

Zn-Br 레독스 흐름 전지용 격막에 관한 연구

나 일 채* · 조 홍 식 · 유 철 휘 · 황 갑 진[†]

호서대학교 일반대학원 그린에너지공학과, *(주) CNL Energy
(2014년 9월 20일 접수, 2014년 10월 20일 채택)

Study on a Separator for the Zn-Br Redox Flow Battery

Il-Chae Na*, Hong-Sic Jo, Cheol-Hwi Ryu, and Gab-Jin Hwang[†]

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

*CNL Energy Co., 1149-15 Jaegidong, Dongdaemoon-gu, Seoul 135-091, Korea

(Received September 20, 2014, Accepted October 20, 2014)

요 약: 두 종류의 막(다공성 막, 양이온교환막)을 사용하여 아연-브롬 레독스-흐름 전지(ZBRFB, Zn-Br redox-flow battery)의 성능을 평가하였다. ZBRFB의 성능평가는 20 mA/cm²의 전류밀도에서 진행하였다. 다공성 막인 SF-600을 사용한 ZBRFB의 기전력(SOC 100%에서의 OCV)은 1.87 V, 양이온교환막인 Nafion117 막을 사용한 ZBRFB의 기전력은 1.93 V를 나타냈다. 각 막을 사용한 ZBRFB의 성능은 7회 충·방전 실험을 진행하여 평가하였다. SF600 막을 사용한 ZBRFB의 평균 전류효율은 89.76%, 평균 전압효율은 83.46%, 평균 에너지효율은 74.88%를 나타냈으며, Nafion117 막을 사용한 ZBRFB의 평균 전류효율은 97.7%, 평균 전압효율은 76.33%, 평균 에너지효율은 74.56%를 나타냈다.

Abstract: Two commercial membranes (porous membrane and cation exchange membrane) were evaluated as a separator in the Zn-Br redox-flow battery (ZBRFB). The performance properties of ZBRFB were test in the current density of 20 mA/cm². The electromotive forces (OCV at SOC 100%) of ZBRFB using SF-600 (porous membrane) and Nafion 117 (cation exchange membrane) were 1.87 V and 1.93 V, respectively. The cycle performance of ZBRFB using each membrane was evaluated during 7 cycles. The performance of ZBRFB using SF-600 membrane was 89.76%, 83.46% and 74.88% for average current efficiency, average voltage efficiency and average energy efficiency, respectively. The performance of ZBRFB using Nafion117 membrane was 97.7%, 76.33% and 74.56% for average current efficiency, average voltage efficiency and average energy efficiency, respectively.

Keywords: Energy storage, Secondary battery, Redox flow battery, Zn-Br, Separator

1. 서 론

화석연료 사용에 의한 범지구적인 환경문제와 이를 해결하기 위한 대책으로 태양광, 풍력 등 재생에너지를 이용한 발전시스템에 관한 연구 및 보급이 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다.

그러나 태양광, 풍력 등에 의한 재생에너지는 변동성이 높은 자연에너지에 의존하기 때문에 전력 공급의 안정성을 확보하기 어렵다. 따라서 재생에너지의 변동성

을 수용하고, 원활한 전력의 공급 및 발전설비의 효율적인 활용을 위해 대용량 전력저장 기술이 필요하다[1].

대용량 전력저장 기술은 기계적인 방법, 전기적인 방법, 전기화학적 방법으로 나눌 수 있다. 이 중에서 전기화학적 방법으로는 납축전지, 리튬이온전지, 나트륨-황 전지, 레독스 흐름 전지 기술이 있다[2].

레독스 흐름 전지는 수용액 중에 서로 다른 산화수를 갖는 2종류의 화학종 레독스 쌍을 전극(양, 음극) 반응 시킴으로써 충·방전하는 전지이다.

레독스 흐름 전지용 레독스 쌍으로는 많은 화학종이

[†]Corresponding author(e-mail: gjhwang@hoseo.edu)

Table 1. Characteristics of Some Redox Flow Battery

System	Reactions	E_{cell}^0 (V)	Electrolyte (Anode/Cathode)
All Vanadium	Anode : $V^{2+} \leftrightarrow V^{3+} + e^-$ Cathode : $VO_2^+ + e^- \leftrightarrow VO^{2+}$	1.4	H_2SO_4/H_2SO_4
Vanadium-Polyhalide	Anode : $V^{2+} \leftrightarrow V^{3+} + e^-$ Cathode : $1/2Br_2 + e^- \leftrightarrow Br^-$	1.3	$VCl_3-HCl/NaBr-HCl$
Bromine-Polysulfide	Anode : $2S_2^{2-} \leftrightarrow S_4^{2-} + e^-$ Cathode : $Br_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Br^-$	1.5	$NaS_2/NaBr$
Iron-Chromium	Anode : $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$ Cathode : $Cr^{3+} + e^- \leftrightarrow Cr^{2+}$	1.2	HCl/HCl
Zinc-Bromine	Anode : $Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ Cathode : $Br_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Br^-$	1.8	$ZnBr_2/ZnBr_2$
Zinc-Cerium	Anode : $Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ Cathode : $2Ce^{4+} + 2e^- \leftrightarrow 2Ce^{3+}$	2.4	CH_3SO_3H

* \rightarrow : discharge, \leftarrow : charge

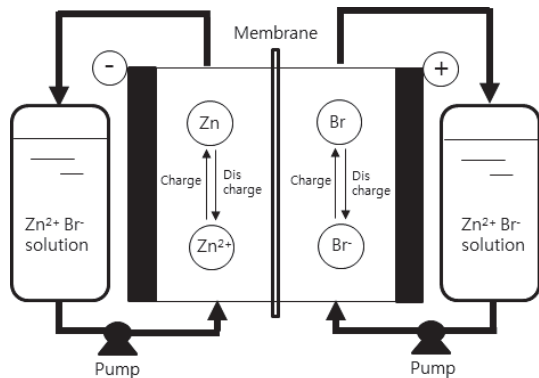


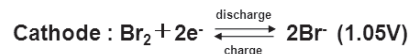
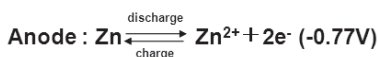
Fig. 1. Concept of the Zn-Br redox flow battery (ZBRFB).

검토되었으며, 이 중에서 실증 또는 상용화되어있는 대표적인 화학종은 Table 1과 같다[3].

Zn-Br 레독스 흐름 전지(Zn-Br redox flow battery, ZBRFB)는 Table 1에서 볼 수 있듯이 셀 전압(OCV, open circuit voltage)이 약 1.8 V로 높고 15.7~39 W/L (34.4~54 Wh/kg)의 에너지 밀도를 갖는다.

Fig. 1은 ZBRFB의 개념을 나타낸다.

ZBRFB의 충·방전 반응은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 충전시에는 양극에서 브롬이온($2Br^-$)이 Br_2 로, 음극에서는 아연이온(Zn^{2+})이 아연(Zn)으로 변환되어 진행되며, 방전 시에는 역으로 반응이 진행된다.



일반적으로 ZBRFB용 전해액은 $ZnBr_2$ 외에도 브롬 발생을 억제하기 위한 착화제(complexing agents), 전해액의 전도도를 향상시키기 위한 도전제를 혼합하여 사용한다. 이 중에서도 브롬 발생을 억제하기 위한 착화제로 많이 사용되는 것이 4급 암모늄 브롬화물(quaternary ammonium bromide, QBr)이다[4,5]. 도전제로는 염화칼륨(KCl), 염화아연($ZnCl_2$) 등이 사용된다.

Zn-Br 레독스 흐름 전지에는 충전하는 동안 양극에서 Zn의 석출이 일어나고, 브롬 음이온이 막을 통해 이동하여 석출된 Zn과 반응하여 $ZnBr_2$ 로 자기방전함으로써 효율이 저하된다는 문제점이 있다[4-9].

이러한 문제점 중에 Zn의 석출을 방지하기 위한 방법으로 전해액에 첨가제를 첨가하는 연구가 진행되고 있으며, 연구 결과로 높은 전류밀도가 얻어지고, 사이클 수명도 늘어난다고 보고하고 있다[10,11].

ZBRFB용 전해액에 대한 연구로 $ZnBr_2$ 수용액에 착화제와 도전제를 첨가한 전해액을 제조하고, CV (cyclic voltammetry)를 측정하여 전해액 특성을 평가한 결과, $ZnBr_2$ 수용액에 KCl과 1-에틸-1-메틸 피롤리디늄($C_7H_{16}BF_4N$, 1-ethyl-1-methyl pyrrolidinium, EMPBr)을 혼합하여 제조한 전해액이 좋은 특성을 나타낸다는 것을 알 수 있었다[1].

본 연구에서는 Zn-Br 레독스 흐름 전지용 격막으로 다공성 막과 이온교환막을 사용하여, 막 형태에 따른

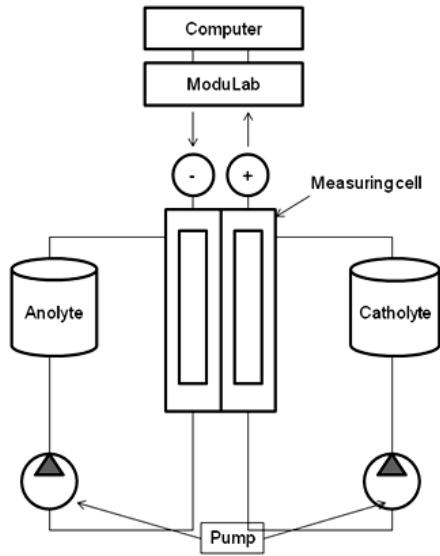


Fig. 2. Experimental set-up for electrochemical property measurement.

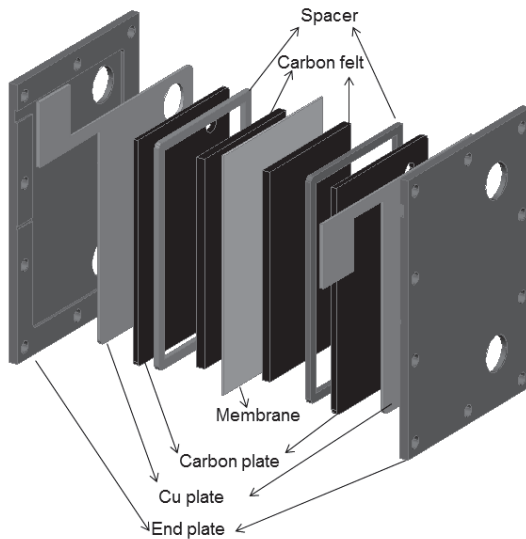


Fig. 3. Schematic diagram of the measuring cell.

전지의 특성에 대해 평가하였다. 전지의 특성은 각각의 막을 사용하는 ZBRFB의 충·방전을 진행하고, 전류효율, 전압효율, 에너지효율을 측정함으로써 진행하였다.

2. 실험

2.1. Zn-Br 레독스 흐름 전지용 전해액

전해액의 출발물질로 브롬화아연(ZnBr₂, Junsei Co., 98%)을 사용하였다. 브롬의 발생을 억제하기 위한 착

화제로는 1-에틸-1-메틸 피롤리디늄(C₇H₁₆BF₄N, 1-ethyl-1-methyl pyrrolidinium, EMPBr, Aldrich Co., 99%)을 사용하였으며, 전해액의 전도도를 향상시키기 위한 도전제는 Lim[4] 등의 연구결과를 인용하여 염화칼륨(KCl, Yakuri Co., 99%)을 사용하였다.

전해액은 1 M (mol/L) ZnBr₂에 2 mol KCl과 0.1 mol EMPBr을 첨가하여 제조한 수용액을 사용하였다.

2.2. 격막

ZBRFB용 격막으로 사용하기 위해 이온교환막(양이온, 음이온교환막), 다공성 분리막, 무기체가 처리된 다공성 분리막 등에 대한 연구가 진행되었다[12-14]. 이온교환막은 연료전지용 격막으로, 무기체가 처리된 다공성 분리막은 LIB (lithium ion battery) 등의 격막으로 [15]도 사용되고 있다.

본 연구에서는 ZBRFB용 격막으로 다공성 분리막인 SF-600 (Asahi Kasei Co.)과 양이온교환막인 Nafion 117 (Dupont)을 사용하였다.

2.3. ZBRFB에서의 성능 평가

2.3.1. 실험 장치

실험 장치는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 측정용 셀, 2개의 수용액 탱크, 펌프로 구성하였다. 양극액과 음극액으로 각각 50 mL의 ZnBr₂ + KCl + EMPBr 수용액을 사용하였다.

ZBRFB의 전기화학적 특성을 평가하는 측정용 셀은 Fig. 3과 같이 카본 집전체, 격막, 카본 펠트 전극으로 구성하였다. 집전체는 폴리머 함침형 카본판(8710, Ildo F&C Co.)을, 전극으로는 카본 펠트인 XF30A (Toyobo Co.)를 사용하였다.

측정용 셀의 전극면적은 72 cm² (60 × 120 mm)이다.

측정용 셀의 충·방전을 위하여 정전류/정전압의 공급이 가능한 ModulLab (Solartron Co.)을 사용하였다. 컴퓨터를 ModulLab에 연결하여 정전류 실험 시의 셀 전압 변화를 모니터하였다.

실험은 실온에서 진행하였다.

2.3.2. ZBRFB성능 평가

ZBRFB의 충·방전은 20 mA/cm²의 전류밀도에서 진행하였다.

충·방전심도는 충전상태(SOC, state of charge)가 0~100%가 되도록 정전류 충전하였고, OCV (open cir-

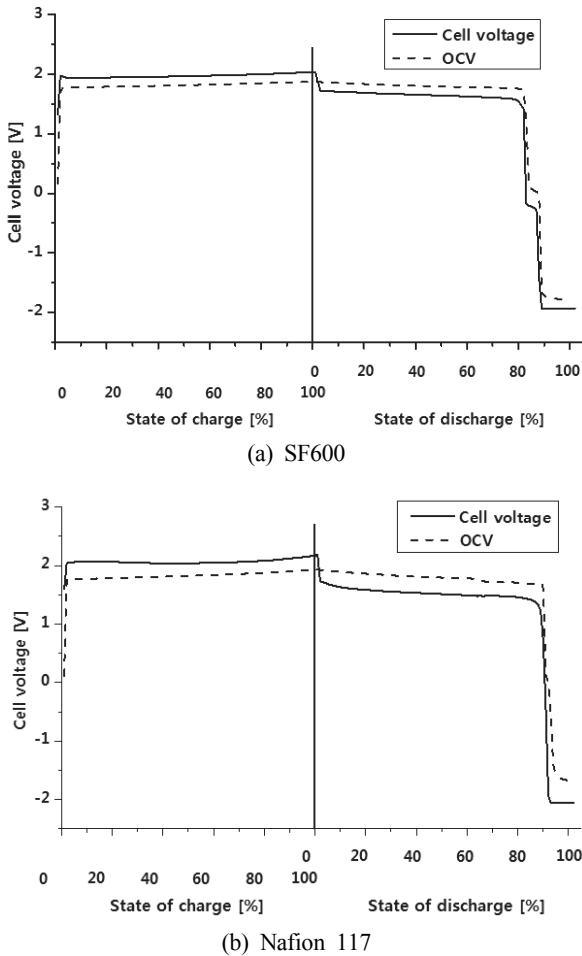


Fig. 4. Open circuit voltage and cell voltage of ZBRFB using SF600 and Nafion117 membrane for charge and discharge at SOC (state of charge) of 0~100% and SOD (state of discharge) of 0~100%.

cuit voltage)는 각 충전상태에서 충전을 멈춘 후 측정하였다.

전기화학적 특성 실험은 각 충전상태에서 정전류 충·방전을 진행하여 주어진 전류 값에서 측정된 셀 전압을 기록함으로써 진행하였다.

ZBRFB의 연속 사이클 실험을 위해 충·방전은 cut-off 방법[16]을 이용하여 진행하였다. 충·방전은 정전류로 진행하였다.

전지의 특성인 전류효율(η_C), 전압효율(η_V), 에너지효율(η_E)은 다음 식을 이용하여 산출하였다.

$$\eta_C = Q_D / Q_C \quad (1)$$

$$\eta_V = E_{AD} / E_{AC} \quad (2)$$

$$\eta_E = \eta_C \times \eta_V \quad (3)$$

여기서 Q_C , Q_D 는 충전, 방전시의 쿨롱의 양 [C], E_{AC} , E_{AD} 는 충전, 방전시의 평균 셀 전압 [V]이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ZBRFB의 개회로전압과 셀 전압

Fig. 4은 충·방전 상태 0~100%에서 SF600 막과 Nafion117 막을 사용한 ZBRFB의 충·방전 시 개회로전압과 셀 전압의 관계를 나타낸다.

SF600 막을 사용한 ZBRFB의 경우, 충전상태 0%에서 0.16 V의 개회로전압이 충전상태 5%에서 1.76 V로 급격히 증가하였고, 충전상태의 증가와 함께 개회로전압도 서서히 증가하여 충전상태 100%에서 1.87 V를 나타냈다. 또한 방전상태 0%에서 1.87 V의 개회로전압이 방전상태 증가와 함께 서서히 감소하여 방전상태 80%에서 1.73 V를 나타내었고, 방전상태 80% 초과에서 급격히 감소하여 방전상태 0%에서 -1.78 V를 보였다.

Nafion117 막을 사용한 ZBRFB의 경우, 충전상태 0%에서 0.12 V의 개회로전압이 충전상태 5%에서 1.77 V로 급격히 증가하였고, 충전상태의 증가와 함께 개회로전압도 서서히 증가하여 충전상태 100%에서 1.93 V를 나타냈다. 또한 방전상태 0%에서 1.93 V의 개회로전압이 방전상태 증가와 함께 서서히 감소하여 방전상태 85%에서 1.68 V를 나타내었고, 방전상태 85% 초과에서 급격히 감소하여 방전상태 0%에서 -1.69 V를 보였다.

서로 다른 막을 사용한 ZBRFB의 개회로전압은 충전상태(SOC, state of charge)의 증가와 함께 증가하였고, 방전상태(SOD, state of discharge)의 증가와 함께 감소하였다. SF600 막을 사용한 ZBRFB의 기전력(SOC 100%에서의 OCV)은 1.87 V, Nafion117 막을 사용한 ZBRFB의 기전력은 1.93 V를 나타냈다.

Fig. 4을 보면 알 수 있듯이, 서로 다른 막을 사용한 ZBRFB의 충·방전 시 개회로 전압의 경향은 비슷하였고, 방전상태 80% 이상에서는 급격히 감소하는 경향을 보이고 있다. 이 원인에 대해서는 아직 명확하지 않지만, 충전시에 양극에서 발생한 기름 형태의 브롬 복합물(붉은색)이 방전시에 반응하지 않아, 사용되는 전해액의 양이 줄어들게 되어 일어나는 현상이라 판단된다. 따라서 ZBRFB의 성능 개선을 위해 브롬 복합물의 발

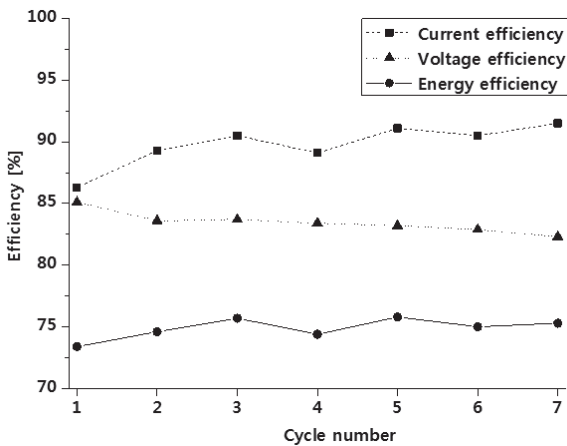


Fig. 5. Relationship between the cycle number with efficiency of ZBRFB using SF600 membrane.

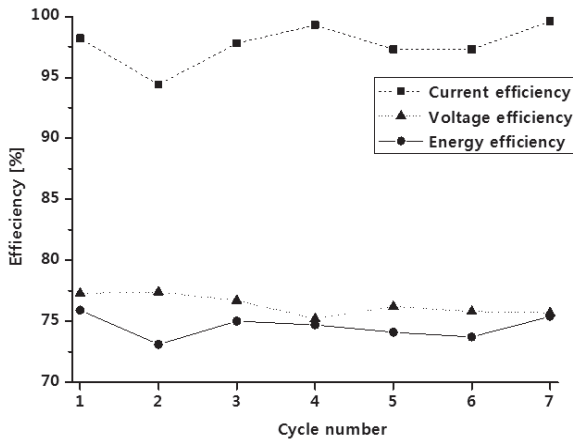


Fig. 6. Relationship between the cycle number with efficiency of ZBRFB using Nafion 117 membrane.

생을 줄일 수 있는 다른 종류의 착화제인 QBr에 대한 연구가 필요하다고 판단된다.

SF600 막을 사용한 ZBRFB의 경우, 충전상태 0%에서 1.33 V의 셀 전압이 충전상태 5%에서 1.94 V로 급격히 증가하였고, 충전상태의 증가와 함께 서서히 증가하여 충전상태 100%에서 2.04 V를 나타냈다. 또한 방전상태 0%에서 1.73 V의 셀 전압이 방전상태 증가와 함께 서서히 감소하여 방전상태 80%에서 1.07 V를 나타내었고, 방전상태 80%초과에서 급격히 감소하여 방전상태 0%에서 -1.93 V를 보였다.

Nafion117 막을 사용한 ZBRFB의 경우, 충전상태 0%에서 1.60 V의 셀 전압이 충전상태 5%에서 2.06 V로 급격히 증가하였고, 충전상태의 증가와 함께 서서히 증가하여 충전상태 100%에서 2.18 V를 나타냈다. 또한

방전상태 0%에서 1.93 V의 셀 전압이 방전상태 증가와 함께 서서히 감소하여 방전상태 85%에서 1.37 V를 나타내었고, 방전상태 85% 초과에서 급격히 감소하여 방전상태 0%에서 -2.06 V를 보였다.

이 결과들로부터 SF600 막과 Nafion117 막을 사용한 ZBRFB의 경우 안정한 입출력 전력을 얻기 위해서는 충전상태 5~100%와 방전상태 0~80%에서 운전하는 것이 적당하다는 것을 알 수 있다.

3.2. ZBRFB의 성능 평가

안정한 사이클 운전과 안정한 입출력 전력을 얻기 위해 셀 전압의 cut-off은 충전 시 2.0 V, 방전 시 1.0 V로 설정하여 ZBRFB의 충·방전 사이클 실험을 진행하였고, 사이클에 따른 전지의 전류효율, 전압효율, 에너지효율을 평가하였다.

Fig. 5는 SF600 막을 사용한 ZBRFB의 사이클 회수에 따른 효율변화를 나타낸다.

SF600 막을 사용한 ZBRFB의 전류효율은 초기 86.3%를 보이고 사이클 회수의 증가와 함께 서서히 증가하여 5 사이클부터는 91.5%로 거의 비슷한 값을 가졌다. 전압효율은 초기 85.1%을 보이고, 사이클 회수의 증가와 함께 서서히 감소하여 7 사이클에서 82.3%를 보였다. 에너지 효율은 초기 73.4%를 보이고 3 사이클부터는 75.4%로 비슷한 값을 가졌다.

Fig. 6는 Nafion117 막을 사용한 ZBRFB의 사이클 회수에 따른 효율변화를 나타낸다.

Nafion117 막을 사용한 ZBRFB의 전류효율은 초기 98.2%를 보이고 사이클 회수의 증가와 함께 증감이 반복되는 경향을 보이다가 7 사이클에서 99.6%의 값을 가졌다. 전압효율은 초기 77.3%를 보이고, 사이클 회수의 증가와 함께 서서히 감소하여 7 사이클에서 75.7%를 보였다. 에너지 효율은 초기 75.9%를 보이고 증감을 반복하는 경향을 보이다가 7 사이클에서 75.4%의 값을 가졌다.

일반적으로 레독스 흐름 전지(RFB)의 성능에 있어서 전류효율은 사용되는 막에 의존하고, 전압효율은 사용되는 막, 전극과 집전체에 의존한다. 본 연구에서는 사용하는 집전체와 전극이 같기 때문에 전압효율은 막에 의해 결정될 것이다.

SF600 막을 사용한 ZBRFB의 평균 전류효율은 89.76%, 평균 전압효율은 83.46%, 평균 에너지효율은 74.88%를 나타냈다. Nafion117 막을 사용한 ZBRFB의

평균 전류효율은 97.7%, 평균 전압효율은 76.33%, 평균 에너지효율은 74.56%를 나타냈다.

Nafion117 막을 사용한 ZBRFB의 평균 전류효율은 SF600 막을 사용한 ZBRFB보다 약 8% 높은 값을 보였다. 이 원인은 Nafion117 막이 양이온교환막이기 때문에 Br⁻이온의 막 투과를 억제하고, Br⁻이온의 막 투과에 의해 ZnBr₂로의 자기방전을 방지하였기 때문이라고 판단된다.

SF600 막을 사용한 ZBRFB의 평균 전압효율은 Nafion117 막을 사용한 ZBRFB보다 약 7% 높은 값을 보였다. 이 원인은 5 μm 이하의 포어를 갖는 다공성 막인 SF600 막이 ZnBr₂ 전해액에 대한 전도도가 Nafion117 보다 높기 때문이라고 판단된다.

Nafion117 막을 사용한 ZBRFB와 SF600 막을 사용한 ZBRFB의 평균 에너지효율은 거의 같은 값을 보였다.

이 결과로부터 ZBRFB의 전류효율 측면에서 양이온교환막을 사용하는 것이 유용하다는 것을 알 수 있었으며, 향후 ZnBr₂ 전해액에 대한 전도도가 높은 양이온교환막을 개발하는 연구가 필요하다는 것을 알 수 있었다.

전류밀도 30 mA/cm²에서 SF600 막과 Nafion117 막을 사용한 ZBRFB의 성능 평가를 진행하였으나, 충·방전 실험 중에 전압 값이 상당히 높아져 실험이 불가능하였다. 이 원인은 음극에서 Zn의 석출이 발생하였기 때문이며, 사용한 전극 펠트에 Zn이 많은 양이 석출되어, 전극이 제 역할을 충분히 발휘하지 못하였다. 따라서 ZBRFB의 전류밀도 향상을 위해서 음극에서 Zn의 석출을 방지할 수 있는 첨가제에 대한 연구가 필요하다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 두 종류의 막(다공성 막, 양이온교환막)을 사용하여 아연-브롬 레독스-흐름 전지(ZBRFB, Zn-Br redox-flow battery)의 성능을 평가하였다. ZBRFB의 성능평가는 20 mA/cm²의 전류밀도에서 진행하였다. 또한 각 막을 사용한 ZBRFB의 성능은 7회 충·방전 실험을 진행하여 평가하였다. 이와 같은 실험에 의해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 다공성 막인 SF-600 막을 사용한 ZBRFB의 기전력(SOC 100%에서의 OVC)은 1.87 V, 양이온교환막인 Nafion117 막을 사용한 ZBRFB의 기전력은 1.93 V를

나타냈다.

2) Nafion117 막을 사용한 ZBRFB의 평균 전류효율(97.7%)은 SF-600 막을 사용한 ZBRFB의 평균 전류효율(89.76%)보다 높은 값을 보였다. 이 결과로부터 ZBRFB의 전류효율 측면에서 양이온교환막을 사용하는 것이 다공성 막을 사용하는 것보다 유용하다는 것을 알 수 있었다.

3) SF-600 막을 사용한 ZBRFB의 평균 전압효율(83.46%)은 Nafion117 막을 사용한 ZBRFB의 평균 전압효율(76.33%)보다 높은 값을 보였다.

4) SF-600 막과 Nafion117 막을 사용한 ZBRFB의 평균 에너지 효율은 전자가 74.88%, 후자가 74.56로 거의 비슷한 값을 보였다.

감 사

본 연구는 2013년도 호서대학교의 재원으로 학술연구비 지원을 받아 수행되었으며 재원지원에 감사드립니다(2013-0309).

Reference

1. H.-S. Choi, Y.-H. Oh, C.-H. Ryu, and G.-J. Hwang, "Study on the electrolyte for Zn-Br redox flow battery", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **24**(4), 347 (2013).
2. G.-J. Hwang, A.-S. Kang, and H. Ohya, "Review for the redox flow secondary battery", *Chemical Industry and Technology*, **16**(5), 455 (1998).
3. T. Nguyen and R. F. Savinell, "Flow batteries", *The Electrochemical Society Interface, Fall 2010*, pp. 54-56.
4. P. M. Hoobin, K. J. Cathro, and J. O. Niere, "Stability of zinc/bromine battery electrolytes", *J. Appl. Electrochem.*, **19**, 943 (1989).
5. W. Pell, "Zinc/bromine battery electrolytes: electrochemical, physicochemical and spectroscopic studies", *A Thesis of degree of Doctor*, University of Ottawa, Canada (1994).
6. H. S. Lim, A. M. Lackner, and R. C. Knechtli, "Zinc-bromine secondary battery", *J. Electrochem. Soc.; Electrochemical Science and Technology*,

- 124(8), 1154 (1977).
7. P. Eidler, "Development of zinc/bromine batteries for load-leveling applications", *SAND99-1853*, Sandia National Lab., Phase I Final Report, USA (1999).
 8. N. Clark, P. Eidler, and P. Lex, "Development of zinc/bromine batteries for load-leveling applications", *SAND99-2691*, Sandia National Lab., Phase II Final Report, USA (1999).
 9. D. M. Rose and S. R. Ferreira, "Initial test results from the Redflow 5 kW, 10 kWh zinc-bromine module", *SAND2012-1352*, Sandia National Lab. Report, USA (2012).
 10. T. J. Simons, A. A. J. Torriero, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, and M. Forsyth, "High current density, efficient cycling of Zn^{2+} in 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide ionic liquid: The effect of Zn^{2+} salt and water concentration", *Electro. Commu.*, **18**, 119 (2012).
 11. M. Xu, D. G. Ivey, Z. Xie, W. Qu, and E. Dy, "The state of water in 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and its effect on Zn/Zn(II) redox behavior", *Electrochimica Acta*, **97**, 289 (2013).
 12. NEDO, "NEDOhouyu kougyosoyouuken nnadono tabunnyaheno ouyoukanousei syousa (III), Heisei 7nen (nijidentiniyoru dennryoku zoutyou kannrenn)", NEDO Report, NEDO-P-9519, Japan (1994).
 13. D. J. Kim, and S. Y. Nam, "Research trend of polymeric ion exchnage membrane for vanadium redox flow battery", *Membrane Journal*, **22**(5), 285 (2012).
 14. C. J. Park, I. H. Kim, S. P. Kim, H. M. Lee, S. I. Cheong, H. S. Choi, and J. W. Rhim, "Preparation of poly(ethylenimine) anionic exchange membrane impregnated in porous polyethylene membranes", *Membrane Journal*, **21**(1), 91 (2011).
 15. D. H. Kim, H. I. Cho, B. S. Lee, B. P. Hong, S. Y. Lee, S. Y. Nam, M. S. Seo, J. W. Rhim, and H. S. Byun, "Studies on the secondary battery application of the surface fluorinated microporous PE separator membranes", *Membrane Journal*, **18**(1), 75 (2008).
 16. H.-S. Choi, Y.-H. Oh, C.-H. Ryu, and G.-J. Hwang, "Characteristics of the all-vanadium redox flow battery using anion exchange membrane", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, in press (2014).