

바나듐 레독스 흐름전지용 Poly(arylene ether sulfone) 막의 특성

오성준 · 정재현 · 신용철* · 이무석* · 이동훈* · 추천호** · 김영숙** · 박권필†

순천대학교 화학공학과

540-742 전남 순천시 매곡동 315

*코오롱인더스트리(주) Eco연구소 중앙기술원

446-797 경기도 용인시 기흥구 마북동 207-2

**ETIS

415-813 경기도 김포시 고촌읍 풍곡리 431-1

(2013년 8월 21일 접수, 2013년 9월 23일 수정본 접수, 2013년 9월 29일 채택)

Characteristics of Poly(arylene ether sulfone) Membrane for Vanadium Redox Flow Battery

Sung-June Oh, Jae-Hyeon Jeong, Yong-Cheol Shin*, Moo-Seok Lee*, Dong-Hoon Lee*, Cheun-Ho Chu**,
Young-Sook Kim** and Kwon-Pil Park†

Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Chonnam 540-742, Korea

*Kolon Research Institute, 207-2 Mabuk-dong, Giheung-gu, Youngin, Gyeonggi 446-797, Korea

**ETIS Co, Punggok-ri, Gochon-eup, Gimpo-si, Gyeonggi 415-813, Korea

(Received 21 August 2013; Received in revised form 23 September 2013; accepted 29 September 2013)

요 약

최근에 대용량 에너지 저장 시스템으로 레독스 흐름전지(Redox Flow Battery, RFB)가 활발히 연구·개발되고 있다. 불소계막을 대신할 저가의 탄화수소막이 RFB막으로 주목받고 있다. 본 연구에서는 Poly(arylene ether sulfone) (PAES) 막을 사용해 고가의 불소계막과 그 특성을 바나듐 레독스 흐름전지(VRB, Vanadium Redox Flow Battery)조건에서 비교하였다. 바나듐 이온투과도, 이온 교환 용량, OCV 변화, 팽윤, 충·방전 곡선, 에너지 효율 등을 측정했다. PAES 막은 Nafion 117막에 비해 바나듐 이온투과도가 낮고, 이온교환용량은 커서 Nafion 117을 사용한 RFB보다 에너지 효율이 높았다.

Abstract – Recently, there are many efforts focused on development of Redox Flow Battery (RFB) for large energy storage system. Economical hydrocarbon membranes alternative to fluorinated membranes for RFB membrane are receiving attention. In this study, characteristics of poly(arylene ether sulfone) (PAES) were compared with expensive fluorinated membrane at VRB (Vanadium Redox Flow Battery) operation condition. Permeability of vanadium ion through membrane, ion exchange capacity (IEC), change of OCV, swelling, charge-discharge curves and energy efficiency were measured. PAES membrane showed lower permeability of vanadium ion, higher IEC and then higher energy efficiency compared with Nafion 117 membranes.

Key words: RFB, Poly(arylene ether sulfone), Permeability Membranes, IEC, Energy Efficiency

1. 서 론

최근에 이산화탄소 감축 의무에 따라 태양광, 풍력발전 등 신재생에너지의 보급이 확대되고 있다. 대규모 태양광 발전이나 풍력 발전의 경우 환경의 변화에 따라 출력의 변동이 커 전력저장용 대용량 2차 전지가 필요하다. 대용량의 전력 저장이 가능한 2차 전지로는 납축전지, NaS 전지 그리고 레독스 흐름전지(Redox Flow Battery, RFB) 등이 있다. 납축전지는 낮은 에너지 밀도, 짧은 수명, 중금속인 납 사용 문제 등이 있고 NaS 전지는 300 °C 이상의 고온에서 작동해

야하고 운전 단가가 높은 점 등이 단점이다. 이에 비해 RFB는 상온 작동형이며 대형화가 편리하며 초기비용이 낮은 점 등이 장점이어서 현재 연구개발이 활발히 진행되고 있다[1].

RFB는 두 활물질(electroactive material)의 산화-환원을 통해 충·방전되면서 에너지를 저장하는 시스템이다. RFB 구성요소는 2개의 전해질(활물질) 저장탱크와 전해질을 순환시키는 펌프 그리고 이온 교환막과 anode, cathode로 되어 있다. 활물질은 V, Br, Fe, Cr, Zn, Ti 등을 강산수용액에 용해하여 제조한 전해질을 사용한다[1]. 막은 두 활물질의 혼합을 막고 이온 전도의 역할을 한다. 그래서 막은 높은 이온 전도도, 낮은 수분 흡수(water uptake), 높은 화학적, 열적 안정성이 요구된다[2]. 막은 RFB의 성능과 경제성을 좌우하는 중요

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr

한 요소다. 지금까지 Nafion 계통의 불소계 이온교환막이 많이 사용되었는데 고가여서 이를 대체할 막 개발이 활발히 진행되고 있다. 불소계를 대신할 탄화수소계 이온교환막으로 poly(diallyl-bisphenol ether ether ketone) [3], Diels Alder poly(phenylene)s [4], Chlorosulfonated polyethylene [5], Polyethyl ene/poly(4-vinylbenzyl chloride) (PE/VBC) [6], Vinylbenzyl chloride-co-styrene-co-hydroxyethylacrylate [7], Poly(arylene ether sulfone) [8], Poly(phthalazinone ether ketone) [9] 등이 연구되고 있는데, 본 연구에서 Poly(arylene ether sulfone) 막을 RFB 막으로 사용해서 그 특성을 Nafion 막과 비교 검토하였다.

2. 실험

2-1. 단위전지 및 충·방전 성능평가

VRB 단위전지는 전극으로 카본펠트, 이온교환막, graphite plate, 집전판, 알루미늄 end plate로 구성하였다. 이온교환막은 불소계막으로 Nafion 117 막을 탄화수소막으로 PAES 막을 사용했는데, PAES 막은 (주)코오롱인더스트리로부터 제공받았다. PAES 막은 폴리에미드로 강화시킨 것으로 두께 38 μm , 유효면적 25 cm^2 인 막을 사용했다. 그리고 음극탱크에는 2.0 M H_2SO_4 에 1.0 M V^{3+} , 양극탱크에는 2.0 M H_2SO_4 에 1.0 M VOSO_4 를 각각 용해시킨 용액 40 ml 씩을 사용했다. 탱크에 저장된 각각의 활물질 용액을 cell에 30~50 ml/min 유속으로 순환시키면서 충·방전 실험을 실시했다. 충·방전기(WonAtech, WBCS 3000)로 40 mA/cm^2 로 일정전류를 흘려주면서 충전은 1.6 V까지, 방전은 1.0 V 까지 반복하면서 충방전 성능을 측정하였다. 에너지 효율은 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$\text{Energy Efficiency} = \frac{\int_0^t I_d V_d dt}{\int_0^t I_c V_c dt} \quad (1)$$

이 식에서 I_d 는 방전 전류량, I_c 는 충전 전류량, V_d 는 방전전압, V_c 는 충전 전압, t 는 충전 또는 방전 시간이다.

2-2. 막 물성

2-2-1. IEC

상온에서 하루 동안 막을 건조시킨 다음 무게를 측정하였다. 건조시킨 막을 1.0 mol/L NaCl 용액에 24시간 동안 침지해 H^+ 이온을 침출시켰다. 페놀프탈레인 지시약과 0.01 mol/L NaOH 용액을 이용해 적정하고 다음 식 (2)에 의해 IEC를 계산하였다.

$$\text{IEC} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}}}{W_{\text{dry}}} \quad (2)$$

여기서 V_{NaOH} 는 소모된 NaOH의 부피, C_{NaOH} 는 NaOH 농도(mol/L), W_{dry} 는 건조된 막의 무게(g)다.

2-2-2. 바나듐 이온 투과도

VRB 셀에 측정하고자 하는 막을 넣고 체결한 다음 음극에는 1 M MgSO_4 를 2 M H_2SO_4 에, 양극에는 1M VOSO_4 를 H_2SO_4 2M에 용해시킨 용액을 순환시키면서 음극에서 바나듐 이온의 농도를 시간에 따라 측정해 투과도를 식 (3)에 의해 계산하였다. 바나듐 이온의 농도는 UV 분광광도계(Simadzu UV-1650PC)를 이용해 4가 이온 파장 767 nm에서 흡광도를 측정해 환산하였다.

$$V \frac{dC_t}{dt} = A \frac{P}{L} (C_0 - C_t) \quad (3)$$

여기서 V 는 용액 체적, C_0 는 초기 농도, C_t 는 t 시간에 MgSO_4 탱크의 바나듐 농도, A 는 용액에 접한 막의 면적, P 는 바나듐 이온 투과도, L 은 막의 두께다.

2-2-3. 수분 흡수, 팽윤

막의 수분 흡수(water uptake)는 건조시킨 막을 상온에서 증류수에 24시간 침지시킨 후 막 표면에 묻은 수분을 제거하고 침지 전후 무게를 측정해 식 (4)에 의해 계산하였다.

$$\text{Water uptake} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (4)$$

막의 수분 흡수에 의한 팽윤(swelling)도 건조시킨 막을 상온에서 증류수에 24시간 침지시킨 후 침지 전후 막의 두께를 측정해 식 (5)에 의해 계산하였다.

$$\text{Swelling} = \frac{T_{\text{wet}} - T_{\text{dry}}}{T_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (5)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. PAES 막의 특성

3-1-1. 바나듐 이온 투과도

막을 통과한 바나듐 이온의 농도를 간단히 측정하기 위해 바나듐 이온용액을 UV 분광광도계로 측정하였다. Fig. 1에서 4종류의 바나듐이온의 농도를 각 파장에서 UV에 의해 측정할 수 있음을 보이고 있다. 이 중에서 피크가 하나로 뚜렷하고 화학적으로 안정된 V^{+4} 이온을 이용해 바나듐이온 투과도를 측정하고자 검량곡선을 Fig. 2 처럼 구했다.

막의 바나듐이온 투과도를 측정하기 위해서 한쪽에는 V^{+4} 이온 용액을 순환시키면서 반대쪽으로 투과된 V^{+4} 이온 농도변화를 UV로 측정된 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 지금까지 보고된 논문들에서는 실험용기의 중앙을 막으로 막고 한쪽에 바나듐이온 용액을 넣고 반대쪽으로 투과된 바나듐이온 농도를 측정하는 방법을 사용하였는데, 본 연구는 VFB 셀을 이용해 투과도를 측정함으로써 VFB 실제 운전조건에 접근시키고자 하였다. 식 (3)에 의해 PAES 막의 투과도는 $28.6(10^{-7} \text{cm}^2 \text{min}^{-1})$ 이고 Nafion 117 막은 $56.2(10^{-7} \text{cm}^2 \text{min}^{-1})$ 이었다. Nafion 117막의 두께는 177 μm 로 PAES 막보다 4.4배 두꺼운데도 V^{+4} 이온 투과도가 2배 이상 높다. 탄화수소막은 불소계막보다 가스 투과도가 낮아 PEMFC에서 라디칼 발생이 작은 막으로서 장점을 갖고 있는데[10-12], 용액상에서도 바나듐 이온 투과도가 낮아 VRB에서 유리하게 사용될 수 있음을 보이고 있다. Luo 등[13]은 Nafion 117의 투과도가 $36.55(10^{-7} \text{cm}^2 \text{min}^{-1})$ 이라고 하였고, Seo 등[6]은 $29.7(10^{-7} \text{cm}^2 \text{min}^{-1})$, Fujimoto 등[4]은 $47.0(10^{-7} \text{cm}^2 \text{min}^{-1})$ 이라고 보고해 연구자에 따라 Nafion 117의 투과도에 차이가 있다. 본 연구 결과 Nafion 117 막 투과도는 $56.2(10^{-7} \text{cm}^2 \text{min}^{-1})$ 으로 Fujimoto 등[4]의 결과와 제일 가깝다. Fujimoto 등은 투과도 측정과정에서 양쪽 전해질의 용액을 교반하여 높은 투과도가 나왔으나 Seo 등[6]은 용액을 교반하지 않고 정치하여 물질전달이 잘 안되어 낮은 투과도가 나왔다. 본 연구에서는 셀과 음극, 양극 탱크에 용액을 순환시키며 측정

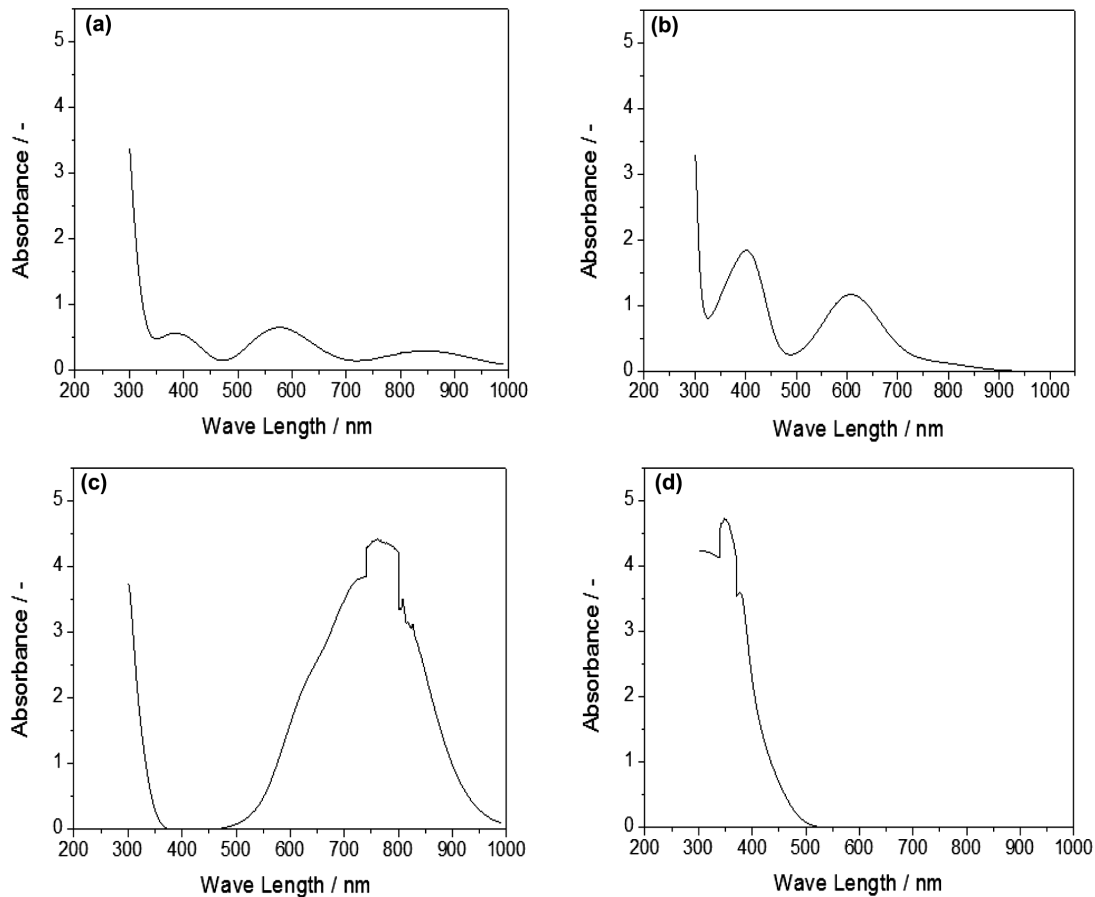


Fig. 1. The UV-vis spectra of different vanadium ion solutions: (a) V(II), (b) V(III), (c) V(IV), and (d) V(V).

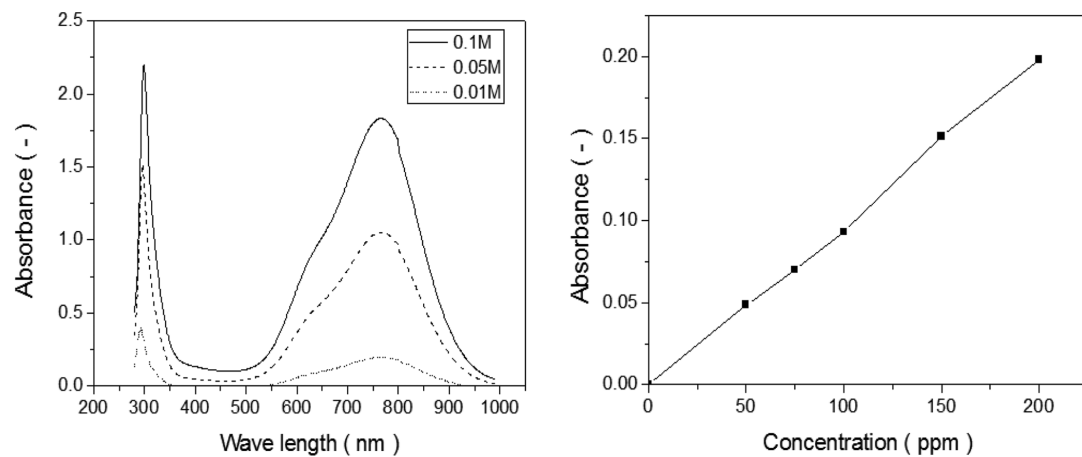


Fig. 2. The UV-vis spectra of V(IV) ion solutions with different concentrations and calibration curve.

한 결과 물질전달이 잘 되어 높은 투과도가 나온 것이라 본다.

3-1-2. OCV 변화

바나듐 이온들의 막을 통한 투과도가 셀 성능에 얼마나 영향을 줄 수 있는지를 확인하기 위해 양쪽 탱크에 VO_2^+ 이온과 V^{2+} 이온을 채워주고 셀에 순환시키면서 OCV 변화를 측정하였다. Fig. 4에 나타난 것처럼 OCV가 천천히 감소하다가 일정 시간에서 급하게 감소하였다. 바나듐 이온 투과도가 더 작은 PAES 막의 OCV 감소가 더 느리게

진행되었다. PAES 막의 OCV가 급하게 떨어지는 시간이 Nafion 117 막의 약 1.7배로 바나듐 이온 투과도와 비슷한 경향을 보이고 있다. OCV가 약 1.3 V가 되었을 OCV가 급하게 감소하는 것은 Zhang 등[3]의 논문에서도 보고되었는데, 전류가 흐르는 충·방전 시에도 충·방전 곡선에 비슷한 현상이 나타난다.

3-1-3. IEC, 수분 흡수, 팽윤

식 (2)에 의해 IEC를 측정한 결과, Nafion 117은 1.09 mmol/g이고

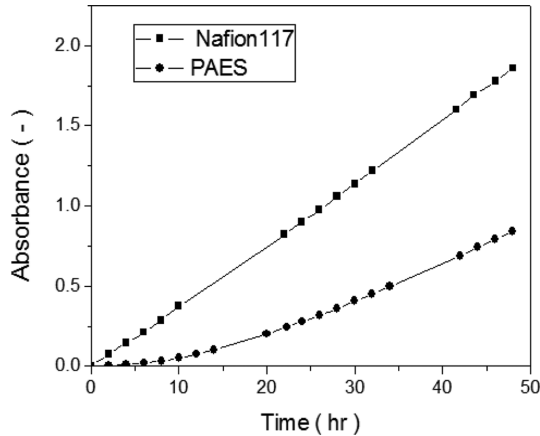


Fig. 3. Variation of vanadium ion concentration (V(IV)) of Nafion 117 and PAES membranes with the elapsed time.

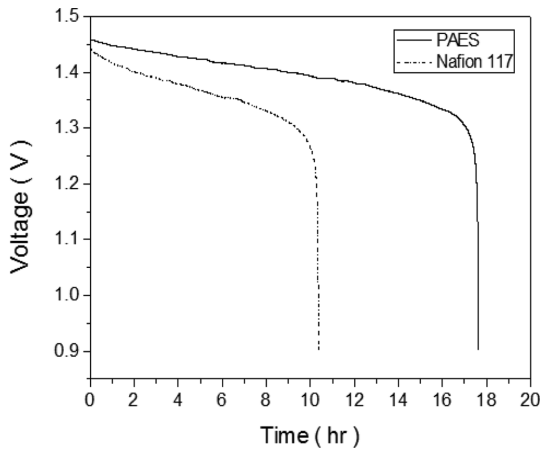


Fig. 4. OCV decay curves of the VRF cell assembled with Nafion 117 and PAES membranes.

PAES 막은 1.86 mmol/g 으로 PAES 막의 IEC가 더 높았다(Table 1). 다른 연구자들에 의하면 Nafion 117의 IEC가 0.91 mmol/g [13], 0.94 mmol/g [6], 0.99 mmol/g [4]으로 본 실험 결과보다 약간 작은 값을 나타내고 있다. 같은 PAES 막인데 슬폰화도(Degree of sulfonation, DS)가 50%인 So 등[8]의 결과는 1.98 mmol/g 이었다. 본 실험의 막은 DS가 40%로 DS가 높아지면서 IEC가 높아졌다고 본다. 전반적으로 PAES 막이 Nafion 막보다 약 2배 IEC가 높은 막임을 확인하였다. PAES의 물 흡수, 팽윤이 각각 23.95%, 19.10%로 Nafion 117의 18.86%, 11.70% 보다 모두 높았다(Table 1). 물 흡수, 팽윤이 높은 것은 친수성인 슬폰산기 때문으로 DS에 의해 조절할 수 있다.

3-2. 셀 구동 최적 조건 실험

최적의 셀 체결 압력을 찾기 위해서 셀 체결 압력에 따른 에너지 효율 변화를 Fig. 5에 나타냈다. 60토크에서 100토크까지 체결압을 변화시키면서 에너지 효율을 측정한 결과 90토크에서 최고 효율을

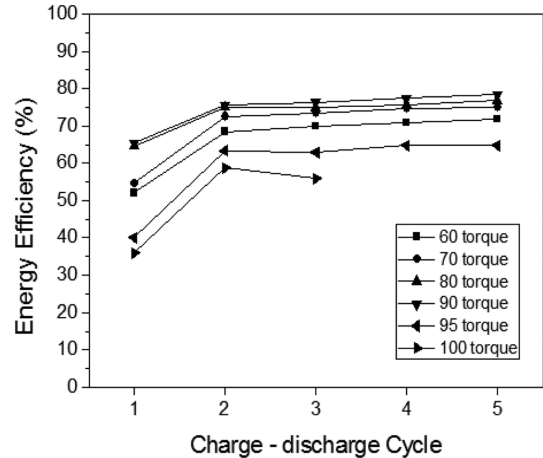


Fig. 5. Variation of energy efficiency of PAES membrane cells assembled with different forces (torques).

얻었고 90토크 이상에서는 체결압을 증가시킴에 따라 에너지 효율이 감소하는 경향을 보이고 있다. 60~70토크로 체결압이 낮을 때는 카본 펠트와 막 그리고 펠트와 분리판의 접촉 저항이 커서 에너지 효율이 낮은 것으로 판단된다. 95토크 이상일 때는 압력이 너무 높아 펠트를 통과하는 전해질의 흐름이 좋지 않아서 농도 분극(concentration polarization)이 커질 수 있다. 또 하나는 높은 압력에 의해 셀 내부 빈 공간이 감소해 같은 유속이지만 체류시간(residence time)이 작아져서 반응이 완결되지 못한 상태로 셀을 빠져 나가 저장탱크에 유입되는 원인으로 생각할 수 있다. 체결압이 60, 80, 90, 95, 100토크로 증가함에 따라 체류시간은 14.7, 14.6, 13.4, 13.2, 13.0 초로 감소한다. 접촉 저항 영향보다 반응시간 영향이 크다고 하면 체류시간은 13.4초 일 때가 최적임을 나타낸 것이다.

체결압을 80토크로 고정하고 전해질 순환속도에 따른 에너지 효율을 측정한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. $1.2 \text{ ml/cm}^2\text{min}$ 과 $1.6 \text{ ml/cm}^2\text{min}$

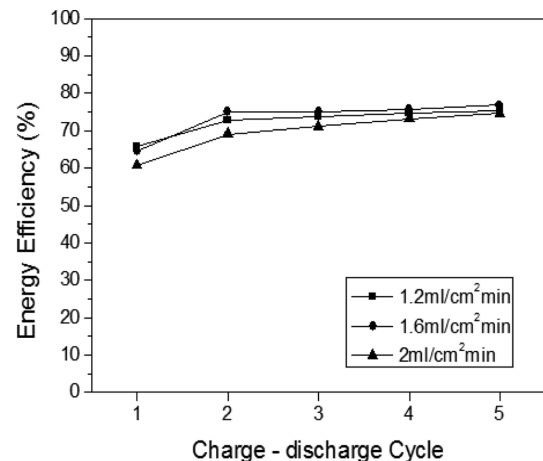


Fig. 6. Variation of energy efficiency of PAES membrane cells with different flow rates.

Table 1. Membrane properties of PAES and Nafion 117

	IEC (mmol/g)	Swelling (%)	Water uptake(%)	Permeability ($10^{-7} \text{ cm}^2/\text{min}$)
PAES	1.86	19.10	23.95	28.6
Nafion 117	1.09	11.70	18.86	56.2

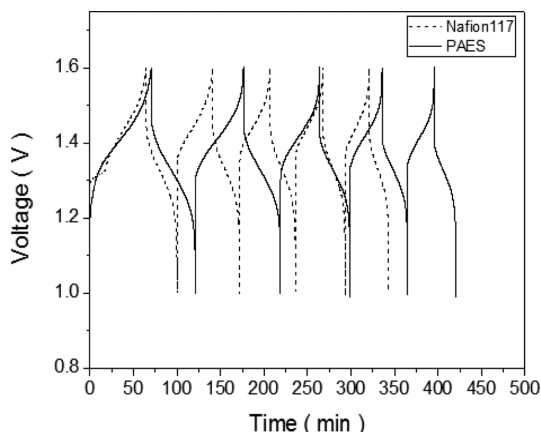


Fig. 7. Comparison of charge-discharge curves with Nafion 117 and PAES membranes in a VRB single cells.

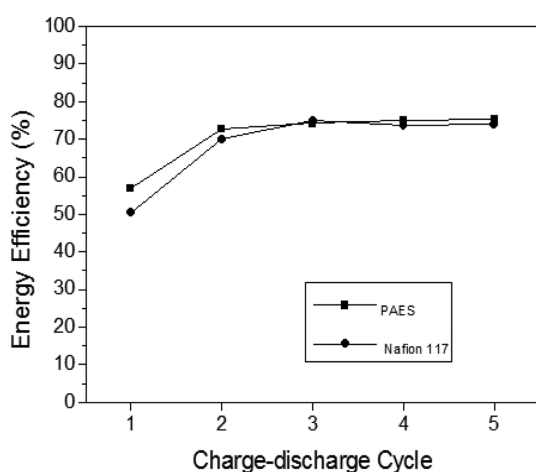


Fig. 8. Comparison of energy efficiencies with Nafion 117 and PAES membranes in a VRB single cells.

은 거의 같고 2.0 ml/cm²/min 유속에서 에너지 효율이 2~5% 감소하였다. 이것은 앞에서도 언급했듯이 유속 증가에 의한 체류시간의 감소 때문이라고 본다. 80토크 체결압에서 1.2, 1.6 ml/cm²/min이면 각각 체류시간이 17.8, 13.4 초인데 2.0 ml/cm²/min에서 체류시간이 10.7초로 짧아 완전히 반응하지 못하고 셀을 통과하는 활물질양이 많아서 에너지 효율이 감소한 것이라고 사료된다.

3-3. 충·방전 성능

PAES 막과 Nafion 117 막을 체결한 셀의 충방전 그래프와 에너지 효율 그래프를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타냈다. PAES 막 셀의 에너지 효율이 Nafion 막 셀의 에너지 효율보다 첫 사이클에서 6% 높고 나머지 사이클에서 약간 높다. PAES 막의 바나듐이온 투과도가

Nafion 막 투과도 보다 작고 PAES 막 IEC가 Nafion 막 IEC 보다 높은 효과 때문에 PAES 막 에너지효율이 Nafion 막 에너지 효율보다 높아졌다고 본다. Table 2에 충·방전 5사이클 동안 전류효율, 전압효율, 에너지효율 변화를 나타냈다. 사이클 횟수가 많아지면서 충전 방전시간이 짧아지고 전류효율은 증가하고 있다. 이것은 충·방전시간이 짧아지면서 막을 통과하는 활물질 양이 감소하기 때문이다. 즉 자기 방전(self-discharge) 속도가 감소했기 때문이다[14]. 하지만 충·방전 횟수가 증가하면서 전체 분극(overall polarization)이 증가해 전압 효율은 감소했다. 전류 효율 증가에 비해 전압 효율 감소 정도가 작아 두 값을 곱한 에너지 효율은 충·방전 횟수가 증가함에 따라 약간 상승함을 볼 수 있다.

충·방전 과정에서 V²⁺ 이온의 용액이 공기와 접촉하면서 산화에

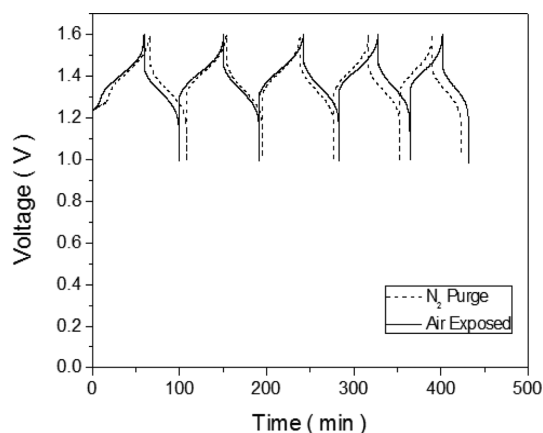


Fig. 9. Comparison of charge-discharge curves of VRB without nitrogen purge and with nitrogen purge.

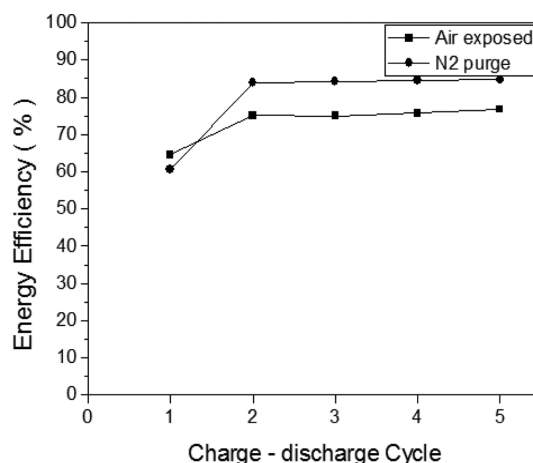


Fig. 10. Comparison of energy efficiencies VRB without nitrogen purge and with nitrogen purge.

Table 2. Variation of efficiencies with number of charge-discharge cycles

Cycle No.	Current efficiency(%)		Voltage efficiency(%)		Energy efficiency (%)	
	Nafion117	PAES	Nafion117	PAES	Nafion117	PAES
1 cycle	54.4	61.9	92.7	91.8	50.4	56.8
2 cycle	77.7	80.2	90.4	90.5	69.9	72.6
3 cycle	82.8	82.2	90.4	90.3	74.9	74.2
4 cycle	81.5	83.0	90.4	90.2	73.7	74.9
5 cycle	81.8	83.8	90.4	89.9	73.9	75.3

의해 색깔이 변하는 현상이 있어, 충·방전 시작 전에 V^{3+} 가 용액을 질소로 30분간 퍼지하고 밀봉해 공기를 차단시킨 상태에서 충·방전을 실시했다. Fig. 9, 10에 공기와 노출했을 때와 차단되었을 때 충·방전 그래프와 에너지 효율을 비교해 나타냈는데, 공기 접촉을 차단했을 때 에너지 효율이 상승했다. 이와 같은 현상은 V^{2+} 이온이 산소와 접촉하면서 산화될 때의 전하량 손실이 없기 때문이라고 본다.

4. 결 론

PAES 막을 바나듐 레독스 흐름 전지에 적용해 그 특성을 연구한 결과를 요약해 정리하면 다음과 같다.

PAES막의 바나듐 이온 투과도는 $28.6(10^{-7} \text{cm}^2 \text{min}^{-1})$ 으로 Nafion 117 막 의 약 0.5배로 투과도가 작았고, IEC는 1.86mmol/g 으로 Nafion 117의 1.7배 높아 RFB에 적용하기에 우수한 특성을 보였다. 그러나 수분 흡수와 swelling이 Nafion 117 막보다 높았다. PAES 막과 Nafion 117 막으로 셀을 체결해 충·방전 실험결과 PAES 막의 셀 에너지 효율이 Nafion 117 막보다 높았다. 바나듐 용액을 질소 퍼지하고 공기와 접촉하지 않게 밀봉해 바나듐 2가 산소와 접촉해 산화하는 현상을 방지함으로써 에너지 효율이 약 8% 증가하였다. PAES 막을 사용해 질소 퍼지하고 공기와 접촉하지 않게 밀봉했을 때 1사이클을 제외한 나머지 충·방전 에너지 효율은 88.7%로 높은 효율을 얻어 PAES 막이 RFB 막으로 적용 가능함을 보였다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부 World Premier Materials (WPM, 10037748) Program의 일환으로 수행되었습니다.

References

1. León, C. P., Ferrer, A. F., González, J. G., Szánto, D. A. and Walsh, F. C., "Redox Flow Cells for Energy Conversion," *J. Power Sources*, **160**, 716-32(2006).
2. Prifti, H., Parasuraman, A., Winardi, S., Lim, T. M. and Maria, K. S., "Membranes for Redox Flow Battery Applications," *Membranes*, **2**, 275-306(2012).
3. Zhang, H., Zhang, H., Li, X., Mai, Z., Wei, W. and Li, Y., "Crosslinkable Sulfonated Poly(diallyl-bisphenol ether ether ketone) Membranes for Vanadium Redox Flow Battery Application," *J. Power Sources*, **217**, 309-315(2012).
4. Cy, F., Kim, S., Stains, R., Wei, X., Li, L. and Yang, Z. G., "Vanadium Redox Flow Battery Efficiency and Durability Studies of Sulfonated Diels Alder poly(phenylene)s," *Electrochem. Commun.*, **20** 48-51(2012).
5. Hwang, G. J. and Ohya, H., "Preparation of Cation Exchange Membrane as a Separator for the All-vanadium Redox Flow Battery," *J. Membr. Sci.*, **120**, 55-66(1996).
6. Seo, S. J., Kim, B. C., Sung, K. W., Shim, J. M., Jeon, J. D., Shin, K. H., Shin, S. H., Yun, S. H., Lee, J. Y., Moon, S. H., "Electrochemical Properties of Pore-filled Anion Exchange Membranes and Their Ionic Transport Phenomena for Vanadium Redox Flow Battery Applications," *J. Membr. Sci.*, **325** 553-58(2008).
7. Park, S. G., Kwak, N. S., Hwang, C. W., Park, H. M. and Hwang, T. S., "Synthesis and Characteristics of Aminated Vinyl Benzyl Chloride-co-styrene-co-hydroxy Ethyl Acrylate Anion-exchange Membrane for Redox Flow Battery Applications," *J. Membr. Sci.*, **423-424**, 429-437(2012).
8. So, S. Y., Yoon, Y. J., Kim, T. H., Yoon, K. S. and Hong, Y. T., "Sulfonated Poly(arylene ether sulfone)/functionalized Silicate Hybrid Proton Conductors for High-temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *J. Membr. Sci.*, **381**, 204-210(2011).
9. Zhang, B., Zhang, S., Xing, D., Han, R., Yin, C. and Jian, X., "Quaternized Poly(phthalazinone ether ketone ketone) Anion Exchange Membrane with Low Permeability of Vanadium Ions for Vanadium Redox Flow Battery Application," *J. Power Sources*, **217**, 296-302(2012).
10. Lawrence, J. and Yamaguchi, T., "The Degradation Mechanism of Sulfonated Poly(arylene ether sulfone)s in An Oxidative Environment," *J. Membr. Sci.*, **325**, 633-640(2008).
11. Lee, H., Kim, T. H., Sim, W. J., Kim, S. H., Ahn, B. K., Lim, T. W. and Park, K. P., "Pinhole Formation in PEMFC Membrane After Electrochemical Degradation and Wet/dry Cycling Test," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 487-491(2011).
12. Song, J. H., Kim, S. H., Ahn, B. K., Ko, J. J. and Park, K. P., "Effect of Electrode Degradation on the Membrane Degradation in PEMFC," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **51**(1), 68-72(2013).
13. Luo, Q., Zhang, H., Chen, J., You, D., Sun, C., Zhang, Y., "Preparation and Characterization of Nafion/SPEEK Layered Composite Membrane and Its Application in Vanadium Redox Flow Battery," *J. Membr. Sci.*, **325**, 553-58(2008).
14. Zhao, P., Zhang, H., Zhou, H., Chen, J., Gao, S., Yi, B., "Characteristics and Performance of 10 kW Class All-vanadium Redox-flow Battery Stack," *J. Power Sources*, **162**, 1416-1420(2006).