

바나듐 레독스 흐름전지용 이온교환막의 수명 예측

조국진 · 박진수*

상명대학교 공과대학 환경공학과

(2015년 12월 11일 접수 : 2016년 1월 5일 채택)

Prediction of Life Time of Ion-exchange Membranes in Vanadium Redox Flow Battery

Kook-Jin Cho and Jin-Soo Park*

Department of Environmental Engineering, College of Engineering, Sangmyung University, 31 Sangmyungdae-gil,
Dongnam-gu, Cheonan, Chungnam Province, 31066, South Korea

(Received December 11, 2015 : Accepted January 5, 2016)

초 록

바나듐 레독스 흐름 전지는 서로 다른 산화수를 가지는 이온의 산화·환원 반응을 이용하여 전기에너지와 화학에너지를 상호 변환하여 충전 및 방전하는 원리의 에너지 변환 장치로, 구동 중요 요소로는 전극, 전해액, 이온교환막이 있다. 여기서 이온교환막은 산화·환원 반응의 수소이온의 전달 및 전해액을 분리하는 역할을 하며, 이상적인 특징으로는 높은 내산성, 낮은 저항과 높은 수소 전도도와 낮은 바나듐 이온의 투과성과 낮은 가격이다. 최근 이러한 목표에 도달하기 위해서 이온 교환막에 대한 활발한 개발이 이루어지고 있다. 개발된 이온교환막은 여러 물성 평가를 통해 적합 막인지 판별하며, 그 평가 중 장기 내구성 평가는 막대한 시간이 걸린다. 이러한 단점을 보완하고자 본 연구에서는 평가 시간이 긴 낮은 전류밀도부터 평가 시간이 짧은 고 전류밀도에서 수행한 단기 실험(총 운전시간 87.5 시간)을 통하여 하나의 식을 만들어 그 수명을 예측하였으며, 실제 장기 내구성 평가(총 예상 운전시간 2,296 시간)를 진행하여 해당 식의 오차율이 5~6%로 적용 타당성을 확인하였다. 그 결과 본 식을 통하여 수명을 예측할 경우 96.2%의 시간을 단축시킬 수 있었다.

Abstract : Vanadium redox flow battery (VRFB) is an energy conversion device in which charging and discharging are alternatively carried out by oxidation and reduction reactions of vanadium ions with different oxidation states. VRFB consists of electrolyte, electrode, ion-exchange membrane, etc. The role of ion-exchange membranes in VRFB separates anolyte and catholyte and provides a high conductivity to hydrogen ions. Recently much attention has been devoted to develop ideal ion-exchange membranes for VRFB. A number of developed ion-exchange membranes should be evaluated to find out ideal ion-exchange membranes for VRFB. Long-term durability test is a crucial characterization of ion-exchange membranes for commercialization, but is very time-consuming. In this study, the life time prediction protocol of ion-exchange membranes in VRFB cell tests was developed through short-term single cell performance evaluation (real total operation time, 87.5 hrs) at three different current densities. We confirmed a decrease in test time up to 96.2% of real durability tests (expected total operation time, 2,296 hrs) and 5~6% of relative error discrepancy between the predicted and the real life time in a unit cell.

Keywords : Redox flow batteries, Ion exchange membranes, Life time prediction

*E-mail: energy@smu.ac.kr

1. 서 론

전 세계적으로 풍력, 태양광 등 다양한 신재생에너지가 관심을 받고 있다. 이러한 신재생에너지는 장소나 변동성이 큰 자연에너지를 이용한 발전이므로 에너지 수요에 대한 대응이 어렵다는 단점을 보완하고자 에너지 저장 시스템(ESS, Energy Storage System)은 외부 환경에 큰 영향을 받는 신재생에너지의 단점을 보완하여 다양한 범위에서 활용할 수 있도록 잉여전력의 저장 및 효율적인 전력부하 조절 등의 역할을 한다. 에너지 저장 시스템을 위한 대표적인 기술로는 2차 전지, 플라이휠, 압축공기 에너지저장 등 다양한 기술들이 존재한다. 레독스 흐름전지 (RFB, Redox Flow Battery)는 에너지 저장 기술 중 2차 전지에 속한 기술로서, 스택의 크기와 개수에 의해 결정되는 출력과 에너지를 별개로 설계할 수 있어 대용량 저장이 용이하고, 장소 선점에 있어 유리하며, 대기전력의 손실이 낮고, 안전하며 유지보수가 쉽다는 장점이 있어 주목받고 있다. 레독스 흐름전지는 전기에너지를 전해액에 용해된 전해질의 산화환원 반응을 통하여 화학에너지로 변환하여 충방전 하는 시스템을 이용하여 태양광, 풍력 등의 신재생에너지의 잉여 전력을 저장하여 고품질의 전력으로 변환하여 공급하는 에너지 저장 시스템이다.¹⁻³⁾

RFB에서도 바나듐/바나듐, 바나듐/브롬, 아연/브롬, 아연/세륨, 브롬/다황화물 등 다양한 종류의 전해액을 사용한다. 그 중 양극액과 음극액 모두를 바나듐이온으로 전해질을 사용하는 바나듐 레독스 흐름 전지(VRFB, Vanadium Redox Flow Battery)는 양극과 음극에 같은 종류의 산화·환원 반응 물질을 사용하여 혼액이 되었을 때도 사용할 수 있는 장점이 있다.^{4,7)} 이러한 바나듐 레독스 흐름 전지는 산화 상태가 다른 각각의 전해질, 전해질이 저장된 저장탱크, 충방전 시 활물질을 순환시키는 펌프와 활물질의 산화·환원 반응이 일어나는 스택으로 구성되며, 스택은 전극, 전해질 및 이온교환막으로 구성되어 있다. 이러한 바나듐 레독스 흐름 전지는 전기화학적 반응이 일어나는 전극, 바나듐 이온의 혼액을 막아주는 이온교환막, 레독스 커플 전해액 등을 중심으로 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 연구 중 이온교환막은 충전 및 방전 시 양극과 음극 전해질과 반응하여 생성되는 이온의 이동을 분리해 주고, 외부 도선으로 전류의 흐름을 유도하는 핵심 소재이므로 원가 비용을 절감하고, 자가 방전을 일으키는 바나듐 이온이 투과를 줄이며, 물리화학적 안정성이 우수한 특성의 개발이 요구되고 있다. 현재 바나듐 레독스 흐름 전지에서 가장 많이 사용되

고 있는 상용막으로는 높은 수소이온 전도도를 가지고 화학적 안정성이 뛰어난 듀폰사의 Nafion 117이다. 하지만 가격이 비싸고 양극액과 음극액의 혼액이 잘 일어난다는 단점을 보완하기 위해 다양한 이온교환막들이 연구되고 있었다. 하지만 신규 개발된 이온교환막들은 이온전도도, 이온교환용량, 함수율, 물리화학적 내구성 평가 등 막의 물성 평가와 충방전 효율 및 장기 내구성 평가 등 실질적으로 셀에 체결하여 운전조건에서의 평가를 거쳐 적합한 막인지 평가하고 있고, 이러한 평가 중 장기 내구성 평가는 측정 시간이 오래 걸려 막을 평가하는데 있어 신속한 신규 개발 막 선정을 지연시키는 요인이 되기 때문에 본 연구에서는 단 기간에 내구성 평가를 수행할 수 있는 방법을 제시하여 평가시간을 줄이고자 하였다.⁸⁻¹²⁾

2. 실험 및 방법

2.1. 충방전 평가

셀 면적은 30 cm²로 다공성 탄소전극 (FX30A, Nippon Toyobu, Japan)을 사용하였으며 전해액은 양극액 (2 M VOSO₄ in 2 M H₂SO₄)과 음극액 (2 M V₂(SO₄)₃ in 2 M H₂SO₄)을 각각 50 mL씩 사용하였으며 펌프(EMP-600, EMS-Tech, Korea)를 사용하여 50 mL min⁻¹의 유량으로 용액을 공급하였으며, 이때 충방전기 (WBCS 3000, Wonatech, Korea)로 충방전 시 40, 80, 100 mA cm⁻²의 전류밀도로 충방전을 진행하였으며, 1.6 V까지 충전, 0.8 V까지 방전을 한 사이클로 진행하였다.¹³⁾

2.2. 화학적 안정성 평가

위의 충방전 평가와 동일한 조건에서 1.6 V까지 충전한 후 1.6 V 정전압 조건에서 1 mA 이하로 완전 충전하여 V⁵⁺용액을 제조한다. 이렇게 제조한 V⁵⁺용액에 5 M H₂SO₄로 희석하여 SO₄²⁻ 기준으로 5 M 농도가 되도록 V⁵⁺ 용액을 제조하였다. 이렇게 제조한 용액에 2×3 cm²의 Nafion 117을 담그고 일정한 시간의 간격으로 이온전도도를 측정하였다.¹⁴⁾

2.3. 이온전도도

Nafion 117의 이온전도도를 측정하기 위하여 전기적 저항을 측정하였다. Nafion 117을 2×2 cm²으로 자른 후 2 M H₂SO₄에 12 시간 담가 놓음으로써 수소이온으로 치환하는 과정을 거쳤으며, 이후 Nafion 117을 영향을 보고 싶은 목표 용액에 24시간 담그고 전극 유효면적이 0.785 cm²인 집게 형태의 클립셀로 측정하였다. 클립셀 전극의 재질은 백금을 사용하였으며 25 °C로 항온 유지한 용액에 담근 상태에서 모든 샘플

을 임피던스 측정기(SP-150, BioLogic, France)로 측정하였다. 임피던스 저항은 두 개의 백금 전극 사이로 5 mV의 amplitude와 고주파수(1,000~100 kHz) 영역에서 phase angle이 0°에서의 실수부 임피던스 값을 사용하였다. 이온전도도는 앞서 측정한 Nafion 117의 저항, 막의 두께, 측정 유효면적을 이용하여 식 (1)로부터 이온전도도를 구하였다.¹⁵⁾ 모든 측정에서 용액 자체의 임피던스 저항을 바탕값으로 제외하였다.

$$\text{이온 전도도}(S/cm) = \frac{L}{A \times R} \quad (1)$$

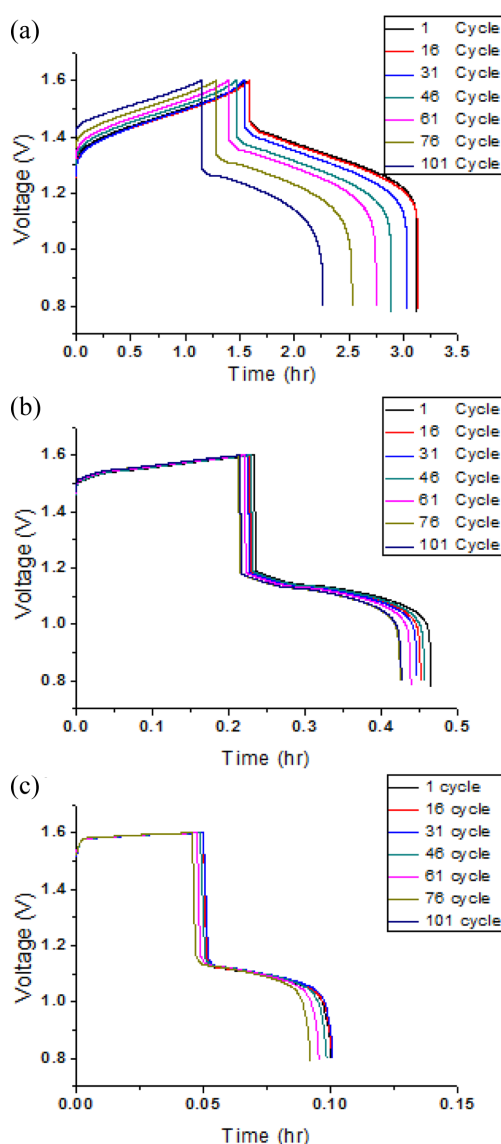


Fig. 1. Charge-discharge curves with current density at (a) 40, (b) 80 and (c) 100 mA cm⁻².

여기서, L은 막의 두께, A는 측정 유효면적 그리고 R은 측정 저항이다. 개별 이온전도도 값은 샘플 5개를 측정하여 평균 및 표준편차를 이용하여 도시하였다.

3. 결과 및 고찰

장기 내구성 평가를 진행함에 있어 시간을 단축하는 방법으로 전류밀도를 높여 충방전을 급속히 발생하게 하여 측정 시간을 감소시키면서 고 전류밀도와 저 전류밀도 간의 성능 관계를 밝혀 장기내구성을 예측하는 방법을 선택하였다. 즉, 낮은 전류밀도 범위에서는 40 mA cm⁻², 중간에서는 80 mA cm⁻², 높은 범위에서는 100 mA cm⁻²를 설정하여 충방전을 진행하였다. Fig. 1은 전류밀도에 따른 충방전 곡선으로 셀 저항에 의해 충전 시작 전위가 전류밀도가 증가하면서 함께 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 높은 전류밀도에서 시작 충전 전위가 높아 전체 목표 충전 전위까지 충전 전하가 많지 않아 방전 시간도 전류밀도가 증가함에 따라 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 2는 운전사이클 횟수에 따른 전류밀도별 시작 전압을 도시한 것으로 개별 전류밀도에 대해 100 사이클까지의 시작 전압의 상관관계를 조사하기 위해 추세선식을 구해 보았다. 모든 전류밀도에서 사이클이 증가할수록 시작 전압이 선형적으로 증가하는 것을 관찰하였으며 전류 밀도가 증가할수록 기울기가 감소하였다. 이는 전류밀도별로 동일 사이클 횟수 구간동안 측정된 것이지만 총 충전 시간은 전류밀도가 증가할수록 감소하기 때문에 높은 전류밀도에서 기울기가 감소하는 것으로 나타났다.

Fig. 2에서 전류밀도가 가장 낮은 40 mA cm⁻²에서

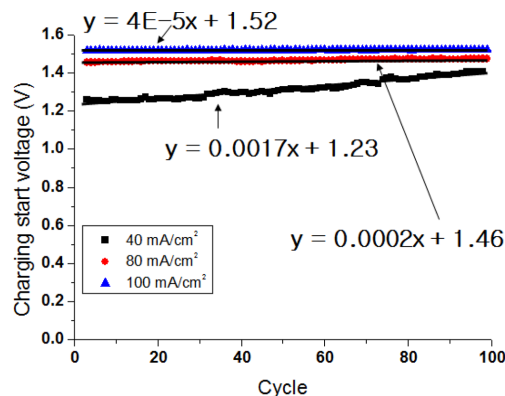


Fig. 2. Initial voltage in the charge mode with the number of cycle at 40, 80 and 100 mA cm⁻² and their fitted curves and results.

충전 시작 전압이 가장 많이 상승한 것은 이온교환막의 열화에 따른 저항 증가의 요인일 수 있다. 따라서 Fig. 3와 같이 이온교환막이 산화력이 가장 높은 V^{5+} 이온에 대한 노출 시간에 따른 이온교환막의 저항 증가를 조사하기 위해 V^{5+} 용액에 Nafion 117을 담가 일정한 시간의 간격으로 이온전도도를 측정하여 변화를 살펴보았다. 0.1 및 1.0 M V^{5+} 용액에 노출된 Nafion 117에 대한 이온전도도 변화를 살펴본 결과, 두 농도에서 모두 함침 시간이 증가함에 따라서 이온전도도가 감소하는 것을 관찰할 수 있듯이 V^{5+} 이온의 산화력이 Nafion 117의 열화를 진행시킨 것으로 판단되었다. 즉, 충방전 시간이 증가할수록 이온교환막 열화도 함께 증가한다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4에서는 충방전이 진행된 시간에 따른 각각의 전류밀도의 시작전압의 변화를 나타내었다. 각각의 전류밀도의 시작전압을 이용하여 추세선 식을 구하여 비교하

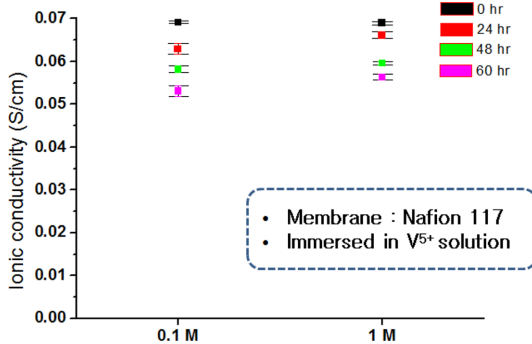


Fig. 3. Variation of ionic conductivity of Nafion 117 in 0.1 and 1.0 M V^{5+} solution with immersing time.

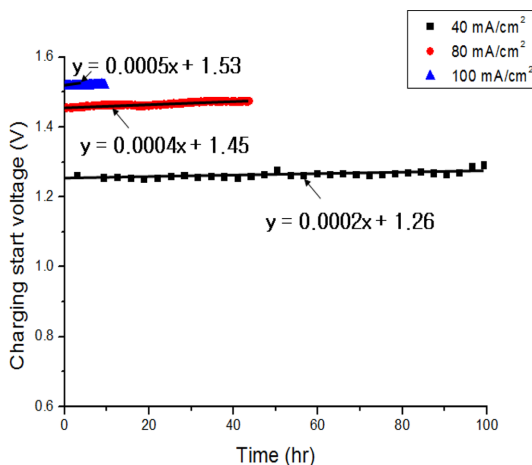


Fig. 4. Charging start voltage and fitted results with charge-discharge time.

였다. 그 결과 추세선 식에서의 기울기는 40 mA cm^{-2} 는 0.0002, 80 mA cm^{-2} 는 0.0004, 100 mA cm^{-2} 는 0.005로 전류밀도가 높아짐에 따라 증가하는 것을 볼 수 있었으며, y 절편은 40 mA cm^{-2} 는 1.26 V, 80 mA cm^{-2} 는 1.45 V, 100 mA cm^{-2} 는 1.52 V로 전류밀도가 높아짐에 따라 증가하는 것으로 보아, 이온교환막의 저항 증가에 의해 상승하는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 사이클을 시간으로 변환하고 Fig. 4에서와 유사한 추세선 결과가 도출되는 최소 시간 이내의 값들을 이용해 추세선을 함께 나타낸 그림이다. 결과적으로 40 mA cm^{-2} 는 50 시간, 80 mA cm^{-2} 는 30 시간, 100 mA cm^{-2} 는 7.5 시간의 실험데이터를 활용하면 본 연구에서 제안한 성능예측모델을 제시할 수 있게 되므로 본 모델에서 요구되는 최소 실험 시간은 87.5 시간이었다.

Fig. 6은 세 전류밀도의 개별 추세선에서 구한 기울기 및 y절편을 전류밀도에 따라 도시한 것으로 이를 다시 추세선을 구해서 $y = ax + b$ 의 선형 식에 대입하여 세 전류밀도를 대표할 수 있는 식 (2)를 만들었다. 여기서 수식 성립 가정으로는 최초 충전 목표 전압까지만 운전을 수행하는 것과 충전에 따른 개별 사이클별 충전 모드에서의 시작 전압이 Fig. 2에서와 같이 선형적인 관계를 나타내는 RFB 시스템에서만 유효한 것으로 한정하였다. 두 번째 가정으로 인해 Fig. 6에서 얻어진 기울기 및 y절편 추세선들을 $y = ax + b$ 라는 선형 식의 a와 b에 대입하여 식을 정리하여 임의의 충전 목표 전위(Y)까지 운전 가능한 시간(X)를 구하는 식 (2)를 도출하였다.

$$X = \frac{Y - 4.54 \times 10^{-3} (\text{cm}^2 \text{ V} / \text{mA}) \alpha - 1.08 \text{ V}}{4.48 \times 10^{-6} (\text{cm}^2 \text{ V} / \text{MAhr}) \alpha + 9.79 \times 10^{-6} (\text{V} / \text{hr})} \quad (2)$$

여기서, Y는 충전 목표 전압(V), X는 충전시간 (또는

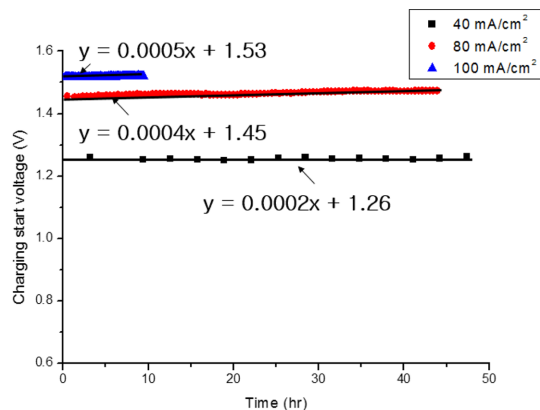


Fig. 5. Minimum experimental time and fitted results for the RFB life time prediction model suggested in this study with current density.

전해액에 노출된 시간)(hr), α 는 충방전 전류밀도(mA cm^{-2}) 그리고 β 는 최저 전류밀도의 시작 전압(V)이다.

Fig. 7은 식 (2)를 통해 예측한 수명과 실제 수명 간의 수명 결과를 비교하기 위해서 세 전류밀도에서 셀의 충방전이 일어나지 않을 때까지 실험을 진행하여 실제 운전 가능한 시간을 측정하였다. 충전 목표 전압을 1.6 V로 고정하고 충전 시작 전압이 목표 전압에 도달할 때까지의 시간을 수명으로 규정하고 실험한 결과 40 mA cm^{-2} 는 1750 시간, 80 mA cm^{-2} 는

420 시간, 100 mA cm^{-2} 는 126 시간의 수명을 확인하였다.

Table 1은 Fig. 7의 실험 결과를 정리한 표로써 식 (2)에서 예측한 수명과 실제 수명을 비교하여 제안한 수명 예측 식이 타당한지 확인 결과 전류밀도별 오차율이 5~6%로 수명 예측식이 타당성이 있음을 확인하였다.

이전의 내구성 평가와 같이 100 사이클까지 성능이 떨어지는 것을 확인하는 실험을 진행하였다면

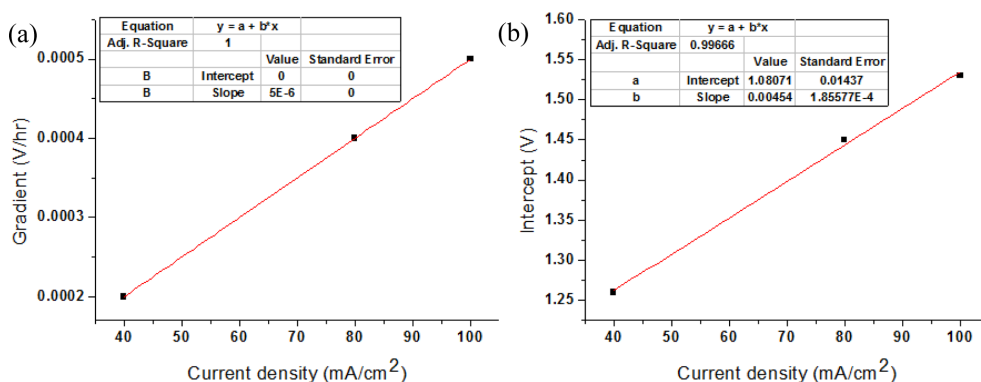


Fig. 6. Fitted curves and results of (a) gradient and (b) y-intercept obtained from Fig. 5 with current density.

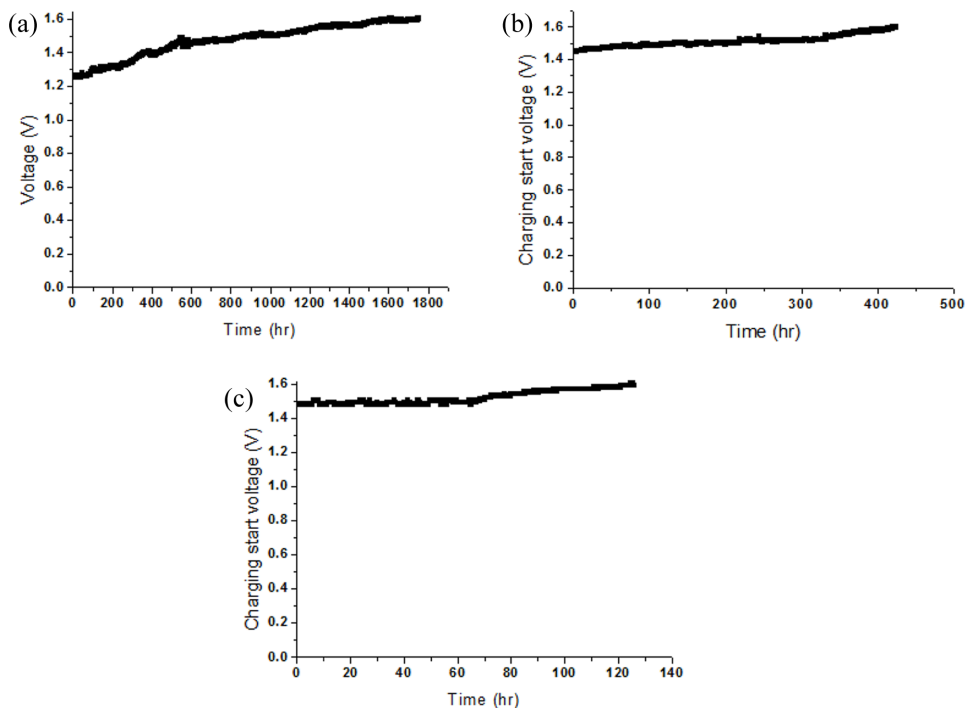


Fig. 7. Variation of charging start voltage in the long-term performance tests of the vanadium RFB at (a) 40, (b) 80 and (c) 100 mA cm^{-2} .

Table 1. Comparison of the results of the predicted life time and the real life time of the vanadium RFB

	40 mA/cm ²	80 mA/cm ²	100 mA/cm ²
Estimated time (hr)	1660	395	133
Actual time (hr)	1750	420	126
Error factor (%)	5.14	5.95	5.26

40 mA cm⁻²는 100 시간, 80 mA cm⁻²는 44.5 시간, 100 mA cm⁻²는 9.5 시간이 소요된다. 또한 실제 셀이 충방전이 일어나지 않을 때까지 실험을 진행한다면 40 mA cm⁻²는 1750 시간, 80 mA cm⁻²는 420 시간, 100 mA cm⁻²는 126 시간이 소요된다. 즉, 해당 예측 프로토콜을 기반으로 실험을 진행 하였을 때 효율이 가장 좋은 40 mA cm⁻²에서 100 사이클의 내구성을 평가할 때는 93.3%, 셀의 기능이 다할 때까지의 수명을 예측할 경우 96.2%의 시간을 단축시킬 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 RFB를 위한 이온교환막 개발에 있어 내구성 평가 시간이 과도하게 오래 걸린다는 단점을 가지고 있어 모든 개발 막에 대한 장기 내구성 테스트가 어려워 정확한 판단을 내리기가 힘들다는 단점을 극복하고자 수명 평가 예측 식을 개발하여 개발 막의 내구성 평가 시간을 줄이고자 연구를 진행하였다. 이때 대표적인 상용막인 Nafion 117을 이용하여 수명 예측 식을 도출하였고 이를 위한 단기 및 장기 내구성 평가를 진행하였다. 본 실험에서는 장기 내구성 평가를 진행하기 위해서 40, 80 및 100 mA cm⁻² 세 구간으로 전류밀도를 설정하여 충방전 실험을 진행하였다. 충방전 실험 진행 시 충방전 시작 전압이 저항 증가로 인해 충전 목표 전압인 1.6 V까지 증가하게 되면 더 이상 충전이 진행되지 않을 거라 판단하였다. 각각의 전류밀도별로 나온 전압-전류 곡선을 통하여 세 전류밀도의 상관관계를 찾기 위하여 조사한 결과, 운전 사이클 횟수보다 충전 시간(또는 전해액에 노출하는 시간)에 따라서 시작전압이 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 따라서 이러한 RFB 내 이온교환막의 특성을 활용하여 각각의 전류밀도에서 시간에 따른 시작전압을 활용하여 개별 추세선을 구하고 이를 이용하여 통합적인 추세선 식을 도출하였다. 개발한 수명 예측식의 신뢰성을 확인하기 위하여 실제 40, 80, 100 mA cm⁻²에서 실제 수명을 측정하고 수명 예측식과의 결과를 비교한 결과 오차율이 5~6%로 수명 예측식이 타당성이 있음을 확인하였으며, 100 사이클의 내구성을 평가

할 때는 93.3%, 전체적인 수명을 예측할 경우 96.2%의 시간을 단축시킬 수 있다. 하지만 본 연구에서 제시한 수명예측 결과 식은 시작전압이 사이클에 따라 선형적으로 감소하는 경우에만 적용 가능하므로 만일 비선형적으로 감소할 때에는 새로운 예측 식이 제시되어야 한다.

감사의 글

본 논문은 2014년 한국에너지기술연구원 주요사업 위탁연구비 (KIER B42413) 및 2015년도 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다 (NRF-2014R1A1A1006067).

참고문헌

1. W. Dai, L. Yu, Z. Li, J. Yan, L. Liu, J. Xi, and X. Qiu, 'Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone)/Graphene composite membrane for vanadium redox flow battery', *Electrochim. Acta*, 132, 200 (2014).
2. X. Teng, J. Dai, F. Bi, and G. Yin, 'Ultra-thin polytetrafluoroethene/Nafion/silica composite membrane with high performance for vanadium redox flow battery', *J. Power Sources*, 272, 113 (2014).
3. B. Yin, Z. Li, W. Dai, L. Wang, L. Yu, and J. Xi, 'Highly branched sulfonated poly(fluorenyl ether ketone sulfone)s membrane for energy efficient vanadium redox flow battery', *J. Power Sources*, 285, 109 (2015).
4. B. Hwang, K. Kim, 'Redox pairs in redox flow batteries', *J. Korean Electrochem. Soc.*, 16, 99 (2013).
5. S. Liu, L. Wang, Y. Ding, B. Liu, X. Han, and Y. Song, 'Novel sulfonated poly (ether ether ketone)/polyetherimide acid-base blend membranes for vanadium redox flow battery applications', *Electrochim. Acta*, 130, 90 (2014).
6. Y. Li, H. Zhang, H. Zhang, J. Cao, W. Xu, and X. Li, 'Hydrophilic porous poly (sulfone) membranes modified by UV-initiated polymerization for vanadium flow battery application', *J. Membrane Sci.*, 454, 478 (2014).
7. S. K. Park, J. Shim, J. H. Yang, C. S. Jin, B. S. Lee, and J. D. Jeon, 'The influence of compressed carbon felt electrodes on the performance of a vanadium redox flow battery', *Electrochim. Acta*, 116, 447 (2014).
8. A. Chromik, A. R. dos Santos, T. Turek, U. Kunz, T. Häring, and J. Kerres, 'Stability of acid-excess acid-base blend membranes in all-vanadium redox-flow batteries', *J. Membr. Sci.*, 476, 148 (2015).
9. X. Wu, H. Xu, L. Lu, H. Zhao, J. Fu, Y. Shen, and Y. Dong, 'PbO₂-modified graphite felt as the positive electrode for an all-vanadium redox flow battery', *J. Power Sources*, 250, 274 (2014).
10. Z. Li, W. Dai, L. Yu, J. Xi, X. Qiu, and L. Chen, 'Sulfonated poly (ether ether ketone)/mesoporous silica hybrid membrane for high performance vanadium redox

- flow battery', *J. Power Sources*, 257, 221 (2014).
11. J. Xi, Z. Wu, X. Qiu, and L. Chen, 'Nafion/SiO₂ hybrid membrane for vanadium redox flow battery', *J. Power Sources*, 166, 531 (2007).
 12. J. Kim, J. D. Jeon, and S. Y. Kwak, 'Nafion-based composite membrane with a permselective layered silicate layer for vanadium redox flow battery', *Electrochem. Commun.*, 38, 68 (2014).
 13. C. H. Lin, M. C. Yang, and H. J. Wei, 'Amino-silica modified Nafion membrane for vanadium redox flow battery' *J. Power Sources*, 282, 562 (2015).
 14. S. Kim, T. B. Tighe, B. Schwenzer, J. Yan, J. Zhang, J. Liu, Z. Yang, and M. A. Hickner, "Chemical and mechanical degradation of sulfonated poly (sulfone) membranes in vanadium redox flow batteries', *J. Appl. Electrochem.*, 41, 1201 (2011).
 15. X. Teng, J. Dai, J. Su, and G. Yin, 'Modification of Nafion membrane using fluorocarbon surfactant for all vanadium redox flow battery', *J. Membr. Sci.*, 476, 20 (2015).