을 때의 셀 전압 값은 1.3 V로 바나듐 레독스 흐름 전지에서의 셀 전압 값인 1.26 V보다도 더 높게 나타난다는 측면에서 우수한 셀 전압 값을 가진다[26]. 이는 곧, 전류밀도만 높게 견딘다면, 우수한 전력밀도를 이끌어낼 수 있는 기반이 될 수 있다는 것을 보여준다.

3-2. 완전지 평가

퀴노잘린(quinoxaline)과 페로시아나이드(ferrocyanide)의 알칼리 전해질에 대한 활물질 조합 레독스 흐름 전지의 성능을 파악하기 위해 완전지 셀 테스트를 진행하였다. 퀴노잘린(quinoxaline)과 페로시아나이드(ferrocyanide) 모두 음전하를 띄는 형태로 존재하기 때문에 활물질의 투과를 막기 위해 양이온교환막 중 하나인 Nafion 117 멤브레인을 사용하여, 전하 전달 매개체인 칼륨 이온(K⁺)은 잘 이동할 수 있게 하였다.

퀴노잘린(ferrocyanide)과 페로시아나이드(ferrocyanide)의 농도는 모두 0.1 M, 전류밀도 10 mA·cm⁻² 하에 1 M 수산화칼륨 알칼리 전해질에 대해 완전지 셀 성능을 평가한 결과, Fig. 3에서 볼 수 있듯이 충방전그래프 상에서 30분도 되지 않아 심각한 캐패시티 손실을 보였다. 침전이 발생하지 않았음에도 불구하고, 이러한 심각한 캐피시티 손실을 보인다는 것은 활물질의 화학적인 구조 변형이 일어

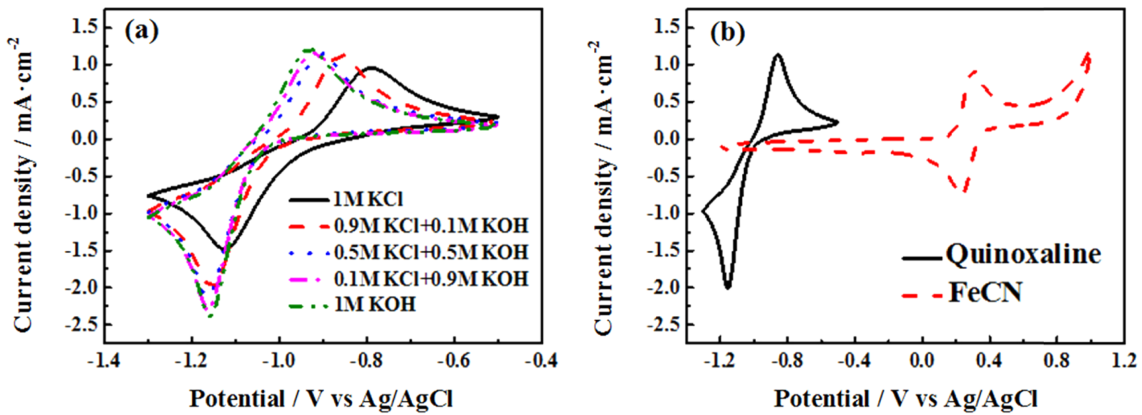


Fig. 2. (a) Cyclic voltammery comparison of electrochemical properties of quinoxaline in different supporting electrolytes including KOH and KCl electrolytes and (b) cyclic voltammery results of quinoxaline and ferrocyanide measured in KOH supporting electrolyte with a scan rate of 100 mV/s.

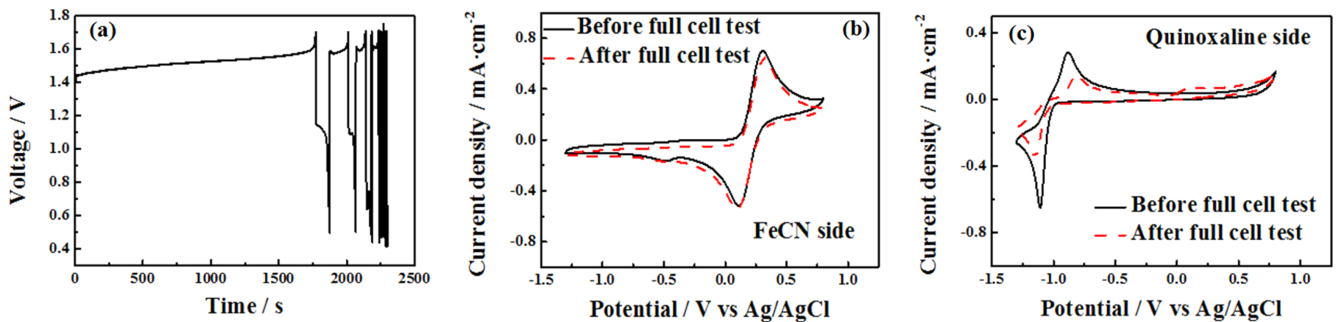


Fig. 3. (a) Charge-discharge curve during cycling, and cyclic voltammery comparison between before and after full cell test in (b) ferrocyanide side electrolytes and (c) quinoxaline side electrolytes of AORFB single cell using 0.1 M quinoxaline and 0.1 M ferrocyanide in 1 M KOH supporting electrolytes with Nafion 117 membrane.

났다는 것으로 예측할 수 있으며, 이를 확인하기 위해 단전지 셀 테스트 전과 후의 양쪽 전해질에 대해 순환주사전류 테스트를 진행하였다. 그 결과, 페로시아나이드(ferrocyanide) 쪽은 단전지 셀 테스트 전과 후가 거의 유사한 레독스 반응 그래프를 보이는 것을 볼 수 있었다. 이는 곧, 페로시아나이드(ferrocyanide)는 사이클링동안 안정적으로 화학적인 구조 변화 또는 크로스-오버(cross-over) 현상 없이 그대로 유지되었다는 것을 의미하며, 페로시아나이드(ferrocyanide) 활물질이 심각한 캐패시티 손실을 이끌어내지 않았음을 알 수 있다[27]. 이에 반해, Fig. 3(c)에서 볼 수 있듯이, 퀴노잘린(quinoxaline)은 단전지 셀 테스트 전과 후에 반응 그래프가 크게 달라진 것을 확인할 수 있으며, 크로스-오버(cross-over) 된 것은 아니기 때문에 화학적인 구조 변형에 기인한다고 파악할 수 있다[28]. 또한, 0.2 V 부근에서 새로운 peak이 하나 생긴 것을 볼 수 있는데, 이 peak이 퀴노잘린(quinoxaline) 이 부반응을 일으켜 생긴 peak임을 알 수 있다[29].

따라서, 퀴노잘린(quinoxaline)의 부반응을 방지하기 위한 방안이 필요하며, 활물질 변경 또는 첨가제 이용의 방법이 있는데, 이번 연구에서는 첨가제 이용을 통해 퀴노잘린(quinoxaline)의 부반응을 방지하고자 하는 실험을 진행하였다.

3.3. 첨가제 성능 평가

위의 완전지 결과에서 알칼리 전해질에 대해 퀴노잘린(quinoxaline) 활물질이 부반응을 일어나면서 심각한 캐패시티 손실을 보이기 때문에 이를 방지하기 위해 첨가제 두 가지를 사용하였다. 첫째로 사용한 첨가제는 포타슘 설페이트(K₂SO₄)이다. 포타슘 설페이트는 친전자체 중 하나로, Lewis산 즉 전자쌍 수용체로 작용하는 화학종(이온 또는 화합물)으로서 ‘전자를 찾는 화학종’으로 쓰인다[30]. 따라서, 포타슘 설페이트가 친전자체로 대신 전자를 가져가면서 퀴노잘린(quinoxaline)을 부반응으로 이끌어내는 메커니즘 중에 사용되는 전자를 포타슘 설페이트가 흡수하고, 이에 따라 퀴노잘린(quinoxaline)의 부반응은 방지될 수 있을 것이라고 예측하고 실험을 진행하였다. 하지만, Fig. 4에서 순환주사전류 테스트 결과를 보면, 포타슘 설페이트가 없을 때와 있을 때의 퀴노잘린(quinoxaline) 반응 그래프는 동일한 것으로 보았을 때, 전기화학적 성질에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 볼 수 있다[31]. 이는 퀴노잘린(quinoxaline)에 대한 전

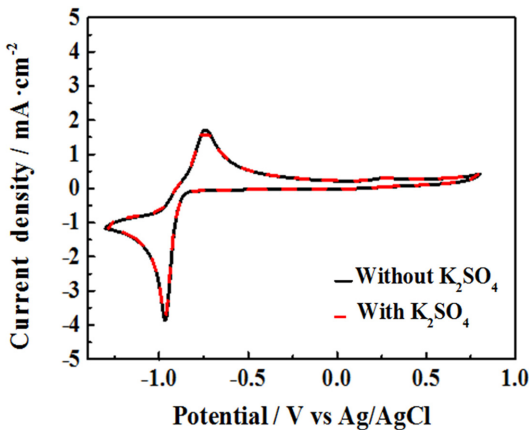


Fig. 4. Cyclic voltammety comparison between without and with K₂SO₄ additive added in 0.1 M quinoxaline in 1 M KOH supporting electrolytes.

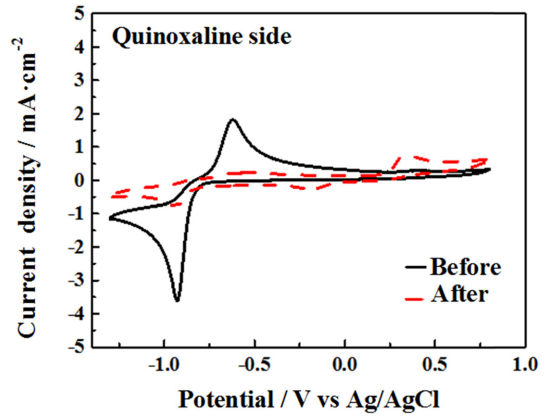


Fig. 5. Cyclic voltammety comparison between before and after full cell test in quinoxaline side electrolytes of AORFB single cell using 0.1 M quinoxaline and 0.1 M ferrocyanide in 1 M KOH supporting electrolytes with Nafion 117 membrane with using K₂SO₄ additive.

자 친화성의 척도는 나와있지 않지만, 퀴노잘린(quinoxaline) 역시 친전자체로 포타슘 설페이트와 거의 동일한 전자 친화성을 가지고 있어서 포타슘 설페이트가 퀴노잘린(quinoxaline)의 전자 수반으로 인한 부반응으로 가는 것을 막아줄 정도의 높은 전자 친화성을 가지고 있지는 않은 것으로 볼 수 있다[32].

이에 따라 이번에는 친전자체와 반대되는 역할을 하는 친핵체로 쓰이는 포타슘아이오다이드(KI)를 첨가제로 사용하여 퀴노잘린(quinoxaline)의 부반응을 방지할 수 있는지 확인하는 실험을 진행하였다[33]. 여기서는 친핵체로 쓰이는 포타슘아이오다이드(KI)가 전자 대신 퀴노잘린(quinoxaline)과 상호작용을 하면서 퀴노잘린(quinoxaline)이 전자 수반을 통한 부반응으로 가는 것을 막아줄 것으로 예측하였다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이, 포타슘아이오다이드(KI) 첨가제의 양을 0.001 M, 0.01 M 만큼 넣어서 순환주사전류 측정을 진행하였으며, 결과적으로 포타슘아이오다이드(KI) 농도가 많아질수록 퀴노잘린(quinoxaline)의 레독스 반응성은 약간씩 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 곧 예측대로 퀴노잘린(quinoxaline)과 포타슘아이오다이드(KI)가 상호작용을 이루기 때문으로 보인다[34]. 또한, 부반응으로 예측되는 -0.3 V와 0.1 V 사이의 레독스 반응에 대해서는 포타슘아이오다이드(KI)의 투입에도 여전히 감소 또는 증

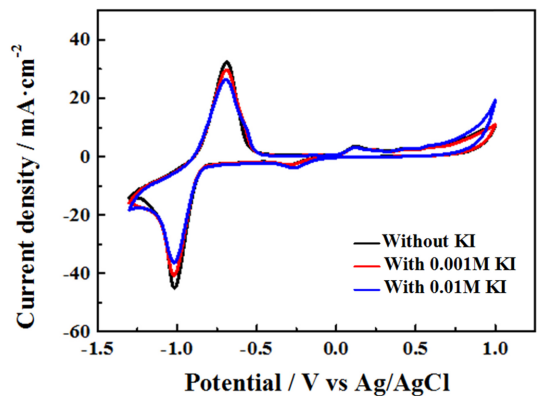


Fig. 6. Cyclic voltammety comparison between without and with KI additive added in 0.1 M quinoxaline in 1 M KOH supporting electrolytes.

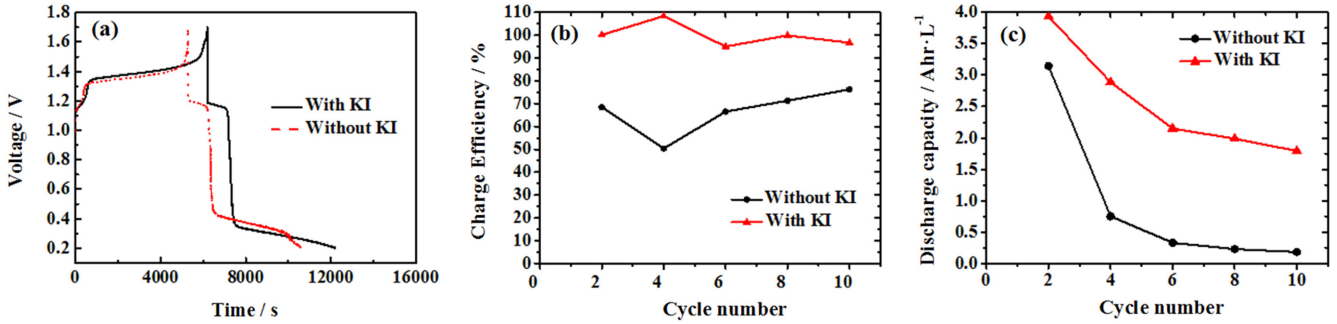


Fig. 7. (a) Charge-discharge curve at 2nd cycle, (b) charge efficiency curves and (c) discharge capacity graphs during cycling of AORFB single cell using 0.1 M quinoxaline and 0.1 M ferrocyanide in 1 M KOH supporting electrolytes with Nafion 117 membrane without and with using KI additive.

가 없이 그대로인 것을 봤을 때, 포타슘아이오다이드(KI)는 퀴노잘린의 반응성만 감소시키는 영향을 주는 것으로 판단할 수 있다.

단전지에서의 성능 비교를 위해 포타슘아이오다이드(KI)를 넣지 않았을 때와 넣었을 때를 비교하는 실험을 진행하였다. 결과적으로, Fig. 7에서 볼 수 있듯이, 포타슘아이오다이드(KI)를 첨가제로 넣었을 때, 충전 시간과 방전 시간이 길어졌으며(포타슘아이오다이드(KI)를 첨가제로 넣지 않았을 때의 충전 시간은 5306 s, 방전 시간은 5315 s였으며, 포타슘아이오다이드(KI)를 첨가제로 넣었을 때의 충전 시간은 6196 s, 방전 시간은 5995 s로 길어졌다). 이는 곧 포타슘아이오다이드(KI)와 퀴노잘린(quinoxaline) 사이에 상호작용을 하면서 퀴노잘린이 전자 수반을 통한 부반응으로 가는 것을 막아준 것을 확인할 수 있으며, 결과적으로 충전 시간 대비 방전 시간의 비율값인 전하 효율(Charge efficiency)은 거의 100%에 달하는 향상을 이끌었다[35]. 용량 손실을 측면에서도 포타슘아이오다이드(KI)를 첨가제로 넣지 않았을 때에는 0.29 Ah·L⁻¹ per cycle의 손실율을 보였는데 반해, 포타슘아이오다이드(KI)를 첨가제로 넣었을 때에는 0.21 Ah·L⁻¹ per cycle의 손실율로 더 높은 용량 유지율을 보였다. 이는 곧, 포타슘아이오다이드(KI)가 친핵체로써 예상대로 퀴노잘린(quinoxaline)과 상호작용을 이루어 퀴노잘린(quinoxaline)이 전자 수반을 통한 부반응으로 가는 것을 막아준 결과라고 볼 수 있다 [29,34]. 하지만, 여전히 용량 손실율은 높은 편으로, 이를 해결하기 위해서는 다른 치환기를 가지는 활물질로의 합성에 대한 추후 연구가 필요할 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 퀴노잘린(quinoxaline)과 페로시아나이드(ferrocyanide)를 각각 수계유기레독스 흐름전지의 음극 활물질, 양극 활물질로 활용한 알칼리 전해질 기반 수계 유기 레독스 흐름 전지에 대해 다양한 첨가제를 첨가하여 성능 테스트를 진행하였다. 셀 전압은 1.3 V로 높게 나타나며, 단전지 셀 성능 테스트를 진행하였을 때, 퀴노잘린(quinoxaline)의 부반응 현상을 반전지 상에서 관찰할 수 있었으며, 이에 따라 충방전 자체가 잘 되지 않는 문제점이 있다. 따라서, 문제점이 되는 퀴노잘린(quinoxaline)의 부반응을 첨가제를 통해 해결하고자 하였으며, 사용한 첨가제는 포타슘설페이트와 포타슘아이오다이드이다. 결과적으로 포타슘설페이트를 넣었을 때에는 반전지 성능 테스트 결과 전기화학적으로 아무런 효과가 없었으며, 포타슘아이오다이드를 넣었을 때에는 단전지 성능 테스트 결과 퀴

노잘린(quinoxaline)과의 상호작용을 통해 퀴노잘린(quinoxaline)의 부반응으로 가는 경로를 억제하여 더 높은 용량 유지율을 보였다. 하지만, 여전히 용량 손실율이 높다는 문제점이 있다. 따라서, 추후의 연구에서는 첨가제보다는 활물질의 관능기 합성 또는 멤브레인 개선 방향을 통한 방향으로 퀴노잘린(quinoxaline)의 부반응 경로를 막아주는 것이 더 효율적으로 보인다.

감 사

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

References

- Ryu, J. H., "Operation Planning of Energy Storage System Considering Multiperiod Energy Supplies and Demands," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**, 328-336(2018).
- Shabaniyan, S. R., Edrisi, S. and Khoram, F. V., "Prediction and Optimization of Hydrogen Yield and Energy Conversion Efficiency in a Non-catalytic Filtration Combustion Reactor for Jet A and Butanol Fuels," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**, 2188-2197(2017).
- Lim, J. E. and Kim, J. K., "Optimization of Electrolyte and Carbon Conductor for Dilithium Terephthalate Organic Batteries," *Korean Chem. Eng.*, **35**, 2464-2467(2018).
- Lim, W. G., Jo, C., Lee, J. and Hwang, D. S., "Simple Modification with Amine-and Hydroxyl-group Rich Biopolymer on Ordered Mesoporous Carbon/sulfur Composite for Lithium-sulfur Batteries," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**, 579-586(2018).
- Lee, J. and Moon, J. H., "Spherical Graphene and Si Nanoparticle Composite Particles for High-performance Lithium Batteries," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**, 3195-3199(2017).
- Jung, M., Lee, W., Noh, C., Konvalova, 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).
- 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., 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).
9. 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," *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A5090-A5096(2016).
 10. Jung, M., Lee, W., Krishnan, N. N., Kim, S., Gupta, G., Komsiyka, 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).
 11. 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).
 12. Jeong, S., Kim, L. H., Kwon, Y. and Kim, S., "Effect of Nafion Membrane Thickness on Performance of Vanadium Redox Flow Battery," *Korean Chem. Eng.*, **31**, 2081-2087(2014).
 13. Dai, Y. and Zhu, X., "Improved Dielectric Properties and Energy Density of PVDF Composites Using PVP Engineered BaTiO₃ Nanoparticles," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**, 1570-1576(2018).
 14. Kim, S. Y. and Kim, H., "Development of Carbon Felt Electrode Using Urea for Vanadium Redox Flow Batteries," *Korean J. Chem. Eng. Res.*, **57**, 408-412(2019).
 15. 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).
 16. Noh, C., Lee, C., Chi, W. S., Chung, Y., Kim, J. 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. 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).
 18. 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).
 19. 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).
 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. 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).
 22. Chang, Z., Henkensmeier, D. and Chen, R., "Shifting Redox Potential of Nitroxyl Radical by Introducing An Imidazolium Substituent and Its Use in Aqueous Flow Batteries," *J. Power Sources*, **418**, 11-16(2019).
 23. Chen, Q., Gerhardt, M. R., Hartle, L. and Aziz, M. J., "A Quinone-bromide Flow Battery with 1 W/cm² Power Density," *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A5010-A5013(2016).
 24. 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," *Nat. Energy*, **1**, 16102(2016).
 25. Agmon, N., "Mechanism of Hydroxide Mobility," *Chem. Phys. Lett.*, **319**, 247-252(2000).
 26. Milshtein, J. D., Su, L., Liou, C., Badel, A. F. and Brushett, F. R., "Voltammetry Study of Quinoxaline in Aqueous Electrolytes," *Electrochim. Acta*, **180**, 695-704(2015).
 27. Luo, J., Sam, A., Hu, B., DeBruler, C., Wei, X., Wang, W. and Liu, T. L., "Unraveling pH Dependent Cycling Stability of Ferricyanide/ferrocyanide in Redox Flow Batteries," *Nano Energy*, **42**, 215-221(2017).
 28. Badr, M. Z. A., El-Naggar, G. M., El-Sherief, H. A. H., Abdel-Rahman, A. E. S. and Aly, M. F., "Reaction of Quinoxaline Derivatives with Nucleophilic Reagents," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 326-330(1983).
 29. Aleksić, M. M., Pantic, J. and Kapetanović, V. P., "Evaluation of Kinetic Parameters and Redox Mechanism of Quinoxaline at Glassy Carbon Electrode," *Facta Univer. Ser. Phys. Chem. Technol.*, **12**, 55-63(2014).
 30. Nagarajan, R. and Perumal, P. T., "Potassium Hydrogen Sulfate-catalyzed Reactions of Indoles: a Mild, Expedient Synthesis of Bis-indolylmethanes," *Chem. Lett.*, **33**, 288-289(2004).
 31. Mabbott, G. A., "An Introduction to Cyclic Voltammetry," *J. Chem. Educ.*, **60**, 697(1983).
 32. Randles, J. E. B. and Somerton, K. W., "Kinetics of Rapid Electrode Reactions. Part 3. Electron Exchange Reactions," *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 937-950(1952).
 33. Dey, A., Karan, S. and De, S. K., "Effect of Nanofillers on Thermal and Transport Properties of Potassium Iodide-polyethylene Oxide Solid Polymer Electrolyte," *Solid State Commun.*, **149**, 1282-1287(2009).
 34. Altshuller, A. P., Schwab, C. M. and Bare, M., "Reactivity of Oxidizing Agents with Potassium Iodide Reagent," *Anal Chem*, **31**, 1987-1990(1959).
 35. 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).