

# Polyoxometalate를 이용한 레독스 흐름전지의 지지 전해질 농도와 성능의 관계

조용진 · 권병완<sup>†</sup>

강원대학교(삼척캠퍼스) 화학공학전공  
(2023년 1월 30일 접수, 2023년 3월 7일 수정, 2023년 3월 9일 채택)

## Relationship between Concentration and Performance of Supporting Electrolyte of Redox Flow Battery Using Polyoxometalate

Yong Jin Cho and Byeong Wan Kwon<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Samcheok 25913, Korea  
(Received January 30, 2023; Revised March 7, 2023; Accepted March 9, 2023)

### 초 록

본 연구에서는 음극 활물질로 폴리옥소메탈레이트(polyoxometalate, POM)인 포스포몰리브 산(phosphomolybdic acid)과 양극 활물질로 페로시아나이드(ferrocyanide)를 지지 전해질인 수산화나트륨 수용액을 이용하여 산화환원 흐름 전지(redox flow battery, RFB)를 구성하였다. 다양한 농도의 수산화나트륨 수용액(1.0 M, 1.2 M, 1.4 M, 1.5 M, 1.6 M)을 이용하여 배터리의 성능테스트를 진행하였으며, 각 물질에 대한 전기화학적 특성과 안정성에 대해 연구하였다. 지지 전해질의 농도는 음극 활물질인 포스포몰리브 산에 영향을 주며 최적 값이 존재하고 농도가 증가할수록 전해질 저항이 줄어들게 되며 1.5 M에서 가장 줄어드는 현상을 확인하였고 1.6 M로 농도가 증가할 시 전해질 저항이 다시 증가한다는 것을 확인하였다. 전해질 저항의 감소는 전체 에너지 효율에도 영향을 주어 농도가 증가됨에 따라 효율은 증가하며 1.5 M에서 가장 좋은 배터리 성능을 보인다는 것을 확인하였다.

### Abstract

Herein we present a tested aqueous based redox flow battery (RFB) that employs phosphomolybdic acid and ferrocyanide as the negative and positive active species in an aqueous sodium hydroxide solution. The different concentrations of NaOH solution, such as 1.0, 1.2, 1.4, 1.5, and 1.6 M, were prepared for checking the electrochemical properties and stability. The NaOH concentration as a supporting electrolyte in the negative species appears to play an important role in the electrochemical properties of phosphomolybdic acid. Moreover, the optimum value of the concentration is necessary for the best performance. The resistance of the electrolyte decreased with increasing the concentration up to 1.5 M and then increased to 1.6 M. Hence, the decrease in electrolyte resistance appears to greatly influence the energy efficiency, which is improved by increasing the concentration of NaOH. In addition, the 1.5 M NaOH solution appears to be the concentration required for optimum performance.

**Keywords:** Redox flow battery, Polyoxometalate, Ferrocyanide, Supporting electrolyte, Efficiency

## 1. 서 론

전 세계적으로 화석연료의 막대한 사용으로 인한 지구 온난화로 환경오염이 일어나고 있다. 또한 에너지 소비는 앞으로 더욱 증가될 것으로 예상된다. 그로 인하여 신재생 에너지가 주목받고 있다. 신재생 에너지는 지리적, 자연적 조건을 고려해야 하기 때문에 에너지가 일정하게 생산되기를 기대하기는 어렵다. 그것으로 인하여 에너지 생산과 수요의 시간차가 생기게 되어 문제가 생길 수 있는데, 그에 따라서

에너지 저장 시스템의 중요성을 확인할 수 있다[1-4].

에너지 저장 기술 중 하나인 redox flow battery (RFB)는 대용량 전력 저장용 전지로 재순환이 가능하여 친환경적이고 리튬 전지의 화재 발생이 생기는 문제가 보안되며, 안전하고 유지 보수의 비용이 적으며, 대형화가 가능하며 에너지 출력과 용량의 독립적인 설계가 가능하기 때문에 스마트 그리드시스템 등에 효율적이라는 것을 기대하고 있다.

RFB는 기존 이차전지와는 달리 전해액 중의 활물질이 산화환원 되어 충·방전되는 시스템으로 전해액의 화학적 에너지를 직접 전기에너지로 저장시키는 전기화학적 축전 장치이다(Figure 1). RFB는 전력 밀도 및 에너지 밀도가 다른 기술에 비해 낮아 아직 부족함이 있기에 경제적이며 많은 에너지를 생산할 수 있도록 많은 연구가 진행 중이다[5-8]. RFB에서 활물질의 산화와 환원을 진행시키는 것에 지지 전

<sup>†</sup> Corresponding Author: Kangwon National University  
Department of Chemical Engineering, Samcheok 25913, Korea  
Tel: +82-33-570-6549 e-mail: bwkwon@kangwon.ac.kr

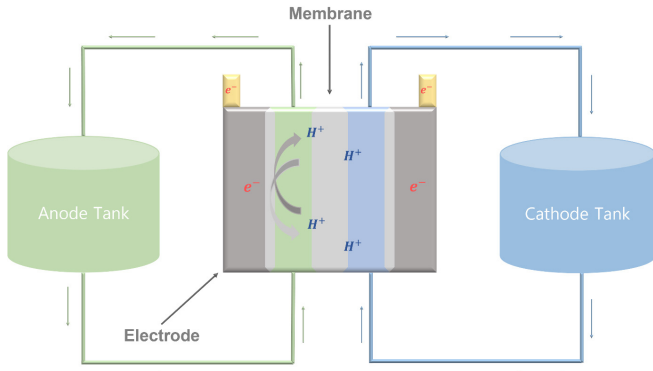


Figure 1. Diagram of RFB energy storage system.

해질은 성능에 큰 영향을 주기 때문에 알맞은 지지 전해질을 사용하는 것이 배터리 성능에 효율적이다. 이에 따라 전해질에 대한 다양한 연구가 진행 중이다[9,10].

POM은 3차원 프레임워크 내에서 나노 클러스터를 형성하기 위한 산소 원자와 연결된 여러 금속 산화물 이온으로 구성된 무기 산화환원 활성 물질 그룹이다[11-14].  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  (X = P, Si 등, M = Mo, W 등)으로 표현되는 Keggin-type POM은 우수한 열 안정성과 큰 분자 크기 및 상대적으로 높은 분자량을 가지며, 다른 산화환원 분자와 달리 단일 분자에 12개의 전이금속 중심을 포함하므로 다중 산화환원이 가능하다. 따라서 산화 및 환원 모두 촉진 가능한 잠재력을 가지고 있어 빠르고 가역적인 산화환원 활성을 가져 우수한 전기화학적 특성을 보인다.

POM의 산화환원 특성은 구조 및 다른 원소의 조합에 따라 달라지며, 용매에 따라도 달라진다[15-18].

본 연구에서는 Keggin-type polyoxometalate의 한 종류이고 높은 전위 전극을 갖는 phosphomolybdic acid를 음극 활물질로 사용하고 전위금속 활물질의 대표적인 ferrocyanide를 양극 활물질로 사용하여 RFB의 성능을 확인하고 지지 전해질 농도에 따라 RFB의 성능의 변화를 알기 위해 다양한 농도의 지지 전해질의 농도(1.0 M, 1.2 M, 1.4 M, 1.5 M, 1.6 M)에서 실험을 진행하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료 및 시약

양극 활물질로 사용된 sodium ferrocyanide decahydrate( $Na_4Fe(CN)_6 \cdot 10H_2O$ , 98%)는 Sigma Aldrich에서, 음극 활물질인 phosphomolybdic acid hydrate ( $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ , ACS reagent)는 thermo fisher에서 별도의 처리 없이 사용하였다. 지지 전해질로 사용한 sodium hydroxide (NaOH, 98%)는 Alfa aesar에서 구매되었고, Nafion 212 Membrane은 Fuel Cell Store에서 준비되었다[19].

### 2.2. 전기화학적 특성 분석

전기화학적 측정은 3전극 시스템을 통해 측정되었다. 3전극 시스템은 작업전극은 GC (glassy carbon, 지름: 3 mm, 면적은  $0.0707 \text{ cm}^2$ ), 상대전극은 Pt wire, 기준전극은 Ag/AgCl로 구성되어있다. 순환주사 전류측정(cyclic voltammetry, CV)는 정전위기(potentiostat, SP-50, Neo-Science)로 진행하였다. 전압범위는  $-1.5 \text{ V}$ 에서  $1.5 \text{ V}$ 까지  $100 \text{ mV/s}$ 의 주사 속도(scan rate)로 측정 실험을 진행하였다. 양극 활물질

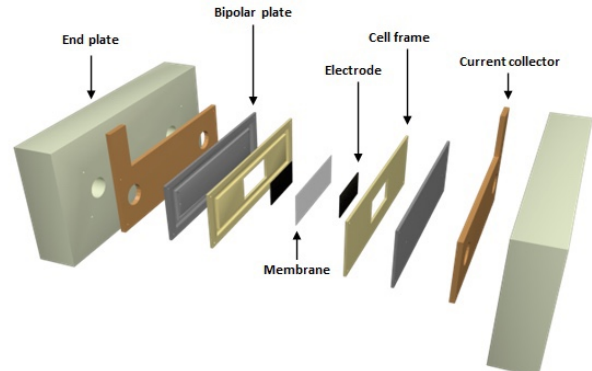


Figure 2. Schematic diagram of the lab scale RFB cell.

과 음극 활물질을 각각 다양한 농도의 지지 전해질을 준비하여 측정되었다. 전기 화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)은  $10 \text{ mV}$ 로 주파수 범위는  $10^2 \text{ Hz}$ 에서 테스트를 진행하였다.

### 2.3. 원전지 측정

충전/방전에 사용된 단전지는 두 개의 플라스틱 플레이트, 두 개의 흑연 극판, 두 개의 셀 프레임, 두 개의 전극으로는  $6 \text{ cm}^2$ 의 탄소 펠트(carbon felt, Toyobo)를 사용하고 분리막은 hydrogen peroxide와 sulfuric acid를 이용하여 전처리된 Nafion 212로 구성된다(Figure 2). 충·방전 장치는 automatic battery cycler (WBCS3000S, Won A Tech)로 사용하였다. 활물질로는 양극과 음극 물질로 각각  $0.2 \text{ M}$  sodium ferrocyanide,  $0.2 \text{ M}$  phosphomolybdic acid으로  $30 \text{ mL}$ ,  $60 \text{ mL}$ 로 사용하였으며 지지 전해질로는 sodium hydroxide solution을 다양한 농도( $1.0 \text{ M}$ ,  $1.2 \text{ M}$ ,  $1.4 \text{ M}$ ,  $1.5 \text{ M}$ ,  $1.6 \text{ M}$ )로 사용하였다. 컷오프 전압은  $0.1 \sim 1.23 \text{ V}$ , 고정 전류로  $180 \text{ mA}$ , 활물질 주입속도는  $4.2 \text{ ml/min}$ 을 사용하였으며, 실온에서 실험을 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 전기화학적 특징

지지 전해질인 sodium hydroxide의 농도는 전기화학적 특성에 영향을 미칠 수 있다. 3전극을 이용한 반쪽전지를 사용하여 CV, EIS 분석법을 통하여 지지 전해질인 sodium hydroxide의 농도의 영향에 대해 평가하였다.

Figure 3(a)는 ferrocyanide를 sodium hydroxide 농도별로 CV를 측정한 결과이다. Ferrocyanide는 전이금속 활물질의 대표적 물질로 알칼리성 지지 전해질에서도 안정된 산화와 환원 피크 갖는 것을 알 수 있다. Ferrocyanide의 경우는 sodium hydroxide의 농도 변화에 민감하지 않아 산화와 환원 피크의 전위의 크기가 거의 동일해 안정적인 가역성을 갖는 것을 확인할 수 있다. Figure 3(b)는 POM물질인 phosphomolybdic acid의 CV 결과이다. Sodium hydroxide를 지지 전해질로 사용하였을 때 가장 음의 값을 가지기 때문에 음극 물질로 사용하게 되었으며, 농도가 증가함에 따라 전류 밀도 세기가 증가하였으며, 전자 전달성(electron transfer rate)이 증가함을 확인하였다. 이는 sodium hydroxide에 있는 hydroxyl group ( $-OH$ )이 phosphomolybdic acid에 영향을 주어 더 낮은 저항을 가지고 더 빠른 전자 전달성을 이룰 수 있기 때문이다.

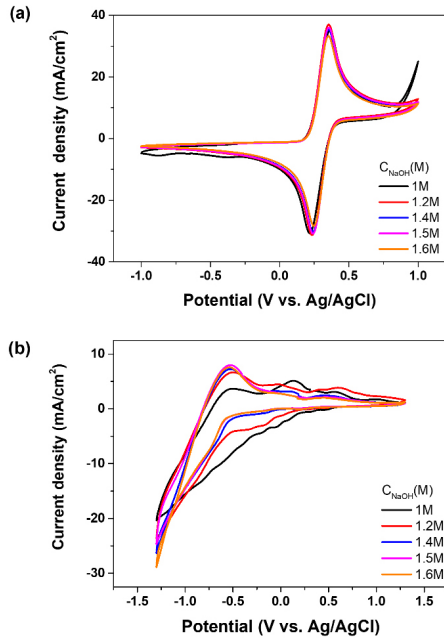


Figure 3. Cyclic Voltammogram with various NaOH concentration. (a) Sodium ferrocyanide and (b) Phosphomolybdic acid.

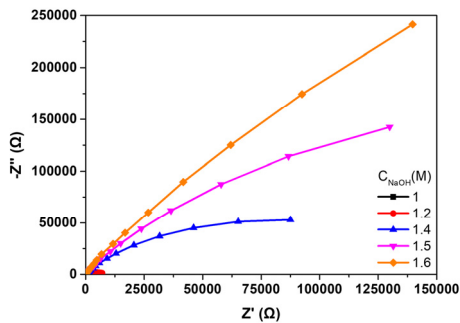


Figure 4. Nyquist plots of Phosphomolybdic acid with various NaOH concentration.

Table 1. Electrolyte Resistance at Various NaOH Concentrations

Concentration	Electrolyte resistance
1.0 M	40.5
1.2 M	40.2
1.4 M	38.7
1.5 M	36.0
1.6 M	38.2

Figure 4는 음극 활물질에 다양한 sodium hydroxide solution의 농도에서 EIS를 측정 한 그래프이다. EIS를 측정 한 나이퀴스트 플롯의 시작 부분은 반원을 그리는 고주파 영역과 직선처럼 뻗어 있는 저주파의 영역으로 구성된다. Table 1로부터 sodium hydroxide의 농도가 높아질수록 전해질 저항은 농도가 증가하여 1.5 M까지는 전해질 저항은 점차 감소하고 1.6 M에서는 다시 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 sodium hydroxide의 hydroxyl group (-OH)이 phosphomolybdic acid의 Proton의 산화와 환원 반응에 작용되어 좀 더 빠른 속도의 전

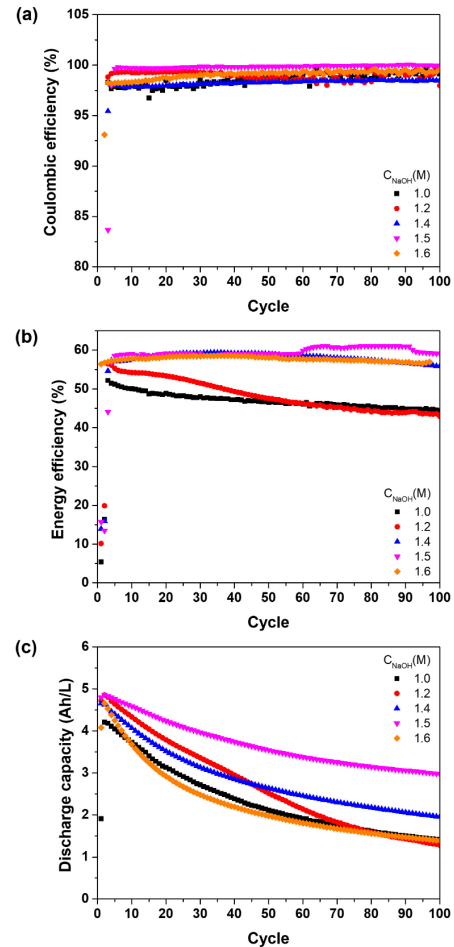


Figure 5. Performance of full cell RFBs with various NaOH concentrations. (a) Coulombic efficiency, (b) Energy efficiency and (c) Discharged capacity.

자 전달성을 이끌어냄으로 인한 결과이다. 물질전달 저항의 경우는 농도가 증가하게 됨으로 점도가 증가하여 저항의 크기가 점진적으로 커짐을 알 수 있다.

### 3.2. 단전지 성능 실험

전해질 농도와 성능의 관계를 알아보기 위해서는 단전지 성능 시험을 하여 성능을 평가하였다. 100 cycles 동안의 성능을 확인해본 결과는 Figure 5에 나타났다.

Figure 5(a)는 쿨롱 효율을 나타내며, 1.5 M에서 가장 높은 것을 알 수 있지만, 모든 농도에서 큰 차이가 없는 것으로 보아 배터리 안정성에는 큰 문제가 없는 것으로 판단하였다. 또한 Figure 5(b)는 에너지 효율을 나타내는데 농도가 증가함에 따라 에너지 효율이 증가하는 경향을 보임을 알 수 있다. 하지만 그 중에서도 1.5 M에서 효율이 가장 좋다는 것을 알 수 있었다. 이는 앞에서 설명한 CV 그래프와 EIS 그래프를 갖고 설명한다면 지지 전해질의 농도가 증가함에 따라 hydroxyl group (-OH)이 phosphomolybdic acid의 Proton의 산화와 환원 반응에 작용되어 좀 더 빠른 속도의 전자전달성을 이끌어내고 또한 전해질 저항의 감소로 인해 단전지 셀의 성능이 개선된다는 것을 알 수 있다. 마지막 Figure 5(c)에서는 100 cycles 동안의 cycle당 방전 용량을 보여준다. 농도가 증가함에 따라 용량이 증가하는 것을 확인할

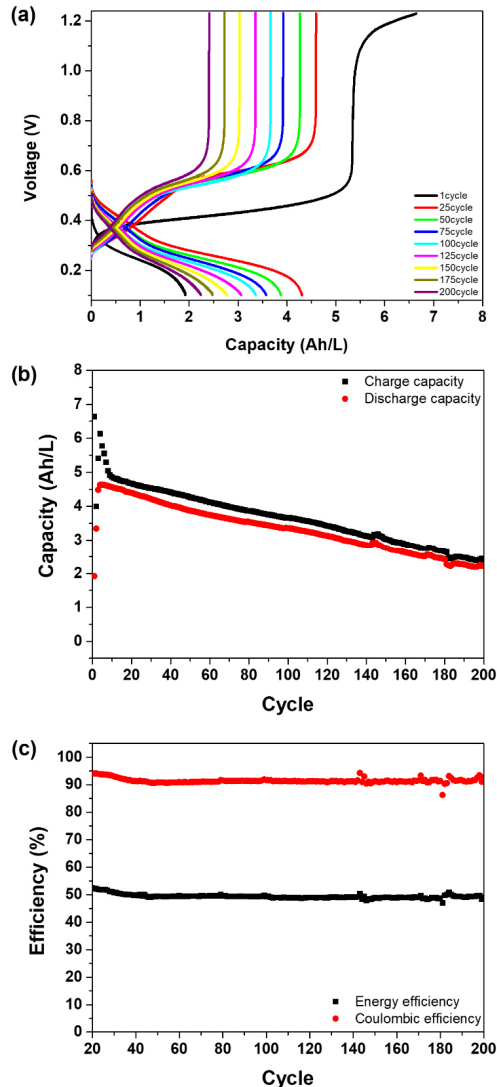


Figure 6. Long-term performance at NaOH 1.5 M full cell test. (a) charge-discharge curves (b) charge-discharge capacity and (c) Specific efficiency.

수 있으며, 이는 쿨롱 효율과 에너지 효율 값과 일치하게 1.5 M에서 가장 용량이 높은 것을 알 수 있다. 하지만 1.6 M에서 급격히 방전 용량이 줄어드는 모습도 볼 수가 있는데, 이는 Figure 4에서 확인한 EIS의 결과로 해석할 수 있다. 농도가 증가함에 따라 활물질 전해질 농도가 증가하여 물질전달 저항이 급격히 증가하게 되고 이는 RFB의 성능에 악영향을 일으켜 성능 저하를 일으킨다. 결과적으로 단전지 성능 시험에서는 1.5 M에서 가장 효율적인 지지 전해질이라고 판단할 수 있다.

Figure 6은 1.5 M의 sodium hydroxide를 이용하여 200 cycles 동안의 성능을 알아본 결과이다.

200 cycles 동안 쿨롱 효율과 에너지 효율 모두 안정적이지만, 충·방전 성능은 점차적으로 감소함을 확인하였다. 이 결과는 EIS 결과와 연결하여 해석하면 Redox의 충·방전이 반복됨에 따라 점성의 증가로 인한 물질전달 저항의 증가로 인해서 성능이 저하가 생긴다고 해석할 수 있다. 이는 보조 첨가제를 사용하여 농도 증가에 따른 점성의

완화를 줄 수 있는 물질을 찾을 필요가 있다는 것을 확인하였다.

## 4. 결 론

전이금속 대표적 물질인 ferrocyanide와 다양한 구조를 가지며 다중 전자로 인하여 산화환원 가역성이 높은 phosphomolybdic acid를 활물질로 사용하여 지지 전해질 sodium hydroxide를 사용하여 다양한 지지 전해질의 농도(1.0 M, 1.2 M, 1.4 M, 1.5 M, 1.6 M)로 인한 RFB의 성능 차이를 확인하였다.

지지 전해질의 농도는 RFB의 성능에 큰 영향을 미친다. CV 측정 결과 양극 활물질인 ferrocyanide의 경우는 지지 전해질의 농도에 전자전달성의 영향을 미세하다는 것을 알았고 반면에 음극 활물질인 phosphomolybdic acid는 지지 전해질의 농도가 증가함에 따라 sodium hydroxide의 hydroxyl group (-OH)의 증가로 인해서 전자 전달성의 증가로 인한 전류밀도가 증가함을 확인하였다. EIS의 결과에 따르면 전해질 농도가 증가함에 따라 전해질 저항은 1.5 M까지는 감소하고 1.6 M에서는 다시 증가한다는 것을 알 수 있다. 또한 농도가 증가함에 따라 점도의 증가로 인해서 물질전달 저항은 증가한다는 것을 확인하였다. 이런 결과로 인해서 단전지 시험 결과 향상된 전자전달성과 전해질 저항의 감소로 1.5 M 농도에서 가장 우수한 성능을 보였지만 장기 운전의 경우 충·방전 횟수가 증가함에 따라 점도 증가에 따른 성능 감소가 생긴다는 것을 알 수 있다. RFB의 지지 전해질의 농도를 적절히 선택하는 것은 RFB의 성능을 높이는 데 중요한 요소임을 알 수 있다.

## 감 사

이 논문은 2020년도 강원대학교 대학회계 학술연구조성비와 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(No.2021R111A3060236)에 의하여 연구하였음.

## References

1. S. Wang, K. A. Owusu, L. Mai, Y. Ke, Y. Zhou, P. Hu, S. Magdassi, and Y. Long, Vanadium dioxide for energy conservation and energy storage applications: Synthesis and performance improvement, *Appl. Energy*, **211**, 200-217 (2018).
2. Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, and J. Liu, Electrochemical energy storage for green grid, *Chem. Rev.*, **111**, 3577-3613 (2011).
3. A. Lucas and S. Chondrogianis, Smart grid energy storage controller for frequency regulation and peak shaving, using a vanadium redox flow battery, *Int. J. Electr. Power Energy Syst.*, **80**, 26-36 (2016).
4. K. Lee, J. Choi, and J. Lee, Research trend on performance diagnosis and restoration technology of waste lithium ion battery for energy storage systems, *Appl. Chem. Eng.*, **30**, 290-296 (2019).
5. P. Alotto, M. Guarnieri, F. Moro, Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **29**, 325-335 (2014).
6. B. Hwang and K. Kim, Redox pairs in redox flow batteries, *J. the Korean Electrochem. Soc.*, **16**, 99-110 (2013).
7. H. Lee, D. Kim, C. Kim, and T. Kim, A study on the electrochemical performance of Fe-V chloric/sulfuric mixed acid redox

- flow battery depending on electrode activation temperature, *Appl. Chem. Eng.*, **31**, 639-645 (2020).
8. D. Park, K. Jeon, C. Ryu, and G. Hwang, Performance of the all-vanadium redox flow battery stack, *J. Ind. Eng. Chem.*, **45**, 387-390 (2017).
  9. S. Xiao, L. Yu, L. Wu, L. Liu, X. Qiu, and J. Xi, Broad temperature adaptability of vanadium redox flow battery—Part 1: Electrolyte research, *Electrochim. Acta*, **187**, 525-534 (2016).
  10. Y. Zhao, L. Liu, X. Qiu, and J. Xi, Revealing sulfuric acid concentration impact on comprehensive performance of vanadium electrolytes and flow batteries, *Electrochim. Acta*, **303**, 21-31 (2019).
  11. Y. Liu, J. Zhang, S. Lu, and Y. Xiang, Polyoxometalate-based electrolyte materials in redox flow batteries: Current trends and emerging opportunities, *Materials Reports: Energy*, **2**, 100094 (2022).
  12. M. R. Horn, A. Singh, S. Alomari, S. Goberna-Ferrón, R. Benages-Vilau, Nilesh Chodankar, Nunzio Motta, Kostya (Ken) Ostrikov, Jennifer MacLeod, Prashant Sonar, Pedro Gomez-Romero, and Deepak Dubal, Polyoxometalates (POMs): From electroactive clusters to energy materials, *Energy Environ. Sci.*, **14**, 1621-2506 (2021).
  13. Q. Li, L. Zhang, J. Dai, H. Tang, Q. Li, H. Xue, and H. Pang, Polyoxometalate-based materials for advanced electrochemical energy conversion and storage, *Chem. Eng. J.*, **351**, 441-461 (2018).
  14. M. Yang and B. Choi, Nanohybridization of polyoxometalate and nanomaterials for electrochemical application, *Appl. Chem. Eng.*, **29**, 363-368 (2018).
  15. M. Sadakane and E. Steckhan, Electrochemical properties of polyoxometalates as electrocatalyst, *Chem. Rev.*, **98**, 219-237 (1998).
  16. W. Choi, D. Im, M. S. Park, Y.-G. Ryu, S. S. Hwang, Y. S. Kim, H. Kim, S.-G. Doo, and H. Chang, Keggin-type Polyoxometalates as bidirectional redox mediators for rechargeable batteries, *Electrochemistry*, **84**, 882-886 (2016).
  17. H. D. Pratt III, N. S. Hudak, X. Fang, and T. M. Anderson, A polyoxometalate flow battery, *J. Power Sources*, **236**, 259-264 (2013).
  18. Y. Han, J. Lan, K. Li, L. Yang, C. Zhu, and J. Chen, The Cluster design and redox behavior characterization of polyoxometalates for redox flow batteries, *Chem. Asian J.*, **17**, 1-14 (2022).
  19. S. Jeong, L. Kim, Y. Kwon, S. Kim, Effect of nafion membrane thickness on performance of vanadium redox flow battery, *Korean J. Chem. Eng.*, **31**, 2081-2087 (2014).
- Authors**  
Yong Jin Cho; B.Sc., Graduate Student, Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Samcheok 25913, Republic of Korea; rur007@Kangwon.ac.kr  
Byeong Wan Kwon; Ph.D., Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Samcheok 25913, Republic of Korea; bwkwon@kangwon.ac.kr