

전 바나듐 레독스-흐름 2차전지용 격막에 관한 연구

황갑진* · 류철휘 · 강안수†

명지대학교 화학공학과

*동해원자력발전소 연구소

(1997년 4월 21일 접수, 1997년 6월 25일 채택)

Studies on Separator for All-Vanadium Redox-Flow Secondary Battery

Gab-Jin Hwang*, Chul-Hui Ryu and An-Soo Kang†

Dept. of Chem. Eng., Myong Ji Univ., Yongin 449-728, Korea

*Tokai Reseach Center, Tokaimura Nakagun Ibarakiken, 319-11 Japan

(Received 21 April 1997; accepted 25 June 1997)

요 약

전 바나듐계 레독스-흐름전지용 격막으로 폴리에틸렌 대칭막과 비대칭막을 사용하여 기상 중에서 클로로술폰화반응으로 제작하였다. 제작된 대칭막의 2 M KCl 수용액에서의 막저항은 반응시간 120분의 막에서 $0.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이었고 비대칭막의 경우 $1.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 까지 감소하였다. 그리고 제조한 막을 레독스-흐름 전지의 격막으로 사용하여 충방전시 전기저항을 측정한 결과 대칭막이 비대칭막보다 낮은 전기저항을 나타내었고, 산성의 바나듐수용액에 침적하여 측정한 내구성은 대칭막과 비대칭막의 경우 각각 약 3개월 정도의 비슷한 수명을 나타내었다.

Abstract—Chlorosulfonated homogeneous and asymmetric membranes were tested as separator for the all vanadium redox-flow battery. The membranes were prepared by chlorosulfonation of the polyethylene film in vapor phase. In the case of a homogeneous membrane, area resistivity of $0.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ in 2 M KCl aqueous solution was obtained at chlorosulfonation time of 120 min. In the case of an asymmetric membrane, area resistivity $1.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ in 2 M KCl aqueous solution was reached at chlorosulfonation time of 120 min. The electrical resistance of membranes in the redox-flow battery were also measured. The electrical resistance of homogeneous membrane has a lower value than that of an asymmetric membrane. The durability of chlorosulfonated homogeneous and asymmetric membrane which is determined by the oxidation degradation in acidic vanadium solution, was 3 months, respectively.

Key words: All-vanadium Redox-flow Battery, Chlorosulfonation, Membrane Resistance, PE-film, Durability

1. 서 론

레독스-흐름 전지는 레독스 쌍(couple)이 녹아있는 수용액을 탱크에 저장한 다음 펌프로 유통형 전해조에 공급해 충방전하는 2차전지의 한 종류이며 종래의 2차전지와는 다른 재생형 연료전지 중의 하나이다[1]. 이러한 전지의 원리는 오래전부터 알려져 있었지만 당시에는 양쪽 액을 분리할 적당한 격막이 없었기 때문에 연구의 진전은 없었다. 그러나 전력계통에서 많은 양의 전력저장의 필요성이 중요시되면서 레독스-흐름 전지가 재평가되기 시작하였다[2-4].

NASA에서는 음이온 교환막을 격막으로 이용한 Fe/Cr계 레독스-흐름전지를 개발하여[5, 6], Gemini 우주선에 이용하는 등 실용화에 대한 많은 연구결과를 보고하였다[7-13].

최근 Skylas Kazacos 등에 의하여 전기자동차용 축전지, 원자력 발전의 에너지 저장 시스템 그리고 수력발전의 대체 에너지 저장시스템(load levelling)의 목적으로 전 바나듐계 레독스-흐름 전지가 개발되었다[14, 15].

전 바나듐계 레독스-흐름전지의 구조는 기본적으로 Fe/Cr계 레독스-흐름 전지계와 비슷하나 Fe/Cr계와 비교해서 에너지 밀도가 높고 개회로 전압이 높다(Fe/Cr계 약 1.1 V, 바나듐계 약 1.4 V)는 장점이 있다[16, 17]. 또한 전극반응이 빠르고 수소 가스의 발생이 거의 없으며, 같은 활성물질을 이용하기 때문에 격막을 통해 양쪽 액이 혼합되어도 전지 용량이 저하되지 않으며[18, 19] Fe/Cr계에서 발생하던 rebalance와 양쪽 액의 혼합의 문제점이 해소되어 시스템이 간단하고 조작하기 쉽다.

그러나 전 바나듐계 레독스-흐름 전지의 최대의 문제점은 격막에 있다[20, 21]. Fe/Cr계에 사용되어 왔던 스티렌디비닐벤젠계의 이온 교환막은 산화촉매로 이용되고 있는 전해액인 5가 바나듐 이온에 의하여 산화 열화(deterioration)되어 사용이 불가능하고 또한 Nafion 막(DuPont)은 내산화 및 내열화성은 있지만 가격이 상당히 비싸고 막투과량이 큰 단점이 있다. 그러므로 가격이 낮고 장기간 안정성이 뛰어난 격막의 제조가 문제점으로 남아 있다.

레독스-흐름 전지용 격막으로 음이온 교환막을 사용하는 방법도

있지만[5,6] 전 바나듐계 레독스-흐름 전지에서는 격막을 통하여 이동하는 물질이 수소이온이기 때문에 양이온 교환막을 이용하는 것이 유리하다고 판단된다. 그 이유는 양이온 레독스 쌍의 혼합을 어느 정도 허용하여도 전기저항을 감소시키는 것이 레독스-흐름 전지를 전 시스템면에서 평가할 때 유리하기 때문이다[22,23].

레독스-흐름 2차전지의 격막에 대한 연구는 NASA의 Lewis연구센터가 중심이 되어 Fe-Cr계 전지용으로 vinylpyridine계통과 divinyl benzene계통을 공중합 및 4급 알킬화하여 면적 저항이 $1\Omega \cdot \text{cm}^2$ 이하인 음이온 교환막을 개발하였다. 그러나 이와 같은 막은 바나듐과 고농도 산성 수용액에서 벤젠고리가 파괴되어 격막으로 사용할 수 없다. 즉, 내산성과 내산화력에 견딜 수 있는 PE막을 기막으로 하여 기상반응으로 chlorosulfonation한 다음 가수 분해하여 양이온교환막을 제작하여야 한다. 이러한 연구는 De Korosye 등[24], Bikson 등[25] 및 Krillov 등[26]의 연구가 있으나 실험방법에 대한 구체적인 언급은 없고 모두 특허로 되어 있으며 팽윤제, 개시제, 촉매 및 에너지원으로서 광원(UV) 등이 정성적으로 발표되었을 뿐이다.

본 연구에서는 가격이 싸고 내산화성이 있는 폴리올레핀을 기막으로 양이온 교환막을 제작하였고 최적 제작 조건과 막의 전기저항 및 내구성에 관하여 검토하였다.

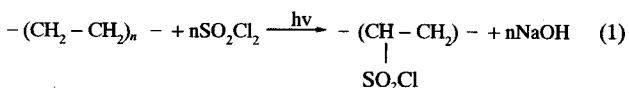
2. 실험

2-1. 제작

Korosy 등의 방법[24]에 의하여 기상에서 폴리에틸렌막을 클로로술폰화시켰다. 기막으로는 두께 $20\mu\text{m}$ 의 폴리에틸렌을 대칭막으로 사용하였으며 비대칭막으로는 두께 $20\mu\text{m}$ 의 폴리에틸렌을 중성다공질막 HIPORE-1200(旭化成) 위에 열압착시킨 것을 사용하였다.

HIPORE-1200은 실리카 미립자를 포함하고 있으며 막두께 $200\mu\text{m}$, 공극률 50%, 평균세공경 $0.05\mu\text{m}$, 최대공경이 $0.1\mu\text{m}$ 인 다공질 폴리올레핀막이다[27].

클로로술폰화는 아크릴수지계의 반응용기내에서 실온 중 질소가스와 염화술폰(SO_2Cl_2)가스의 비율 4:1의 조건에서 21,000lux의 자외선을 조정시간 조사하여 반응시켰다. 자외선은 초고압수은등[우시오전기(주), UI-501C]를 사용하였다. 폴리에틸렌의 클로로술폰화 반응은 다음 식 (1)과 같다.



위 클로로술폰화한 반응으로 제조된 RSO_2Cl 은 5wt%의 NaOH 수용액 중에서 4시간 이상 가수분해하여 RSO_3H 의 구조를 갖는 양이온교환막이 된다[28].

Fig. 1에서 보여주는 것과 같이 대칭막은 이온교환기가 도입된 폴리올레핀 균질막 구조를 가지고 있고 비대칭막은 다공질 지지막 위에 활성층인 균질막이 열압착된 구조를 가지고 있다.

제작한 막은 X분 클로로술폰화한 대칭막을 PE-X, 비대칭막을 M-X라고 명명하였다.

2-2. 2M KCl 수용액에서 막저항 측정

막저항은 Fig. 2와 같은 장치에서 2M KCl 수용액을 순환시키면서 1kHz의 교류 bridge로 측정하였다. 막저항 값은 Fig. 2의 전해조에 막을 고정하여 측정한 값에서 막이 없을 때 측정한 값을 빼다음 유효면적을 곱하여 계산하였다. 여기에서 막의 유효면적은 0.79cm^2 이었다.

2-3. 이온교환용량의 측정

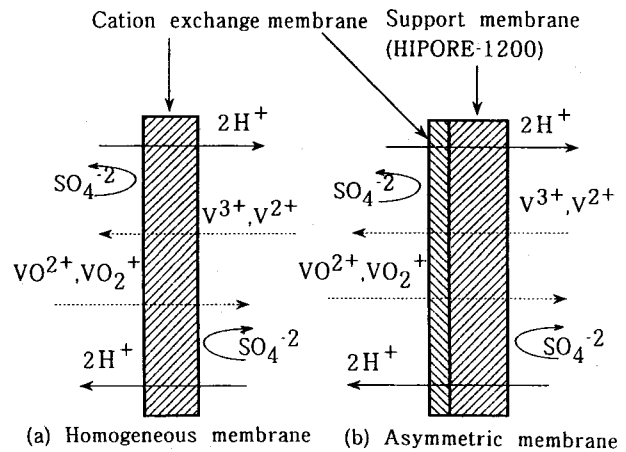


Fig. 1. The conceptual picture of the homogeneous and asymmetric membrane.

이온교환막의 이온교환용량은 막의 이온선택성을 나타내는 중요한 척도이다. 이온교환용량의 측정은 다음과 같이 하였다. 제작한 막을 증류수 중에 1일 정도 침적시킨후 1M의 염산 수용액에 1일 이상 침적시켜 막을 H⁺형태로 변화시킨 다음 증류수로 막을 세척한 뒤 0.01M의 염산수용액으로 적정하여 다음 식 (2)로 계산하였다.

$$\text{이온교환용량} = \frac{[(\text{적정전의 NaOH수용액의 몰수}) - (\text{적정후 수용액에 남아 있는 NaOH몰수})]}{\text{막의 중량}} \quad (2)$$

2-4. 레독스-흐름 전지에서 전기저항

2-4-1. 실험장치

Fig. 3과 같은 장치와 배선구조를 사용하여 레독스-흐름 전지에서 막의 전기저항을 측정하였다. 전해액은 양극 용액으로 1M 황산바나듐(VOSO_4)을 2M 황산에 녹인 용액을 사용하였고 음극 용액으로

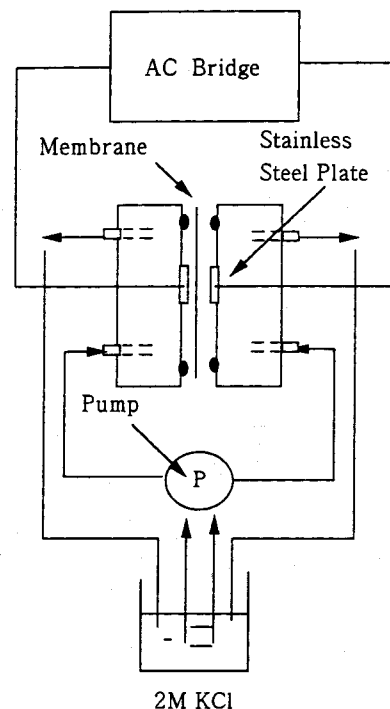


Fig. 2. Measuring equipment of area resistivity in 2M KCl aq. solution.

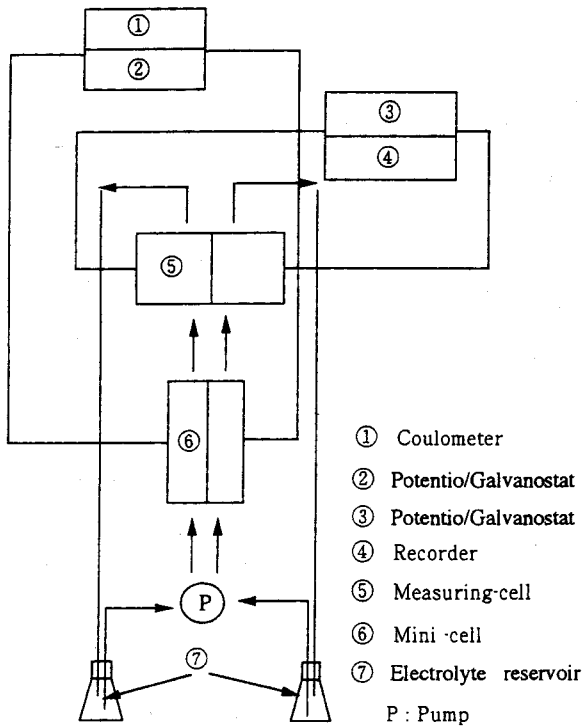
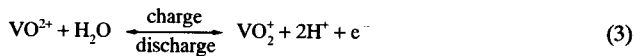


Fig. 3. Experimental set-up with mini cell and measuring cell.

는 양극액을 전해환원하여 사용하였다. 전 바나듐계 레독스-흐름 전지의 충·방전 반응은 다음 식 (3) 및 (4)와 같다.

양극:



음극:



실험에는 일본 전기기술종합연구소[22]에서 개발한 소형전해조[29]와 Fig. 4와 같은 막전위 측정용 전해조를 이용하였다. 소형 전해조와 막전위 측정용 전해조의 충·방전을 위하여 정전위/정전류기[potentiostat/galvanostat, HA-301(北斗電工製)]를 사용하였다. 전해액은 소형전해조에서 충·방전되기 때문에 여기에 전기량계(Coulomb meter, HF-201, 北斗電工製)를 설치하여 충·방전 심도를 조절하였다. Fig. 4

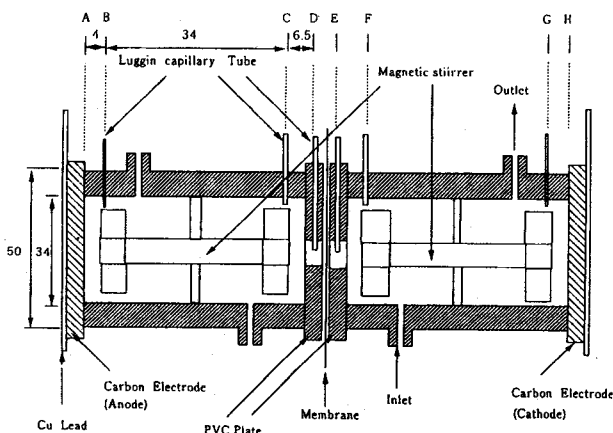


Fig. 4. Electrical potential measuring cells with the membrane.
(Each half cell has three lugging capillary tubes)

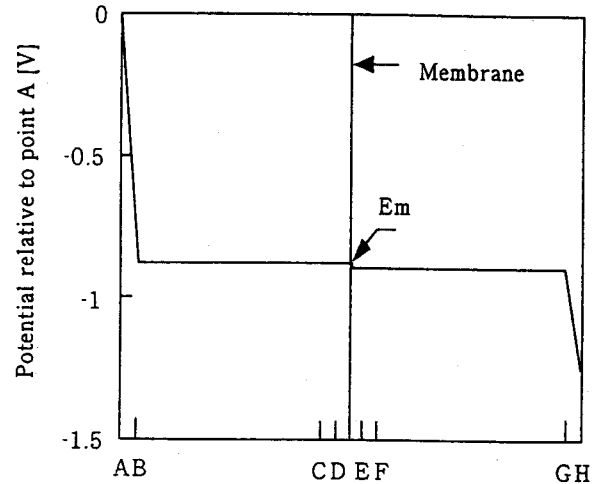


Fig. 5. Potential distribution in the measuring-cell at open circuit of 40 % SOC using Ag/AgCl electrode.
(Point names refer to the point in Fig. 4. The cell has the PE-X cation exchange membrane)

의 막전위 측정용 전해조에는 각 실내의 농도를 일정하게 유지하기 위하여 자석교반기를 이용 166 rpm으로 회전하였고 두께 4 mm의 흑연판을 집전체로 이용하였다. 그리고 막의 유효면적을 감소시켜 막면에서의 전류밀도를 높이기 위하여 0.79 cm²의 원형의 구멍을 가진 PVC판을 전해조의 중앙에 설치하였다.

2-4-2. 전위분포의 측정

(1) 측정점

막전위 측정용 전해조는 Fig. 4와 같이 음극측 집전체를 A, 양극측의 집전체를 H라고 한다. Luggin모세관을 전해조의 B, C, D, E, F 및 G의 각 위치에 삽입하고 여기에 KCl로 만든 염다리와 Ag/AgCl 전극을 접속한다. 전위는 음극측의 집전체 A를 기준으로 하여서 양극측 측정점 B, C, D와 음극측의 측정점 E, F, G에서 측정하였다.

(2) 개회로시의 전위분포

개회로시 측정한 전위분포를 Fig. 5에 나타내었다. 개회로시 양, 음극 각 전해조 있어서 전위가 근사적으로 일정하기 때문에 양, 음극 각 측정점의 평균전위를 개회로시의 전위 값으로 하였다.

(3) 충·방전시의 전위분포

충전심도 40%에서 충·방전시 측정한 전위분포를 Fig. 6에 나타내었다. 충·방전시의 전위는 양, 음극의 각 측정점에서의 전위를 개회로시의 각각에 대응하는 측정점의 전위로 보정한 값을 사용하였다. 양, 음극 각 실내의 전위 구배는 곡선구배를 나타내었다. 막의 전기저항은 막면 근처에서의 양, 음극 측정점인 D점과 E점과의 전위 차로 다음 식 (5)로 산출하였다.

$$R_c = \frac{E_{mc} - E_m}{i_c}, \quad R = \frac{E_m - E_{md}}{i_d} \quad (5)$$

여기서 R_c , R_d 는 충·방전시의 막저항 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$], E_m 은 개회로시의 막전위차 [V], E_{mc} 과 E_{md} 는 충·방전시의 막전위차, i_c , i_d 는 충·방전시 막의 전류밀도 [A/cm^2]이다.

2-5. 막의 내구성 측정

막의 내구성 측정에는 0.22 M V_2O_5 를 2 M H_2SO_4 에 용해시킨 용액을 이용하였고 내구성 측정은 막을 위의 용액에 침적시켜 시간의 변화에 따른 현미경에 의한 막외면의 변화와 레독스-흐름 전지에서의 전기저항의 변화를 관찰하였다.

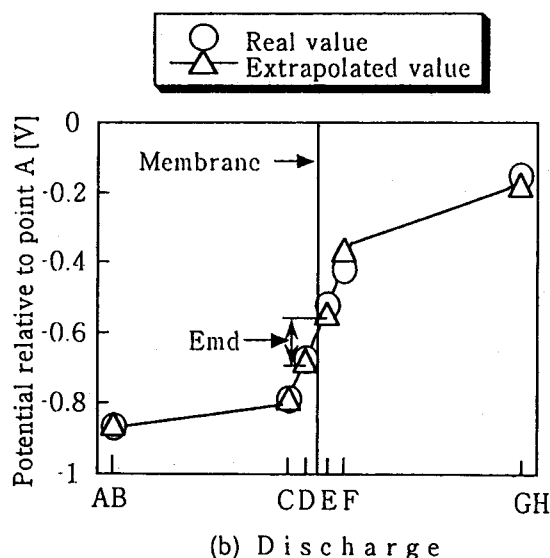
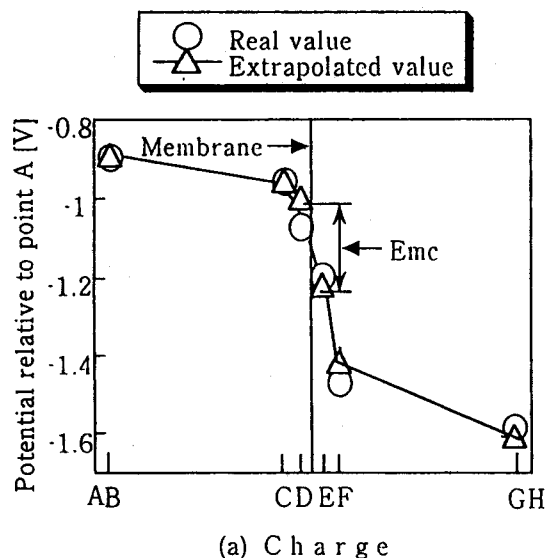


Fig. 6. Potential distribution in the measuring-cell during charge-discharge at 40 % SOC.

(Point names refer to the point in Fig. 4. The cell has the PE-X cation exchange membrane).

3. 결과 및 고찰

3-1. 제막조건

2 M KCl 수용액에서 측정한 막저항과 클로로술폰화 시간과의 관계를 Fig. 7에 나타내었다. 대칭막의 막저항이 반응전에는 $3 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 이었으나 반응시간 30분에서는 $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 급격하게 감소하였고 30분 이후에는 서서히 감소하여 120분에서 $0.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이었다. 이것은 30분 이내에서 chlorosulfonation 반응으로 SO_3H 기가 급격히 도입되어 수소이온의 전도도가 커지기 때문이며, 반응시간 30분에서 수소이온의 운반율(transport number)이 0.94인 것을 보아 알 수 있었다.

비대칭막의 경우에는 반응전 $3 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 이 반응시간 30분에서 $5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 까지 급격하게 감소하였고 30분 이후에는 대칭막과 거의 같은 경향으로 120분때 $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 까지 감소하였다. 제작한 양이온교환막의 이온교환용량은 1.7-2.0 meq/g-wet-membrane의 값을 나타내었으며 이것은 Nafion117막과 아사히화학의 Selemin CMV막의 각각의 막저항 2.96 및 $2.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 이온교환용량 0.6831 및 1.1623 meq/

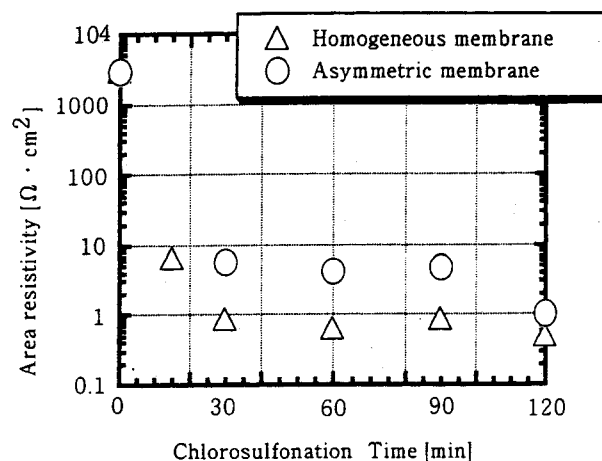


Fig. 7. The relationship between area resistivity and chlorosulfonation time.

g-wet membrane과 비교할 때 이온 선택성이 뛰어나다는 것이 판명되었다.

3-2. 레독스-흐름 전지에서 전기저항

제작한 모든 양이온교환막의 전위분포는 Fig. 6과 같은 경향으로 막면 근처의 측정점(D점과 E점)에서 전압이 강하였다. 이것은 식 (5)에서 알 수 있는 바와 같이 막저항이 주 원인이고 일부는 막 양쪽 액의 농도차에 의한 막 전위에 의한 것으로 생각된다.

레독스-흐름 전지계에서 제작한 막을 격막으로 사용했을 때의 막저항 및 전류밀도가 전기저항에 미치는 영향을 Fig. 7 및 8에 나타내었다. 대칭막과 비대칭막의 전기저항은 각 전류밀도에서 막전위와 같은 경향으로 충전시보다 방전시 약간 크게 나타났다. 이것은 Tasei

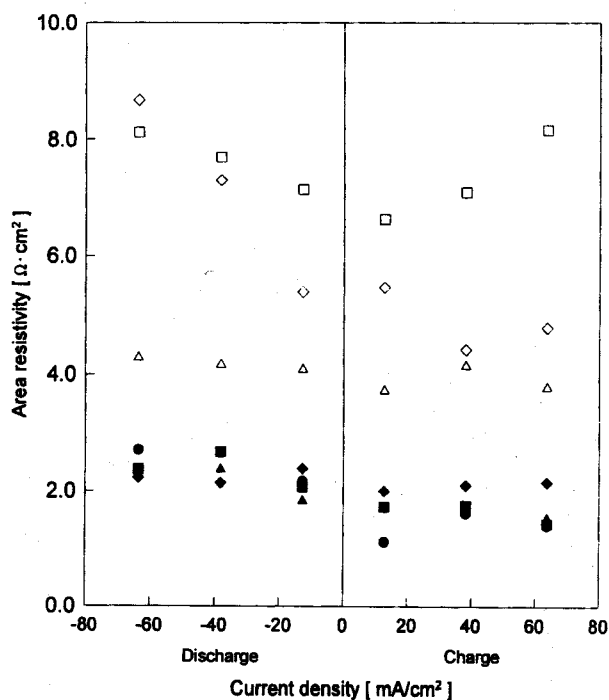


Fig. 8. The effect of current density on area resistivity for several ion exchange membranes.

[● PE-30, ▲ PE-60, ■ PE-90, ◆ PE-120, △ M-60, □ M-90, ◇ M-120].

등[22]과 金城 등[24]의 논문에서도 확인할 수 있었으며 충전시 양극에서 약간의 수소 가스가 발생하는 등 탄소 전극반응에서 약간 불안정한 점이 있어 방전시 막저항에 영향을 나타내며 전극 반응에 참여하는 바나듐이온의 농도가 양쪽 용액 또는 막 근처에서 다르기 때문으로 사료된다. 실제로 충방전시 양쪽 용액에서의 바나듐 이온의 농도 변화 즉, 플럭스나 AC impedance를 측정 막 근처에서의 전극 반응을 규명할 필요가 있다고 생각한다.

이러한 자기 방전 현상은 격막 양쪽 용액의 바나듐 화합물 이온농도가 다르기 때문에 이온이 격막을 통하여 확산하여 자기 방전이 일어나게 되어 전류 효율이 저하된다고 보고되어 있다[23, 30]. 따라서 제작한 막을 전기저항만으로 평가하는 것은 곤란하며 막을 통한 바나듐이온의 투과에 대하여도 동시에 검토할 필요가 있다.

전류밀도를 $12.73\text{--}63.69\text{ mA/cm}^2$ 로 변화시킬 때 대칭막과 비대칭막의 전기저항은 막의 종류에 관계없이 충전시보다 방전시 약간 높은 값을 나타내었으나, 동일한 막에서 전기저항값이 크게 변화하지 않고 거의 일정한 값을 나타내었고 전류밀도에 의한 전기저항의 영향은 크게 나타나지 않았다. 이것은 본 연구에서 제작된 막이 전기저항이 낮기 때문에 고전류밀도에서도 충전이 가능하다고 기대할 수 있었다.

Fig. 8에서와 같이 대칭막과 비대칭막의 전 바나듐 레독스-흐름 전지에서의 전기저항 값은 2M KCl 수용액에서의 막저항보다 높음을 알 수 있는데 이것은 물론 용액의 이온 전도도(25°C에서 2M KCl 수용액과 2M 황산 수용액에서 2M VOSO_4 의 이온 전도도는 각각 0.105 및 0.171 Scm^{-1})의 차이에도 원인이 있고, 지금까지 명확히 규명되어 있지 않지만 막의 이온교환기에 바나듐이온이 흡착되기 때문이라고 생각된다[31]. 레독스-흐름 전지에서 제작한 막의 전기저항은 대칭막이 비대칭막보다 낮은 값을 나타내었는데 이것은 2M KCl 수용액에서 Fig. 7과 8의 막저항이 대칭막이 비대칭막보다 낮은 값을 갖는 결과와 일치한다.

3-3. 막의 내구성

충전상태에 있는 양극액에 막을 침적시켜 막의 내구성을 실험할 때 5가 상태인 양극액으로부터 바나듐의 석출이 확인되었다. 이러한

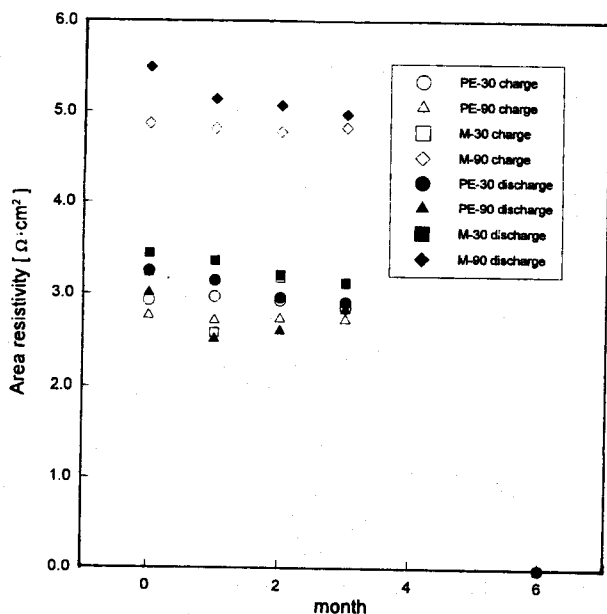


Fig. 9. Durability of membrane. Stores in 0.22 M V_2O_5 in 2 M H_2SO_4 aq. solution at room temperature.

현상을 피하기 위하여 5가의 바나듐(V_2O_5)을 이용하였다. 그러나 V_2O_5 은 황산에 용해도가 상당히 낮기 때문에 본 연구에서는 0.22 M의 저농도의 용액을 사용하였다. 막의 내구성 실험결과를 Fig. 9에 나타내었다.

대칭막과 비대칭막은 침적시간이 경과됨에 따라 막의 전기저항이 감소하는 경향을 보였다. 이것은 폴리에틸렌이 5가 바나듐 이온에 의하여 산화되어 막이 서서히 양이온교환막의 기능(functional group)이 파괴되어 물리적으로 격막이 파괴되어 다공화되기 때문이다. 침적시간 6개월후 대칭막과 비대칭막은 산화에 의한 열화가 상당히 진행되어 3, 4회 충방전시 자체에 작은 구멍(pin hole)이 생기면서 파괴되었다. 특히 열압착으로 제조된 비대칭막은 폴리에틸렌이 HIPORE 1200막과 분리되어 있고 지지막인 HIPORE막 또한 산화에 의하여 열화된 것이 확인되었다. Fig. 9에서 알 수 있는 바와 같이 본 연구실에서 제작된 막의 수명은 3개월 정도였다.

4. 결 론

클로로술포화시켜 제작한 양이온교환막을 레독스-흐름 전지용 격막으로 사용하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) 기상 중에서 폴리에틸렌막을 클로로술포화시켜 양이온교환막을 제작하였고 2M KCl 수용액에서 막저항은 반응시간 120분일 때 대칭막의 경우 $0.5\Omega\cdot\text{cm}^2$, 비대칭막의 경우 $1.0\Omega\cdot\text{cm}^2$ 까지 감소하였다.
- (2) 제작한 막을 레독스-흐름 전지용 격막으로 사용하여 전기저항을 측정하였고 대칭막이 비대칭막 보다 낮은 전기저항을 나타내었다.
- (3) 레독스-흐름 전지의 전류밀도를 $12.7\text{--}63.7\text{ mA/cm}^2$ 로 변화시키며 막의 전기저항을 측정하였지만 전류밀도에 의한 전기저항의 변화는 거의 없었다.
- (4) 막의 수명은 2M H_2SO_4 , 0.22 M V_2O_5 수용액에 막을 침적시킨 결과 약 3개월 정도이었다.

감 사

본 연구는 한국전력공사의 지원에 의하여 기초전력공학공동연구소 주관으로 수행되었습니다(관리번호 95-34).

참고문헌

1. Thaller, L. H.: "Electrically Rechargeable Redox Flow Cells", NASA TM X-71540, NASA, Dept. of Energy, U. S.(1974).
2. NASA: "Redox Flow Cell Development and Demonstration Project", NASA TM-79067, NASA, Dept. of Energy, U. S.(1977).
3. Thaller, L. H.: "Redox Flow Cell Energy Storage Systems", NASA TM-79143, NASA, Dept. of Energy, U. S.(1979).
4. Hagedorn, N. H. and Thaller, L. H.: "Redox Storage System for Solar Applications", NASA TM-81464, NASA, Dept. of Energy, U. S.(1980).
5. Lacey, R. E. and Cowey, D. R.: "Development of Anion Selective Membranes", NASA CR-134932, NASA, Dept. of Energy, U. S. (1975).
6. Alexander, S. S., Hogdon, R. B. and Wsite, W. A.: "Anion Permselective Membranes", NASA CR-159599, NASA, Dept. of Energy, U. S.(1979).
7. Prokopius, P. R.: "Models for Calculating Electrolytic Shunt Path Losses in Large Electrochemical Energy Conversion Systems",

- NASA TMX-3359, NASA, Dept. of Energy, U.S.(1975).
8. Giner, J. and Cahill, K.: "Advanced Screening of Electrode Couples", NASA CR-159738, NASA, Dept. of Energy, U.S.(1980).
 9. Reid, M. A., Gahn, R. F., Ling, J. S. and Charleston, J.: "Preparation and Characterization of Electrodes for the NASA Redox Storage System", NASA TM-82702, NASA, Dept. of Energy, U.S.(1980).
 10. Hagedorn, N. H.: "NASA Redox Project Status Summary", NASA TM-83401, NASA, Dept. of Energy, U.S.(1982).
 11. Johnson, D. A.: "Chemical and Electrochemical Behavior of the Cr (III)/Cr(II) Half Cell in the NASA Redox Energy Storage System", NASA TM-82913, NASA, Dept. of Energy, U.S.(1982).
 12. Stalnaker, D. K.: "An Electrochemical Rebalance Cell for Redox Systems", NASA TM-83363, NASA, Dept. of Energy, U.S.(1983).
 13. Gahn, R. F., Hagedorn, H. H. and Johnson, J. A.: "Cycling Performance of the Iron-Chromium Redox Energy Storage System", NASA TM-87034, NASA, Dept. of Energy, U.S.(1985).
 14. Tasai, H., Horigome, T., Nozaki, K. and Nedishi, A. and Wada, Y.: The 31th Battery Symposium, Japan, 301(1990).
 15. 太細博利, 野崎健, 黒川浩助, 津田泉, 和田雄高, 堀米孝: 日本太陽エネルギー學會・日本風力エネルギー學會・合同研究発表會講演論文集, 73(1989).
 16. Sum, E. and Skyllas-Kazacos, M.: *J. Power Sources*, **15**, 179(1985).
 17. Sum, E., Rychick, M. and Skyllas-Kazacos, M.: *J. Power Sources*, **16**, 85(1985).
 18. Rychick, M. and Skyllas-Kazacos, M.: *J. Power Sources*, **19**, 45 (1987).
 19. Skyllas-Kazacos, M. and Grossmith, F.: *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2950(1987).
 20. Rychick, M. and Skyllas-Kazacos, M.: *J. Power Sources*, **22**, 59 (1988).
 21. Kazacos, M. and Skyllas-Kazacos, M.: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2759(1989).
 22. 野崎健, 浜本修, 三根孝一, 小澤丈夫: 電氣化學, **55**, 229(1989).
 23. 金成克彦, 野崎健, 小澤丈夫: 電氣化學, **55**, 251(1987).
 24. de Korosy, F.: *DeCheMa-Monographien*, **47**, 477(1962).
 25. Bikson, B., and Grodzinski, J. J.: *Polymer*, **20**, 215(1979).
 26. Krillov, A. N., Egunob, A. B. and Korojev, B. M.: *Plast. Massy*, **8**, 54(1977).
 27. Ashahi Chemical Co.: HIPORE catalogue(1983).
 28. 이용욱, 김용렬, 강현춘, 신석재, 이병철, 강안수: 멤브레인, **5**(3), 109(1995).
 29. 大矢晴彦, 川原崇, 姜安洙, 相原雅彦, 根岸洋一: 電氣化學, **62**, 863(1994).
 30. 太細博利, 堀米孝, 野崎健, 金子浩子, 根岸明, 和田雄高: 第31回電池討論要旨集, 301(1992).
 31. 野崎健, 黒川浩助, 和田雄高, 金子浩子, 津田泉: 第32回電池討論要旨集, 291(1992).