

바나듐 레독스-흐름 전지용 격막에 관한 연구

이 상 호[†] · 김 정 근 · 최 상 일 · 황 감 진 · 진 창 수

한국에너지기술연구원 효율소재융합연구본부
(2009년 6월 2일 접수, 2009년 6월 18일 수정, 2009년 6월 18일 채택)

Study on a Separator for the All-vanadium Redox Flow Battery

Sang-Ho Lee[†], Joeng-Geun Kim, Sang-Il Choi, Gab-Jin Hwang, and Chang-Soo Jin

Div. Energy Efficiency & Materials Convergence Research, KIER 102 Gajeongro, Yuseongku, Daejeon 305-343, Korea
(Received June 2, 2009, Revised June 18, 2009, Accepted June 18, 2009)

요 약: 바나듐 레독스-흐름 전지용 격막으로 사용하기 위해 폴리설폰(Psf)에 폴리페닐렌설파이드설폰(PPSS)을 블록 공중합 시킨 폴리머를 사용하여 양이온교환막을 제작하여, 막 특성을 평가하였다. 제작한 양이온교환막은 Nafion117보다 열적 안정성이 뛰어나다는 것을 TG분석을 통해 알 수 있었고, 1몰 황산용액에서의 막 저항은 3 cc의 CSA를 도입하였을 때 $0.96 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 제일 작은 저항 값을 나타냈다. 제작한 양이온교환막의 바나듐 레독스-흐름 전지에서의 전기화학적 특성에 대해 평가하였다. 제작한 양이온교환막을 사용한 바나듐 레독스-흐름 전지의 100% 충전상태에서의 기전력은 바나듐 레독스-흐름 전지의 기전력 값인 1.4 V를 나타냈으며, 각 충전상태에서의 충·방전 셀 저항은 Nafion117을 사용한 전지의 값보다 작은 값을 나타냈다.

Abstract: The cation exchange membrane using the block co-polymer of polysulfone and polyphenylenesulfidesulfone was prepared for a separator of all-vanadium redox flow battery. The membrane property of the prepared cation exchange membrane was measured. The thermal stability of the prepared cation exchange analyzed by TG showed a more stable than that of Nafion117. The lowest measured membrane resistance, equilibrated in 1 mol/L H₂SO₄ aqueous solution, $0.96 \cdot \text{cm}^2$ at 3 cc of CSA (chlorosulfuric acid) which was introduction agent of ion exchange group. Electrochemical property of all-vanadium redox flow battery using the prepared cation exchange membrane was measured. Electromotive force in 100% of state of charge was 1.4 V which was that of all-vanadium redox flow battery, and cell resistance in charge and discharge at each state of charge had a low value compared with that of all-vanadium redox flow battery using Nafion117.

Keywords: Redox-flow battery, Vanadium, Separator, ion exchange membrane, membrane

1. 서 론

최근, 지구규모의 환경문제, 특히 지구온난화 가스(CO₂)의 발생 억제에 관심이 모아지면서 전 세계적으로 태양광, 풍력 등 재생에너지를 이용하는 발전시스템에 관한 연구 및 보급이 활발히 이루어지고 있다. 이러한 재생에너지를 이용하는 발전은 에너지 밀도가 낮고, 간헐적이기 때문에 원활한 전력의 공급 및 운전을 위해 대용량 전력저장 기술이 필요하며, 레독스-흐름 전지는 그

중의 하나로 연구가 활발히 진행되고 있다[1,2].

미국의 NASA에서는 태양광·풍력 발전 등 변동하는 전원의 전력저장, 원자력 발전의 대용량잉여전력의 전력저장 시스템의 하나로 레독스 종류로 Fe/Cr을 이용한 Fe/Cr계 레독스-흐름 전지를 연구 개발하였다[3-5]. 이 전지는 전지의 충·방전 향상을 목적으로 격막으로 이온 선택성을 갖는 이온교환막을 사용하였지만, 전극에서의 수소가스 발생과 이에 따른 전지용량 저하 등의 문제점으로 인해 실용화는 진행되지 못했다.

그 후, 레독스 종류로 바나듐을 이용한 바나듐 레독스-흐름 전지가 개발되었으며, Fe/Cr계와 비교하여 기

[†]주저자(e-mail : shlee@kier.re.kr)

Table 1. Comparison of the Electromotive Force and Energy Density in Fe/Cr and All-vanadium Redox-flow Battery

Redox-flow battery	Electromotive force (V)	Energy density (Wh/kg)
Fe/Cr	1.0	20~30
all-vanadium	1.4	30~50

전력 및 에너지 밀도가 높고, Fe/Cr계에서 문제시 되었던 수소가스의 발생에 의한 양쪽 전해액의 언밸런스 및 격막을 통한 양쪽 전해액의 혼합에 의한 전지용량의 저하 등이 없다는 이점이 있다[6].

바나듐 레독스-흐름 전지의 충·방전 반응은 충전시에는 양극에서 4가 바나듐 이온(VO^{2+})이 5가(VO_2^+)로, 음극에서는 3가 바나듐 이온(V^{3+})이 2가(V^{2+})로 변환되어 충전이 진행되며, 방전시에는 역으로 바나듐 이온의 가수가 변화하여 방전이 진행된다.

바나듐 레독스-흐름 전지에는 격막의 문제점이 있다.

Fe/Cr계에서 격막으로 사용되었던 스티렌 디비닐 벤젠(styrene-divinyl benzen)계의 이온교환막을 바나듐 레독스-흐름 전지에 이용하면 5가 바나듐 이온(pentavalent vanadium ion, VO_2^+)에 의해 산화열화된다는 문제점이 있다[7,8]. 그리고 뛰어난 내산성을 가지는 Nafion (Dupont)막은 바나듐 레독스-흐름 전지에서 장시간 운전 중에 막 저항의 증가와 함께 전지의 전압효율이 떨어지는 문제점과 각 바나듐 이온(V^{2+} , V^{3+} , VO_2^+ , VO^{2+})이 막을 통과하여 상대 전극에서 자기 방전에 의해 전류효율을 저하시킨다는 문제점이 있으며[9], 가격이 비싸다.

따라서 바나듐 레독스-흐름 전지용 격막으로 사용되는 양이온교환막은 산화제로도 사용되는 5가 바나듐 이온에 의해 산화열화되지 않아야 하며, 충·방전시 막을 통한 각 바나듐 이온의 이동에 의한 전류효율의 저하와 막 저항의 증가에 따른 전압효율의 저하를 방지하여야 하며, 가격도 낮아야 한다[10].

최근 폴리설펜(polysulfone), 폴리에테르설펜(polyethersulfone) 등과 같은 엔지니어링 플라스틱은 뛰어난 가동성과 기계적 강도 때문에 한외여과(ultrafiltration), 역삼투(reverse osmosis), 가스 분리 등을 위한 기본 폴리머로 많이 이용되고 있다[11-14]. 또한 이러한 폴리머를 이용하여 이온교환막을 제작하는 연구도 활발히 진행되고 있으며[15,16], 이온교환막을 제작할 때 블록 구조를 갖게 하면 이온교환기가 없는 폴리머 부분의 응집력에 의해 막의 팽윤정도를 조절할 수 있다는 이점이 있

다[17].

본 연구에서는 바나듐 레독스-흐름 전지용 격막으로 사용하기 위해, 내산화성 및 내열성이 뛰어난 엔지니어링 플라스틱의 일종인 폴리설펜(Psf)에 폴리페닐렌설펜과 이드설펜(PPSS)을 블록 공중합 시킨 폴리머를 사용하여 양이온교환막을 제작하였으며, 제작한 양이온교환막의 막 특성을 평가하였다. 또한 제작한 양이온교환막의 바나듐 레독스-흐름 전지에서의 전기화학적 특성에 대해서도 평가하였다.

2. 실험

2.1. 시 약

엔지니어링 플라스틱 고분자로 polysulfone (Psf, UDEL type, Aldrich Chem. co., Mn ≒ 26,000), PPSS (polyphenylenesulfonesulfone)의 제조를 위한 시약으로 DCDPS (4,4'-dichlorodiphenylsulfone, Wako Co.)과 SSH (sodium sulfide hydrate, $Na_2S \cdot nH_2O$, Acros organic Co.), 촉매로 LAD (lithium acetate dihydrate, $CH_3COOLi \cdot 2H_2O$, Kanto Co.), 반응정지제로 CMP (3-chloro-2-methyl-1-propene, Acros organic Co.)를 사용하였다. 술폰화를 위한 시약으로 CSA (chlorosulfuric acid, Kanto Co.)를 사용하였으며, 용매로 NMP (1-methyl-2-pyrrolidinone, Kanto Co.) 및 TCE (1,1,2,2-tetra-chloroethane, Wako Co.)을 사용하였다. 각각의 시약은 정제없이 사용하였다. 제작한 폴리머의 세척을 위해 메탄올 및 증류수를 사용하였으며, 증류수는 초순수를 사용하였다.

2.2. Psf-PPSS 블록 공중합체의 제조

Psf-PPSS 블록 공중합체는 Hwang 등[11-13]의 방법에 따라 제조하였다.

Fig. 1에 나타낸 반응기 내부에 18 g의 DCDPS와 4 g의 SSH 및 촉매인 LAD 6 g을 유기용매인 NMP 120 mL로 용해시킨 후 26 g의 Psf를 넣고 질소분위기를 유지하면서 혼합하였다. 반응기 온도를 160°C로 승온시킨 후 일정 교반속도로 약 3시간 동안 중합시켰다. 중합이 완료되는 시점에 반응정지제인 CMP (3-chloro-2-methyl-1-propene)를 서서히 주입하여 반응을 정지시켰다. 반응이 정지된 후 미 반응물과 과량의 반응정지제를 제거하기 위해 증류수를 사용하여 여러 번 세척하였고, 메탄올을 이용하여 다시 세척하였으며, 140°C에서 감압 건조하여 블록공중합체(Psf-PPSS)를 얻었다.

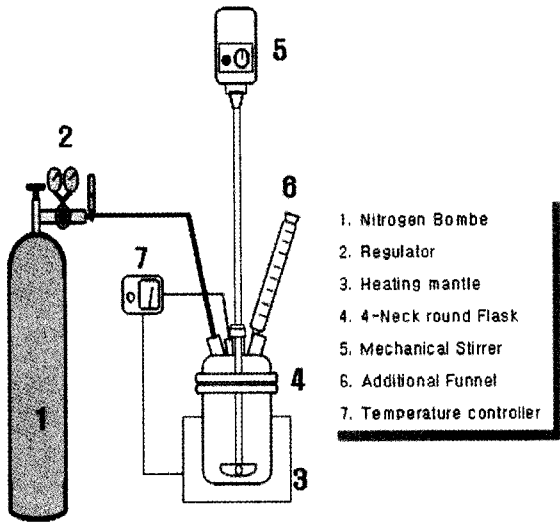


Fig. 1. Psf-PPSS block copolymer preparation equipment.

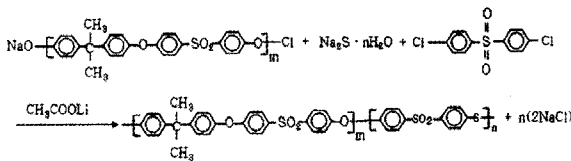


Fig. 2. Psf-PPSS block copolymer preparation scheme (m/n = 1).

Fig. 2는 Psf-PPSS 블록공합체의 제조 스킴(scheme)을 나타낸다.

2.3. 양이온교환막의 제조

제작한 블록공중합체 6 g을 Fig. 1의 반응기에 넣은 후 TCE를 이용하여 용해시킨 후 CSA의 첨가량을 1~4 cc로 변화시키며 주입하였다. 반응은 실온에서 1시간 동안 질소분위기에서 교반하여 진행하였다. 반응 종료 후 걸화된 반응물을 취해 메탄올로 세척한 후 90°C에서 감압 건조하여 술폰화된 Psf-PPSS를 얻었다. 술폰화된 Psf-PPSS를 NMP에 용해시킨 후 글라스 위에 캐스팅하여 90°C에서 건조하고, 건조된 막을 글라스 위에서 떼어냄으로써 양이온교환막을 얻었다.

Fig. 3은 얻어진 양이온교환막의 분자식을 나타낸다.

2.4. 막 특성 평가

막 특성 평가를 위해 1 M (mol/L) H₂SO₄ 수용액에서의 막 저항 및 이온교환용량을 측정하였다. 막 특성은 Hwang 등[11-13]의 방법에 따라 측정하였다.

1 M H₂SO₄ 수용액에서의 막 저항은 실온, 1 kHz~100 kHz의 주파수에서 LCR메터(Furuka Co. PM-6304)

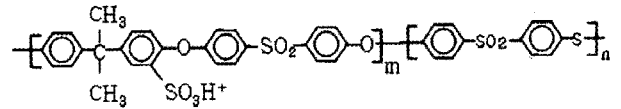


Fig. 3. Obtained cation exchange membrane structure (m/n = 1).

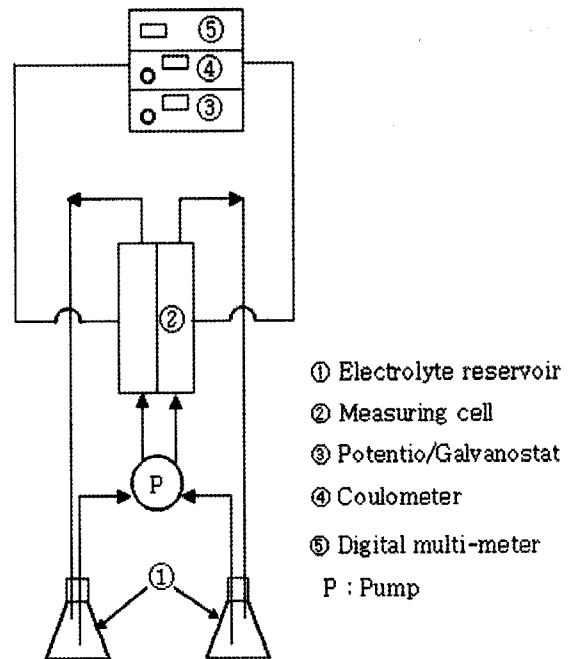


Fig. 4. Experimental set-up for electrochemical property measurement.

를 이용하여 측정하였다. 막 저항은 식 (1)로부터 계산하였다. 막의 유효면적은 0.75 cm²이다.

$$\text{막 저항} = (R_1 - R_2) \times (\text{막의 유효면적}) \quad (1)$$

여기서, R₁은 막을 주입했을 때의 저항[Ω], R₂는 막을 주입하지 않았을 때의 저항[Ω]이다.

2.5. 바나듐 레독스-흐름 전지에서의 전기화학적 특성 평가

실험 장치는 Fig. 4에 나타낸바와 같이 측정용 셀, 2개의 수용액 탱크, 펌프로 구성하였다. 양극액은 2몰 황산바나듐(VOSO₄)을 2몰 황산에 녹인 용액을 사용하였고(5가 바나듐 수용액), 음극액은 양극액을 전해 환원한 수용액(3가 바나듐 수용액)을 사용하였다. 양극액은 과충전을 억제하기 위해 음극액보다 약간 많은 양을 사용하였다. 제작한 양이온교환막의 바나듐 레독스-흐름 전지에서의 전기화학적 특성을 평가하는 측정용 셀은 카본 집전체, 제작한 양이온교환막, 카본 크로스(carbon

cloth) 전극으로 구성하였다. 측정용 셀의 유효면적은 33 cm²이다.

측정용 셀의 충·방전을 위하여 정전위/정전류기(potentiostat/galvanostat, Hokudodenko Co., HAL-301)를 사용하였고, 전기량계(coulometer, Hokudodenko Co., HF-201)를 설치하여 충·방전 심도를 조절하였다. 또한 디지털 멀티미터(digital multi-meter, Agilent Co.)를 측정용 셀에 연결하여 정전류 실험시의 셀 전압을 측정하였다.

충·방전 심도는 전기량계를 이용하여 충전상태(SOC, state of charge)가 0~100%가 되도록 정전류 충전하였고, 전기화학적 특성 실험은 각 충전상태에서 ±1, ±2, ±3, ±4 A의 전류를 흘려 정전류 충·방전을 진행하여 각 전류 값에서 셀 전압을 기록함으로써 진행하였다.

충·방전시의 셀 저항은 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.

$$R_c = (E_{mc} - E_m)/I_c \quad (2)$$

$$R_d = (E_m - E_{md})/I_d \quad (3)$$

여기서 R_c , R_d 는 충전, 방전시의 셀 저항[Ω], E_{mc} , E_{md} 는 충전, 방전시 측정된 셀 전압[V], E_m 는 측정 충전상태에서의 개회로전압(open circuit voltage) [V], I_c , I_d 는 충전, 방전시 셀에 가해진 전류[A]이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 막 특성

Fig. 5는 제작한 양이온교환막을 열질량 분석기(TGA, thermo gravimetric analyzer, Sinco Co., STA S-1500)를 이용하여 측정된 열적안정성 평가 결과를 나타낸다.

제작한 양이온교환막의 질량 감소는 그림을 보면 알 수 있듯이 두 번에 걸쳐 일어나고 있다. 일반적으로 첫 번째 질량 감소는 황산그룹의 쪼개짐(splitting-off)에 의한 것이고, 두 번째 질량 감소는 벤젠고리의 분해에 의한 것이다. 첫 번째의 질량 감소는 약 500°C에서 일어나며 두 번째 질량 감소는 약 550°C 부근에서 일어났다. 시판의 Nafion117막의 경우 약 400°C에서 질량 감소가 일어났다. 위의 결과로부터 제작한 양이온교환막은 Nafion117보다 열적 안정성이 뛰어나다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 6은 제작한 양이온교환막의 이온교환기 도입용

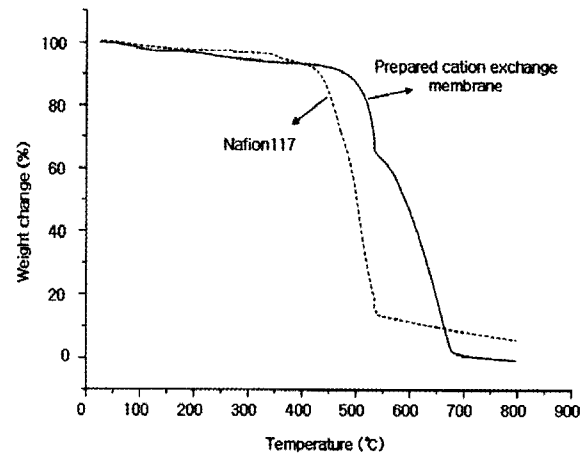


Fig. 5. Thermal stability of the membrane analyzed by TG.

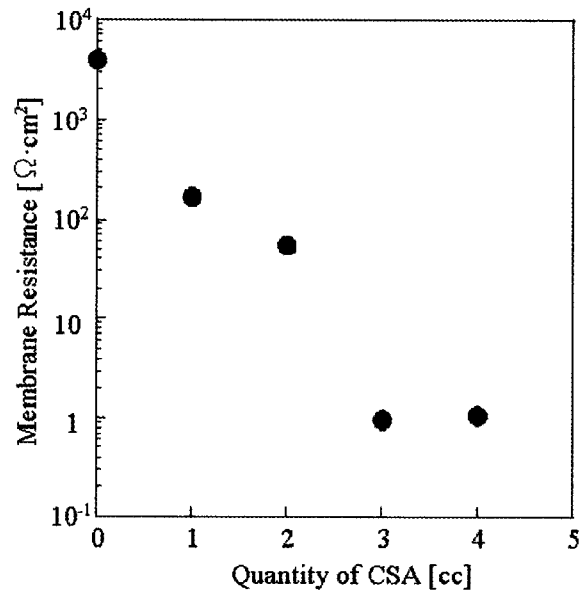


Fig. 6. Relationship between the membrane resistance and quantity of CSA.

제 양의 변화에 따른 막 저항의 변화를 나타낸다.

제작한 양이온교환막의 1몰 황산용액에서의 막 저항은 초기 이온 교환기를 도입하지 않았을 때 4 kΩ·cm²을 나타냈으나, 이온교환기의 도입과 함께 막 저항도 감소하는 경향을 보이며, 3 cc의 CSA를 도입하였을 때 0.96 Ω·cm²로 제일 작은 저항 값을 나타냈고, 3 cc 이상에서는 거의 동등한 값을 나타냈다.

시판중인 Nafion117막(두께 : 185 μm)의 1 M H₂SO₄ 용액에서의 막 저항을 측정된 결과 0.94 Ω·cm²을 나타냈다. 3 cc (두께 : 93 μm)와 4cc (두께 : 67 μm)의 CSA 양에서 제작한 양이온교환막의 1 M H₂SO₄용액에서의 막 저항은 Nafion117의 값과 비교하여 거의 동등한 값

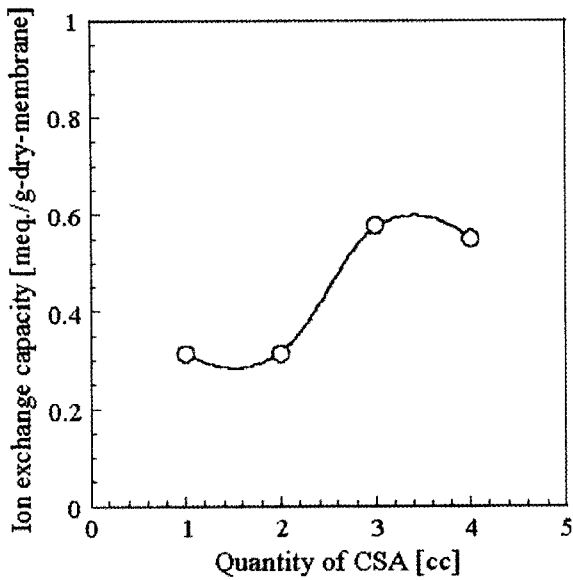


Fig. 7. Relationship between the ion exchange capacity and quantity of CSA.

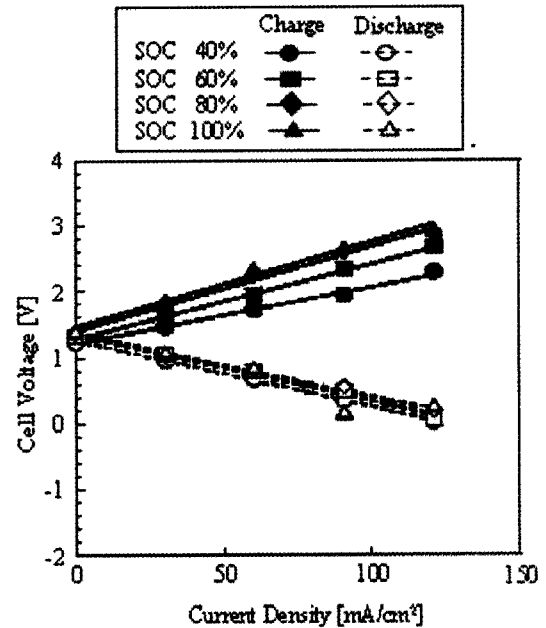
을 갖는다는 것을 알 수 있었다. 이 결과로부터 제작한 양이온교환막을 바나듐 레독스-흐름 전지용 격막으로 사용이 가능하다는 것을 예측할 수 있다.

Fig. 7은 제작한 양이온교환막의 이온교환기 도입용제 양의 변화에 따른 이온교환용량의 변화를 나타낸다.

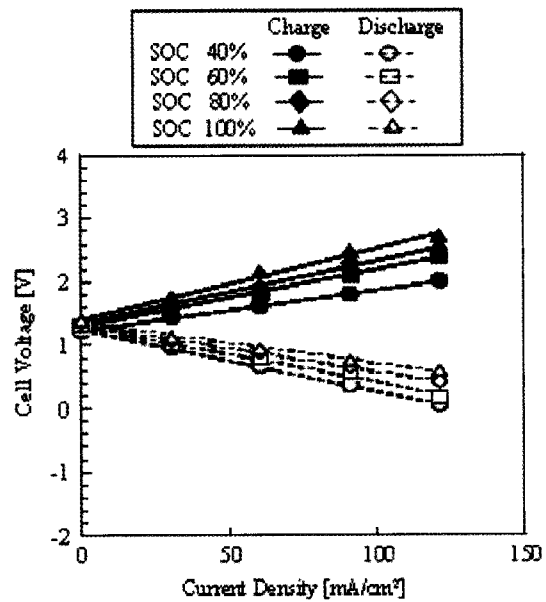
제작한 양이온교환막의 이온교환용량은 1 cc의 CSA 양에서 약 0.3 meq./g-dry-membrane을 나타냈으나, 이온교환기의 도입과 함께 이온교환용량도 증가하는 경향을 보이며, 3 cc의 CSA를 도입하였을 때 약 0.6 meq./g-dry-membrane로 제일 높은 값을 나타냈고, 4 cc의 CSA 양에서 약간 저하하는 경향을 나타냈다. 4 cc의 CSA 양에서 이온교환용량이 약간 저하하는 이유는 기본 폴리머로 사용하는 Psf-PPSS 블록 공중합체에 CSA를 이용한 이온교환기의 도입이 3~4 cc에서 최댓값에 도달하고, 4 cc 이상에서는 이온교환기가 더 이상 도입되지 않기 때문이라고 판단된다.

Fig. 6과 Fig. 7을 보면 알 수 있듯이, 3 cc의 CSA 양에서 제작한 이온교환막은 높은 이온교환용량과 함께 막 저항도 작은 값을 가졌다.

일반적으로, 이온교환막은 이온교환용량이 높을수록 막 저항은 작은 값을 갖는 경향을 나타낸다. 제작한 양이온교환막은 이온교환용량이 약간 작은 값을 갖는데 반해 막 저항은 1.0 Ω · cm²보다 작은 값을 가졌다. 이에 대한 원인은 아직 불명확하지만, Psf-PPSS 블록공중합체를 이용하여 제작한 이온교환막은 이온교환용량이 낮아도 막



(a) Nafion117



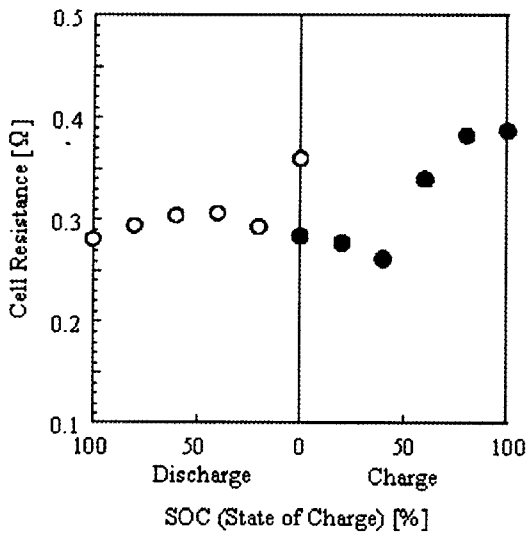
(b) Prepared cation exchange membrane at 4 cc of CSA

Fig. 8. Relationship between the measuring cell voltage and current density in the all-vanadium redox flow battery with Nafion117 and prepared cation exchange membrane.

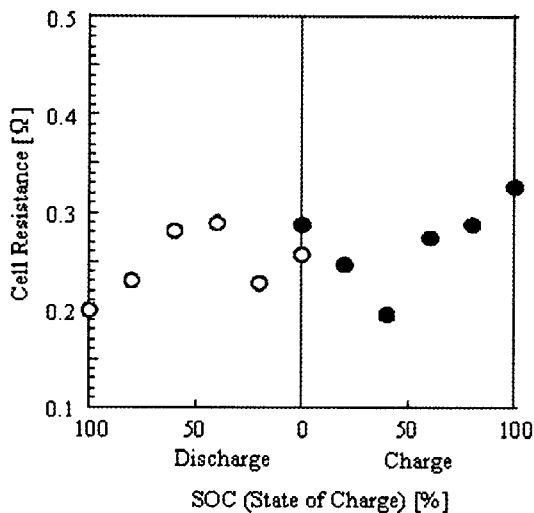
저항이 충분히 작은 값을 갖는다는 것을 알 수 있었다.

3.2. 바나듐 레독스-흐름 전지에서의 전기화학적 특성

Fig. 8은 바나듐 레독스-흐름 전지용 격막으로 Nafion 117과 4 cc의 CSA 양에서 제작한 양이온교환막을 사용하여 측정된 SOC40~100%에서의 충·방전 전류밀도



(a) Nafion117



(b) Prepared cation exchange membrane at 4 cc of CSA

Fig. 9. Relationship between the measuring cell resistance in charge and discharge at 4A and state of charge in the all-vanadium redox flow battery with Nafion117 and prepared cation exchange membrane.

변화에 따른 셀 전압 변화를 나타낸다.

그림을 보면 알 수 있듯이, 충전상태(SOC) 증가와 함께 각 충전상태에서의 OCV (open circuit voltage)는 증가하고, 충전시에는 전류밀도의 증가와 함께 셀 전압이 증가하고, 방전시에는 전류밀도의 증가와 함께 셀 전압이 감소하는 경향을 보인다. Nafion117막을 사용한 전지의 경우와 제작한 양이온교환막을 사용한 전지의 경우를 비교해보면, 이러한 경향이 큰 차이 없이 거의 비슷함을 알 수 있다.

Nafion117 또는 제작한 양이온교환막을 사용한 바나

뎀 레독스-흐름 전지의 100% 충전상태에서의 기전력은 모두 1.4 V를 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 9는 바나뎀 레독스-흐름 전지용 격막으로 Nafion 117과 4 cc의 CSA양에서 제작한 양이온교환막을 사용하여 측정된 충전상태 변화에 따른 4 A의 전류에서의 충·방전 셀 저항 변화를 나타낸다.

그림을 보면 알 수 있듯이, 충전시 셀 저항의 변화는 충전상태 증가와 함께 증가하는 경향을 보이며, 방전시 셀 저항의 변화는 충전상태 증가와 함께 감소하는 경향을 보인다.

제작한 양이온교환막을 사용한 바나뎀 레독스-흐름 전지의 각 충전상태에서의 충·방전 셀 저항은 Nafion 117을 사용한 전지의 값보다 작은 값을 나타냈다.

이상의 결과로부터 제작한 양이온교환막은 바나뎀 레독스-흐름 전지용 격막으로 낮은 셀 저항과 함께 충분히 이용 가능하다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 바나뎀 레독스-흐름 전지용 격막으로 사용하기 위해 내산화성 및 내열성이 뛰어나리라 판단되는 엔지니어링 플라스틱의 일종인 폴리설피론(Psf)에 폴리페닐렌설피이드설피론(PPSS)을 블록 공중합 시킨 폴리머를 사용하여 양이온교환막을 제작하였고, 제작한 양이온교환막의 막 특성을 평가하였다. 또한 제작한 양이온교환막의 바나뎀 레독스-흐름 전지에서의 전기화학적 특성에 대해 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 제작한 양이온교환막은 Nafion117보다 열적 안정성이 뛰어나다는 것을 TG분석을 통해 알 수 있었다.
- 2) 제작한 양이온교환막의 1몰 황산용액에서의 막 저항은 3 cc의 CSA를 도입하였을 때 0.96 Ω · cm²로 제일 작은 저항 값을 나타냈다.
- 3) 제작한 양이온교환막의 1 M H₂SO₄용액에서의 막 저항은 Nafion117의 값과 비교하여 거의 동등한 값을 갖는다는 것을 알 수 있었다.
- 4) 제작한 양이온교환막의 이온교환용량은 3 cc의 CSA를 도입하였을 때 약 0.6 meq/g-dry-membrane로 제일 높은 값을 나타냈다.
- 5) 제작한 양이온교환막을 사용한 바나뎀 레독스-흐름 전지의 100% 충전상태에서의 기전력은 바나뎀 레독스-흐름 전지의 기전력 값인 1.4 V를 나타냈다.
- 6) 제작한 양이온교환막을 사용한 바나뎀 레독스-흐름

전지의 각 충전상태에서의 충·방전 셀 저항은 Nafion 117을 사용한 전지의 값보다 작은 값을 나타냈다.

이상의 결과로부터 제작한 양이온교환막은 바나듐 레독스-흐름 전지용 격막으로 낮은 셀 저항과 함께 충분히 이용 가능하다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 황갑진, 강안수, 大矢晴彦, “레독스-흐름 2차전지에 관한 연구동향”, *화학공업과 기술*, **16(5)**, 455 (1998).
2. T. Horie, Y. Ishida, and H. Fujioka, “New Trends in Power Storage Systems”, *NTT Building Technology Institute*, 기술보고서 (2004).
3. L. H. Thaller, “Electrically rechargeable redox flow cells”, *NASA TM X-71540* (1974).
4. P. R. Prokopius, “Model for calculating electrolyte shunt path losses in large electrochemical energy conversion systems”, *NASA TM X-3359* (1980).
5. J. Giner and K. Cahill, “Advanced screening of electrode couples”, *NASA CR-159738* (1980).
6. M. Skyllas-kazacos and F. Grossmith, “Efficient vanadium redox flow battery”, *J. Electrochem. Soc.*, **134(12)**, 2950 (1987).
7. H. Tasai, T. Horigome, N. Nozaki, H. Kaneko, A. Negishi, and Y. Wada, “Characteristics of vanadium redox cell”, *31回 電池討論公演會 要旨集*, Japan, p.301 (1990).
8. M. Skyllas-kazacos, D. Kasherman, D. R. Hong, and M. Kazacos, “Characteristics and performance of 1 kW UNSW vanadium redox battery”, *J. Power Sources*, **35**, 399 (1991).
9. F. Grossmith, P. Llewellyn, A. G. Fane, and M.

- Skyllas-kazacos, “Evaluation of membranes for all-vanadium redox cell”, *Proc. Electrochem. Soc. Symp.*, Honolulu, Oct., p.363 (1988).
10. G.-J. Hwang and H. Ohya, “Preparation of cation exchange membrane as a separator for the all-vanadium redox flow battery”, *J. Membr. Sci.*, **120**, 55 (1996).
11. G.-J. Hwang, H. Ohya, and T. Nagai, “Ion exchange membrane based on block copolymer PartIII. preparation of cation exchange membrane”, *J. Membr. Sci.*, **156**, 61 (1999).
12. G.-J. Hwang and H. Ohya, “Preparation of anion exchange membrane based on block copolymers Part I ; Amination of the chloromethylated copolymers”, *J. Membr. Sci.*, **140**, 195 (1998).
13. G.-J. Hwang and H. Ohya, “Preparation of anion exchange membrane based on block copolymers PartII ; The effect of the formation of macroreticular structure on the membrane properties”, *J. Membr. Sci.*, **149**, 163 (1998).
14. 최승락, 박소진, 서범경, 이근우, 남석태, 한명진, “폴리설펜 상전환막의 제조에 있어 프로피오닉산 첨가제의 영향”, *멤브레인*, **18(4)**, 317 (2008).
15. 천훈상, 오민, 홍성욱, “polysulfone/SPEEK 블렌드 고분자 전해질 막 제조 및 특성 연구”, *멤브레인*, **13(1)**, 47 (2003).
16. 김득주, 황혜영, 김형준, 남상용, “연료전지 전해질 복합막 제조를 위한 폴리설펜계 지지체의 제조와 물성”, *멤브레인*, **19(1)**, 63 (2009).
17. I. Terada, H. Horie, Y. Sugaya, and H. Miyake, “산 회수를 위한 새로운 이온교환막”, *고분자화학*, **40(8)**, 38 (1991).