*Journal of Radiation Industry* 7 (1) : 61~67 (2013)

# 방사선을 이용한 바나듐 레독스 흐름전지용 이온 투과선택성 분리막의 제조 및 특성 평가

손 준 용 · 송 주 명 · 신 준 화*

한국원자력연구원 첨단방사선연구소

# Preparation and Characterization of Ionic Permselective Membrane by Radiation Grafting for Vanadium Redox Flow Battery

Joon-Yong Sohn, Ju-Myung Song and Junhwa Shin*

*Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup 580-185, Korea*

**Abstract - In this study, we developed ionic permselective membrane as a core material of redox flow battery using radiation grafting method. Two ionic permselective membranes, ETFE-*g*-PSSA and ETFE-*g*-PVBSA were prepared by radiation grafting with styrene and VBC followed by sulfonation, respectively. We confirmed that the prepared membranes were successfully prepared via FT-IR. The prepared ionic permselcetive membranes were characterized and the performance of the membranes were evaluated as ionic permselective membranes for vanadium redox flow battery.**

**Key words : Vanadium redox flow battery, Ionic permselective membrane, Radiation, Grafting**

## 서 론

화석연료의 지속적인 사용으로 인한 이산화탄소의 배출이 지구온난화를 촉진시키고 이로 인해 생태계가 급속히 파괴되고 있다. 전 세계적으로 지구온난화의 주범인 이산화탄소를 줄이기 위해 화석연료를 대체할 신재생에너지 개발이 핫 이슈로 떠오르고 있다. 그러나 풍력 태양광과 같은 신재생에너지는 바람이 불고 태양광이 있을 때만 전력을 생산하기 때문에 지속가능한 전력의 사용을 위해서 전력의 효율적인 생산과 분배가 필요하다. 바람이 불거나 태양광이 있을 때 전력을 생산하여 저장해 두었다가 바람이 불지 않거나 태양광이 없는 날에 저장된 전력을 분배하는 스마트 그리드 시스템이 갖춰져야 한다. 스마트 그리트 시스템에서 전력의 효율적인 생산과 분비를 위해서는 반드시 대용량의 에너지 저장장치가 필요하다 (Barton *et al.* 2004; Lund *et al.* 2005; Chen *et al.* 2009). 대용량 에너지 저장장치에는 이차전지, 플라이휠, 압축공기 저장장치, 양수발전, 레독스 흐름 전지가 있으며 이중 상대적으로 위험성이 적고, 재활용과 대용량화가 용이하며, 설비 구축 비용이 저렴하고, 10년 이상 수명이 입증된 레독스 흐름 전지가 신재생에너지에서 생산된 전력을 저장할 수 있는 대용량 에너지 저장 장치로 급부상하고 있다 (Leon *et al.* 2006; Skyllas *et al.* 2010). 레독스 흐름 전지는 기존 이차전지와는 달리

* Corresponding author: Junhwa Shin, Tel. +82-63-570-3575, Fax. +82-63-570-3089, E-mail. shinj@kaeri.re.kr

전해액 중의 활물질이 산화 환원 되어 충방전되는 시스템으로 전해액의 화학적 에너지를 직접 전기에너지로 저장시키는 전기화학적 축전장치이다 (Joerissen *et al.* 2003). 레독스 흐름 전지에서 이온 투과선택성 분리막은 전지의 수명과 가격을 결정하는 핵심 부품으로 이온의 선택 투과성이 높아야 하고, 전기적 저항이 작아야 하며 용질, 용매의 확산계수가 작아야 한다. 또한 화학적으로 안정해야 하며, 기계적 강도가 우수하고 가격이 저렴해야 한다. 레독스 흐름 전지용 이온 투과선택성 분리막으로 DuPont사의 Nafion과 Asahi Glass사의 CMV, AMV, DMV 막이 널리 사용되고 있다 (Jin *et al.* 2010). 바나듐 레독스 흐름 전지의 이온 투과선택성 분리막은 전해질로 전이금속과 강산인 황산을 혼합한 활물질을 사용하기 때문에 높은 내산성, 내산화성, 선택투과성이 우수한 막이 필요하다. Nafion 막을 바나듐 레독스 흐름 전지의 이온선택투과성 분리막으로 사용할 경우 바나듐 이온의 투과로 에너지 효율이 떨어지는 단점이 있고 CMV 이온 투과선택성 분리막을 사용할 경우에는 수명 특성이 떨어지는 단점이 있다. 이런 단점들을 극복하기 위해서 이온 투과선택성 분리막의 제조와 성능 향상에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. PE separator, silica PE 복합막, ultra-microporous filter막, SPEEK 등 다양한 연구가 보고되고 있다 (Hwang *et al.* 1996; Schwenzer *et al.* 2011).

또한, 불소계 상용필름에 방사선 그라프팅 기술을 이용하여 다양한 관능기를 가진 기능성막을 제조할 수 있다 (Fei *et al.* 2010, 2011, 2012; Lee *et al.* 2011, 2012a, b; Sohn *et al.* 2012a, b). 본 연구에서는 연료전지막으로 제조되었던 ETFE-*g*-PSSA와 ETFE-*g*-PVBSA를 이온 투과선택성 분리막으로서의 특성을 확인하고 바나듐 레독스 흐름전지용 이온 선택성 분리막으로서의 가능성을 확인하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 1. 시약 및 재료

본 연구에서 ETFE 불소고분자 필름은 Asahi Glass Co. Ltd에서 구입을 하였고 스티렌 (Styrene)과 VBC (Vinylbenzyl Chloride) 단량체는 Sigma-Aldrich Co. Ltd에서 구입하였다. 디클로로메탄 (DCM), 1,2-디클로로에탄 (99.5%), 이소프로판올 (99.5%) 아세트산 (acetic acid)은 Showa에서 구입하였고, 1,4-다이옥산 (99.5%)은 Daejung Chemical & Metals Co., Ltd 에서 구입하였다. Thiourea (99%)는 Acros Chemical Co., 아세톤, 수산화나트륨 (NaOH), 에탄올 (99%)은 Samchun Chemical Co., Ltd.에서 구입을 하였고 THF와 세척 용매는 일반 시약회사에서 구입하였다. 본 실험에서 사용한 시약과 용매는 추가적인 정제과정 없이 사용하였다.

### 2. 방사선 그라프트를 이용한 ETFE-*g*-PSSA 제조

방사선 그라프트 골격 필름으로 사용한 필름은 화학적 안정성이 뛰어나고 기계적 강도가 높으며 방사선에 상대적으로 안정한 ETFE 필름을 사용하였다. ETFE 필름에 스티렌 고분자를 그라프팅 시키기 위하여 필름을 아세톤으로 수차례 세척한 후 60°C에서 12시간 동안 건조시키고 디클로로메탄 (DCM)으로 희석된 스티렌 용액에 함침 시킨 후 10분간 질소로 충진하여 용액에 존재하는 산소를 제거시킨 후 다양한 선량 (선량율 2 kGy $h^{-1}$)으로 조사하였다. 방사선 선원으로 $^{60}$Co (한국원자력연구원, 첨단방사선연구원)이 사용되었고 조사가 끝난 후 필름을 DCM으로 24시간에 걸쳐 세척하여 homopolymer를 제거하였고 진공오븐에서 60°C로 24시간 동안 건조하였다. 그라프트된 필름의 그라프트율 (DOG: degree of grafting)을 구하기 위해 아래의 식을 이용하였다.

$$DOG\,(\%) = (W_g - W_o) \times 100/W_o \quad (1)$$

이 식에서 $W_g$는 그라프트 후 막의 무게 (g)이고, $W_o$는 그라프트 전 막의 무게 (g)를 나타낸다.

술폰화 반응을 위해서 ETFE-*g*-PS 막을 chlorosulfonic acid/1,2-dichloroethane (2 v/v%) 혼합액에 담가 24시간 동안 반응시켰다. 반응 후 필름에 결합된 $-SO_2Cl$을 $-SO_3H$으로 전환하기 위하여 3시간 동안 60°C 증류수에 침지하여 가수분해시키고 이 후 수차례 증류수로 세척하여 ETFE 필름에 스티렌 술폰산 고분자가 그라프트된 이온 투과선택성 분리막을 제조하였다 (Fig. 1(A)).

### 3. 방사선 그라프트를 이용한 ETFE-*g*-PVBSA 제조

방사선 동시조사 방법으로 VBC (Vinylbenzyl Chloride) 단량체를 불소고분자 필름에 그라프트 시키기 위해서 다음과 같은 조건으로 실험을 진행하였다. 먼저 그라프팅 지지체로 사용되는 불소고분자 필름을 아세톤으로 수차례 세척한 후 60°C에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조된 필름은 디클로로메탄 (DCM)을 비롯한 용매와 VBC 단량체가 적절한 비율로 혼합된 용액에 함침시킨 후 10분간 질소로 충진하여 용액에 존재하는 산소를 제거시키고 $^{60}$Co 선원 (한국원자력연구원, 첨단방사선연구소)에서 발생되는 감마선에 노출시켜 주어진 선량 및 선

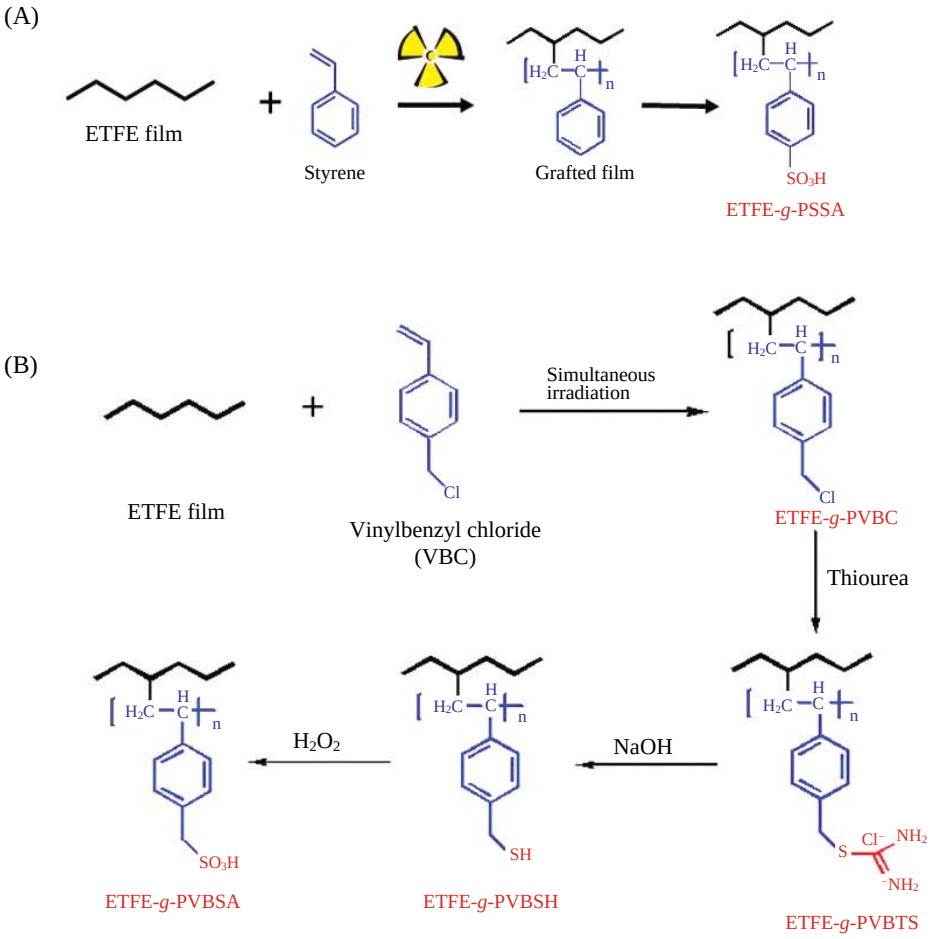


**Fig. 1.** Reaction scheme for ionic permselective membranes prepared by radiation grafting: (A) ETFE-*g*-PSSA and (B) ETFE-*g*-PVBSA.

량률 (2 kGy $h^{-1}$)로 조사하였다. 조사가 끝난 후 필름을 디클로로메탄으로 24시간 동안 3차례에 걸쳐 세척하여 VBC homopolymer를 제거하였고 세척된 필름은 진공오븐에서 60°C로 12시간 동안 건조시켜 그라프트된 필름을 얻었다. VBC가 그라프트된 막의 술폰화 과정은 다음과 같이 진행되었다. 제조된 ETFE-*g*-PVBC막을 thiourea (200 mg)이 첨가된 ethanol용액 20 ml에 담그고, 40°C에서 6시간 동안 반응시켰다. 반응된 막을 ethanol로 여러 번 세척하였으며, 진공오븐에 60°C에서 건조시켰다. 상기 제조된 ETFE-*g*-PVBTS막을 NaOH (4 g)이 첨가된 50 ml 수용액에 상온에서 8시간 동안 담그고 반응된 막을 묽은 염산과 증류수로 세척액의 pH가 중성이 될 때까지 세척한 후, 60°C 진공오븐에서 건조시켰다. 건조된 ETFE-*g*-PVBSH막을 $H_2O_2$ (30% 수용액)/acetic acid이 30 : 70의 부피비로 첨가된 용액에 담그고, 상온에서 8시간 동안 반응시킨 후 제조된 막을 증류수로 여러 번 세척하고, 60°C 진공오븐에 건조시켜 ETFE-*g*-PVBSA막을 제조하였다 (Fig. 1(B)).

### 4. FT-IR

ETFE에 스티렌과 VBC 단량체의 그라프트 및 술폰화 여부를 관찰하기 위해 FT-IR spectrometer (Brucker, Tensor-37)를 이용하여 4000～500 $cm^{-1}$ 파장 범위에서 적외선 스펙트럼을 측정하고 비교 분석하여 관찰하였다.

### 5. IEC 측정

이온교환용량을 측정하기 위하여 이온 투과선택성 분리막을 과량의 NaCl수용액 (3 M)에 24시간 동안 함침시킨 후 용액에 생성된 HCl을 NaOH로 적정하여 얻었고 다음과 같은 식에 의해 $IEC_{EXP}$를 계산하였다. 여기서 N은 적정한 NaOH의 Normal 농도이고, Y는 적정된 NaOH의 양 (ml)를 나타낸다.

$$IEC_{EXP}\,(meq/g) = N\,(meq/ml) \times Y\,(ml) / \text{weight of sample}\,(g) \quad (2)$$

정확한 IEC측정을 위하여 적정 (Titration)은 DL22 적

**Table 1.** DOG of ETFE-*g*-PSSA and ETFE-*g*-PVBSA membranes prepared with different composition and irradiation conditions

| Sample name | ETFE thickness (μm) | Monomer: Solvent (v/v) | Dose rate (kGy $h^{-1}$) | Dose (kGy) | DOG (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| E50PSSA27 | 50 | Styrene:DCM (4/6) | 2 | 20 | 27 |
| E50PSSA34 | | | | 30 | 34 |
| E50PVBSA34 | | VBC:DCM (4/6) | | 30 | 34 |
| E50PVBSA49 | | | | 60 | 49 |

정기 (Mettler toledo)를 사용하였다.

### 6. 함수율 (Water uptake) 측정

함수율 측정은 제조된 이온 투과선택성 분리막의 젖은 무게와 건조 무게로 부터 구해지며, 젖은 무게는 증류수에 24시간 동안 함침시킨 후 막 표면의 물기를 제거하고 무게를 측정하였다. 계산식은 다음과 같으며 이 식에서 $W_W$는 젖은 무게, $W_0$는 건조된 이온 투과선택성 분리막의 무게이다.

$$\text{함수율 (Water uptake) (\%)} = [(W_W - W_0) \times 100]/W_0 \quad (3)$$

### 7. 이온 전도도 (Ionic conductivity) 측정

제조된 이온 투과선택성 분리막의 이온전도도를 측정하기 위해 제조된 막의 동일한 면에 백금 (Pt) 탐지침을 4 mm 간격으로 접촉시키고 Solatron사의 SI1260을 사용하여 임피던스를 측정한 후 아래식을 이용하여 이온전도도를 계산하였다.

$$\sigma = W/R \times d \times l \quad (4)$$

위 식에서 σ (S $cm^{-1}$)는 이온전도도, W (cm)는 기준 탐지침 사이의 거리, R (Ω)은 임피던스 측정시 고주파 영역에서 임피던스의 허수부가 없어지는 지점의 옴저항 (ohmic resistance)을 의미하며, d (cm)는 막의 두께, l (cm)은 막의 너비를 의미한다. 이때, 제조된 막은 증류수에서 24시간 동안 충분히 수화하고 막의 표면의 물을 제거 후 증류수에 담궈 항온챔버 안에서 이온전도도를 측정하였다.

### 8. 바나듐 이온 투과도 측정

제조된 막의 바나듐이온의 투과도를 측정하기 위해서는 제조된 막을 두 챔버 사이에 넣은 후 한쪽에 3 M 황산 ($H_2SO_4$)수용액에 1.5 M $VOSO_4$가 용해된 수용액을, 다른 한쪽에는 3 M 황산 ($H_2SO_4$)수용액에 1.5 M $MgSO_4$가 용해된 수용액을 130 $cm^3$씩 넣고 시간 별로 $VO^{2+}$의 투과되는 양을 Spectrophotometer를 이용하여 1시간 간격으로 측정하였다. 챔버의 크기는 5 cm × 5 cm × 7 cm이며 두 챔버 사이의 개구는 7.065 $cm^2$로 제작되었다. 바나듐 이온 투과도는 아래식에 의해 계산되었으며, 이 식에서 P ($cm^2$ $sec^{-1}$)는 $VO^{2+}$ 투과도, dC/dt (M $min^{-1}$)는 $MgSO_4$가 용해되어 있는 챔버의 시간에 따른 $VO^{2+}$의 농도변화율, V ($cm^3$)는 각 챔버에 사용된 용액의 부피, L (cm)은 제조된 막의 두께, $C_{VO^{2+}}$ (M)는 $VOSO_4$ 챔버의 $VO^{2+}$ 농도, A는 두 챔버 사이의 개구 넓이를 의미한다.

$$P = dC/dt \times V \times L/(C_{VO^{2+}} \times A) \quad (5)$$

## 결과 및 논의

바나듐 레독스 흐름 전지의 핵심 재료로 사용되는 이온 투과선택성 분리막을 제조하기 위해 본 연구에서는 ETFE 상용 부분 불소계 필름에 스티렌와 VBC를 이용하여 각각 ETFE-*g*-PS막 및 ETFE-*g*-PVBC막을 제조하였고 제조된 그라프트막을 각각 술폰화하여 이온 투과선택성 분리막을 제조하였다. Table 1은 제조된 이온 투과선택성 분리막 제조에서 단량체/용매, 선량률, 조사선량, 및 DOG를 나타내며 4종류의 이온 투과선택성 분리막을 제조하였고 이를 바나듐 레독스 흐름전지에 적합한 특성을 갖는지를 특성평가를 통해 확인하였다.

감마선 동시조사에 의한 스티렌과 VBC 단량체의 그라프트 및 술폰화 여부는 아래 그림과 같이 FT-IR 측정을 통하여 확인하였다. Fig. 2(A)에서 그라프트 반응 전의 ETFE 필름은 1150 ~ 1250 $cm^{-1}$ 범위에서 $-CF_2$ 기의 stretching vibration에 의한 특성 피크를 보여주고 스티렌이 그라프트된 막에서는 3000 ~ 3100 $cm^{-1}$과 2850 ~ 2990 $cm^{-1}$ 영역에서 단량체에 있는 CH, $CH_2$ peak가 나타나고, 1615 ~ 1590 $cm^{-1}$과 1515 ~ 1485 $cm^{-1}$에서 벤젠고리의 stretching peak를 보여주어 ETFE 필름에 스티렌이 성공적으로 그라프트 되었음을 알 수 있다. 또한 술폰화 반응을 진행한 후에는 술폰산기와 주위의 물분자로 인해서 넓은 피크가 생기는 것을 확인할 수 있다. Fig. 2 (B)에서 그라프트 반응 후의 그라프트된 ETFE-*g*-PVBC필름이 벤젠고리에 의해 3050 $cm^{-1}$에서 =C-H stretching vibration 피크가, 1500 $cm^{-1}$과 1600 $cm^{-1}$에서 skeletal C=C와 C=C의 stretching vibration 피크가, 그리

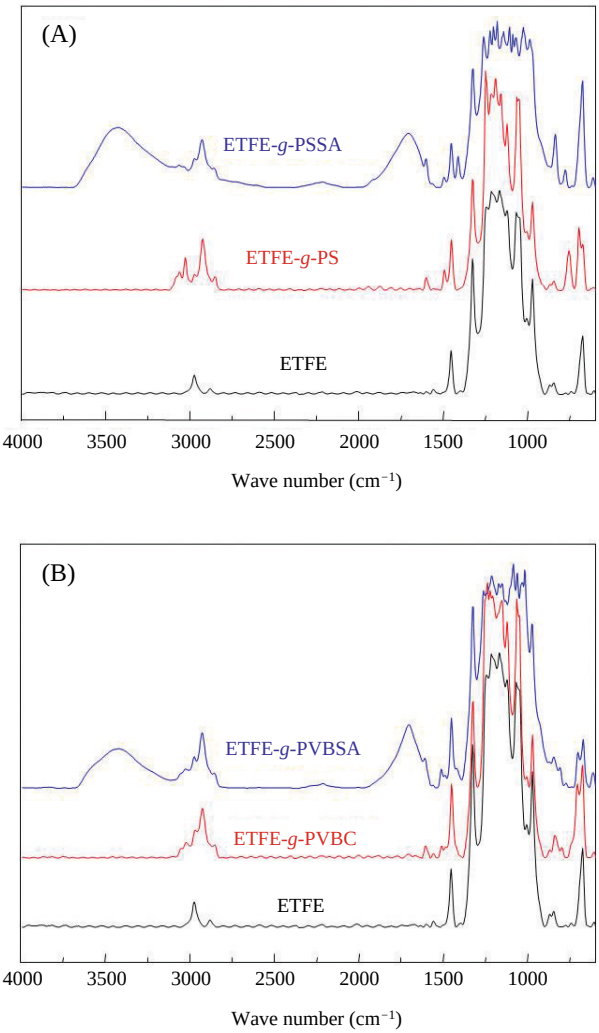


**Fig. 2.** IR spectra of (A) ETFE, ETFE-*g*-PS and ETFE-*g*-PSSA and (B) ETFE, ETFE-*g*-PVBC and ETFE-*g*-PVBSA.

고 2800～2900 $cm^{-1}$과 2900～3000 $cm^{-1}$에서 aliphatic 기 (-$CH_2$)의 symmetric, asymmetric stretching 피크가 820 $cm^{-1}$에서 C-Cl peak가 나타남을 보여준다. ETFE-*g*-PVBSA 양이온 투과선택성막의 IR 스펙트럼에서는 3100～3700 $cm^{-1}$에서 O-H stretching vibration에서 넓은 흡수 peak가 나타나 성공적으로 술폰화 반응이 진행되었음을 확인할 수 있었다.

제조된 ETFE-*g*-PSSA와 ETFE-*g*-PVBSA 양이온 투과선택성 분리막을 바나듐 레독스 흐름 전지용 분리막으로써의 특성평가를 실시하였다. Fig. 3은 ETFE-*g*-PSSA와 ETFE-*g*-PVBSA의 이온교환용량 (IEC)을 보여준다. 50 μm 두께를 가진 Nafion (NR212) 0.9 meq $g^{-1}$을 갖는 반면 양이온 투과선택성 분리막 ETFE-*g*-PSSA는 1.5 meq $g^{-1}$의 높은 IEC값을 보이고 있다. 또한 스티렌의 그라프트율이 증가할수록 술폰산 작용기가 많아지기 때문

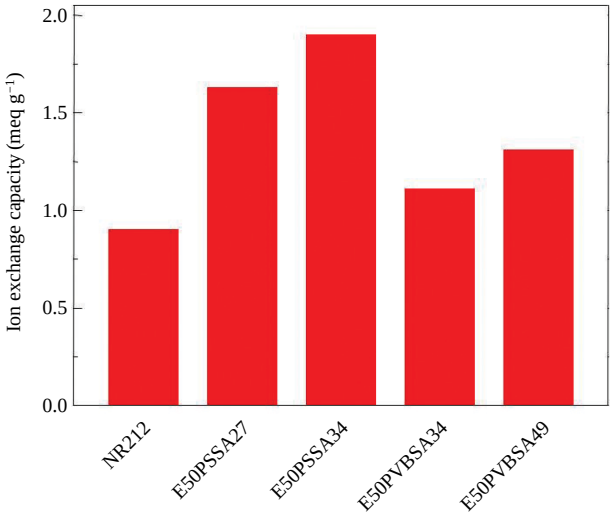


**Fig. 3.** Ion exchange capacities of the prepared ionic permselective membranes.

에 IEC값이 증가하였다. ETFE-*g*-PVBSA는 1.1 meq $g^{-1}$의 높은 IEC값을 보이고 VBC의 그라프트율이 증가할수록 술폰산 작용기가 증가하여 IEC값이 증가하는 것을 관찰할 수 있다.

바나듐 레독스 흐름 전지에서 이온 투과선택성 분리막은 적절한 함수율을 가져야 한다. 이온 투과선택성 분리막의 함수율이 크면 수소이온 뿐만 아니라 바나듐 이온까지 막을 통해 투과되기 때문에 성능 저하의 원인이 되며, 반대로 함수율이 작으면 수소이온의 이동을 막게 되어 이온간의 균형이 깨지고 이 또한 성능 저하의 원인이 된다. Fig. 4는 ETFE-*g*-PSSA와 ETFE-*g*-PVBSA의 함수율을 보여준다. ETFE-*g*-PSSA와 ETFE-*g*-PVBSA막의 물에 대한 함수율은 이온교환용량과 비례하는 값을 보이는데 이는 술폰산기가 친수성을 나타내기 때문에 이온교환능이 높을수록 높은 함수율을 나타낸다. 따라서 IEC가 높은 ETFE-*g*-PSSA 양이온 투과선택성 분리막은 상대적으로 IEC가 낮은 ETFE-*g*-PVBSA막보다 높은 함수율을 가진다. 그러나 ETFE-*g*-PVBSA의 함수율은 NR212막보다 더 높은 것으로 확인하였다.

바나듐 레독스 흐름 전지에서 이온 투과선택성 분리막의 이온 전도도는 분리막의 면적 저항을 간접적으로 확인하는 요소이다. 이온 전도도가 크다는 것은 막면적 저항이 작다는 것으로 막의 저항이 작아 흐름 전지의 성능 향상에 도움이 되고 반대로 이온 전도도가 작으면 막면적 저항이 커서 바나듐 흐름 전지의 성능 감소의 원인이 된다. Fig. 5는 제조된 ETFE-*g*-PSSA와 ETFE-*g*-PVBSA의 이온전도도를 보여 준다. PS의 그라프트율이 27%인 ETFE-*g*-PSSA는 Nafion212와 유사한 이온전도

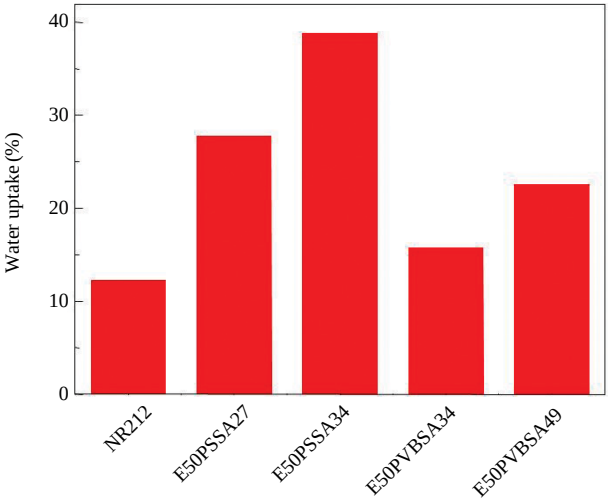


**Fig. 4.** Water uptakes of the prepared ionic permselective membranes.

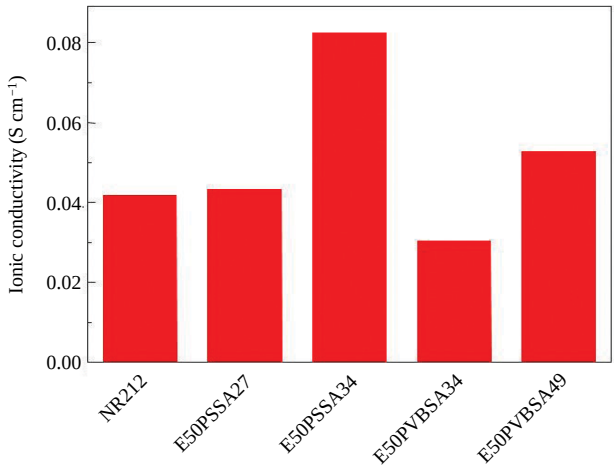


**Fig. 5.** Ionic conductivities of the prepared ionic permselective membranes.

도 값을 가지고 PS의 그라프트율이 34%인 ETFE-*g*-PSSA는 NR212보다 2배 높은 이온전도도를 가지고 있음을 보여준다. 또한 PVBC의 그라프트율이 34%인 ETFE-*g*-PVBSA은 NR212보다 낮은 이온전도도를 가지고 PVBC의 그라프트율이 49%인 ETFE-*g*-PVBSA는 NR212보다 높은 이온전도도를 가지고 있음을 보여준다. IEC값과 연료전지막의 이온전도도를 함께 고려할 때 그라프트율이 높을수록(술폰산 작용기가 많을수록) 높은 이온전도도를 보인다.

Fig. 6은 ETFE-*g*-PSSA와 ETFE-*g*-PVBSA 이온 투과선택성 분리막의 바나듐 투과도를 보여 준다. 바나듐 레독스 흐름전지에서 이온 투과선택성 분리막의 역할 중 하나가 바나듐 이온의 반대 전극으로 이동하는 것을 막

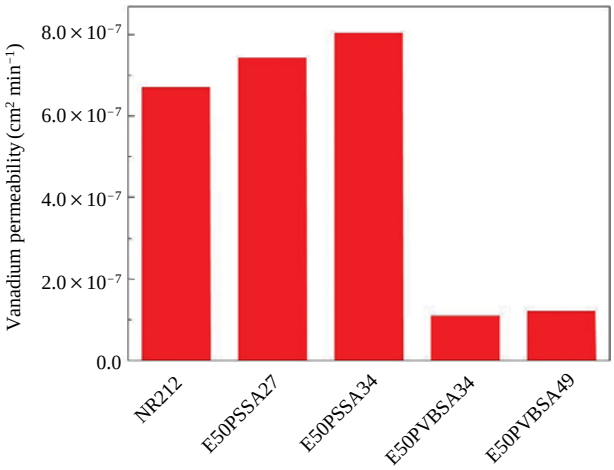


**Fig. 6.** Vanadium-ion permeabilities of the prepared ionic permselective membranes.

는 것이다. 바나듐 이온의 투과는 레독스 흐름전지의 성능 저하의 원인이 되므로 바나듐 이온 투과도는 매우 중요한 물성이다. Fig. 6에서 NR212 막에 비해 ETFE-*g*-PSSA막이 바나듐 이온 투과도가 다소 높음을 확인할 수 있다. 이는 상용 이온 투과선택성 분리막인 나피온보다 바나듐 이온 투과도가 높아 실제 바나듐 레독스 흐름 전지 시스템에 적용했을 때 단기적으로는 높은 이온전도도로 인해 우수한 성능을 보이나 장기적으로는 바나듐 투과에 의한 성능 손실로 인해 성능 저하가 우려된다. 반면에 NR212 막에 비해 ETFE-*g*-PVBSA막이 바나듐 이온 투과도가 현저히 낮음을 확인할 수 있다. 특히 그라프트율 49%인 ETFE-*g*-PVBSA는 NR212보다 높은 이온전도도를 가지면서 낮은 바나듐 이온 투과도를 보여 실제 바나듐 레독스 흐름 전지 시스템에 적용했을 때 바나듐 투과에 의한 성능 손실을 크게 줄여 줄 뿐만 아니라 성능 향상에 도움을 줄 것으로 기대된다.

## 결 론

바나듐 레독스 흐름전지의 핵심 소재인 이온 투과선택성 분리막을 제조하기 위하여 방사선 그라프팅을 이용하여 다양한 DOG를 갖는 ETFE-*g*-PSSA와 ETFE-*g*-PVBSA막을 성공적으로 제조하였다. FT-IR을 통해 스티렌과 VBC가 ETFE 필름에 성공적으로 그라프트되었음을 확인하였고 술폰화 반응 또한 성공적으로 이루어졌음을 확인하였다. 제조된 막을 바나듐 레독스 흐름전지에 적합한 이온 투과선택성 분리막인지를 확인하기 위해 특성 평가를 실시하였다. 제조된 이온 투과선택성 분리막의 IEC는 NR212의 IEC보다 모두 높았고, 함수율 또한

IEC 결과와 동일하게 제조된 이온선택성 막이 NR212보다 높았다. 이온 전도도에서는 IEC와 함수율에서 높은 값을 보이는 ETFE-*g*-PSSA가 ETFE-*g*-PVBSA보다 높은 값을 보이지만 바나듐 이온투과도에서는 ETFE-*g*-PVBSA가 ETFE-*g*-PSSA보다 낮은 값을 보였다. 특히 그라프트율 49%인 ETFE-*g*-PVBSA는 NR212보다 높은 이온전도도를 가지면서 낮은 바나듐 이온 투과도를 보여 바나듐 레독스 흐름 전지의 분리막으로 적용되었을 때 적합한 분리막으로 사료된다.

## 사 사

이 논문은 미래창조과학부와 한국연구재단의 방사선기술개발사업으로 연구 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

Barton J and Infield D. 2004. Energy storage and its use with intermittent renewable energy. *IEEE Transactions on Energy Conversion* **19**:441-448.

Chen H, Cong TN, Yang W, Tan C, Li Y and Ding Y. 2009. Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Progress in Natural Science* **19**:291-312.

Hwang G and Ohya H, 1996. Preparation of cation exchange membrane as a separator for the allvanadium redox flow battery. *J. Membrane Sci.* **120**:55-63.

Fei G, Hwang M and Shin J. 2011. A study on the characterization of FEP-*g*-PVBSA membranes as polymer electrolytes for direct methanol fuel cells. *High Perform. Polym.* **23**:555-560.

Fei G, Hwang M, Sohn J, Nho Y and Shin J. 2012. Radiolytic preparation of PFA-*g*-PVBSA membranes as a polymer electrolyte membrane. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. B.* **274**: 83-86.

Fei G, Shin J, Kang S, Ko B, Kang P, Lee Y and Nho Y. 2010b. Preparation and characterization of a poly (vinylbenzyl sulfonic Acid)-grafted FEP membrane. *J. Polym. Sci. A*, **48**:563-569.

Jin C. 2010 Battery for Large Scale Energy Storage. *KIC News* **13**:21-29.

Joerissen L, Garche J, Fabjan C and Tomazic G. 2004. Possible use of vanadium redox-flow batteries for energy storage in small grids and stand-alone photovoltaic systems. *Journal of Power Sources* **127**:98-104.

Lee J, Choi H, Song J, Sohn J and Shin J. 2012b. Silane-crosslinked proton exchange membranes prepared by a stepwise radiation grafting. *Polym.-Korea* **36**:816-821.

Lee J, Sohn J, Shin D, Song J, Lee Y, Nho Y and Shin J. 2012a. Fabrication of silane-crosslinked proton exchange membranes by radiation and evaluation of fuel cell performance. *Polymer (Korea)* **36**:525-530.

Lund H. 2005. Large-scale integration of wind power into different energy systems. *Energy* **30**:2402-2412.

Ponce de Leon C, Frias-Ferrer A, Gonzalez-Garcia J, Szanto DA and Walsh FC. 2006. Redox flow cells for energy conversion. *Journal of Power Sources* **160**:716-732.

Schwenzer B, Zhang J, Kim S, Li L, Liu J and Yang Z. 2011. Membrane Development for Vanadium Redox Flow Batteries. *ChemSusChem* **4**:1388-1406.

Skyllas-Kazacos M, Kazacos G, Poon G and Verseema H. 2010. Recent advances with UNSW vanadium-based redox flow batteries. *International Journal of Energy Research* **34**:182-189.

Sohn J, Sung H, Shin J, Ko B, Song J and Nho Y. 2012a. Radiation grafting of binary monomers for the preparation of organic/inorganic hybrid membrane for proton exchange membrane fuel cell application. *Macromol. Res.* **20**:912-919.

Sohn J, Sung H, Song J, Shin J and Nho Y. 2012b. Radiation-grafted proton exchange membranes based on co-grafting from binary monomer mixtures into poly (ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE) film. *Rad. Phys. Chem.* **81**:923-926.

Manuscript Received: June 10, 2013
Revised: July 29, 2013
Revision Accepted: August 1, 2013