

Psf (polysulfone) 함유 양이온교환막의 바나듐 레독스-흐름 전지에서의 내구성

김 정 근·김 재 철*·유 철 휘*·황 갑 진*.[†]

한국에너지기술연구원 산업효율센터, *호서대학교 일반대학원 그린에너지공학과
(2011년 5월 17일 접수, 2011년 6월 15일 수정, 2011년 6월 15일 채택)

Durability of Cation Exchange Membrane Containing Psf (polysulfone) in the All-vanadium Redox Flow Battery

Joeng-Geun Kim, Jae-Chul Kim*, Cheol-Hwi Ryu*, and Gab-Jin Hwang*.[†]

Industrial energy efficiency center, KIER, 102 Gajeongro, Yuseongku, Daejeon, 305-343, Korea

*Grad. School, Dep. Green Energy, Hoseo University, 165 Sechulri, Baebang-eup, Asan City, Chungnam 336-795, Korea

(Received May 17, 2011, Revised June 15, 2011, Accepted June 15, 2011)

요 약: 바나듐 레독스-흐름 전지(V-RFB)용 격막으로 사용하기 위해 폴리설폰(Psf)에 폴리페닐렌설파이드설폰(PPSS)을 블록 공중합 시킨 폴리머와 여기에 TPA (tungstophosphoric acid)를 첨가하여 양이온교환막을 제작하였다. 제작한 막은 1 M H₂SO₄용액을 사용하여 막 저항을 평가하였다. 제작한 Psf-PPSS와 Psf-TPA-PPSS 양이온교환막의 막 저항은 약 0.94 Ω · cm²를 나타냈다. 제작한 양이온교환막과 Nafion117을 격막으로 사용하여 V-RFB의 전기화학적 특성을 평가하였다. 4 A의 전류에서 측정된 V-RFB의 충·방전 셀 저항은 막의 종류에 따라 Nafion117 < Psf-TPA-PPSS < Psf-PPSS의 순서로 값이 낮았다. 막을 5가 바나듐 수용액에 침적하여 침적시간 변화에 따른 V-RFB의 충·방전 셀 저항을 측정함으로써 내구성을 평가하였다. 내구성은 제작한 Psf-PPSS막이 가장 우수하였으며, Nafion117막과 제작한 Psf-TPA-PPSS막이 서로 동등하였다.

Abstract: The cation exchange membrane using TPA (tungstophosphoric acid) and the block co-polymer of polysulfone and polyphenylenesulfidesulfone was prepared for a separator of all-vanadium redox flow battery. The membrane resistance of the prepared cation exchange membrane in 1mol/L H₂SO₄ aqueous solution was measured. The membrane resistance of the prepared Psf-PPSS and Psf-TPA-PPSS cation exchange membrane was about 0.94 Ω · cm². Electrochemical property of all-vanadium redox flow battery using the prepared cation exchange membrane was measured. The measured charge-discharge cell resistance of V-RFB at 4 A decreased in the order; Nafion117 < Psf-TPA-PPSS < Psf-PPSS. The durability of membrane was carried out by soaking it in VO₂⁺ solution and evaluated by measuring the charge-discharge cell resistance of V-RFB with an increase of soaking time. The prepared Psf-PPSS cation exchange membrane had high durability and Psf-TPA-PPSS cation exchange membrane had almost same durability compared with Nafion117.

Keywords: redox-flow battery, vanadium, separator, ion exchange membrane, durability

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. 이러

한 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]. 특히, 활물질로 바나듐을 사용하는 바나듐 레독스-흐름 전지(V-RFB)는 재생에너지의 원활한 전력공급과 부하 평준화, 비상용 전력을 위한 전력저장 시스템으로 연구

[†]주저자(e-mail: gjhwang@hoseo.edu)

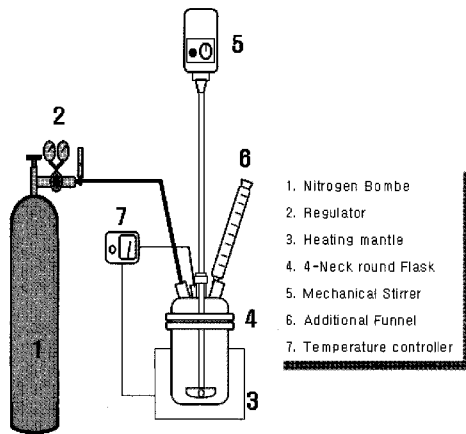


Fig. 1. Psf-PPSS block copolymer preparation equipment.

가 진행되고 있다[3-9].

바나듐 레독스-흐름 전지(V-RFB)의 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.

V-RFB 전력 저장 시스템에서 중요한 요소 기술은 격막으로 사용되는 이온교환막이다. 높은 막 저항은 커다란 내부 iR저하의 원인이 되고, 막을 통한 이러한 iR 손실은 V-RFB의 전압효율의 저하를 가져온다. 또한 V-RFB의 전해액으로 사용되는 4가지 바나듐 이온들 (V^{2+} , V^{3+} , VO_2^+ , VO^{2+})이 막을 통해 상대 전극으로 이동하여 자기 방전함으로서 전류효율을 저하시킨다.

따라서 바나듐 레독스-흐름 전지용 격막으로 사용되는 이온교환막은 충·방전시 막을 통한 각 바나듐 이온의 이동에 의한 전류효율의 저하와 막 저항의 증가에 따른 전압효율의 저하를 방지하여야 하며, 산화제로도 사용되는 5가 바나듐이온에 대한 내구성이 높아야 하며, 가격도 낮아야 한다[7-9].

최근 화학적 안정성, 전기화학적 특성, 낮은 제조가격 등의 이점을 가지는 폴리설펜(polysulfone), 폴리에테르에테르케톤(polyether ether ketone), 폴리이미드(polyimide), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole) 등과 같은 방향족 고분자들은 이온교환막의 기본 폴리머로 많이 이용되고 있다[10-16]. 또한 이들 고분자에 HPAs(heteropoly acid)를 첨가하여 제작한 막은 물 전기분해와 연료전지 성능에 좋은 영향을 준다고 알려져 있다[9,17].

본 연구에서는 바나듐 레독스-흐름 전지용 격막으로

사용하기 위해, 내산화성 및 내열성이 뛰어난 엔지니어링 플라스틱의 일종인 폴리설펜(Psf)에 폴리페닐렌설파이드설펜(PPSS)을 블록 공중합 시킨 폴리머로 Psf-PPSS 양이온교환막과 블록공중합에 HPAs의 일종인 텅스토포스포릭 산(TPA, tungstophosphoric acid)을 첨가하여 Psf-TPA-PPSS 양이온교환막을 제작하였다. 또한 이 막들의 V-RFB에서의 내구성에 대해 평가하였다.

2. 실험

2.1. Psf-PPSS 블록 공중합체의 제조

Psf-PPSS 블록 공중합체는 Hwang 등[9-12]의 방법에 따라 제조하였다.

Fig. 1에 나타난 반응기 내부에 18 g의 DCDPS (4,4'-dichlorodiphenylsulfone)와 4 g의 SSH(sodium sulfide hydrate) 및 촉매인 LAD (lithium acetate dehydrate) 6 g을 유기용매인 NMP (1-methyl-2-pyrrolidinone) 120 mL로 용해시킨 후 26 g의 Psf (polysulfone)를 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 반응 정지제를 제거하기 위해 증류수를 사용하여 여러 번 세척하였고, 메탄올을 이용하여 다시 세척하였으며, 140°C에서 감압 건조하여 블록공중합체(Psf-PPSS)를 얻었다.

2.2. Psf-TPA-PPSS 양이온교환막의 제조

Psf-TPA-PPSS 블록 공중합체는 Hwang 등[9]의 방법에 따라 제조하였다.

TPA (tungstophosphoric acid)를 DMAc (N-N-dimethylacetamide)에 중량비가 1 : 1이 되도록 용해하였다 (solution 1). 제작한 Psf-PPSS 블록 공중합체 6 g을 Fig. 1의 반응기에 넣고 TCE (1,1,2,2-tetrachloroethane)로 용해시킨 후, 여기에 CSA (chlorosulfuric acid)를 3 또는 4 cc, solution 1을 0.7 g 주입하였다. 반응은 실온에서 1시간 동안 질소분위기에서 교반하여 진행하였다. 반응 종료 후 겔화된 반응물을 취해 메탄올로 세척한 후 90°C에서 감압 건조하여 슬폰화된 Psf-PPSS와 Psf-TPA-PPSS를 얻었다. 슬폰화된 고분자를 NMP에 용해시킨 후 글라스 위에 캐스팅하여 90°C에서 건조하

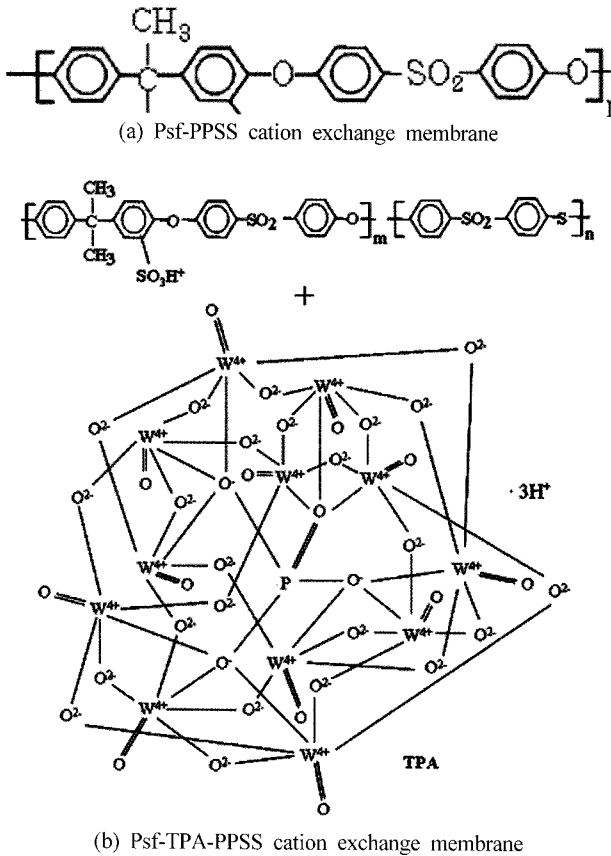


Fig. 2. Obtained cation exchange membrane structure (m/n = 1).

고, 건조된 막을 글라스 위에서 떼어냄으로써 양이온교환막을 얻었다.

여기서 CSA를 3 cc 첨가하여 제작한 양이온교환막을 Psf-PPSS막, 4 cc의 CSA와 0.7 g의 solution 1 용액을 첨가하여 제작한 양이온교환막을 Psf-TPA-PPSS막이라 명명하였다.

Fig. 2은 얻어진 Psf-PPSS와 Psf-TPA-PPSS 양이온교환막의 분자식을 나타낸다[9].

2.3. 막 저항 평가

1 M (mol/L) H₂SO₄ 수용액에서의 막 저항을 측정하였다. 막 저항은 Hwang 등[9-12]의 방법에 따라 측정하였다.

1 M H₂SO₄ 수용액에서의 막 저항은 실온, 1 kHz~100 kHz의 주파수에서 LCR미터(Furuka Co. PM-6304)를 이용하여 측정하였다. 막 저항은 식 (1)로부터 계산하였다. 막의 유효면적은 0.75 cm²이다.

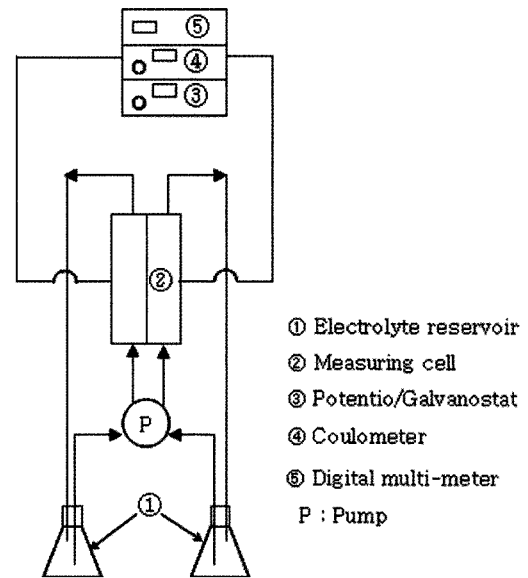


Fig. 3. Experimental set-up for electrochemical property measurement.

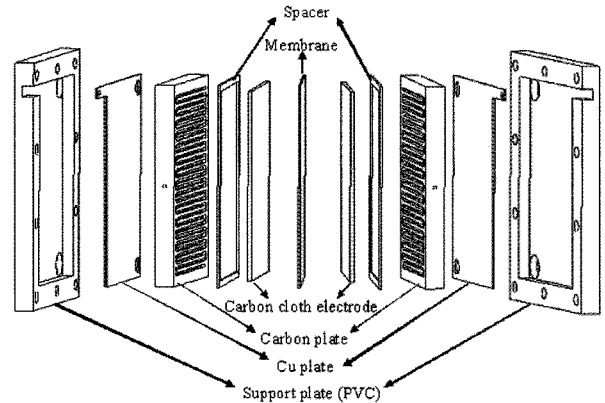


Fig. 4. Schematic diagram of the measuring cell.

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

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

2.4. V-RFB에서의 전기화학적 특성 평가

실험 장치는 Fig. 3에 나타낸바와 같이 측정용 셀, 2개의 수용액 탱크, 펌프로 구성하였다. 양극액은 1몰 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 사용

Table 1. The membrane resistance in 1 M H₂SO₄ solution

Membrane name	Thickness (μm)	Membrane resistance (Ω · cm ²)	Conductivity (S/cm)
Psf-PPSS	96	0.96	0.01
Psf-TPA-PPSS	100	0.94	0.011
Nafion117	190	0.94	0.019

하였다. 제작한 양이온교환막의 V-RFB에서의 전기화학적 특성을 평가하는 측정용 셀은 Fig. 4와 같이 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.

2.5. 제작한 양이온교환막의 V-RFB에서의 내구성 측정

제작한 양이온교환막의 내구성은 산화제로도 사용되는 강산성인 5가 바나듐 이온 수용액에 막을 침적시켜, 침적시간 경과에 따른 V-RFB에서의 전기화학적 특성을 평가함으로써 진행하였다. V-RFB에서의 전기화학적 특성 평가는 2.4절과 같은 방법으로 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 1 M H₂SO₄용액에서의 막 저항

Table 1은 제작한 Psf-PPSS막과 Psf-TPA-PPSS막, Nafion117의 1 mol 황산용액에서의 막 저항을 나타낸다.

제작한 양이온교환막의 막 저항은 Nafion117막과 비교하여 거의 동등한 값을 나타냈다. 그러나 이온 전도도는 Nafion117막이 0.019 S/cm를 나타내는 반면, 제작한 양이온교환막은 약 0.01 S/cm를 나타냈다. 이는 제작한 막의 두께가 Nafion117과 비교하여 약 1/2정도로 얇기 때문이다.

위의 결과로부터 제작한 양이온교환막은 낮은 막 저항과 함께 V-RFB용 격막으로서 충분히 사용할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

3.2. V-RFB에서의 전기화학적 특성

Fig. 5는 V-RFB용 격막으로 Nafion117과 제작한 Psf-PPSS, Psf-TPA-PPSS 양이온교환막을 사용하여 측정된 SOC40~100%에서의 충·방전 전류밀도 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 V-RFB의 100% 충전상태에서의 기전력은 모두 1.4 V를 나타낼 수 있다.

Fig. 6은 V-RFB 격막으로 Nafion117과 제작한 Psf-PPSS, Psf-TPA-PPSS 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 40%까지는 감소하다가 증가하는 경향을 보이며, 방전시 셀 저항의 변화는 충전상태 증가와 함께 감소하는 경향을 보인다.

제작한 양이온교환막을 사용한 V-RFB의 충·방전 셀 저항은 충전상태 0%에서 Nafion117을 사용한 전지

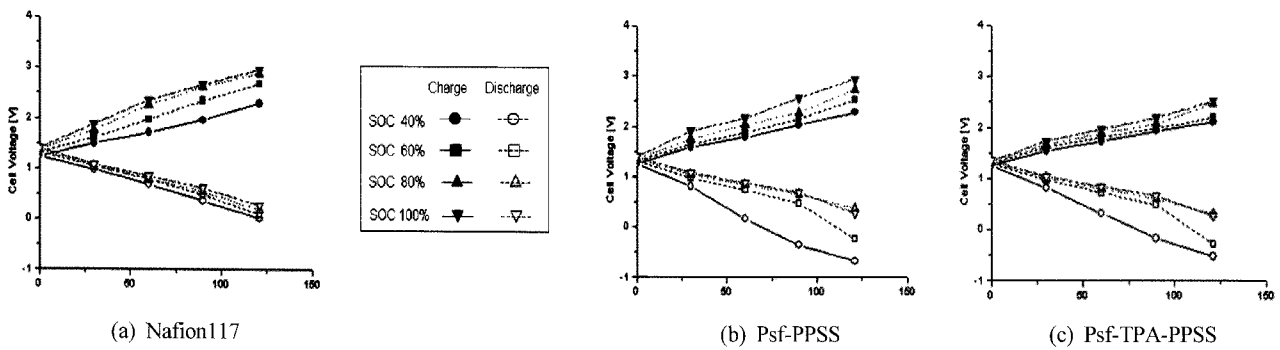


Fig. 5. Relationship between the measuring cell voltage and current density in the all-vanadium redox flow battery with Nafion117 and prepared Psf-PPSS and Psf-TPA-PPSS cation exchange membrane.

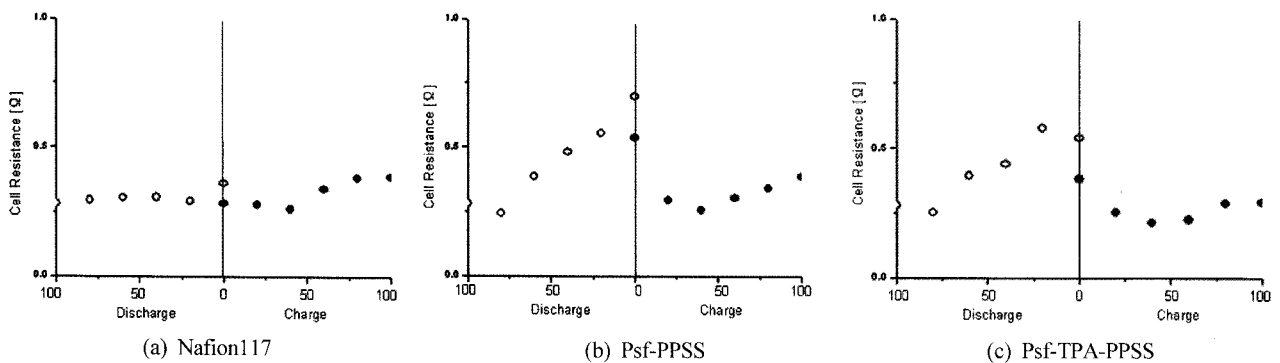


Fig. 6. Relationship between the measuring cell resistance in charge and discharge at 4 A and state of charge in the all-vanadium redox flow battery with Nafion117 and prepared Psf-PPSS and Psf-TPA-PPSS cation exchange membrane.

의 값보다 높은 값을 가졌으나 충전상태 80% 이상에서는 Nafion117막과 거의 비슷한 값을 가졌다.

4 A의 전류에서 측정된 V-RFB의 충·방전 셀 저항은 막의 종류에 따라 Nafion117 < Psf-TPA-PPSS < Psf-PPSS의 순서로 값이 낮았다.

3.3. V-RFB에서의 내구성

Table 2는 막을 5가 바나듐 수용액에 침적한 시간경과에 따른 충전상태 100%에서 V-RFB의 각 전류밀도에서의 충·방전 셀 저항을 나타낸다.

Nafion117막을 격막으로 사용하는 V-RFB의 경우, 막을 5가 바나듐 수용액에 침적하기 전의 충·방전 셀 저항은 전류밀도가 변화하여도 크게 변화하지 않고 거의 일정한 값을 나타냈지만, 2,544시간 침적한 후의 V-RFB의 충·방전 셀 저항은 전류밀도가 변함에 따라 변동하는 경향을 보였다.

제작한 Psf-PPSS막을 격막으로 사용하는 V-RFB의 경우, 막을 5가 바나듐 수용액에 침적하기 전의 충·방

전 셀 저항은 전류밀도를 변화하여도 크게 변화하지 않고 거의 일정한 값을 나타냈으며, 2,424시간 침적한 후의 V-RFB의 충·방전 셀 저항도 전류밀도가 변화하여도 크게 변화하지 않고 거의 일정한 값을 나타냈다.

제작한 Psf-TPA-PPSS막을 격막으로 사용하는 V-RFB의 경우, 막을 5가 바나듐 수용액에 침적하기 전의 충·방전 셀 저항은 전류밀도를 변화하여도 크게 변화하지 않고 거의 일정한 값을 나타냈으며, 2,568시간 침적한 후의 V-RFB의 충·방전 셀 저항은 전류밀도가 변함에 따라 변동하는 경향을 보였다.

Nafion117막을 격막으로 사용하는 V-RFB에서 막의 내구성 측정 전의 충·방전 셀 저항의 평균값은 각각 0.44 Ω과 0.29 Ω을 나타냈으며, 막의 내구성 측정 후의 값은 각각 0.74 Ω와 0.46 Ω을 나타냈다. Nafion117막의 경우 내구성 측정 후(2,544시간 후)의 셀 저항 값이 내구성 측정전과 비교하여 약 1.7배 상승하였다.

제작한 Psf-PPSS막을 격막으로 사용하는 V-RFB에서 막의 내구성 측정 전의 충·방전 셀 저항의 평균값은

Table 2. The comparison of Nafion117, Psf-PPSS, Psf-TPA-PPSS membrane in the V-RFB before and after durability test which is carried out by soaking it in VO_2^+ solution

Membrane name	Soaking time[hr]	Cell resistance[Ω] at SOC 100%							
		Charge				Discharge			
		30 ^a	60 ^a	90 ^a	121 ^a	30 ^a	60 ^a	90 ^a	121 ^a
Nafion117	0	0.47	0.48	0.42	0.39	0.32	0.28	0.26	0.28
	2544	0.93	0.78	0.66	0.59	0.59	0.46	0.40	0.37
Psf-PPSS	0	0.52	0.39	0.39	0.39	0.31	0.26	0.23	0.23
	2424	0.47	0.52	0.47	0.42	0.35	0.27	0.24	0.31
Psf-TPA-PPSS	0	0.39	0.31	0.28	0.29	0.31	0.25	0.23	0.3
	2568	0.57	0.46	0.38	0.32	0.78	0.56	0.47	0.40

^a Current density [mA/cm²].

각각 0.42 Ω 과 0.26 Ω 을 나타냈으며, 막의 내구성 측정 후의 값은 각각 0.47 Ω 와 0.29 Ω 을 나타냈다. 제작한 Psf-PPSS막의 경우 내구성 측정 후(2,424시간 후)의 셀 저항 값은 측정전과 거의 동등하였다.

제작한 Psf-TPA-PPSS막을 격막으로 사용하는 V-RFB에서 막의 내구성 측정 전의 충·방전 셀 저항의 평균 값은 각각 0.32 Ω 과 0.27 Ω 을 나타냈으며, 막의 내구성 측정 후의 값은 각각 0.43 Ω 와 0.55 Ω 을 나타냈다. 제작한 Psf-TPA-PPSS막의 경우 내구성 측정 후(2,568시간 후)의 셀 저항 값은 측정전과 비교하여 충전시 약 1.3배, 방전시 약 2.0배가 상승하였다.

V-RFB에서의 충·방전 셀 저항측면에서 막의 내구성은 제작한 Psf-PPSS막이 가장 우수하며, Nafion117막과 제작한 Psf-TPA-PPSS막이 서로 동등하다는 것을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터, 제작한 Psf-PPSS와 Psf-TPA-PPSS 양이온교환막은 내구성 및 막 저항면에서 Nafion 117막과 비교하여 동등이상의 성능을 가지고 있으며, V-RFB용 격막으로 충분히 사용가능하다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 바나듐 레독스-흐름 전지용 격막으로 사용하기 위해, 내산화성 및 내열성이 뛰어난 엔지니어링 플라스틱의 일종인 폴리설폰(Psf)에 폴리페닐렌설폰과 이드설폰(PPSS)을 블록 공중합 시킨 폴리머로 Psf-PPSS 양이온교환막과 블록공중합에 HPAs의 일종인 텅스토 포스포릭 산(TPA, tungstophosphoric acid)을 첨가하여

Psf-TPA-PPSS 양이온교환막을 제작하였고, 이 막들의 V-RFB에서의 내구성에 대해 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 제작한 Psf-PPSS, Psf-TPA-PPSS 양이온교환막의 1 M H₂SO₄용액에서의 막 저항은 약 0.94 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 을 나타냈으며, Nafion117의 값과 비교하여 거의 동등한 값을 갖는다는 것을 알 수 있었다.

2) 제작한 양이온교환막을 사용한 바나듐 레독스-흐름 전지의 100% 충전상태에서의 기전력은 바나듐 레독스-흐름 전지의 기전력 값인 1.4 V를 나타냈다.

3) 4 A의 전류에서 측정된 V-RFB의 충·방전 셀 저항은 막의 종류에 따라 Nafion117 < Psf-TPA-PPSS < Psf-PPSS의 순서로 값이 낮았다.

4) 막을 5가 바나듐 수용액에 침적시켜 침적시간 변화에 따른 V-RFB의 충·방전 셀 저항을 측정함으로써 내구성을 평가하였다.

5) 막의 내구성은 제작한 Psf-PPSS막이 가장 우수하였으며, Nafion117막과 제작한 Psf-TPA-PPSS막이 서로 동등하였고, 제작한 양이온교환막은 좋은 내구성과 함께 V-RFB용 격막으로 충분히 사용가능하다는 것을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 2010년도 호서대학교의 재원으로 학술연구비 지원을 받아 수행되었습니다(과제번호 2010-0075).

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. M. Skyllas-kazacos and F. Grossmith, “Efficient vanadium redox flow battery”, *J. Electrochem. Soc.*, **134(12)**, 2950 (1987).
4. 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).
5. M. Skyllas-kazacos, D. Kasherman, D. R. Hong, and M. Kazacos, “Characteristics and performance of 1kW UNSW vanadium redox battery”, *J. Power Sources*, **35**, 399 (1991).
6. 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).
7. 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).
8. G.-J. Hwang and H. Ohya, “Crosslinking of anion exchange membrane by accelerated electron radiation as a separator for the all-vanadium redox flow battery”, *J. Membr. Sci.*, **132(1)**, 55 (1997).
9. J.-G. Kim, S.-H. Lee, S.-I. Choi, C.-S. Jin, J.-C. Kim, C.-H. Ryu, and G.-J. Hwang, “Application of Psf-PPSS-TPA composite membrane in the all-vanadium redox flow battery”, *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 756 (2010).
10. 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).
11. 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).
12. 이상호, 김정근, 최상일, 황갑진, 진창수, “바나듐 레독스-흐름 전지용 격막에 관한 연구”, *Membrane Journal*, **19(2)**, 129 (2009)
13. 최승락, 박소진, 서범경, 이근우, 남석태, 한명진, “폴리설편 상전환막의 제조에 있어 프로피오닉산 첨가제의 영향”, *Membrane Journal*, **18(4)**, 317 (2008).
14. 천훈상, 오민, 홍성욱, “polysulfone/SPEEK 블렌드 고분자 전해질 막 제조 및 특성 연구”, *Membrane Journal*, **13(1)**, 47 (2003).
15. 김득주, 황해영, 김형준, 남상용, “연료전지 전해질 복합막 제조를 위한 폴리설편계 지지체의 제조와 물성”, *Membrane Journal*, **19(1)**, 63 (2009).
16. I. Terada, H. Horie, Y. Sugaya, and H. Miyake, “산 회수를 위한 새로운 이온교환막”, *고분자화학*, **40(8)**, 38 (1991). (일본어)
17. I.-Y. Jang, O.-H. Kweon, K.-E. Kim, G.-J. Hwang, S.-B. Moon, and A.-S. Kang, “Application of polysulfone (PSf)- and polyether ether ketone (PEEK)-tungstophosphoric acid (TPA) composite membranes for water electrolysis”, *J. Membr. Sci.*, **322(1)**, 154 (2008).