

음이온교환막 연료전지를 위한 TiO_2 함량 조절에 따른 QPAE/ TiO_2 -x 복합막의 치수안정성 및 이온전도도 동시 개선 연구

김상희¹ · 유동진^{1,2,†}

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

Simultaneous Improvement of Dimensional Stability and Ionic Conductivity of QPAE/ TiO_2 -x Composite Membranes According to TiO_2 Content Control for Anion Exchange Membrane Fuel Cells

SANG HEE KIM¹, DONG JIN YOO^{1,2,†}

¹Department 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

²Department of Life Sciences, College of Natural Science, Jeonbuk National University, 567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju 54896, Korea

[†]Corresponding author :
djyoo@jbnu.ac.kr

Received 14 December, 2021

Revised 27 December, 2021

Accepted 25 January, 2022

Abstract >> A series of QPAE/ TiO_2 -x (x = 1, 4, 7 and 10 wt%) organic/inorganic composite membranes were prepared as electrolyte membranes for alkaline anion exchange membrane fuel cells by controlling the content of inorganic filler with quaternized poly(arylene ether) (QPAE) random copolymer. Among the prepared QPAE/ TiO_2 -x organic/inorganic composite membranes, the highest ionic conductivity was 26.6 mS cm^{-1} at 30°C in QPAE/ TiO_2 -7 composite membrane, which was improvement over the ionic conductivity value of 6.4 mS cm^{-1} (at 30°C) of the pristine QPAE membrane. Furthermore, the water uptake, swelling ratio, ionic exchange capacity, and thermal property of QPAE/ TiO_2 -x composite membranes were improved compared to the pristine QPAE membrane. The results of these studies suggest that the fabricated QPAE/ TiO_2 -x composite membranes have good prospects for alkaline anion exchange membrane fuel cell applications.

Key words : Alkaline fuel cell(알칼리 연료전지), Ionic conductivity(이온전도도), Dimensional stability(치수안정성), Composite membrane(복합막), Inorganic filler(무기충전제)

1. 서론

최근 몇 년 동안 세계적으로 탄소중립을 목표로 기존 화석연료에서 신재생에너지로 에너지 패러다임 변화함에 따라, 오염물질 배출량이 낮고 열병합 발전이 가능한 높은 에너지 효율을 갖는 각종 연료전지가 많은 주목을 받고 있다¹⁻³⁾. 다양한 연료전지 중에서 알칼리 음이온교환막 연료전지(alkaline anion exchange membrane fuel cell, AAEMFC)는 비귀금속 촉매를 사용하여 시스템 가격이 낮고, 산소 환원속도가 빠르며, 다양한 연료를 이용할 수 있는 장점이 있기 때문에 양이온교환막 연료전지(proton exchange membrane fuel cell)와 더불어 세계적으로 활발한 연구개발이 진행되고 있다^{3,4)}.

AAEMFC의 핵심 구성부품으로 음이온교환막(anion exchange membrane, AEM)은 연료극과 공기극을 나눠주는 분리막 역할을 수행하며, 동시에 OH⁻ 이온을 전달해 주는 역할을 한다. OH⁻ 이온과 H⁺ 이온을 비교해 보면, OH⁻ 이온은 본질적인 낮은 이동성 및 낮은 해리율로 인해 AEM의 이온전도도가 양이온교환막의 이온전도도보다 대체로 낮다. 또한, AEM에서 OH⁻는 수화된 이온의 형태로 운반되기 때문에 음이온전도도는 AEM의 수분함량과 밀접한 관련이 있다³⁾. 하지만 AEM의 물 흡습률이 증가하면, 막이 과도하게 팽창하게 되어 치수 불안정성이 초래하게 된다. 따라서 AAEMFC를 운전하는 동안 이온전도도와 치수안정성 사이의 균형을 맞추는 것이 중요한 과제 중 하나이다^{4,6)}.

위에서 언급한 AEM의 열악한 이온전도도와 막의 과도한 팽창을 해결하기 위하여, 가교결합, 유·무기 복합막 및 산·염기 복합막 등 여러 방법들이 개발되고 있다. 이들 중에서 무기충전제를 고분자 매트릭스에 도입하여 고분자 전해질막의 친수성 및 이온영역을 증가시키는 방법으로 유·무기 복합막이 개발되었는데, 이 유·무기 복합막을 제조하기 위하여, 무기충전제로 ZrO₂, CNT, SiO₂, GO 및 TiO₂ 등이 사용되어 왔다⁷⁻¹¹⁾. Msomi 등⁶⁾은 4차화된 고분자 폴리페닐렌 옥사이드(quaternized poly(phenylene oxide), QPPO)

와 폴리설폰(polysulfone, PSF)을 혼합한 후, TiO₂를 0.5, 1, 2 및 3 wt% 함량으로 각각 첨가하여 QPPO/PSF/TiO₂ 유·무기 복합막을 제작하였다. 이 복합막들은 TiO₂ 함량이 증가함에 따라, QPPO/PSF 혼합막보다 향상된 이온전도도와 낮은 팽창율을 보였으며, 특히 QPPO/PSF/2.0%TiO₂ 복합막은 80°C에서 54.7 mS/cm⁻¹의 최고 이온전도도를 나타내었다. 이는 TiO₂가 막의 이온전도성 뿐만 아니라 물리적 특성을 강화하는 능력을 가지고 있음을 나타낸다. 또한 TiO₂는 높은 흡습성으로 인해 유기용매 및 고분자와 상호 작용성이 우수하고, 강한 친수성 및 우수한 열적 특성을 나타내는 대표 무기충전제로써 유·무기 복합막에 널리 사용되고 있다^{5,6)}.

위에서 언급한 개념을 고려하면, 사용된 무기충전제 TiO₂는 복합막의 팽창을 낮춰줄 뿐만 아니라, 고유의 함수능력을 갖고 있기에, 제작된 유·무기 복합막 안에서 자가 가습효과를 발휘하여 OH⁻ 이온의 이동성을 향상시켜 치수안정성과 이온전도도를 동시에 향상시킬 것으로 예상된다⁷⁾. 따라서 우리는 본 논문에서 우선 폴리(아릴렌 이써)(poly(arylene ether), PAE)를 중합반응을 통해 합성하고, 제조된 랜덤 공중합체에 TiO₂를 중량 별(1, 4, 7 및 10 wt%)로 혼합하여 제작한 후, 트리에틸아민(triethylamine, TEA)으로 4차화 반응을 통하여 4차화된 폴리(아릴렌 이써) (quaternized poly(arylene ether), QPAE)와 TiO₂-x가 균일하게 섞여있는 QPAE/TiO₂-x 유·무기 복합막을 제작하고자 하였다. 또한 우리는 제조된 QPAE/TiO₂-x 유·무기 복합막의 구조분석, 열적특성, 이온전도도 특성, 물 흡습률, 팽창비율 및 이온교환용량(ion exchange capacity, IEC)에 대해서 평가하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

비스(4-하이드록시페닐)설폰(bis(4-hydroxyphenyl)sulfone, BHS), 4,4'-디플루오로벤조페논(4,4'-difluorobenzophenone, DFBP), 2,2-비스(4-하이

드록시페닐)프로판(2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, BHPP), 클로로메틸메틸이써(chloromethyl methyl ether, CMME), 무수 N,N-디메틸아세트아마이드(anhydrous N,N-dimethylacetamide, 무수 DMAc), 톨루엔, 암모니아수용액(aqueous NH_4OH), 황산(H_2SO_4 , 98%) 및 클로로포름-d ($\text{CD}_3\text{Cl-d}$)는 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)에서 구매하였으며, 티타늄 클로라이드 (TiCl_4), 염화아연(ZnCl_2), 1,1,2,2-테트라클로로에탄 (1,1,2,2-tetrachloroethane, TCE), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF), 메탄올, 아세톤은 대정화금 (Siheung, Korea)에서 구매하였고, 무수탄산칼륨(무수 K_2CO_3)은 삼전화학(주) (Seoul, Korea)에서 구매하여 정제하지 않고 사용하였다.

2.2 랜덤공중합체 PAE의 제조

랜덤 공중합체인 PAE는 BHS, DFBP 및 BHPP 단량체들과 무수 DMAc, 톨루엔, 무수 K_2CO_3 을 이용하여 공중합반응으로 합성되었다. 즉, BHS (0.70 g, 2.8 mmol), DFBP (1.22 g, 5.6 mmol), BHPP (0.64 g, 2.8 mmol)에 무수 K_2CO_3 (0.85 g, 6.2 mmol)를 넣고 무수 DMAc (25 mL)와 톨루엔(20 mL)을 가한 후, 질소가스(N_2)를 흘려주며 120°C 에서 교반하여 용해시켰다. 그 후, 온도를 160°C 로 올려 Dean-Stark 장치를 이용하여 톨루엔을 제거하였다. 마지막으로 온도를 170°C 까지 올려서 40시간 동안 교반하며 반응시킨 후, 실온으로 냉각하여 반응을 종료하였다. 반응 혼합물을 메탄올/아세톤/3차 증류수가 혼합된 용액에 부어 재결정하여 걸러낸 후, 얻어진 고체 생성물을 메탄올로 수차례 세척하여, 70°C 오븐에서 24시간 이상 충분히 건조시켰다.

2.3 클로로메틸화된 PAE (chloromethylated PAE, CMPAE)의 제조

앞에서 합성한 고분자 PAE (1.50 g, 7.98 mmol)를 TCE (35 mL)에 40°C 에서 용해시킨 후, 1 mL의 THF에 분산시킨 촉매 ZnCl_2 (0.01 g, 1.62 mmol) 용액을

반응 용액에 가하였다. 촉매가 충분히 분산된 후, CMME (7.92 g, 0.09 mmol)를 적가 깔때기를 이용하여 한 방울씩 천천히 첨가하였다. 혼합물을 질소가스 하에서 40°C 를 유지하며 7일 간 교반한 후, 온도를 상온으로 내려 반응을 종료하였다. 이어서 반응 혼합물을 메탄올과 3차 증류수가 혼합된 용액에 부어 재결정하여 걸러낸 후, 메탄올로 수차례 세척하였다. 얻은 생성물을 70°C 오븐에서 24시간 동안 충분히 건조하였다¹²⁾.

2.4 아나타제 TiO_2 의 제조

아나타제 TiO_2 의 합성은 H_2SO_4 을 사용한 TiCl_4 의 가수분해에 의해 졸-겔법으로 수행되었다^{5,13)}. 즉, TiCl_4 (60 mL)를 5%의 H_2SO_4 에 천천히 적가하면서 0°C 에서 1시간 동안 격렬하게 교반하며, 80°C 에서 24시간 동안 유지하여 반응시켰다. 진한 NH_4OH 수용액을 pH 값이 7에 도달할 때까지 반응물에 천천히 첨가한 다음, 혼합물을 12시간 동안 교반하며 상온으로 냉각하여 반응을 종료하였다. 얻은 반응혼합물을 4,000 rpm으로 원심 분리하여 백색 침전물을 얻었고, 생성된 분말은 AgNO_3 용액으로 수차례 세척하여 잔류 Cl^- 이온을 완전히 제거하였다. 백색 TiO_2 분말을 70°C 오븐에서 24시간 동안 건조 후, 400°C 에서 3시간 동안 하소하였다.

2.4 QPAE/ TiO_2 -x 유·무기 복합막의 제조

먼저 제막에 사용할 CMPAE 공중합체 대비 TiO_2 를 1, 4, 7 및 10 wt% 비율로 준비하여 각각에 TCE 3 mL를 넣고 초음파 분산기를 통해 12시간 동안 분산시킨 다음, 분산된 용액에 CMPAE (0.3 g)를 넣고 TCE 용매를 5 mL 추가한 후, 50°C 에서 12시간 동안 격렬하게 교반하였다. 잘 섞인 혼합물을 평평한 유리 플레이트에 직접 부은 후, 70°C 진공오븐에서 12시간 동안 건조시켰다¹⁴⁾. 건조된 막은 3차 증류수를 부어 플레이트로부터 분리시키고, 4차화 반응을 위하여 25 wt% TEA 용매에 24시간 동안 담지하였다^{15,16)}.

이어서 1.0 M KOH용액에 48시간 동안 담지하고, 3차 증류수에 여러 번 세척하여 QPAE/TiO₂-x (x는 1, 4, 7 및 10 wt%) 유·무기 복합막을 각각 제조하였다.

2.5 특성분석

양성자핵자기공명분광법(proton nuclear magnetic resonance, ¹H NMR; JEOL, JNM-ECZ600R)은 제작된 PAE 및 CMPAE의 화학구조를 파악하기 위하여 사용되었으며, X-선 회절법(X-ray diffraction method, XRD; PANalytical, X'PERT-PRO Powder)은 제작된 무기충전제 TiO₂의 상을 확인하기 위해 이용하였다. 또한, 푸리에변환 적외선스펙트럼(Fourier transform infrared, FT-IR; PerkinElmer, Waltham, MA, USA)은 제작된 QPAE의 4차화반응을 통한 작용기 도입 및 TiO₂의 비율별 함량을 확인하기 위해 이용하였다. QPAE/TiO₂-x 복합막의 열적거동을 확인하기 위하여 열중량 분석기(thermogravimetric analysis, TGA; Q50, TA Instruments Korea, Seoul, Korea)를 사용하였다. 또한 QPAE/TiO₂-x 복합막들의 이온전도도는 5×25 mm 크기로 4전극-전도도 측정기(SciTech Korea, Seoul, Korea)에서 측정하였으며, 다음과 같은 방정식을 사용하여 계산하였다.

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

여기서 L은 전극사이의 거리(cm)를 나타내며, R은 막의 저항(Ω)을, A는 막의 면적(cm²)을 나타낸다^{17,18}.

QPAE/TiO₂-x 복합막들의 물 흡습률 및 팽창 비율 측정을 위하여 60°C 건조오븐에서 48시간 동안 충분히 건조시킨 후, 막의 무게 및 치수를 측정하였다. 그 후, 30, 50, 70 및 90°C에서 3차 증류수에 24시간 동안 담지한 후, 막의 무게 및 치수를 측정하였다. 막의 물 흡습률은 다음과 같은 방정식을 사용하여 계산하였다.

$$\text{물 흡습률(\%)} = ((W_w - W_d) / W_d) \times 100,$$

여기서 W_w은 수화된 막의 무게이며 W_d는 건조된 막의 무게이다¹⁹.

막의 팽창 비율은 다음과 같은 방정식을 사용하여 계산하였다.

$$\text{팽창 비율(\%)} = ((L_w - L_d) / L_d) \times 100,$$

여기서 L_w는 수화된 막의 두께 및 길이이며, L_d는 건조된 막의 두께 및 길이이다²⁰.

QPAE/TiO₂-x 복합막들의 IEC는 역-적정방법에 의해 측정하였다. OH⁻형태의 막을 60°C 진공오븐에서 48시간 동안 충분히 건조시킨 후, 막의 무게(W_d)를 측정하였다. 그 후, 막을 0.1 M HCl 용액에 상온에서 담지하여 OH⁻형태를 Cl⁻형태로 치환시킨다. 48시간 후에 막을 0.1 M HCl 용액에서 제거하고 페놀프탈레인 지시약을 2-3방울 첨가한 혼합물에 0.01 M NaOH 용액으로 적정하였다. 막의 IEC는 다음과 같은 방정식을 사용하여 계산하였다.

$$\text{IEC (mmol g}^{-1}\text{)} = (N_{1,\text{HCl}} - N_{2,\text{HCl}}) / W_d,$$

여기서 N_{1,HCl} 및 N_{2,HCl}는 AEM을 담그기 전과 후에 HCl 용액의 몰 수(mmol)이며, W_d는 건조된 막의 중량이다^{21,22}.

3. 결과 및 고찰

3.1 QPAE 및 QPAE/TiO₂-x AEMs의 합성과 구조 분석

Fig. 1에 도시한 바와 같이, 랜덤 공중합체 PAE는 직접 공중합반응을 통하여 합성하였으며, 그 후 ZnCl₂ 촉매 하에서 CMME 시약을 처리하여 클로로메틸화 반응을 진행하였다. 합성한 PAE 및 CMPAE 랜덤 공중합체들의 화학구조의 확인은 ¹H NMR로 분석하였으며, Fig. 2에서 각각 나타내었다.

PAE의 주사슬에 해당하는 벤질수소의 피크는 7.34-6.86 ppm 및 8.02-7.69 ppm에서 확인되었으며, BHPP에 존재하는 지방족 수소피크들은 1.77-1.45 ppm에서 확인되었다. 클로로메틸화 후 클로로메틸 그룹(-CH₂Cl)에 해당하는 수소피크가 약 4.53-4.86 ppm 부근에서 새롭게 나타났는데, 이 결과는 클로로메틸화

반응이 성공적으로 일어났음을 보여준다. 또한 이들의 피크 면적을 분석하여 클로로메틸화 정도(degree of chloromethylation)가 약 39%임을 확인하였다^{9,23,24}.

다음으로 제작된 무기충전제의 결정적 특성을 확인하기 위하여 상용 아나타제 TiO₂와 함께 XRD 패턴을 확인하였다(Fig. 3). 상용 아나타제 TiO₂의 XRD 패턴을 보면 2θ에서 25.30°, 38.53°, 48.03°, 53.88°, 55.05°, 62.67°, 68.72°, 70.25°, 75.03° 에서 특징적인 피크의 존재를 확인할 수 있으며, 제작된 TiO₂의 XRD 패턴과 일치하는 것을 알 수 있다. 따라서, 제작된 TiO₂가 아나타제 상임을 확인하였다^{13,25}.

또한, 무기충전제 TiO₂, QPAE 순수막 및 QPAE/

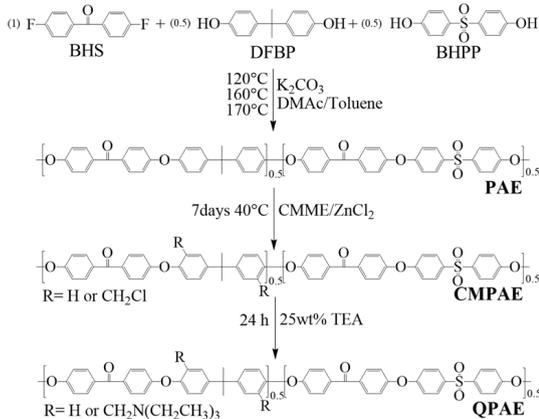


Fig. 1. Synthesis of PAE, CMPAE and QPAE random copolymers

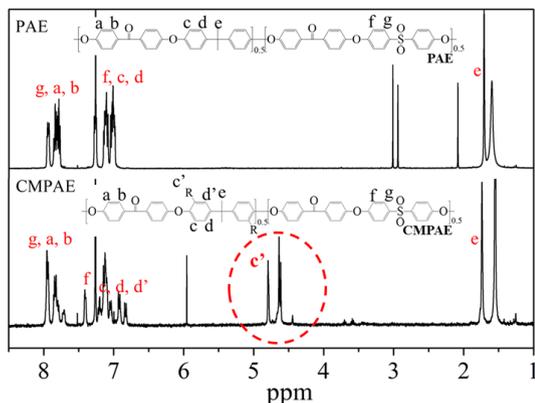


Fig. 2. ¹H NMR of PAE and CMPAE random copolymers

TiO₂-10 복합막의 화학구조는 Fig. 4에 제시한 FT-IR 스펙트럼을 통해 확인하였다. QPAE/TiO₂-10 복합막은 QPAE 순수막의 FR-IR 스펙트럼과 비교했을 때, 약 437.27 cm⁻¹ 부근에서 Ti-O 결합진동에 상응하는 중간크기의 피크를 나타내었으며, 이를 통해 복합막에 TiO₂가 성공적으로 도입되었음을 확인하였다^{26,27}.

Fig. 5는 QPAE 순수막과 QPAE/TiO₂-x 복합막들의 디지털 이미지로 막에 도입된 무기충전제 TiO₂의 함량이 증가될수록 막의 투명도가 변화되는 모습을 볼 수 있으며, 결과적으로 무기물이 균일하게 분산된 유연한 유·무기 복합막이 제작된 것을 보여준다.

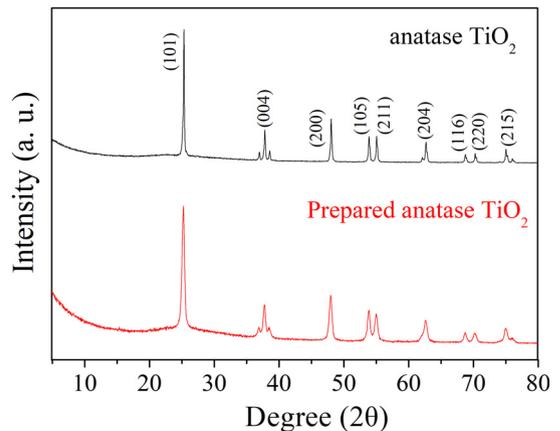


Fig. 3. XRD patterns of the prepared anatase TiO₂

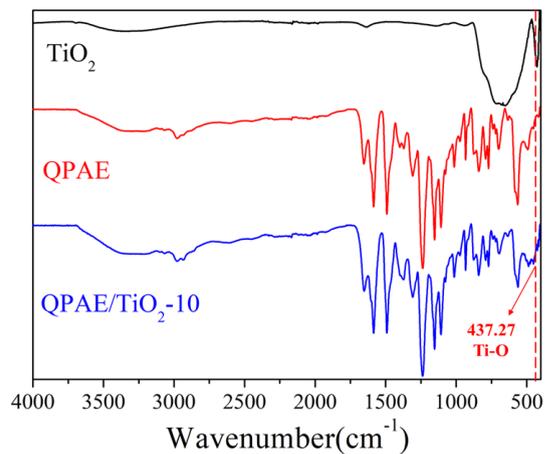


Fig. 4. FT-IR spectra of TiO₂, QPAE and QPAE/TiO₂-10

3.2 AEMs의 열적 특성

음이온교환막(AEM)의 열적특성은 알칼리 음이온 교환막 연료전지(AAEMFC)의 작동조건 및 분해패

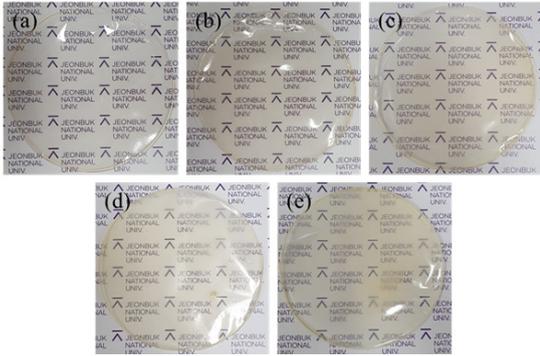


Fig. 5. Photographs of (a) pristine QPAE membrane, (b) QPAE/TiO₂-1, (c) QPAE/TiO₂-4, (d) QPAE/TiO₂-7 and (e) QPAE/TiO₂-10 composite membranes

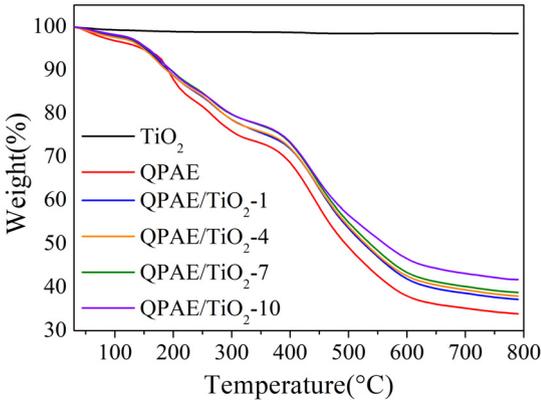


Fig. 6. TGA curves of TiO₂, pristine QPAE, and QPAE/TiO₂-x composite membranes

턴에 대한 통찰력을 제공한다²⁸⁻³¹). QPAE/TiO₂-x 복합막들의 열적특성을 TGA로 평가하였다. Fig. 6의 TGA 곡선은 3단계 분해거동을 나타내고 있는데, 첫 번째 120°C 부근에서 발생하는 무게 손실은 4차화된 암모늄그룹(quaternized ammonium, QA)의 친수성 도메인에 흡수된 수분 및 잔류 용매의 증발에 해당되는 것으로 추정된다. 또한, 약 200–300°C 부근에서 발생한 두 번째 무게 손실은 랜덤 공중합체 고분자 주사슬에 도입되어 있는 QA그룹의 분해에 해당되는 것으로 예상된다. 마지막으로 400–500°C에서 일어나는 무게 손실은 고분자 주사슬의 분해로부터 기인된다고 판단된다. 결과적으로 순수 QPAE 막과 비교하여 보면, 고분자 매트릭스에 TiO₂를 도입함에 따라 복합막의 열적 특성이 보다 향상된 것을 보여 주고 있다.

3.3 AEMs의 IEC, 물 흡습률, 팽창 비율 및 이온전도도

Table 1은 모든 막의 IEC, 물 흡습률, 팽창 비율 및 이온전도도 결과를 요약하였으며, 이 값들은 TiO₂ 함량에 따라 크게 의존하는 것을 보여준다. QPAE/TiO₂-x 유·무기 복합막의 IEC 값은 QPAE 순수막 IEC 값 0.88 mmol g⁻¹에 비하여 TiO₂ 함량이 증가할수록 1.31 mmol g⁻¹까지 점차 향상되는 경향성을 보여주었으나, 무기충전제가 특정함량 이상 함유되면 오히려 IEC 값이 저하되는 결과를 나타내었다. 이는 과도한 무기충전제가 자가 응집현상을 일으켜 고분자 매트릭스 내에 존재하는 이온 클러스터를 막기 때문에 일어나는 결과임을 예측할 수 있다⁵).

Table 1. IEC, ionic conductivity, water uptake and swelling ratio of QPAE/TiO₂-x composite membranes

Samples	IEC (mmol g ⁻¹)	Water uptake (%)		Swelling ratio (%)		Ionic conductivity (mS cm ⁻¹) at 30°C
		30°C	50°C	30°C	50°C	
QPAE	0.88±0.04	30.8	33.3	27.3	29.2	6.4
QPAE/TiO ₂ -1	0.94±0.03	33.3	43.6	18.6	28.0	8.2
QPAE/TiO ₂ -4	1.13±0.02	40.4	61.1	17.5	20.0	14.0
QPAE/TiO ₂ -7	1.31±0.04	38.0	65.1	15.8	17.9	26.6
QPAE/TiO ₂ -10	1.20±0.03	41.2	70.5	12.3	14.9	20.5

AEMs의 물 흡습률 및 팽창 비율은 30°C와 50°C에서 각각 측정하였는데, QPAE/TiO₂-7 막의 50°C에서의 물 흡습률과 팽창 비율은 각각 65.1%와 17.9%였으며, QPAE/TiO₂-10 막은 각각 70.5%와 14.9%로 변화하였다. 결과적으로 TiO₂ 무기충전제는 수분보유 특성, 흡습성 및 친수성 특성으로 인해 물 흡습률을 향상시키는 동시에 안정적인 물리적 특성으로 막의 팽창 비율을 감소시키는 특성을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다^{25,32-35}.

또한 QPAE/TiO₂-x 유·무기 복합막들의 이온전도도를 확인하기 위하여 30°C에서 상대습도 100% 조건에서 측정하였는데, 가장 높은 이온전도도는 QPAE/TiO₂-7 복합막에서 26.6 mS cm⁻¹ 값을 달성하였다. 또한 앞선 IEC, 물 흡습률 및 팽창 비율의 값들과 유사하게, 복합막들의 이온전도도 값 역시 TiO₂의 함량이 증가할수록 증가하였으나, 특정 함량 이상으로 도입되면, 자가응집 현상으로 인해 AEM 내부의 이온전도채널을 막는 결과를 초래하여, 10 wt% TiO₂ 함량을 갖는 QPAE/TiO₂-10 복합막의 경우에 이온전도도 값이 20.5 mS cm⁻¹로 떨어지는 결과를 보여주었다³⁶⁻³⁸.

4. 결론

결과적으로, 본 연구에서는 이온 전달능력 및 내열성이 우수한 TiO₂ 무기충전제 기반의 QPAE/TiO₂-x 유·무기 복합막의 제조를 통하여 전기화학적 성능 및 물리적 안정성이 우수한 음이온교환막을 성공적으로 합성하였다. 제조한 복합막들의 이온전도도를 측정 결과, TiO₂의 함량이 높아짐에 따라 함께 이온전도도가 증가하는 경향성을 보였으나 과량의 충전제(10 wt% 이상)를 도입하였을 때는 자가응집 현상에 의해 이온 클러스터를 막음으로 전기화학적 성능을 저하시키는 특성을 나타냈다. 또한 다량의 4차 암모늄 작용기의 도입으로 인하여 복합막들이 과도한 물 흡습률을 보여준 반면, 무기충전제의 함량이 증가함에 따라 유·무기 복합막의 치수안정성은 QPAE막에 비해 안정한 특성을 보여줌으로써, TiO₂ 무기충전

제의 도입이 음이온교환막의 물리적 안정성에 영향을 미치는 주요한 인자임을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 우리는 무기충전제 함량에 따른 이온교환 복합막 연구³⁹)가 연료전지 응용에 매우 중요한 필수적인 과정이라고 판단된다.

후 기

이 성과는 2020년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(No. 2020R1A2B5B01001458).

References

1. S. K. Ryu, M. Vinothkannan, A. R. Kim, and D. J. Yoo, "Effect of type and stoichiometry of fuels on performance of polybenzimidazole-based proton exchange membrane fuel cells operating at the temperature range of 120–160 °C", *Energy*, Vol. 238, 2022, pp. 121791, doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121791>.
2. D. J. Yoo, S. H. Hyun, A. R. Kim, G. G. Kumar, and K. S. Nahm, "Novel sulfonated poly(arylene biphenylsulfone ether) copolymers containing bisphenylsulfonyl biphenyl moiety: structural, thermal, electrochemical and morphological characteristics", *Polym. Int.*, Vol. 60, No. 1, 2010, pp. 85-92, doi: <https://doi.org/10.1002/pi.2914>.
3. D. Yoo, H. Kim, S. Oh, and K. Park, "Durability Evaluation of air-cooled proton exchange membrane fuel cells stacks by repeated start-up/shut-down", *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, Vol. 32, No. 5, 2021, pp.315-323, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2021.32.5.315>.
4. C. E. Diesendruck and D. R. Dekel, "Water – a key parameter in the stability of anion exchange membrane fuel cells", *Curr. Opin in Electrochem.*, Vol.9, 2018, pp. 173-178, doi: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.03.019>.
5. 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>.
6. P.F. Msomi, P. T. Nonjola, P. G. Ndungu, and J. Ramontja, "Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene)/polysulfone anion exchange membrane blended with TiO₂ with improved water uptake for alkaline fuel cell application", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 45, No. 53, 2020, pp. 9465-29476, doi:

- <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.012>.
7. K. H. Lee, J. Y. Chu, A. R. Kim, D. J. Yoo, "Effect of functionalized SiO₂ toward proton conductivity of composite membranes for PEMFC application". *Int. J. Energy Res.*, 2019, Vol. 43, No 10, 5333-5345, doi: <https://doi.org/10.1002/er.4610>.
 8. K. Rambabu, G. Bharath, A. F. Arangadi, S. Velu, F. Banat, and P. L. Show, "ZrO₂ incorporated polysulfone anion exchange membranes for fuel cell applications", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 45, 2020, pp. 29668-29680, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.175>.
 9. M. Qiu, B. Zhang, H. Wu, L. Cao, X. He, Y. Li, J. Li, M. Xu, and Z. Jiang, "Preparation of anion exchange membrane with enhanced conductivity and alkaline stability by incorporating ionic liquid modified carbon nanotubes", *J. Membr. Sci.*, Vol. 573, No. 1, 2019, pp. 1-10, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.070>.
 10. B. Hu, L. Miao, Y. Zhao, and C. Lü, "Azide-assisted crosslinked quaternized polysulfone with reduced grapheneoxide for highly stable anion exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, Vol. 530, 2017, pp. 84-94, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.02.023>.
 11. C. Simari, E. Lufitano, N. Godbert, D. Gournis, L. Coppola, and I. Nicotera. "Titanium dioxide grafted on graphene oxide: Hybrid nanofiller for effective and low-cost proton exchange membranes", *Nanomaterials*, Vol. 10, No. 8, 2020, pp. 1572, doi: <https://doi.org/10.3390/nano10081572>.
 12. 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>.
 13. A. R. Kim, M. Vinothkannan, K. H. Lee, J. Y. Chu, B. H. Park, M. K. Han, and D. J. Yoo, "Enhanced performance and durability of composite membranes containing anatase titanium oxide for fuel cells operating under low relative humidity", *Int. J. Energy Res.*, 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/er.7477>.
 14. Y. Yang, N. Ye, S. Chen, D. Zhang, R. Wan, X. Peng, and R. He, "Surfactant-assisted incorporation of ZrO₂ nanoparticles in quaternized poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) for superior properties of anion exchange membranes", *Renew. Energ.*, Vol. 166, 2020, pp. 45-55, doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.11.121>.
 15. C. M. Tuan and D. Kim, "Anion-exchange membranes based on poly(arylene ether ketone) with pendant quaternary ammonium groups for alkaline fuel cell application", *J. Membr. Sci.*, Vol. 511, 2016, pp. 143-150, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.03.059>.
 16. S. K. Jeong, J. S. Lee, S. H. Woo, J. A. Seo, and B. R. Min, "Characterization of anion exchange membrane containing epoxy ring and C-Cl bond quaternized by various amine groups for application in fuel cells", *Energies*, Vol. 8, No. 7, 2015, pp. 7084-7099, doi: <https://doi.org/10.3390/en8077084>.
 17. L. I. Olvera, E. Aldeco-Pérez, A. Rico-Zavala, L. G. Arriaga, J. A. Ávila-Niño, J. Cárdenas, R. Gaviño, K. S. Pérez, and V. H. Lara, "High thermomechanical stability and ion-conductivity of anion exchange membranes based on quaternized modified poly(oxyndoleterphenylene)", *Polym. Test*, Vol. 95, 2021, pp. 107092, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107092>.
 18. 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>.
 19. L. Sun, J. Guo, Q. Xu, D. Chu, and R. Chen, "Novel nanostructured high-performance anion exchange ionomers for anion exchange membrane fuel cells", *J. Power Sources*, Vol. 202, 2012, pp. 70-77, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.11.023>.
 20. L. Zhu, J. Pan, C. M. Christensen, B. Lin, and M. A. Hickner, "Functionalization of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)s with Hindered Fluorene Side Chains for Anion Exchange Membranes", *Macromolecules*, Vol. 49, No. 9, 2016, pp. 3300-3309, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00578>.
 21. 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>.
 22. D. E. Han and D. J. Yoo, "Mesoporous SiO₂ mediated polybenzimidazole composite membranes for HT-PEMFC application", *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, Vol. 30, No. 2, 2019, pp. 128-135, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2019.30.2.128>.
 23. J. Ren, Y. Dong, J. Dai, H. Hu, Y. Zhu, and X. Teng, "A novel chloromethylated/quaternized poly(sulfone)/poly(vinylidene fluoride) anion exchange membrane with ultra-low vanadium permeability for all vanadium redox flow battery", *J. Membr. Sci.*, Vol. 544, 2017, pp. 186-194, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.09.015>.
 24. Y. Liu and J. Wang, "Preparation of anion exchange membrane by efficient functionalization of polysulfone for electrodialysis", *J. Membr. Sci.*, Vol. 596, 2020, pp. 117591, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117591>.
 25. X. Lü, P. Hao, G. Xie, J. Duan, L. Gao, and B. Liu, "A sensor array realized by a single flexible TiO₂/POMs film to contactless

- detection of triacetone triperoxide”, *Sensors*, Vol. 19, No. 4, 2019, pp. 915, doi: <https://doi.org/10.3390/s19040915>.
26. J. Y. Chu, K. H. Lee, A. R. Kim, and D. J. Yoo, “Graphene-mediated organic-inorganic composites with improved hydroxide conductivity and outstanding alkaline stability for anion exchange membranes”, *Compos. Part B-Eng.*, Vol. 164, 2019, pp. 324-332, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.11.084>.
 27. J. Fu, G. Z. Kyzas, Z. Cai, E. A. Deliyanni, W. Liu, and D. Zhao, “Photocatalytic degradation of phenanthrene by graphite oxide-TiO₂-Sr(OH)₂/SrCO₃ nanocomposite under solar irradiation: Effects of water quality parameters and predictive modeling”, *Chem. Eng. J.*, Vol. 335, 2018, pp. 290-300, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.163>.
 28. G. Dai, L. Lu, J. Lee, and H. Lee, “Preparation and characterization of Fe/Ni nanocatalyst in a nucleophilic solvent for anion exchange membrane in alkaline electrolysis”, *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, Vol. 32, No. 5, 2021, pp. 293-298, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2021.32.5.293>.
 29. M. I. Khan, A. N. Mondal, B. Tong, C. Jiang, K. Emmanuel, Z. Yang, L. Wu, and T. Xu, “Development of BPPO-based anion exchange membranes for electro-dialysis desalination applications”, *Desalination*, Vol. 391, 2016, pp. 61-68, doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.11.024>.
 30. P. P. Sharma, S. Gahlot, B. M. Bhil, H. Gupta, and V. Kulshrestha, “An environmentally friendly process for the synthesis of an fGO modified anion exchange membrane for electro-membrane applications”, *RSC Adv.*, Vol. 5, 2015, pp. 38712-38721, doi: <https://doi.org/10.1039/C5RA04564A>.
 31. X. Cheng, J. Wang, Y. Liao, C. Li, and Z. Wei, “Enhanced Conductivity of anion-exchange membrane by incorporation of quaternized cellulose nanocrystal”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 10, No. 28, 2018, pp. 23774-23782, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b05298>.
 32. F. Xie, X. Gao, J. Hao, H. Yu, Z. Shao, and B. Yi, “Preparation and properties of amorphous TiO₂ modified anion exchange membrane by impregnation-hydrolysis method”, *React. Funct. Polym.*, Vol. 144, 2019, pp. 104348, doi: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104348>.
 33. P. T. Nonjola, M. K. Mathe, and R. M. Modibedi, “Chemical modification of polysulfone: Composite anionic exchange membrane with TiO₂ nano-particles”, *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 38, No. 12, 2013, pp. 5115-5121, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.028>.
 34. C. C. Yang, “Synthesis and characterization of the cross-linked PVA/TiO₂ composite polymer membrane for alkaline DMFC”, *J. Membr. Sci.*, Vol. 288, No. 1-2, 2007, pp. 51-60, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.10.048>.
 35. K. H. Gopi, V. M. Dhavale, and S. D. Bhat, “Development of polyvinyl alcohol/chitosan blend anion exchange membrane with mono and di quaternizing agents for application in alkaline polymer electrolyte fuel cells”, *Mater. Sci. Technol.*, Vol. 2, No. 2, 2019, pp. 194-202, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.01.010>.
 36. C. Li, Y. Song, X. Wang, and Q. Zhang, “Synthesis, characterization and application of S-TiO₂/PVDF-g-PSSA composite membrane for improved performance in MFCs”, *Fuel*, Vol. 264, 2020, pp. 116847, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116847>.
 37. Y. Chen, Z. Li, N. Chen, R. Li, Y. Zhang, K. Li, F. Wang, and H. Zhu, “A new method for improving the conductivity of alkaline membrane by incorporating TiO₂-ionic liquid composite particles”, *Electrochim. Acta*, Vol. 255, 2017, pp. 335-346, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.176>.
 38. C. Lee, J. Park, Y. Jeon, J. Park, H. Einaga, Y. B. Truong, I. L. Kyratzis, I. Mochida, J. Choi, and Y. Shul, “Phosphate-modified TiO₂/ZrO₂ nanofibrous web composite membrane for enhanced performance and durability of high-temperature proton exchange membrane fuel cells”, *Energy Fuels*, Vol. 31, No. 7, 2017, pp. 7645-7652, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00941>.
 39. M. Vinothkannan, A. R. Kim, and D. J. Yoo, “Potential carbon nanomaterials as additives for state-of-the-art Nafion electrolyte in proton-exchange membrane fuel cells: a concise review”, *RSC Adv.*, Vol. 11, 2021, pp. 18351-18370, doi: <https://doi.org/10.1039/D1RA00685A>.