

무기첨가제 규소텅스텐산이 음이온교환 복합막 특성에 미치는 영향

이규하¹ · 유동진^{1,2,†}

¹전북대학교 자연과학대학 생명과학과, ²전북대학교 대학원 에너지저장·변환공학과(BK21 FOUR), 수소·연료전지연구센터

Effect of Silicotungstic Acid as Inorganic Filler on the Properties of Anion Exchange Composite Membranes

KYU HA LEE¹, DONG JIN YOO^{1,2,†}

¹Department of Life Sciences, College of Natural Science, Jeonbuk National University, 567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju 54896, Korea

²Department of Energy Storage Conversion Engineering (BK21 FOUR) of Graduate School, Hydrogen and Fuel Cell Research Center, Jeonbuk National University, 567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju 54896, Korea

†Corresponding author :
djyoo@jbnu.ac.kr

Received 5 January, 2022
Revised 25 January, 2022
Accepted 7 February, 2022

Abstract >> In this study, we synthesized a poly(phenylene oxide) (PPO)-based organic/inorganic composite membrane having silicotungstic acid (STA) for the development of an anion exchange membrane with excellent ionic conductivity and physicochemical stability. The organic/inorganic composite membranes were prepared by introducing different STA contents (0 wt%, 10 wt%, 30 wt%, and 50 wt%) into the quaternized(Q)-PPO matrix. The prepared anion exchange membranes were subjected to structural analysis by proton nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared, and thermal behavior of membranes was confirmed by thermogravimetric analysis. Among the prepared composite membranes, the ion conductivity of Q-PPO/STA-50 (40.5 mS cm⁻¹) showed 1.46 times compared to that of the pristine membrane (27.6 mS cm⁻¹). Therefore, these results demonstrated that organic/inorganic composite membranes are promising candidates for application of anion exchange membranes.

Key words : Anion exchange composite membrane(음이온교환 복합막), Silicotungstic acid(규소텅스텐산), Ion conductivity(이온전도도), Activation energy(활성화 에너지)

1. 서론

최근 세계의 많은 곳에서는 지속적으로 재생가능하고 지구의 환경을 오염시키지 않는 깨끗한 에너지

원에 개발을 위해 신재생에너지 응용분야에 대한 지속적인 연구가 요구되고 있다. 많은 신재생에너지 기술 중에서 연료전지는 높은 에너지효율 및 최소한의 유해가스 배출로 인하여 많은 과학자들의 관심을 끌고

있으며, 그 중 음이온교환막 연료전지(anion exchange membrane fuel cells)는 빠른 산소환원 반응뿐만 아니라, Ni, Co, Fe 및 Mn 기반의 비귀금속을 잠재적인 촉매로 사용할 수 있다는 장점으로 많은 호응을 받고 있다¹⁻⁵⁾. 실질적인 음이온교환막 연료전지의 응용을 위해서는 고효율/고내구성 음이온교환막(anion exchange membranes)을 개발하는 것이 주된 핵심 과제이다. 현재 음이온교환막을 이루는 고분자의 주사슬로 폴리(아릴렌 이써 케톤) (poly(arylene ether ketone)), 폴리(아릴렌 이써 설펜) (poly(arylene ether sulfone)) 및 폴리(올레핀) (poly(olefine)) 등과 같은 많은 고분자 구조들이 주로 연구되고 있다⁶⁻¹³⁾. 이상적인 음이온교환막은 높은 이온전도도, 훌륭한 화학적 안정성, 좋은 열적 안정성 및 견고한 기계적 특성이 요구된다. 하지만 높은 pH 용액에서 호프만 제거반응, 친핵성치환반응 및 일리드 형성을 통한 사차암모늄 그룹(quaternary ammonium(QA) groups)의 분해반응은 급격한 음이온교환막의 성능 저하를 초래한다. 이러한 문제점을 해결하기 위해, 최근 화학적으로 안정되고 우수한 열적특성 그리고 다양한 응용이 가능한 후보 물질로서 폴리페닐렌옥사이드(poly(p-phenylene oxide), PPO) 고분자를 기반으로 하는 음이온교환막 연구들이 다양하게 시도되고 있다. Di Yona 연구팀은, 사차화된 PPO 고분자의 알칼리 안정성평가를 통해 고분자 주사슬에 미치는 화학적 안정성에 관한 연구를 수행하였다¹⁴⁾. 이 연구에서는 아릴이써(aryl ether) 기반의 고분자에서 관찰되는 주사슬 이써결합의 분해가 PPO 고분자에서는 관찰되지 않는다는 것을 보여주었다. 하지만, QA 그룹에서 진행되는 화학적 분해반응에 의해 음이온교환막 연료전지 응용의 요구를 충족시키기 위해서는 아직도 풀어야 할 많은 도전적인 연구과제가 남아있다.

음이온교환막의 전기화학적 성능과 알칼리 안정성을 높이기 위한 전략에서 무기물을 활용한 유/무기 복합막 개발은 손쉽게 막 특성을 개선할 수 있다는 이점으로 세계 학계에서 많은 관심을 받고 있다. 다양한 무기첨가제들 중에서 메탈옥사이드(metal oxide), 그래핀옥사이드(graphene oxide), 흑연질화탄소 및

헤테로폴리산(heteropoly acid, HPA) 등을 활용한 유/무기 복합막들의 연구들이 수행되어왔으며, 무기물의 첨가를 통해 높은 이온전도도를 달성한 연구결과들이 속속히 발표되고 있다¹⁵⁻²³⁾.

위에서 제시한 무기물 중에서 HPA 무기첨가제는 결정성을 가진 무기화합물로써, 대표적으로 포스포텅스텐산(phosphotungstic acid) 및 규소텅스텐산(silicotungstic acid, STA) 등이 있다. 이러한 HPA 구조를 살펴보면, 팔면체형 구조로 구성되어 가운데 인(P) 또는 규소(Si)가 존재하고, 그 주위에 텅스텐(W)이 5개의 산소(O)원자에 둘러싸여 있고, 종류에 따라 6-12개의 물 분자를 포함한다. 이러한 특성은 전기화학적 성능에 필요한 이온 전달 매개체인 물 분자를 제공하여 효율적인 이온전도도의 향상을 유도하는 것으로 알려져 있다²¹⁻²³⁾.

본 연구에서는 위에 언급한 사실들을 바탕으로 음이온교환막 분야에서 아직까지 수행되지 않은 STA 기반의 유/무기복합막을 제조함으로써, 음이온교환막 연료전지의 핵심 과제인 전기화학적 성능을 높이고자 시도하였으며, 특히 제조한 복합막에서 STA의 함량이 고분자막의 전기화학적 특성뿐만 아니라 이온교환능, 물 흡습률(water uptake), 치수안정성 및 열적 특성에 미치는 영향들을 조사하여 음이온교환 복합막으로 연료전지에 응용 가능성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

PPO, 클로로메틸메틸이써(chloromethylmethyl ether, CMME) 및 STA는 시그마알드리치(Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, USA)에서 구매하였으며, 염화아연(ZnCl₂), 1,1,2,2-테트라클로로에탄(1,1,2,2-tetrachloroethane, TCE), 메틸피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidinone, NMP) 및 트리에틸아민(triethylamine, TEA)은 알파에이서(Alfa-Aesar, Haveril, MA, USA)에서 구매하였다. Fumion FAA-3-IM은 Fumatech 사(St. Ingbert, Germany)에서 구매하여 사용하였다. 이외 모든 시약들은 국내

시약 업체를 통해 구입하였으며, 정제 없이 사용하였다.

2.2 클로로메틸화된 폴리페닐렌옥사이드

(chloromethylated PPO) 고분자의 제조

클로로메틸화된 PPO(chloromethylated(C-) PPO) 는 Friedel-Craft 아실레이션 반응(acylation reaction) 으로 합성하였다. 반응 모식도는 Fig. 1에 나타내었 으며, 합성 절차는 다음과 같다. 먼저, PPO 고분자 (1.5 g, 0.075 mmol) 과 TCE 20 mL을 2구 둥근바닥 플라스크에서 완전히 용해시킨 후, ZnCl₂ (0.21 g, 1.6 mmol)과 CMME (4.2 g, 6.4 mmol)를 적하 깔때 기를 이용하여 반응물에 천천히 투입하였다^{24,25}. 반 응 온도 40°C에서 7일간 질소 하에서 교반을 진행하 였다. 반응을 종료시킨 후 생성물을 과량의 메탄올 용매에 천천히 부어 침전시켰으며, 수득된 고체는 필터를 통해 회수한 뒤, 70°C 진공오븐에서 24시간 이 상 건조시켰다.

2.3 음이온교환 복합막의 제조

음이온교환 복합막의 제조는 C-PPO와 STA (10 wt%, 30 wt%, 50 wt%)의 함량비에 따라 총 3종 의 복합막과 기준막(STA를 포함하지 않는 C-PPO로 구성된 막)을 준비하였다. STA 10 wt%가 함유된 STA 복합막을 C-PPO/STA-10으로 명명하였고 이의 제조방법은 다음과 같다. 먼저 C-PPO (0.45 g)를 5 mL의 TCE와 5 mL의 NMP 혼합 용매에 투입하고 완전히 용해시킨다. 이후 준비된 STA (0.05 g)를 추 가 투입하고 40°C에서 24시간 동안 교반한다. 준비 된 혼합액은 원형유리판에 부어 100°C 오븐에서 완

전히 건조하여 C-PPO/STA-10 복합막을 제조하였다. 이외에 C-PPO/STA-30과 C-PPO/STA-50의 음이온 교환 복합막은, C-PPO와 STA의 중량비를 조절하여 앞에서와 같은 방법으로 혼합액 시료를 마련하였고, C-PPO/STA-10 제작 방법과 동일한 방법으로 복합막 을 제작하였다.

2.4 음이온교환 복합막의 사차화 반응

준비된 복합막에 이온교환기를 도입하기 위해서 사차화 반응은 다음과 같이 수행하였다. 먼저 준비된 복합막 시료를 3×3 cm 크기로 자른 다음, 20 wt% TEA/에탄올 용액 20 mL에 48시간 동안 상온에서 담 지하였다. 이후, 4차화된 복합막의 Cl⁻이온 형태를 OH⁻로 전환시키기 위해 1.0 M NaOH 수용액에서 48 시간 동안 처리한 다음, 정제수로 수차례 씻어준 후, 정제수에 보관하였다.

2.5 특성 분석

준비된 고분자의 구조는 양성자핵자기공명분광법 (proton nuclear magnetic resonance, ¹H NMR; JNM-ECA 600, JEOL, Tokyo, Japan)과 푸리에변환 적외 선분광법(Fourier transform infrared, FT-IR; Frontier MIR/NIR spectrometer, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA)으로 분석하였으며, 고분자 열적거동은 열중량 분석기(thermogravimetric analysis, TGA; Q50, TA Instruments, New Castle, DE, USA)를 통해 분석을 수행하였다.

준비된 막 시료의 치수안정성을 분석하기 위한 물 흡습률과 치수변화율(swelling ratio)은 건조된 상태 와 젖은 상태의 막의 변화율을 측정하여, 아래와 같 은 식을 사용하여 계산하였다²⁶.

$$WU (\%) = (W_{wet} - W_{dry}) / W_{dry} \times 100$$

여기서 W_{dry}와 W_{wet}은 각각 건조된 막의 중량과 젖은 막의 중량을 나타낸 것이다.



Fig. 1. Synthesis of C-PPO polymer

$$SR (\%) = (S_{wet} - S_{dry}) / S_{dry} \times 100$$

여기서 S_{dry} 와 S_{wet} 은 각각 건조된 막의 치수와 젖은 막의 치수를 나타낸 것이다.

준비된 막의 이온교환능(ion exchange capacity)은 역적정법을 통해 수행하였으며, 0.5×0.5 cm 크기의 막을 사용하여 분석하였다. 평가방법으로는 OH^- 형태의 막을 1.0 M 염산용액에 48시간 동안 상온에 담지한 후, 페놀프탈레인을 소량 투입하였다. 이후 0.1 N NaOH 수용액을 사용하여 적정함으로써 적정에 사용된 NaOH 양을 측정하여 아래와 같은 식을 사용함으로써 이온교환능을 계산하였다.

$$\text{이온교환능 (mmol g}^{-1}\text{)} = (V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}}) / W_{\text{dry}}$$

여기서 V_{NaOH} 과 C_{NaOH} 은 각각 적정에 사용된 NaOH의 부피와 NaOH의 노르말 농도를 나타낸 것이다.

준비된 복합막의 이온전도도(σ)는 4전극(4 probe) 이온전도도 미터(SciTech Korea Conductivity Test Bench, Scitech Korea, Seoul, Korea)를 사용하여 분석하였다. 평가를 위해 모든 막들은 OH^- 형태의 건조된 상태로 준비하여 이온전도도 셀에 장착한 다음, 완전히 수화된 상태에서 분석을 수행하였다. 이온전도도는 아래와 같은 식을 사용하여 계산하였다²⁷⁾.

$$\sigma (\text{mS cm}^{-1}) = L / RA$$

여기서 L (cm), R (Ω) 및 A (cm^2)는 각각 전극사이의 거리, 막 저항 및 막의 단면적을 나타낸 것이다.

준비된 막들이 이온이동 메커니즘을 분석하기 위해 막의 활성화 에너지(E_a)는 아래와 같은 식을 사용하여 계산하였다.

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - (E_a / R \times T)$$

여기서 R 과 T 는 각각 기체상수와 절대온도를 나타낸 것이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 고분자 구조 분석

사차화된 PPO (quaternized PPO, Q-PPO)는 클로로메틸화 반응과 사차화반응을 거쳐 성공적으로 합성하였다. 합성된 고분자의 구조분석을 $^1\text{H NMR}$ 로 수행하였으며, 그 결과는 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)에 따르면 고분자 주사슬 PPO와 관련된 벤젠수소의 피크는 6.5 ppm에서 단일선으로 관찰되었으며, 곁사슬에 해당하는 $-\text{CH}_3$ 에 해당하는 벤질수소의 피크는 2.1 ppm에서 단일선으로 관찰되었다. 이와 달리 Fig. 2(b)의 C-PPO 고분자의 스펙트럼에 의하면, 클로로메틸화 반응 후에는 C-PPO 주사슬에 해당하는 벤젠수소의 피크는 6.0–7.4 ppm 사이에서 다중선 피크가 관찰되었으며, 곁사슬에 해당하는 $-\text{CH}_3$ 에 해당하는 벤질수소의 피크도 역시 2.0–2.3 ppm에서 다중선 피크가 관찰되었다. 무엇보다도 클로로메틸화 반응 후에는 4.7–5.0 ppm 부근에서 새로운 양성자 피크가 발견되었는데, 이는 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 에 해당하는 메틸렌수소의 피크로 해석된다^{28,29)}. 클로로메틸화 정도는 PPO 고분자의 주사슬에 해당하는 벤젠수소 피크의 면적비와 C-PPO에서 새롭게 생성된 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 에 해당하는 메틸렌수소 피크의 면적비를 비교하여 계산하였으며, 그 결과는 37%로 확인되었다. 다만, Q-PPO의 경우는 급격히 저하된 용해도로 인해 $^1\text{H NMR}$ 을 이용한 구조분석을 수행하지 못하였다³⁰⁾.

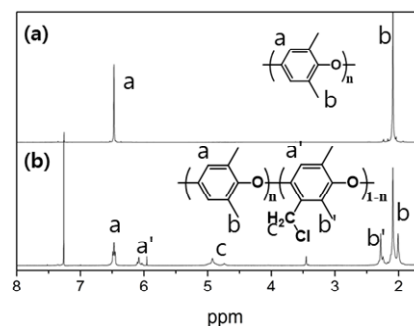


Fig. 2. $^1\text{H NMR}$ of (a) PPO and (b) C-PPO polymers

준비된 Q-PPO 고분자와 복합막이 성공적으로 제작되었는지를 확인하기 위해 FT-IR을 이용한 구조 분석을 수행하였으며, 그 결과는 Fig. 3에 제시하였다. Fig. 3(a)에서는 PPO 고분자의 FT-IR 결과를 나타내고 있으며, 주요 작용기 피크로 1600 cm⁻¹에서 C=C 결합에 의한 신축진동과 1190 cm⁻¹에서 C-O-C에 의한 신축진동이 관찰되었다. Fig. 3(b)에 따르면, 클로로메틸화 반응 후의 C-PPO 고분자는 743 cm⁻¹ 부근에서 C-Cl 밴드에 의한 신축진동이 관찰되었으며, 이는 클로로메틸화 반응에 의해 클로로메틸 작용기가 고분자의 주사슬에 성공적으로 도입되었다는 것을 나타낸다³¹⁾. 이후 사차화 반응을 통해 N-C 결합에 의한 신축진동이 1143 cm⁻¹에서 관찰됨을 Fig. 3(c)

스펙트럼을 통해 확인함으로써 고분자 주사슬에 QA 그룹이 성공적으로 도입되었음을 확인하였다. 또한 Fig. 3(d) 스펙트럼에 의해 STA와 관련된 W-O-W의 신축진동이 751 cm⁻¹에서 관찰되는 것은 고분자 지지체에 무기물이 혼합되어 있다는 것을 입증해 주고 있다³²⁾.

3.2 열적거동

무기첨가제의 함량에 따라 Q-PPO 고분자의 열적 특성은 TGA를 통해 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 준비된 고분자 내 흡착된 물 또는 용매를 제거하기 위해 80°C에서 1시간 동안 완전히 건조 시킨 후에 열적거동 평가를 수행하였다. TGA 분석 그래프에 의하면, 고분자 내 도입된 사차화된 관능기의 무게손실이 약 160°C 부근에서 시작하였다. 이후 주사슬의 분해는 약 400°C에서 부근에서 관찰되었으며, 무기첨가제 도입에 따라 최종 잔류물의 열적거동의 변화가 유발되었음을 보여준다^{33,34)}.

3.3 이온교환능, 물 흡습률 및 치수변화

이온 교환능은 고분자 g당 이온교환 작용기 밀리당량수를 의미하며, 이는 전해질막의 이온전도도와 물 흡습률 및 치수변화에 결정적인 영향을 미치는 요소이다^{35,36)}. 무기첨가제 함유량에 따른 이온교환능의 변화는 Table 1에 나타내었다. 이온교환능의 결과는 무기첨가제 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이는데, 이는 g당 존재하는 QA 그룹의 수가 무기첨가제의 중량이 증가함에 따라 낮아지기 때문이다³²⁾.

막의 물 흡습률은 이온의 전도성 개선에 필요한 주요 매개체이다. 하지만 과도한 물 흡습률은 막의 기계적강도를 불안정하게 하기 때문에 적절한 물 흡습률을 유지하는 것은 매우 중요하다³⁷⁾. 본 연구에서 준비된 고분자 복합막의 물 흡습률은 이온교환능에 밀접한 연관성을 나타내며, 준비된 복합막의 물 흡습률의 결과는 Table 1에 나타내었다. Table 1에 따르

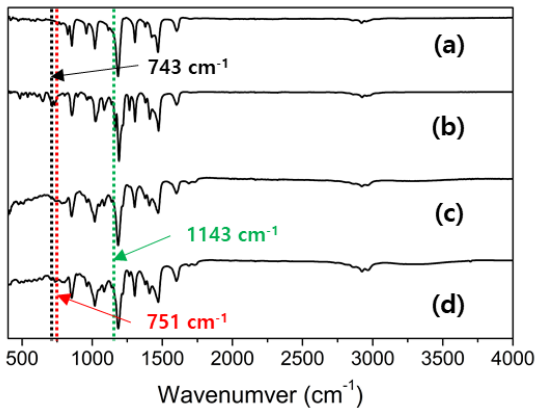


Fig. 3. FT-IR spectra of (a) PPO, (b) C-PPO, (c) Q-PPO and (d) Q-PPO/STA-50

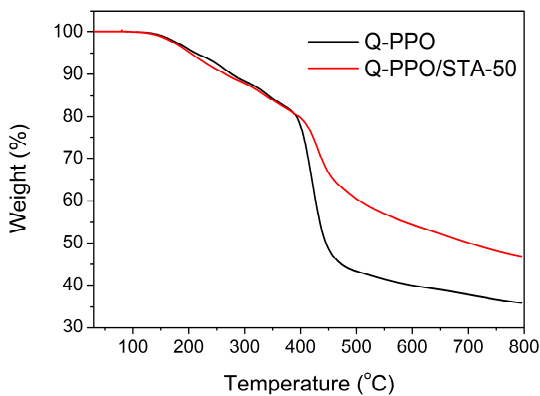


Fig. 4. TGA graph of Q-PPO and Q-PPO/STA-50

면, 물 흡습률은 STA 함량이 증가함에 따라 낮아지는 경향성이다. 이는 고분자 g당 존재하는 이온 작용기의 수가 무기첨가제의 충전함량 대비 줄어들었기 때문이며, 이 결과를 통해 막의 물 흡습률은 QA 그룹의 양에 의존한다는 것을 보여준다. 추가적으로 막의 치수변화를 분석하였고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 막의 치수안정성 결과를 보면, 치수변화율은 무기첨가제의 함량이 증가할수록 안정된 수치를 나타내었고, 이러한 경향은 이온교환능 및 물 흡습률과 유사한 양상을 나타냈다.

3.4 이온전도도 및 활성화 에너지

일반적으로 음이온교환막의 이온전도도는 이온교환능과 물 흡습률에 의존하며, 연료전지 성능에 직접적인 영향을 주는 특성 중 하나이다³⁸⁻⁴⁹. 준비된 막의 이온전도도는 온도 상승에 따른 이온전도도 변화를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 5(a)에 제시하였다. 이온전도도 결과에 따르면, Q-PPO < Fumion FAA-3-IM < Q-PPO/STA-10 < Q-PPO/STA-30 < Q-PPO/STA-50 순으로 이온전도도 값이 증가하는 경향을 보였으며, 온도가 증가할수록 이온전도도의 차이는 더욱 뚜렷해졌다. 이러한 이온전도도의 양상은 STA 무기첨가제가 고분자 지지체에 분포하여 이온 그룹간의 강한 수소결합을 유지함으로써 이온의 이동 효율성을 증가시키기 때문이다³². 이로 인해 이온교환능이 무기첨가제의 함유량이 증가함에 따라 낮아지더라도 이온전도도의 향상을 유도하게 된다. 이온전

도도의 이동 효율은 온도가 증가함에 따라 더욱 촉진되는 현상을 보였는데, 이는 온도가 증가함에 따라 STA가 물 분자를 포획하는 양이 증가하여 이온의 이동을 원활하게 제어해주기 때문이라고 예상된다. 추가적으로 이온의 이동메커니즘을 분석하기 위해 온도 함수에 따른 이온전도도 값을 활용하여 Arrhenius plots 식을 통해 활성화 에너지(activation energy) 값을 분석하였으며, 그 결과는 Fig. 5(b)에 나타내었다. 잘 알려진 바와 같이, 수화된 막에서의 이온 이동수송에 해당하는 두 가지 주요 메커니즘은 Grotthuss 및 vehicle 메커니즘이 있다⁵⁰⁻⁵⁴. Grotthuss 메커니즘은 인접한 이온이 암모늄 그룹 또는 물 분자 사이를 점프하여 이동하는 현상을 의미하며, vehicle 메커니즘은 H₃O⁺ 또는 H₃O₂⁺와 같은 일부 이온 매개체를

Table 1. IEC, water uptake and swelling ratio of as-prepared membranes

	IEC (mmol g ⁻¹)	Water uptake (%)		Swelling ratio (%)	
		30°C	90°C	30°C	90°C
Q-PPO	1.32	15.8	45.5	7.8	23.8
Q-PPO/STA-10	1.22	15.2	42.2	7.2	21.5
Q-PPO/STA-30	1.15	14.8	39.8	6.6	19.9
Q-PPO/STA-50	1.09	14.3	37.5	5.8	18.5

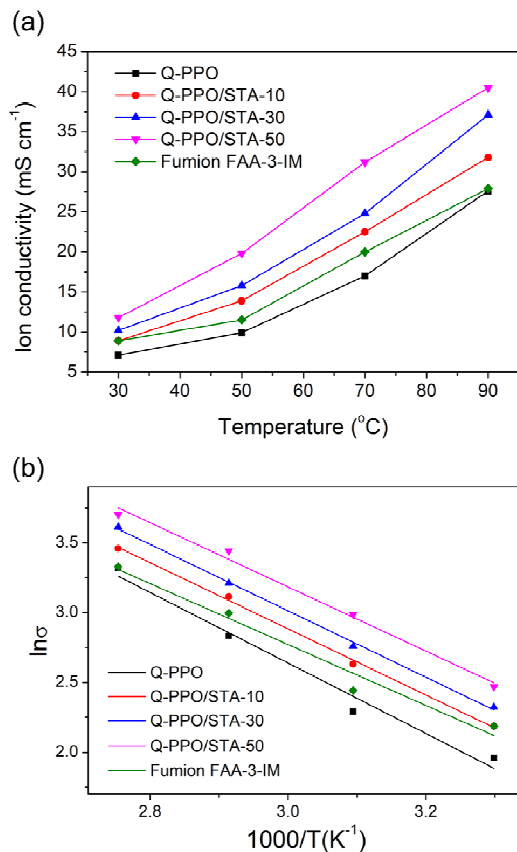


Fig. 5. (a) Ion conductivity and (b) Arrhenius plots of as-prepared membranes

통해 이동되는 현상을 말한다¹⁹⁾. 본 연구에서 준비된 막들, Q-PPO, Q-PPO/STA-10, Q-PPO/STA-30, Q-PPO/STA-50 및 Fumion FAA-3-IM의 활성화 에너지는 각각, 23.84 kJ mol⁻¹, 19.61 kJ mol⁻¹, 19.13 kJ mol⁻¹, 19.41 kJ mol⁻¹ 및 18.13 kJ mol⁻¹로 계산되었으며, 이는 개발된 복합막에서 이온 이동은 Grotthuss 메커니즘이 지배적인 것으로 확인되었다.

4. 결론

본 연구에서 우리는 고분자 지지체 내에 STA 무기첨가제의 도입에 따른 음이온교환막의 치수안정성과 전기화학적 성능의 차이를 분석하기 위해서 총 3종의 음이온교환 복합막(Q-PPO/STA-10, Q-PPO/STA-30, Q-PPO/STA-50)과 1종의 기준막(Q-PPO)을 성공적으로 제조하였다. 모든 막의 사차화 반응은 TEA를 사용하여 담지법을 통해 수행하였다. 고분자 지지체 내에 STA 무기첨가제의 성공적인 도입은 FT-IR로 분석하였으며, STA 무기첨가제의 도입은 열적거동의 변화를 보여주었다. 또한 준비된 막의 이온교환능, 물 흡습률 및 치수안정성은 STA 무기첨가제의 함량이 증가할수록 낮아지는 경향성을 보여주었는데, 이것은 고분자 g당 사차암모늄 작용기의 수가 낮아지기 때문이라고 예측된다. 이와는 달리, 이온전도도는 무기첨가제의 함량이 증가할수록 상승하는 양상을 나타내는데, 이는 STA가 물 분자의 흡착을 유도하여 이온의 이동효율을 효과적으로 촉진하기 때문인 것으로 판단된다.

후 기

이 성과는 2020년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(No. 2020R1A2B5B01001458). 본 연구는 2021년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다(NRF-2021R1I1A1A01044962).

References

1. M. A. Abdellkareem, K. Elsaid, T. Wilberforce, M. Kamil, E. T. Sayed, and A. Olabi, "Environmental aspects of fuel cells: a review", *Sci. Total Environ.*, Vol. 752, 2021, pp. 141803, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141803>.
2. C. Li and J. B. Baek, "The promise of hydrogen production from alkaline anion exchange membrane electrolyzers", *Nano Energy*, Vol. 87, 2021, pp. 106162, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106162>.
3. N. Chen and Y. M. Lee, "Anion exchange polyelectrolytes for membranes and ionomers", *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 113, 2020, pp. 101345, doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101345>.
4. L. Lu, G. Dai, J. Lee, and H. G. Lee, "Effect of the mixture ratio of Ni-Pt nanocatalysts on water electrolysis characteristics in AEM system", *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, Vol. 32, No. 5, 2021, pp. 285-292, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2021.32.5.285>.
5. K. Tammeveski and J. H. Zagal, "Electrocatalytic oxygen reduction on transition metal macrocyclic complexes for anion exchange membrane fuel cell application", *Curr. Opin. Electrochem.*, Vol. 9, 2018, pp. 207-213, doi: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.04.001>.
6. S. Y. Lee and D. J. Yoo, "Comparison of properties of two kinds of anion exchange membranes with different functional group for alkaline fuel cells", *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, Vol. 29, No. 5, 2018, pp. 458-465, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2018.29.5.458>.
7. S. H. Kim, K. H. Lee, J. Y. Chu, A. R. Kim, and D. J. Yoo, "Enhanced hydroxide conductivity and dimensional stability with blended membranes containing hyperbranched PAES/linear PPO as anion exchange membranes", *Polymers*, Vol. 12, No. 12, 2020, pp. 3011, doi: <https://doi.org/10.3390/polym12123011>.
8. A. K. Mohanty, Y. E. Song, B. Jung, J. R. Kim, N. Kim, and H. J. Paik, "Partially crosslinked comb-shaped PPO-based anion exchange membrane grafted with long alkyl chains: synthesis, characterization and microbial fuel cell performance", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 45, No. 51, 2020, pp. 27346-27358, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.093>.
9. Y. Li, J. Sniekers, J. C. Malaquias, C. V. Goethem, K. Binnemans, J. Fransaer, and I. F. J. Vankelecom, "Crosslinked anion exchange membranes prepared from poly(phenylene oxide) (PPO) for non-aqueous redox flow batteries", *J. Power Sources*, Vol. 378, 2018, pp. 338-344, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.049>.
10. Q. Chen, J. Luo, J. Liao, C. Zhu, J. Li, J. Xu, Y. Xu, H. Ruan, and J. Shen, "Tuning the length of aliphatic chain segments

- in aromatic poly(arylene ether sulfone) to tailor the micro-structure of anion-exchange membrane for improved proton blocking performance”, *J. Membr. Sci.*, Vol. 641, 2022, pp. 119860, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119860>.
11. J. E. Park, J. Kim, J. Han, K. Kim, S. Park, S. Kim, H. S. Park, Y. H. Cho, J. C. Lee, and Y. E. Sung, “High-performance proton-exchange membrane water electrolysis using a sulfonated poly(arylene ether sulfone) membrane and ionomer”, *J. Membr. Sci.*, Vol. 620, 2021, pp. 118871, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118871>.
 12. C. Vogel and J. M. Haack, “Preparation of ion-exchange materials and membranes”, *Desalination*, Vol. 342, 2014, pp. 156–174, doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.12.039>.
 13. Z. Li, R. Yu, C. Liu, J. Zheng, J. Guo, T. A. Sherazi, S. Li, and S. Zhang, “Preparation and characterization of side-chain poly(aryl ether ketone) anion exchange membranes by superacid-catalyzed reaction”, *Polymer*, Vol. 222, 2021, pp. 123639, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123639>.
 14. R. -A. Becerra-Arciniegas, R. Narducci, G. Ercolani, S. Antonaroli, E. Sgreccia, L. Pasquini, P. Knauth, and M. L. Di Yona, “Alkaline stability of model anion exchange membranes based on poly(phenylene oxide) (PPO) with grafted quaternary ammonium groups: Influence of the functionalized route”, *Polymer*, Vol. 185, 2019, pp. 121931, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121931>.
 15. K. H. Lee, J. Y. Chu, A. R. Kim, H. G. Kim, and D. J. Yoo, “Functionalized TiO₂ mediated organic-inorganic composite membranes based on quaternized poly(arylene ether ketone) with enhanced ionic conductivity and alkaline stability for alkaline fuel cells”, *J. Membr. Sci.*, Vol. 634, 2021, pp. 119435, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119435>.
 16. K. H. Lee, J. Y. Chu, A. R. Kim, and D. J. Yoo, “Fabrication of high-alkaline stable quaternized poly(arylene ether ketone)/graphene oxide derivative including zwitterion for alkaline fuel cells”, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, Vol. 9, No. 26, 2021, pp. 8824–8834, doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01978>.
 17. Y. Lu, X. Pan, N. Li, Z. Hu, and S. Chen, “Improved performance of quaternized poly(arylene ether ketone)s/graphitic carbon nitride nanosheets composite anion exchange membrane for fuel cell applications”, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 503, 2020, pp. 144071, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144071>.
 18. J. Li, S. Wang, F. Liu, H. Chen, X. Wang, T. Mao, D. Wang, G. Liu, and Z. Wang, “Flame-retardant AEMs based on organic-inorganic composite polybenzimidazole membranes with enhanced hydroxide conductivity”, *J. Membr. Sci.*, Vol. 591, 2019, pp. 117306, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117306>.
 19. J. Y. Chu, K. H. Lee, A. R. Kim, and D. J. Yoo, “Improved electrochemical performance of composite anion exchange membranes for fuel cells through cross linking of the polymer chain with functionalized graphene oxide”, *J. Membr. Sci.*, Vol. 611, 2020, pp. 118385, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118385>.
 20. J. Chen, M. Guan, K. Li, and S. Tang, “High-performance COF-based composite anion exchange membrane sandwiched by GO layers for alkaline H₂/O₂ fuel cell application”, *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 104, 2021, pp. 136–145, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.08.016>.
 21. K. H. Lee, J. Y. Chu, A. R. Kim, K. S. Nahm, C. J. Kim, and D. J. Yoo, “Densely sulfonated block copolymer composite membranes containing phosphotungstic acid for fuel cell membranes”, *J. Membr. Sci.*, Vol. 434, 2013, pp. 35–43, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.01.037>.
 22. Y. S. Kim, F. Wang, M. Hickner, T. A. Zawodzinski, J. E. McGrath, “Fabrication and characterization of heteropolyacid (H₃PW₁₂O₄₀)/directly polymerized sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for higher temperature fuel cell applications”, *J. Membr. Sci.*, Vol. 212, No. 1–2, 2003, pp. 263–282, doi: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00507-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00507-0).
 23. A. R. Kim, C. J. Park, M. Vinothkannan, and D. J. Yoo, “Sulfonated poly ether sulfone/heteropoly acid composite membranes as electrolytes for the improved power generation of proton exchange membrane fuel cells”, *Compos. Part B-Eng.*, Vol. 155, 2018, pp. 272–281, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.08.016>.
 24. J. Y. Chu, K. H. Lee, A. R. Kim, and D. J. Yoo, “Study on the chemical stabilities of poly(arylene ether) random copolymers for alkaline fuel cells: effect of main chain structures with different monomer units”, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, Vol. 7, No. 24, 2019, pp. 20077–20087, doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05934>.
 25. L. Wu, T. Xu, and W. Yang, “Fundamental studies of a new series of anion exchange membranes: Membranes prepared through chloroacetylation of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) followed by quaternary amination”, *J. Membr. Sci.*, Vol. 286, No. 1–2, 2006, pp. 185–192, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.09.035>.
 26. B. Lee, A. Kodir, H. Lee, D. Shin, and B. Bae, “Preparation and characterization of the polymeric antioxidant for improving the chemical durability of polymer electrolyte membranes”, *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc.*, Vol. 32, No. 5, 2021, pp. 308–314, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2021.32.5.308>.
 27. J. Pan, H. Zhu, H. Cao, B. Wang, J. Zhao, Z. Sun, and F. Yan, “Flexible cationic side chains for enhancing the hydroxide ion conductivity of olefinic-type copolymer-based anion exchange membranes: An experimental and theoretical study”, *J. Membr. Sci.*, Vol. 620, 2021, pp. 118794, doi:

- <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118794>.
28. M. S. Cha, J. Y. Lee, T. Kim, H. Y. Jeong, H. Y. Shin, S. Oh, and Y. T. Hong, "Preparation and characterization of crosslinked anion exchange membrane (AEM) materials with poly(phenylene ether)-based short hydrophilic block for use in electrochemical applications", *J. Membr. Sci.*, Vol. 530, 2017, pp. 73-83, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.02.015>.
 29. K. Zhang, S. Gong, B. Zhao, Y. Liu, N. Qaisrani, L. Li, F. Zhang, and G. He, "Bent-twisted block copolymer anion exchange membranes with improved conductivity", *J. Membr. Sci.*, Vol. 550, 2018, pp. 59-71, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.044>.
 30. K. Shen, Z. Zhang, H. Zhang, J. Pang, and Z. Jiang, "Poly(arylene ether ketone) carrying hyperquaternized pendants: preparation, stability and conductivity", *J. Power Sources*, Vol. 287, 2015, pp. 439-447, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.017>.
 31. Y. Hu, B. Wang, X. Li, D. Chen, and W. Zhang, "Densely quaternized poly(arylene ether)s with distinct phase separation for highly anion-conductive membranes", *J. Power Sources*, Vol. 387, 2018, pp. 33-42, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.03.060>.
 32. P. Deivanayagam, A. R. Ramamoorthy, and S. N. Jaisankar, "Synthesis and characterization of sulfonated poly(arylene ether sulfone)/silicotungstic acid composite membranes for fuel cells", *Polym. J.*, Vol. 45, 2013, pp. 166-172, doi: <https://doi.org/10.1038/pj.2012.102>.
 33. Q. Wang, L. Huang, J. Zheng, Q. Zhang, G. Qin, S. Li, and S. Zhang, "Design, synthesis and characterization of anion exchange membranes containing guanidinium salts with ultrahigh dimensional stability", *J. Membr. Sci.*, Vol. 643, 2022, pp. 120008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.120008>.
 34. L. Li, J. Wang, M. Hussain, L. Ma, N. A. Qaisrani, S. Ma, L. Bai, X. Yan, X. Deng, G. He, and G. Zhang, "Side-chain manipulation of poly(phenylene oxide) based anion exchange membrane: alkoxyl extender integrated with flexible spacer", *J. Membr. Sci.*, Vol. 624, 2021, pp. 119088, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119088>.
 35. Q. Liu, Z. Wang, A. Yu, J. Li, H. Shen, H. Wang, K. Yang, and H. Zhang, "A novel anion exchange membrane based on poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) with excellent alkaline stability for AEMFC", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 46, No. 47, 2021, pp. 24328-24338, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.004>.
 36. T. Huang, J. Zhang, Y. Pei, X. Liu, J. Xue, H. Jiang, X. Qiu, Y. Yin, H. Wu, Z. Jiang, and M. D. Guiver, "Mechanically robust microporous anion exchange membranes with efficient anion conduction for fuel cells", *Chem. Eng. J.*, Vol. 418, 2021, pp. 129311, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129311>.
 37. C. G. Arges, J. Parrondo, G. Johnson, A. Nadhan, and V. Ramani, "Assessing the influence of different cation chemistries on ionic conductivity and alkaline stability of anion exchange membranes", *J. Mater. Chem.*, Vol. 22, 2012, pp. 3733-3744, doi: <https://doi.org/10.1039/C2JM14898F>.
 38. R. Hariprasad, M. Vinothkannan, A. R. Kim, and D. J. Yoo, "SPVdF-HFP/SGO nanohybrid proton exchange membrane for the applications of direct methanol fuel cells", *J. Dispersion Sci. Technol.* Vol. 42, 2019, pp. 33-45, doi: <https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1660672>.
 39. J. Pan, B. Wei, H. Xie, J. Feng, S. Liao, X. Li, and Y. Yu, "Hexyl-modified series-connected bipyridine and DABCO di-cations functionalized anion exchange membranes for electro dialysis desalination", *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 265, 2021, pp. 118526, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118526>.
 40. Z. Feng, P. O. Esteban, G. Gupta, D. A. Fulton, and M. Mamlouk, "Highly conductive partially cross-linked poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) as anion exchange membrane and ionomer for water electrolysis", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 46, No. 75, 2021, pp. 37137-37151, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.014>.
 41. Y. Bai, Y. Yuan, L. Miao, and C. Lu, "Functionalized rGO as covalent crosslinkers for constructing chemically stable polysulfone-based anion exchange membranes with enhanced ion conductivity", *J. Membr. Sci.*, Vol. 570-571, 2019, pp. 481-493, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.030>.
 42. K. H. Lee, J. Y. Chu, A. R. Kim, K. S. Nahm, and D. J. Yoo, "Highly sulfonated poly(Arylene biphenylsulfone ketone) block copolymers prepared via post-sulfonation for proton conducting electrolyte membranes", *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 34, No. 6, 2013, pp. 1763-1770, doi: <https://doi.org/10.5012/bkcs.2013.34.6.1763>.
 43. M. Kumari, J. C. Douglin, and D. R. Dekel, "Crosslinked quaternary phosphonium-functionalized poly(ether ether ketone) polymer-based anion-exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, Vol. 626, 2021, pp. 119167, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119167>.
 44. G. Peng, C. Zhu, J. Liao, X. Gao, L. Hao, A. Sotto, and J. Shen, "A two-step strategy for the preparation of anion-exchange membranes based on poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) for electro dialysis desalination", *Polymer*, Vol. 218, 2021, pp. 123508, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123508>.
 45. C. Hu, X. Deng, X. Dong, Y. Hong, Q. Zhang, and Q. Liu, "Rigid crosslinkers towards constructing highly-efficient ion transport channels in anion exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, Vol. 619, 2021, pp. 118806, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118806>.
 46. Z. Liu, L. Bai, S. Miao, C. Li, J. Pan, Y. Jin, D. Chu, X. Chu, and L. Liu, "Structure-property relationship of poly

- (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) anion exchange membranes with pendant sterically crowded quaternary ammoniums”, *J. Membr. Sci.*, Vol. 638, 2021, pp. 119693, doi: <http://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119693>.
47. Q. Liu, Z. Wang, A. Yu, J. Li, H. Shen, H. Wang, K. Yang, and H. Zhang, “A novel anion exchange membrane based on poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) with excellent alkaline stability for AEMFC”, *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 46 No. 47, 2021, pp. 24328–24338, doi: <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.004>.
48. J. Y. Chu, A. R. Kim, K. S. Nahm, H. K. Lee, and D. J. Yoo, “Synthesis and characterization of partially fluorinated sulfonated poly(arylene biphenylsulfone ketone) block copolymers containing 6F-BPA and perfluorobiphenylene units”, *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 38, No. 14, pp. 6268–6274, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.144>.
49. A. R. Kim, “Synthesis and characterization of fluorinated polybenzimidazole proton exchange membranes for fuel cell”, *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, Vol. 28, No. 1, 2017, pp. 24–29, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2017.28.1.24>.
50. C. Lin, X. Liu, Q. Yang, H. Wu, F. Liu, Q. Zhang, A. Zhu, and Q. Liu, “Hydrophobic side chains to enhance hydroxide conductivity and physicochemical stabilities of side-chain-type polymer AEMs”, *J. Membr. Sci.*, Vol. 585, 2019, pp. 90–98, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.04.066>.
51. B. Liu, Y. Duan, T. Li, J. Li, H. Zhang, and C. Zhao, “Nanostructured anion exchange membranes based on poly(arylene piperidinium) with bis-cation strings for diffusion dialysis in acid recovery”, *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 282, 2022, pp. 120032, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120032>.
52. J. Zhou, J. Chen, A. Ding, Y. Nie, Z. Li, C. Shen, and S. Gao, “Synthesis and properties of novel crosslinking anion exchange membranes based on quaternary poly(flourene-piperidine)”, *Colloid Interface Sci. Commun.*, Vol. 46, 2022, pp. 100584, doi: <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2022.100584>.
53. Z. Y. Zhu, W. W. Gou, J. H. Chen, Q. G. Zhang, A. M. Zhu, and Q. L. Liu, “Crosslinked naphthalene-based triblock polymer anion exchange membranes for fuel cells”, *J. Membr. Sci.*, Vol. 636, 2021, pp. 119569, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119569>.
54. N. Ye, D. Zhang, Y. Yang, R. Wan, X. Peng, S. Chen, Q. Zhan, R. He, “Radical inhibitors assisted alkali-resisting anion exchange membranes based on poly(4-vinylbenzyl chloride-styrene)”, *Solid State Ion.*, Vol. 362, 2021, pp. 115582, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115582>.