

# 전 바나듐 레독스 흐름전지 응용을 위한 다공성 PTFE 지지체를 사용한 강화 음이온교환막

문하늘·송현비·강문성<sup>†</sup>

상명대학교 그린화학공학과

(2021년 10월 18일 접수, 2021년 10월 27일 수정, 2021년 10월 27일 채택)

## Reinforced Anion-exchange Membranes Employing Porous PTFE Support for All-vanadium Redox Flow Battery Application

Ha-Nuel Moon, Hyeon-Bee Song, and Moon-Sung Kang<sup>†</sup>

Department of Green Chemical Engineering, Sangmyung University, 31 Sangmyungdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungnam 31066, Republic of Korea

(Received October 18, 2021, Revised October 27, 2021, Accepted October 27, 2021)

**요약:** 전 바나듐 레독스 흐름 전지(VRFB)는 유망한 대용량 에너지 저장 기술 중 하나이다. 이온교환막은 VRFB의 충·방전 성능 및 내구성을 좌우하는 핵심 구성 요소이다. 본 연구에서는 기존 탄화수소계 이온교환막의 단점을 보완하기 위해 우수한 물리적 및 화학적 안정성을 갖는 다공성 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 지지체의 세공에 불소부가 포함된 탄화수소계 이오노머를 충전하는 방식으로 세공충진 음이온교환막(PFAEMs)을 제조하였다. 얇은 다공성 PTFE 지지체의 사용으로 전기적 저항을 현저히 낮출 수 있었으며 PTFE 지지체의 사용과 더불어 충전 이오노머에 불소부를 도입함으로써 막의 산화 안정성을 크게 향상시킬 수 있었다. 충·방전 성능 평가 결과, PFAEM에 불소부의 함량이 증가할수록 높은 전류 효율을 나타내었으며 낮은 전기적 저항으로 상용막 대비 우수한 전압 효율 및 에너지 효율을 보였다. 또한, 산화 안정성 및 충·방전 성능의 관점에서 소수성 PTFE 지지체의 사용이 더 바람직함을 확인하였다.

**Abstract:** All-vanadium redox flow battery (VRFB) is one of the promising high-capacity energy storage technologies. The ion-exchange membrane (IEM) is a key component influencing the charge-discharge performance and durability of VRFB. In this study, a pore-filled anion-exchange membrane (PFAEM) was fabricated by filling the pores of porous polytetrafluoroethylene (PTFE) support with excellent physical and chemical stability to compensate for the shortcomings of the existing hydrocarbon-based IEMs. The use of a thin porous PTFE support significantly lowered the electrical resistance, and the use of the PTFE support and the introduction of a fluorine moiety into the filling ionomer significantly improved the oxidation stability of the membrane. As a result of the evaluation of the charge-discharge performance, the higher the current efficiency was seen by increasing the fluorine content in the PFAEM, and the superior voltage and energy efficiencies were shown owing to the lower electrical resistance compared to the commercial membrane. In addition, it was confirmed that the use of a hydrophobic PTFE support is more preferable in terms of oxidation stability and charge-discharge performance.

**Keywords:** all-vanadium redox flow battery, ion-exchange membrane, charge-discharge performance, pore-filled anion-exchange membrane, porous polytetrafluoroethylene support

### 1. 서론

전 세계적으로 에너지 수요가 급증하고 화석연료 사용에 의한 환경오염 문제가 대두되면서 신재생 에너지가 미래의 에너지로 주목받고 있다. 그러나 신재생 에너지

는 기후 환경에 따라 출력 변동이 큰 단점을 가지고 있으며 이를 보완하기 위해 생산한 후 소비되지 않은 전력을 저장하였다가 전력이 필요할 때 공급함으로써 전력 사용 효율 향상을 도모하기 위한 에너지 저장 장치(energy storage system, ESS)가 필요하다[1-4]. ESS는

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: solar@smu.ac.kr; <http://orcid.org/0000-0002-5210-785X>)

스마트 그리드(smart grid)의 핵심 구성 요소로 장기간 활용이 가능하고 운영 기간 동안 내구성 및 높은 에너지 효율을 가지는 다양한 방식의 2차 전지가 주로 사용되고 있다[5,6]. 리튬 이온 전지, 납 축전지, NaS 전지 그리고 레독스 흐름 전지(redox flow battery, RFB) 등이 대용량 에너지 저장에 효율적인 2차 전지이다. 이 중 RFB는 가용성과 에너지 효율이 다른 경쟁 기술보다 높고 요구되는 자본 비용이 낮다. 또한, 독성이 낮으면서도 수명이 길어 현재 2차 전지 시스템 중 가장 경쟁력 있는 기술이다. 특히, RFB는 상온에서 작동하며 전지의 출력과 용량을 서로 독립적으로 설계할 수 있어 활발한 연구가 진행되고 있다[7-9].

한편 전해액 내의 활물질(active electrode material)이 산화·환원되어 충·방전되는 시스템인 RFB는 전해질에 양극 및 음극 활물질을 용해시킨 후 외부 탱크에 각각 저장하고 필요 시 펌프를 이용하여 장치에 순환시키며 전기 에너지의 충전 및 방전을 일으킨다. 양극 및 음극 활물질의 독립적인 저장으로 전해질 용액의 cross-over를 방지할 수 있으며 수계 전해질을 사용함으로써 높은 수준의 안정성을 얻을 수 있다. RFB의 활물질로 iron/chromium, iron/titanium, all vanadium, vanadium/bromine, polysulfide bromine, zinc/bromine, zinc/cerium 등 다양한 전위를 갖는 레독스 쌍을 선택할 수 있다[10,11]. Iron/chromium 쌍과 같이 음극과 양극에 서로 다른 레독스 쌍을 가지는 경우에는 각 물질이 가지는 반응 속도가 다르므로 멤브레인을 통한 전해질의 cross-over 현상이 발생한다. 이러한 활물질의 cross-over는 자가 방전(self-discharge)을 일으켜 RFB의 성능을 제한하므로 음극 및 양극 모두에서 동일한 물질을 레독스 쌍으로 사용하는 기술이 제안되었다[12,13]. 그 대표적인 예가 양극과 음극 모두 바나듐 전해액을 사용하는 전 바나듐 흐름 전지(all-vanadium flow battery, VRFB)이다. VRFB는 뛰어난 에너지 효율과 긴 수명, 높은 가격 경쟁력 등의 여러 장점을 가진다. Fig. 1에 VRFB 시스템의 구조 및 충·방전 원리를 나타내었다.

전 세계적으로 에너지 수요가 급증하고 화석연료 사용에 의한 환경오염 문제가 대두되면서 신재생 에너지가 미래의 에너지로 주목받고 있다. 그러나 신재생 에너지는 기후 환경에 따라 출력 변동이 큰 단점을 가지고 있으며 이를 보완하기 위해 생산한 후 소비되지 않은 전력을 저장하였다가 전력이 필요할 때 공급함으로써 전력 사용 효율 향상을 도모하기 위한 에너지 저장 장

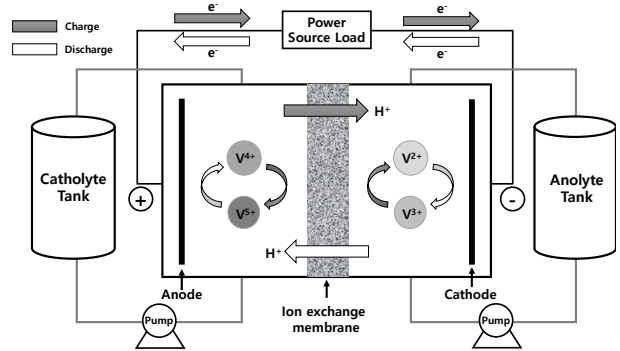


Fig. 1. Schematic diagram of VRFB system showing the working principle.

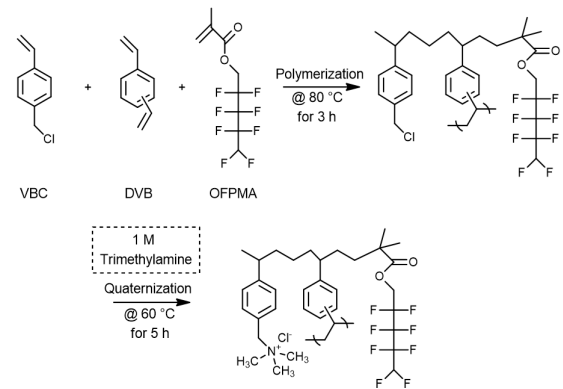
치(energy storage system, ESS)가 필요하다[1-4]. ESS는 스마트 그리드(smart grid)의 핵심 구성 요소로 장기간 활용이 가능하고 운영 기간 동안 내구성 및 높은 에너지 효율을 가지는 다양한 방식의 2차 전지가 주로 사용되고 있다[5,6]. 리튬 이온 전지, 납 축전지, NaS 전지 그리고 레독스 흐름 전지(redox flow battery, RFB) 등이 대용량 에너지 저장에 효율적인 2차 전지이다. 이 중 RFB는 가용성과 에너지 효율이 다른 경쟁 기술보다 높고 요구되는 자본 비용이 낮다. 또한, 독성이 낮으면서도 수명이 길어 현재 2차 전지 시스템 중 가장 경쟁력 있는 기술이다. 특히, RFB는 상온에서 작동하며 전지의 출력과 용량을 서로 독립적으로 설계할 수 있어 활발한 연구가 진행되고 있다[7-9].

한편 전해액 내의 활물질(active electrode material)이 산화·환원되어 충·방전되는 시스템인 RFB는 전해질에 양극 및 음극 활물질을 용해시킨 후 외부 탱크에 각각 저장하고 필요 시 펌프를 이용하여 장치에 순환시키며 전기 에너지의 충전 및 방전을 일으킨다. 양극 및 음극 활물질의 독립적인 저장으로 전해질 용액의 cross-over를 방지할 수 있으며 수계 전해질을 사용함으로써 높은 수준의 안정성을 얻을 수 있다. RFB의 활물질로 iron/chromium, iron/titanium, all vanadium, vanadium/bromine, polysulfide bromine, zinc/bromine, zinc/cerium 등 다양한 전위를 갖는 레독스 쌍을 선택할 수 있다[10,11]. Iron/chromium 쌍과 같이 음극과 양극에 서로 다른 레독스 쌍을 가지는 경우에는 각 물질이 가지는 반응 속도가 다르므로 멤브레인을 통한 전해질의 cross-over 현상이 발생한다. 이러한 활물질의 cross-over는 자가 방전(self-discharge)을 일으켜 RFB의 성능을 제한하므로 음극 및 양극 모두에서 동일한 물질을 레독스 쌍으로

사용하는 기술이 제안되었다[12,13]. 그 대표적인 예가 양극과 음극 모두 바나듐 전해액을 사용하는 전 바나듐 흐름 전지(all-vanadium flow battery, VRFB)이다. VRFB는 뛰어난 에너지 효율과 긴 수명, 높은 가격 경쟁력 등의 여러 장점을 가진다. Fig. 1에 VRFB 시스템의 구조 및 충·방전 원리를 나타내었다.

한편 멤브레인은 모든 RFB 시스템의 충·방전 성능 및 수명 등을 좌우하는 가장 중요한 구성 요소이다. 레독스 쌍의 종류에 따라 다르지만 RFB에서는 양극과 음극의 전해액의 혼합을 방지하고 이온 전도체의 역할을 하는 이온교환막이 주로 사용된다[14]. RFB 시스템에 사용되는 이온교환막은 낮은 전기적 저항, 특정 이온에 대한 높은 선택 투과성, 용매에 대한 낮은 확산계수, 안정한 화학적 및 열적 안정성이 요구되며, RFB의 경제성을 좌우하는 요소이므로 가격이 저렴해야 한다[15]. 강산성 조건에서 구동되는 VRFB 시스템의 특성을 함께 고려할 때 이온교환막은 또한, 내산성, 내산화성이 높아야 하고 바나듐 양이온 대비 수소 이온에 대한 선택 투과성이 우수해야 한다[16,17]. 이러한 관점에서 과불소계 양이온교환막인 Nafion이 VRFB의 분리막으로 널리 사용되고 있으나 고가이며 바나듐 이온의 cross-over가 발생한다는 측면에서 대체 멤브레인의 개발이 요구된다. Nafion 막의 cross-over 문제를 극복하기 위한 대안으로 최근 음이온교환막의 사용이 주목을 받고 있으며[18,19], 비싼 막 비용을 낮추기 위해 탄화수소계 이온교환막이 개발되고 있다. 그러나 탄화수소계 이온교환막의 경우 우수한 전지 효율에도 불구하고 보다 낮은 화학적 안정성으로 인해 시스템에 적용하기 어려워 이에 대한 연구가 시급한 상황이다[20-23]. 또한, 화학적 안정성을 향상시키며 이온교환막의 비용을 줄이기 위한 방법으로 부분적으로 불소화된 이온교환막이 고려될 수 있다[24].

일반적인 상용 이온교환막의 경우 보강재(reinforcing fabric net)에 모노머와 rubber를 혼합한 paste를 침투시켜 중합한 후 아민화 또는 술폰화 반응으로 이온 교환기를 도입하는 방식으로 제조하므로 공정이 복잡하여 제조 단가가 높아진다. 한편 저렴한 다공성 고분자 지지체에 이오노머를 충전하는 방식의 세공충진 이온교환막은 얇은 막 두께로 인해 저항이 낮으며 얇은 두께에도 불구하고 물리적 강도가 강하여 다양한 에너지 전환 기술 및 수처리 공정에 적용이 검토되고 있다[25-27]. 균질막과 불균질막의 중간적인 형태인 세공충진 이온교환막은 저렴한 지지체의 사용과 원료 사용량의 감소로 인해 제조



**Fig. 2.** Reaction scheme of quaternized anion-exchange polymer.

단가를 낮추면서도 우수한 전기화학적 특성을 나타낸다.

본 연구에서는 다공성 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE) 지지체를 사용하여 모노머 혼합액을 함침시켜 막을 제조하는 세공충진 방법으로 VRFB 시스템에 최적화된 음이온교환막을 개발하고자 하였다. 얇은 막 두께와 동시에 우수한 화학적 및 물리적 안정성을 가지고 있는 다공성 PTFE 지지체를 사용함으로써 전기적 저항이 낮고 화학적 및 물리적 안정성이 우수하며 생산단가가 저렴한 이온교환막의 제조가 가능할 것으로 예상되었다. 특히, 친수도가 다른 두 종류의 PTFE 지지체를 함께 검토함으로써 지지체의 특성이 막의 물성 및 VRFB 성능에 미치는 영향을 비교하고자 하였다. 또한, 주 단량체인 4-vinylbenzyl chloride (VBC)와 styrene (Sty)에 열 개시제인 benzoyl peroxide (BPO)와 가교제인 divinylbenzene (DVB)를 지지체의 세공에 충전하고 in-situ 라디칼 중합을 통해 기저막을 제조하였다. 제조된 기저막은 이후 quaternization 후처리를 통해 음이온교환막으로 제조되었다. 또한, 상기 단량체 용액에 불소기를 포함한 1H,1H,5H-octafluoropentyl methacrylate (OFPMA) 단량체를 혼합하여 부분 불소기를 포함한 음이온교환막을 제조하였다. 사용된 OFPMA는 산화를 방지하기 위한 표면 코팅에 널리 사용되는 화학적으로 견고한 불소 단량체이며, 낮은  $T_g$ 와 낮은 표면 에너지를 특징으로 한다[28-31]. 부분적인 불소기의 도입은 VRFB의 강한 산도 및 산화조건에서 효과적으로 이온교환막의 화학적 안정성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대되었다. Fig. 2에 본 연구에서 제조한 음이온교환 고분자의 합성 과정을 도시하였다. 본 연구에서는 특히 불소기의 함량이 막의 특성 및 VRFB 성능에

미치는 영향을 면밀히 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 소재

세공충진 음이온교환막의 제조를 위해 다공성 PTFE 필름(T020A142C; H020A142C) 2종을 Advantec MFS사로부터 구매하여 사용하였다. 사용된 다공성 PTFE 지지체의 기본 사양을 Table 1에 나타내었다. 세공충진 이온노머를 구성하는 주 단량체로 VBC 및 Sty를 사용하였으며 열중합 개시제로는 BPO, 가교제로는 DVB를 사용하였다. 기저막의 quaternization 후처리를 위해 trimethylamine (TMA)를 사용하였다. 불소부를 포함하는 단량체로 OFPMA를 TCI사로부터 구매하여 사용하였다. 상기 OFPMA를 제외한 모든 시약은 Sigma-Aldrich사에서 구매하였으며 별도의 정제 과정을 거치지 않고 그대로 사용하였다. 또한, 특성 비교를 위한 상용 탄화수소계 막으로 Astom사의 표준 음이온교환막인 ASE를 사용하였다.

### 2.2. 강화 음이온교환막 제조

세공충진 음이온교환막의 제조를 위해 먼저 다공성 PTFE 필름을 단량체 혼합액에 함침하였다. 이때 단량체 혼합액은 VBC와 OFPMA를 1:2, 1:3, 1:4의 몰 비율별로 제조하고 가교제 DVB는 20 wt%로 그리고 개시제인 BPO는 2 wt%를 첨가하여 교반기에서 충분히 혼합시켰다. 자세한 단량체 혼합액의 조성은 Table 2에 정리되었다. 그 후 이형필름(SG05, Young Tech. Film) 2장 사이에 단량체가 충전된 지지체를 밀착시켰다. 이후 80°C dry oven에서 3시간 동안 라디칼 중합을 실시하였다. 중합이 완료된 후 이형필름을 제거하고 제조된 기저막을 1.0 M TMA 수용액에 침지시켜 60°C dry oven에서 5시간 동안 quaternization 반응을 진행하였다. 제조된 이온교환막은 증류수 및 에탄올로 세척 후 0.5 M NaCl에서 보관하였으며 이 후 막 특성 평가를 진행하였다.

### 2.3. 이온교환막 특성 평가

이온교환막의 전기적 저항(membrane electrical resistance, MER)은 VRFB 시스템의 내부 저항과 연관되며 최종적으로 전압 효율을 결정하는 인자이다. 이온교환막의 전기적 저항을 측정하기 위해 먼저 이온교환막 시료가 평형 상태에 도달하도록 0.5 M NaCl에 5시간 이상 담가 놓았다. Lab-made clip cell을 이용하여 0.5 M

**Table 1.** Specifications of Two Kinds of Porous PTFE Substrates Used in This Work

Substrate	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Pore size ( $\mu\text{m}$ )	Porosity (%)
Hydrophobic PTFE	75	0.2	74
Hydrophilic PTFE	35	0.2	71

**Table 2.** Composition of Monomers for Fabricating PFAEMs

Membrane	Monomer mole ratio		Weight ratio	
	VBC : Sty : OFPMA		Cross-linker (DVB)	Initiator (BPO)
PFAEM-0	3:1:0			
PFAEM-1	2:0:1		20 wt%	2 wt%
PFAEM-2	3:0:1			
PFAEM-3	4:0:1			

NaCl 용액의 blank 저항( $R_2$ )을 측정하고 이후 준비된 시료를 삽입하여 0.5 M NaCl에 침지시켜 막 저항( $R_1$ )을 측정하였다. 측정된 막 저항과 blank 저항을 식 (1)에 대입하여 전기적 저항을 계산하였다[32].

$$\text{MER} = (R_1 - R_2) \times A \left[ \Omega \cdot \text{cm}^2 \right] \quad (1)$$

여기서  $A$ 는 clip cell을 구성하는 백금 전극의 유효 면적이다.

또한, 식 (2)를 통해 앞서 구한 전기적 저항과 막의 두께를 고려하여 막의 이온전도도( $\sigma$ ) 값을 계산할 수 있다.

$$\sigma = \frac{L}{\text{ER}} \left[ \frac{S}{\text{cm}} \right] \quad (2)$$

여기서  $L$ 은 막의 두께이다.

함수율(water uptake, WU)을 측정하기 위해  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 의 크기의 이온교환막 시료가 평형 상태에 도달하도록 증류수에 담가 놓았다. 그 후 필터 페이퍼로 시료 표면에 존재하는 수분을 제거한 뒤 젖은 상태의 무게( $W_{\text{wet}}$ )를 측정하고 80°C dry oven에서 6시간 이상 건조시켰다. 건조된 시료의 무게( $W_{\text{dry}}$ )를 측정한 후 식 (3)에 각각의 값을 대입하여 함수율을 계산하였다.

$$\text{WU} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 [\%] \quad (3)$$

제조된 막의 이온교환용량(ion-exchange capacity, IEC)을 측정하기 위해  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 의 크기의 막 시료를 준비하였다. 시료를 0.5 M NaCl 용액에 6시간 이상 담가 놓아 이온교환기가 Cl로 치환되어 평형 상태에 도달하도록 한 뒤 증류수로 여러 차례 세척하고 막 표면의 수분을 필터 페이퍼로 제거하였다. 그 후 0.25 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  수용액에 3시간 이상 담가 놓아 이온교환기의 Cl가  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 치환되도록 하였다.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  지시약과 0.01 M  $\text{AgNO}_3$  수용액을 적정액으로 사용한 은법 적정을 통해 용액에 존재하는 Cl의 양을 측정하였다. 최종적으로 측정값을 식 (4)에 대입하여 시료의 이온교환용량을 계산하였다.

$$\text{IEC} = \frac{V \times C}{W_{\text{dry}}} \left[ \frac{\text{meq.}}{\text{g}} \right] \quad (4)$$

여기서  $V$ 는 용액의 부피이고  $C$ 는 적정을 통해 측정된 이온의 농도이다.

이온교환막의 이온수송수(transport number,  $\bar{t}_a$  for anion)는 2-compartment diffusion cell에서 한 쌍의 Ag/AgCl 전극을 이용하여 막 전위를 측정함으로써 결정되었으며 계산식은 식 (5)와 같다[33].

$$E_m = \frac{RT}{F} (1 - 2\bar{t}_a) \ln \frac{C_L}{C_H} \quad (5)$$

위 식에서  $E_m$ 은 측정된 막 전위,  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 절대온도,  $F$ 는 Faraday 상수, 그리고  $C_L$ 과  $C_H$ 는 NaCl 용액의 농도(각각 1 mM과 5 mM)이다.

제조된 이온교환막의 산화 안정성을 평가하기 위해  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  크기의 시료를 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 와 3 ppm  $\text{Fe}^{2+}$ 를 함유하는 수용액(즉, Fenton 시약)에 담근 후  $80^\circ\text{C}$  조건에서 8시간 동안 반응을 진행하였다. 이 경우 이온교환막은  $\text{Fe}^{2+}$  이온의 존재 하에  $\text{H}_2\text{O}_2$ 에 의해 형성된 자유 라디칼( $\cdot\text{OH}$  및  $\cdot\text{OOH}$ )에 의해 산화 분해된다[34]. 따라서 0 (fresh), 4, 8시간 동안 반응시킨 각각의 시료를 증류수로 여러 번 세척한 후  $80^\circ\text{C}$  dry oven에서 6시간 이상 건조시킨 후 무게를 측정하여 시료의 무게 감소를 확인하였다.

바나듐 이온이 막을 교차하는 정도(cross-over)를 판단하기 위해 2-compartment diffusion cell 실험을 수행하였다. 먼저 이온교환막 시료가 평형 상태에 도달하도

록 2.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 에 3시간 이상 담가 놓았다. 2.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 기반으로 제조한 2.0 M  $\text{MgSO}_4$ 과 2.0 M  $\text{VOSO}_4$  용액을 2-compartment diffusion cell의 각 챔버에 230 ml씩 채운 후 같은 속도로 교반하였다. 이후 15, 30, 60, 90, 120 분 간격으로  $\text{MgSO}_4$  용액을 5 ml씩 채취하였다. UV-vis spectrophotometer (UV 2600, SHIMADZU)를 이용한 흡광도 측정을 통하여 채취한 시료에 포함된 바나듐 이온의 농도를 알아내었다. 또한, 이 결과로부터 바나듐 이온의 cross-over rate를 나타내는 총괄 투석 계수(overall dialysis coefficient)를 식 (6)으로 부터 계산하였다[35].

$$\ln \frac{C_{A0}^I}{C_{A0}^I - \frac{1+k_V}{k_V} C_A^II} = \frac{1+k_V}{k_V} \cdot \frac{A}{V^{II}} \cdot K_A \tau \quad (6)$$

위 식에서  $C_{A0}^I$ 는 2.0 M  $\text{VOSO}_4$  용액 중의 바나듐 초기 농도(mol/L),  $C_A^II$ 는 2.0 M  $\text{MgSO}_4$  용액 중의 바나듐 농도(mol/L),  $k_V$ 는 두 용액의 부피비,  $V^{II}$ 는 2.0 M  $\text{MgSO}_4$  용액의 부피( $\text{m}^3$ ),  $\tau$ 는 시간(s) 그리고  $A$ 는 막의 면적( $\text{m}^2$ )이다.

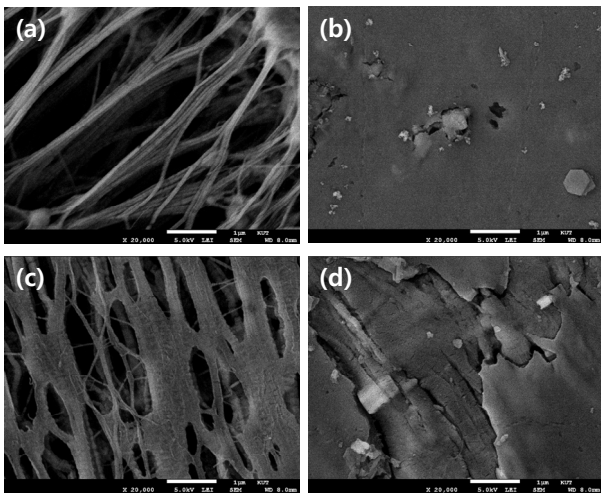
#### 2.4. VRFB 성능 평가

VRFB의 충·방전 성능 평가는 lab-made RFB unit cell을 이용하여 수행되었다. 음극 전해액은 2.0 M  $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3/2.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  수용액을 사용하였고 양극 전해액으로 2.0 M  $\text{VOSO}_4/2.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  수용액을 사용하였다. 전극으로 carbon felt (GF20-3, Nippon Graphite)를 사용하였으며 전극 및 막의 유효면적은  $12.5 \text{ cm}^2$ 이었다. Automatic battery cycler (WBCS 3000, Wonatech)를 이용하여  $20 \text{ mA/cm}^2$  전류밀도에서 1.9 V까지 충전한 후 0.9 V까지 방전하였다. 충·방전 성능 평가를 위한 전류 효율(coulombic efficiency, CE), 전압 효율(voltage efficiency, VE), 그리고 에너지 효율(energy efficiency, EE)은 각각 다음 식 (7)-(9)를 통해 산출되었다.

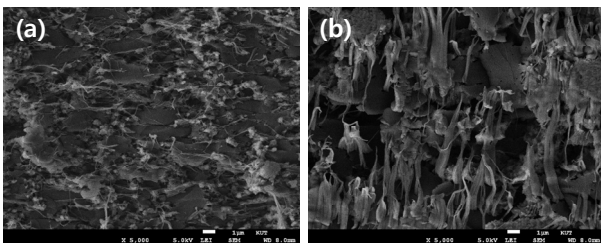
$$\text{CE} = \frac{\text{Discharge capacity (Ah)}}{\text{Charge capacity (Ah)}} \times 100\% \quad (7)$$

$$\text{VE} = \frac{\text{Average discharge voltage (V)}}{\text{Average charge voltage (V)}} \times 100\% \quad (8)$$

$$\text{EE} = \text{CE} \times \text{VE} \quad (9)$$



**Fig. 3.** FE-SEM images (surface) of (a) Hydrophilic-PTFE (HPhi) substrate, (b) HPhi-PFAEM, (c) Hydrophobic-PTFE (HPho) substrate, and (d) HPho-PFAEM.

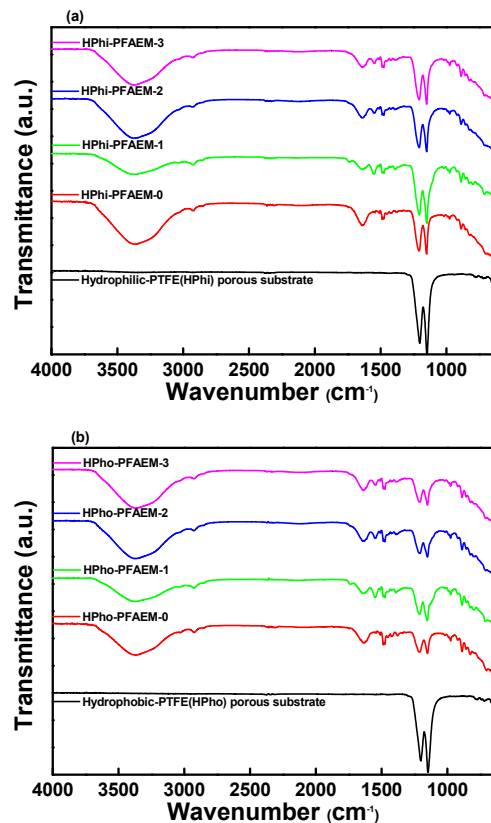


**Fig. 4.** FE-SEM images (cross-section) of (a) HPhi-PFAEM and (b) HPho-PFAEM.

### 3. 결과 및 고찰

먼저 제조된 막 표면의 모폴로지를 확인하기 위해 field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, JSM-7500F, JEOL Ltd., Japan) 분석을 수행하였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 막 제조 후 지지체의 기공이 고분자로 완전히 채워졌으며 open pore는 없는 것으로 보여졌다[36]. 또한, 제조된 막의 단면 이미지를 확인한 결과 (Fig. 4) 기공이 완전히 고분자로 충전되었음을 다시 한번 확인할 수 있었다.

Fig. 5에 다공성 PTFE 지지체 및 제조된 PFAEM의 FT-IR 스펙트라를 정리하여 나타내었다. 모든 PFAEM의 FT-IR 스펙트라에서 1,446, 975, 890, 및 812  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰된 흡수 밴드로부터 quaternary ammonium group의 도입을 확인하였다[37-40]. 또한, 1,640 및 1,390  $\text{cm}^{-1}$ 에서 발견된 흡수 밴드로부터 aromatic rings의 존재를 확인하였다[41,42]. 지지체의 종류에 따른 FT-IR 스펙트



**Fig. 5.** FT-IR spectra of (a) hydrophilic-PTFE (HPhi)-based membranes and (b) hydrophobic-PTFE (HPho)-based membranes.

라의 차이는 관찰되지 않았다. 한편 1,208 및 1,147  $\text{cm}^{-1}$ 에서 각각  $\text{CF}_2$  symmetrical stretching 및 asymmetrical stretching 흡수 밴드[43]가 관찰되었으나 불소 고분자인 PTFE 지지체 밴드와의 중첩으로 인해 이온교환 고분자의 불소부 도입을 FT-IR 스펙트라로부터 직접적으로 확인할 수는 없었다. 종합적으로 단량체의 세공충진 및 in-situ 라디칼 중합, 그리고 후처리 반응을 통해 PFAEM의 제조가 성공적으로 되었다는 판단을 내릴 수 있다.

상용막 및 제조된 세공충진 이온교환막의 다양한 특성을 Table 3에 정리하였다. 세공충진막은 VBC, Sty, 그리고 OPFMA를 몰 비율에 따라 제조한 뒤 막의 특성 평가를 진행하였다. VBC의 비율이 증가할수록 상대적으로 OPFMA의 비율은 감소하여 불소부의 함량은 감소하게 된다. 불소부의 함량이 감소할수록 VBC에 도입되는 이온교환기의 양이 증가하여 결과적으로 이온교환능이 증가함을 알 수 있다. 한편 친수도에서 큰 차이를 나타내는 지지체의 종류에 따른 함수율의 차이는

**Table 3.** Various Properties of Commercial and Pore-filled Anion-exchange Membranes

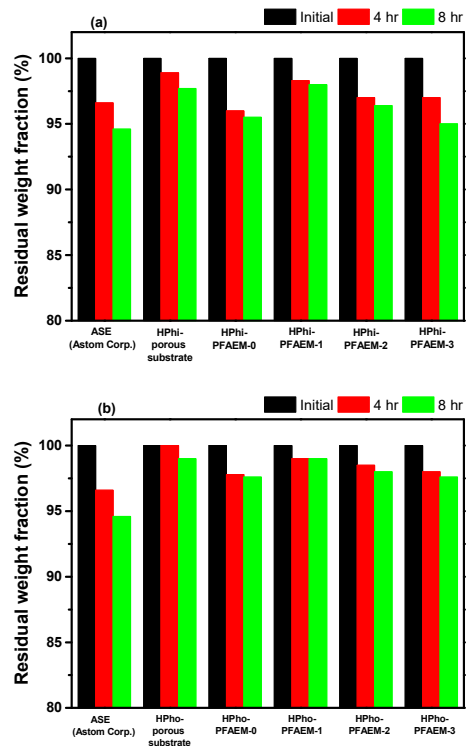
Membrane	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	WU (%)	IEC (meq/g)	$\sigma$ (mS/cm)	MER ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Transport number (-)
ASE(Astom Co.)	133	29.0	1.97	4.80	2.77	0.990
HPhi-PFAEM-0	35	19.4	1.49	14.6	0.24	0.988
HPhi-PFAEM-1	35	13.1	1.11	4.17	0.84	0.994
HPhi-PFAEM-2	35	15.9	1.24	5.47	0.64	0.996
HPhi-PFAEM-3	35	17.2	1.39	7.78	0.45	0.998
HPho-PFAEM-0	75	20.8	1.51	19.7	0.38	0.996
HPho-PFAEM-1	75	13.5	1.18	5.51	1.36	0.993
HPho-PFAEM-2	75	15.4	1.29	6.82	1.10	0.994
HPho-PFAEM-3	75	17.6	1.41	9.62	0.78	0.995

크지 않음을 알 수 있다. 이는 이온교환막의 함수율은 세공에 충전된 이오노머의 특성에 의해 결정됨을 확인 시켜주는 결과이다. 또한, 이온교환능의 증가로 인해 이온교환막의 함수율 및 이온전도도도 증가하고 전기적 저항은 감소함을 알 수 있다. 특히, 전기적 저항은 상용막에 비해 크게 낮은 수치를 나타내었으며 이는 주로 상대적으로 얇은 막 두께에 기인한 결과이다. 소수성 PTFE을 지지체로 사용한(HPho-PFAEM) 경우, 상대적으로 두껍기 때문에 전기적 저항이 친수성 PTFE 지지체를 사용한 막(HPhi-PFAEM)에 비해 높은 수치를 나타내었다. 이온교환막의 상대이온에 대한 선택투과도를 나타내는 이온수송수는 검토된 모든 멤브레인들이 > 0.99 이상의 높은 수치를 나타내었다. 이는 제조된 막의 기공이 완전히 이오노머로 충전되었음을 간접적으로 증명하는 결과이다. 지지체의 종류에 따라 제조된 이온교환막의 함수율은 큰 차이가 없었으나 Table 4에 나타낸 바와 같이 표면 접촉각은 어느 정도 차이가 있음을 알 수 있다. 즉, 사용된 지지체의 친수도의 차이가 크기 때문에 제조된 이온교환막의 표면 특성이 지지체의 영향을 받은 것으로 이는 막에서 바나듐 이온의 cross-over나 산화 안정성에 영향을 미칠 수 있다.

Fig. 6에 펜톤 산화 안정성 평가 실험 중 이온교환막의 무게 변화를 측정된 결과를 정리 도시하였다. 실험 결과, 두 가지 지지체 모두 불소부가 가장 많이 함유된 PFAEM-1이 가장 우수한 산화 안정성을 나타냄을 알 수 있다. 또한, 불소부의 함량이 줄어들어 따라 산화 분해에 따른 무게 감소가 증가하는 것으로 보아 불소부의 도입으로 인해 산화 안정성이 현저하게 향상됨을 확인할 수 있다.

**Table 4.** Surface Contact Angles of Porous Substrates and PFAEMs

Membrane	Contact angle ( $^\circ$ )
Hydrophilic-PTFE (HPhi) porous substrate	49.85
HPhi-PFAEM-1	44.99
Hydrophobic-PTFE (HPho) porous substrate	124.4
HPho-PFAEM-1	67.43

**Fig. 6.** Time course changes in residual weight fraction during the Fenton oxidation test of (a) hydrophilic-PTFE (HPhi)-based membranes and (b) hydrophobic-PTFE (HPho)-based membranes.

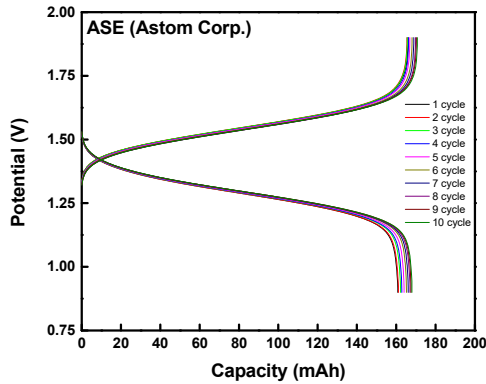


Fig. 7. The charge-discharge curves of commercial AEM in VRFB system.

Fig. 7에 탄화수소계 상용막인 ASE (Astom Corp.) 막을 적용한 VRFB의 충·방전 그래프를 나타내었다. 총 10회의 사이클로 실험을 수행하였으며 충·방전 효율은 6~10회 사이클의 결과를 평균 내어 산정되었다. 또한, Figs. 8과 9에 본 연구에서 제조한 친수성 PTFE 지지체를 사용한 강화 음이온교환막(HPhi-PFAEM) 및 소수성 PTFE 지지체를 사용한 강화 음이온교환막(HPho-PFAEM)의 VRFB 충·방전 결과를 각각 도시하였다. 또한, 충·방전 실험을 통해 결정된 전류 효율(CE), 전압

효율(VE), 그리고 에너지 효율(EE)을 Table 5에 정리하여 보고하였다. 실험 결과, 막의 VBC 몰 비율이 증가함에 따라 이온교환용량이 증가하고, 전기적 저항은 감소하여 전압 효율이 증가하는 경향성을 나타내었다[41].

결과적으로 두 가지 지지체 모두 불소부 비율이 가장 높은 PFAEM-1이 가장 낮은 전압 효율을 나타내었으나 다른 막들과 큰 차이를 나타내지는 않았다. 한편 전류 효율의 경우에는 불소부가 가장 많이 포함된 PFAEM-1이 가장 높은 수치를 나타내었다. 이는 막의 불소부 함량이 증가함에 따라 함수율 및 친수도가 감소하였고 이로 인해 활물질인 바나듐 양이온의 cross-over가 감소한 결과로 해석될 수 있다. HPhi-PFAEM과 HPho-PFAEM의 비교에서 HPho-PFAEM의 전류 효율이 상대적으로 더 높음을 알 수 있는데 이는 앞서 설명한 막의 친수성과 연관이 있으며 또한, 두께의 영향도 있는 것으로 사료된다. 즉, 막의 두께가 2배 크고 소수성이 강한 HPho-PFAEM이 HPhi-PFAEM에 비해 바나듐 양이온의 cross-over를 억제하는 데 유리함을 알 수 있다. Fig. 10에 2-compartment 확산셀 실험 결과를 도시하였으며 이로부터 계산된 총괄 투석 계수를 Table 6에 정리하였다. 이 총괄 투석 계수는 바나듐 이온의 cross-over rate와 비례하는 파라미터이다. 가장 두터운 상용막(ASE)가

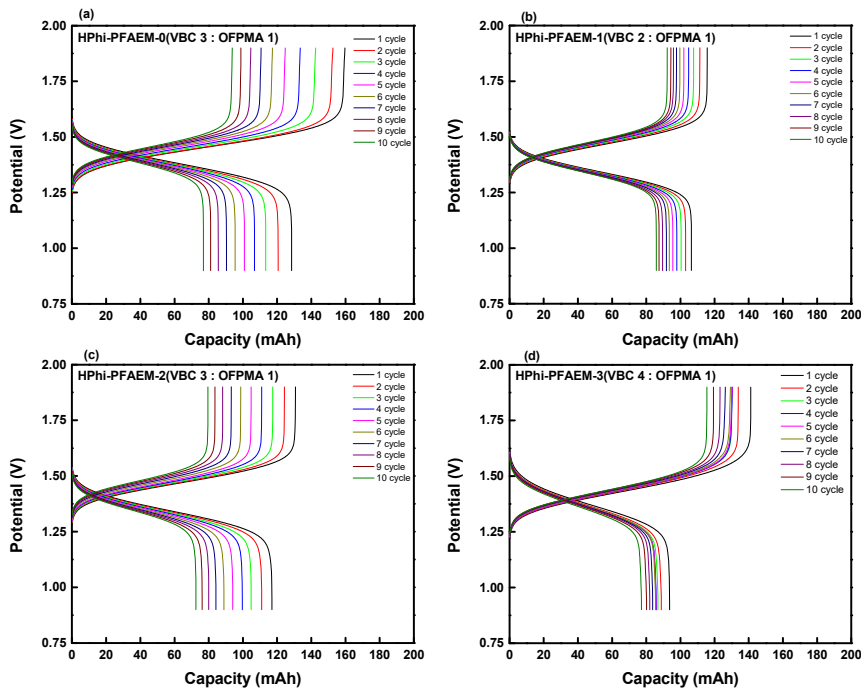
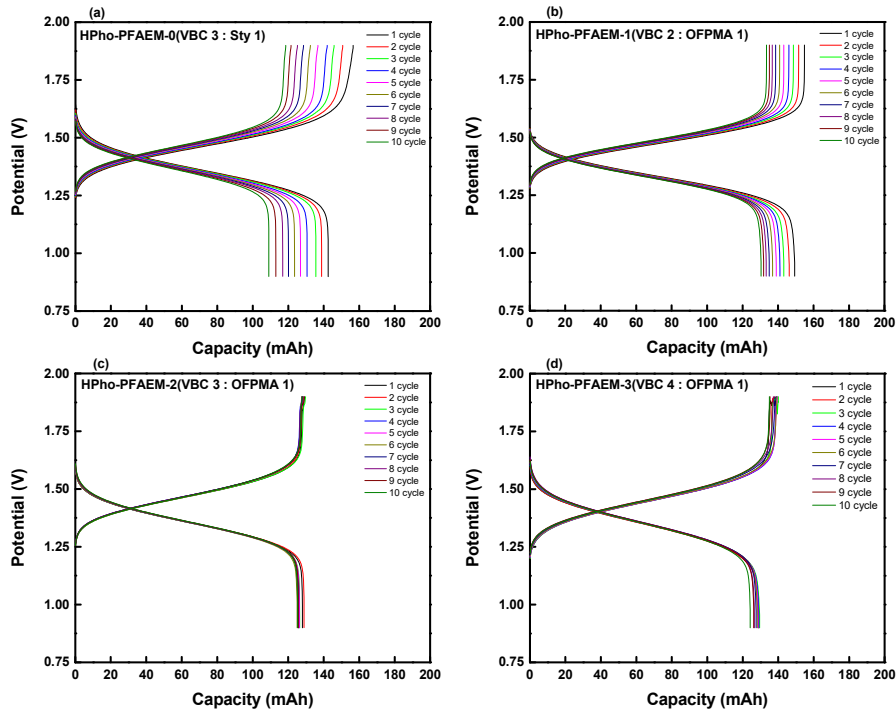
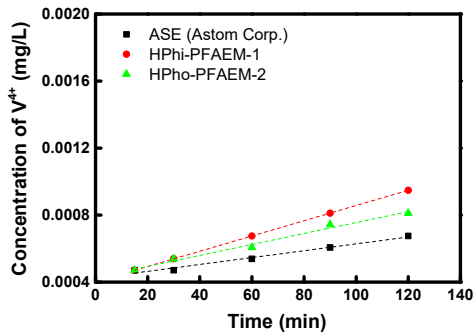


Fig. 8. The charge-discharge curves of ion-exchange membranes in VRFB system [(a) HPhi-PFAEM-0, (b) HPhi-PFAEM-1, (c) HPhi-PFAEM-2, (d) HPhi-PFAEM-3].





**Fig. 9.** The charge-discharge curves of ion-exchange membranes in VRFB system ((a) HPho-PFAEM-0, (b) HPho-PFAEM-1, (c) HPho-PFAEM-2, (d) HPho-PFAEM-3).



**Fig. 10.** Time course changes in  $V^{4+}$  concentration during the 2-compartment diffusion experiments.

가장 낮은 총괄 투석 계수 값을 나타내었으며 가장 얇고 친수성이 높은 HPhi-PFAEM이 가장 높은 수치를 나타내었다. 상대적으로 두껍고 소수성이 강한 HPho-PFAEM은 상기 두 막 사이의 값을 나타내었으며 이러한 경향성은 전류 효율의 결과와 일치하는 것이다. 반면에 막의 전기적 저항과 관련된 전압 효율은 HPhi-PFAEM이 HPho-PFAEM보다 우세함을 알 수 있었다. 종합적으로 HPhi-PFAEM의 경우 불소부의 함량이 가장 큰 HPhi-PFAEM-1이 가장 우수한 에너지 효율(84.7%)을

**Table 5.** Battery Efficiencies of Commercial and Pore-filled Ion-exchange Membranes

Membrane	CE (%)	VE (%)	EE (%)
ASE(Astom Co.)	98.0	83.4	81.8
HPhi-PFAEM-0	80.9	94.8	76.7
HPhi-PFAEM-1	93.2	90.9	84.7
HPhi-PFAEM-2	90.0	90.9	81.9
HPhi-PFAEM-3	66.4	94.9	63.0
HPho-PFAEM-0	92.6	92.5	85.6
HPho-PFAEM-1	97.0	89.4	86.7
HPho-PFAEM-2	95.4	91.2	87.0
HPho-PFAEM-3	92.5	92.5	85.6

**Table 6.** Overall Dialysis Coefficients of Commercial and Pore-filled Ion-exchange Membranes

Membrane	$K_a$ (m/s)
ASE(Astom Corp.)	$1.47 \times 10^{-7}$
HPhi-PFAEM-1	$3.27 \times 10^{-7}$
HPho-PFAEM-2	$2.35 \times 10^{-7}$

나타내었으며 이는 전류 효율의 경향과 일치하는 결과

이다. 또한, HPho-PFAEM의 경우 전류와 전압 효율의 trade off 관계를 통해 HPhi-PFAEM-2 조건에서 최대 에너지 효율(87.0%)을 나타내었다. 비교를 위해 측정된 상용 탄화수소계 막인 ASE의 에너지 효율은 81.8%로 본 연구에서 제조한 HPhi-PFAEM 및 HPho-PFAEM의 최적 성능에 미치지 못함을 알 수 있었다. 이는 주로 두터운 상용 이온교환막의 상대적으로 큰 전기적 저항에 기인한 결과임을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 VRFB 응용을 위해 물리적 및 화학적 안정성이 우수한 다공성 PTFE 필름을 지지체로 사용하고 불소부를 포함한 이오노머를 세공에 충전하여 두께가 얇은 강화 음이온교환막을 개발하였다. VBC 및 OFPMA 단량체의 비율을 조절함으로써 막의 전기화학적 및 물리화학적 특성을 효과적으로 제어하였다. 또한, 친수도가 다른 2가지 지지체를 비교하여 지지체의 특성이 막의 물성 및 VRFB 성능이 미치는 영향을 검토하였다. 제조된 세공충진 음이온교환막은 얇은 막 두께로 전기적 저항을 크게 감소시킬 수 있었으며 펜톤 시약을 이용한 산화 안정성 평가 결과 PTFE 지지체의 사용 및 불소부의 도입을 통해 산화 안정성을 크게 향상시킬 수 있음을 확인하였다. 또한, 막의 불소부 함량이 증가할수록 이온교환용량의 감소로 막의 전기적 저항이 증가하고 이로 인해 전압 효율은 낮아졌으나 전류 효율은 증가하는 경향성을 나타내었다. 이러한 전류 효율의 향상은 막의 친수도 및 두께와 바나듐 양이온의 cross-over 간의 관계로부터 결정되는 것으로 판단되었다. 결과적으로 전류 효율과 전압 효율의 trade off 관계를 통해 상대적으로 막의 친수도가 낮으며 두께가 큰 소수성 PTFE 지지체를 사용한 강화 음이온교환막(HPho-PFAEM, EE = 87.0%)이 친수성 PTFE 지지체를 사용한 막(HPhi-PFAEM, EE = 84.7%)보다 더 우수한 VRFB 충·방전 성능을 가짐을 알 수 있었다. 또한, 산화 안정성의 측면에서도 소수성 지지체의 사용이 더 바람직함을 본 연구를 통해 확인할 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 2020학년도 상명대학교 교내연구비를 지원받아 수행하였음.

#### Reference

1. C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, J. González-García, D. A. Szánto, and F. C. Walsh, "Redox flow cells for energy conversion", *J. Power Sources*, **160**, 716 (2006).
2. V. Fernão Pires, E. Romero-Cadaval, D. Vinnikov, I. Roasto, and J. F. Martins, "Power converter interfaces for electrochemical energy storage systems - A review", *Energy Convers. Manag.*, **86**, 453 (2014).
3. M. Skyllas-Kazacos, M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli, and M. Saleem, "Progress in flow battery research and development", *J. Electrochem. Soc.*, **158**, R55 (2011).
4. A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, and Q. Liu, "Redox flow batteries: a review", *J. Appl. Electrochem.*, **41**, 1137 (2011).
5. J. P. Barton and D. G. Infield, "Energy storage and its use with intermittent renewable energy", *IEEE Trans. Energy Conversion*, **19**, 441 (2004).
6. H. Chen, T. N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li, and Y. Ding, "Progress in electrical energy storage system: A critical review", *Prog. Nat. Sci.*, **19**, 291 (2009).
7. G-J. Hwang, A-S. Kang, and H. Ohya, "Review of the redox-flow secondary battery", *Chem. Industry and Technology*, **16**, 455 (1998).
8. A. A. Shah, H. Al-Fetlawi, and F. C. Walsh, "Dynamic modelling of hydrogen evolution effects in the all-vanadium redox flow battery", *Electrochim. Acta*, **55**, 1125 (2010).
9. X. Ma, H. Zhang, and F. Xing, "A three-dimensional model for negative half cell of the vanadium redox flow battery", *Electrochim. Acta*, **58**, 238 (2011).
10. M. Rychick and M. Skyllas-Kazacos, "Characteristics of a new all-vanadium redox flow battery", *J. Power Sources*, **22**, 59 (1988).
11. P. Alotto, M. Guarnieri, and F. Moro, "Redox

- flow batteries for the storage of renewable energy: A review”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **29**, 325 (2014).
12. C.-H. Bae, E. P. L. Roberts, and R. A. W. Dryfe, “Chromium redox couples for application to redox flow batteries”, *Electrochim. Acta*, **48**, 279 (2002).
  13. M. Bartolozzi, “Development of redox flow batteries. A historical bibliography”, *J. Power Sources*, **27**, 219 (1989).
  14. J. Noack, N. Roznyatovskaya, T. Herr, and P. Fischer, “The chemistry of redox-flow batteries”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 9775 (2015).
  15. S. C. Chieng, M. Kazacos, and M. Skyllas-Kazacos, “Preparation and evaluation of composite membrane for vanadium redox battery applications”, *J. Power Sources*, **39**, 11 (1992).
  16. T. Mohammadi, M. Skyllas-Kazacos, “Modification of anion-exchange membranes for vanadium redox flow battery applications”, *J. Power Sources*, **63**, 179 (1996).
  17. T. Mohammadi, M. Skyllas-Kazacos, “Evaluation of the chemical stability of some membranes in vanadium solution”, *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 153 (1997).
  18. D. Chen, M. A. Hickner, E. Agar, and E. C. Kumbur, “Optimized anion exchange membranes for vanadium redox flow batteries”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 7559 (2013).
  19. P. Costamagna, S. Srinivasan, “Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part I. Fundamental scientific aspects”, *J. Power Sources*, **102**, 242 (2001).
  20. X. Li, X. Hao, D. Xu, G. Zhang, S. Zhong, H. Na, and D. Wang, “Fabrication of sulfonated poly(ether ether ketone) membranes with high proton conductivity”, *J. Membr. Sci.*, **281**, 1 (2006).
  21. X. Li, Z. Wang, H. Lu, C. Zhao, H. Na, and C. Zhao, “Electrochemical properties of sulfonated PEEK used for ion exchange membranes”, *J. Membr. Sci.*, **254**, 147 (2005).
  22. X. Li, G. Zhang, D. Xu, C. Zhao, and H. Na, “Morphology study of sulfonated poly(ether ether ketone) membranes (SPEEKK) membranes: The relationship between morphology and transport properties of SPEEKK membranes”, *J. Power Sources*, **165**, 701 (2007).
  23. M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, and J. E. Mc Grath, “Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs)”, *Chem. Rev.*, **104**, 4587 (2004).
  24. B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, “Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications – a review”, *J. Membr. Sci.*, **259**, 10 (2005).
  25. S.-J. Seo, B.-C. Kim, K.-W. Sung, J. Shim, J.-D. Jeon, K.-H. Shin, S.-H. Shin, S.-H. Yun, J.-Y. Lee, and S.-H. Moon, “Electrochemical properties of pore-filled anion exchange membranes and their ionic transport phenomena for vanadium redox flow battery applications”, *J. Membr. Sci.*, **428**, 17 (2013).
  26. W. Wei, H. Zhang, X. Li, Z. Mai, and H. Zhang, “Poly(tetrafluoroethylene) reinforced sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for vanadium redox flow battery application”, *J. Power Sources*, **208**, 421 (2012).
  27. X. Li, H. Zhang, Z. Mai, H. Zhang, and I. Vankelecom, “Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications”, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 1147 (2011).
  28. K. Naoi, E. Iwama, N. Ogihara, Y. Nakamura, H. Segawa, and Y. Ino, “Nonflammable hydrofluoroether for lithium-ion batteries: Enhanced rate capability, cyclability, and low-temperature performance”, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A272 (2009).
  29. T. Achiha, T. Nakajima, Y. Ohzawa, M. Koh, A. Yamauchi, M. Kagawa, and H. Aoyama, “Thermal stability and electrochemical properties of fluorine compounds as nonflammable solvents for lithium-ion batteries”, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A707 (2010).
  30. N. Ohmi, T. Nakajima, Y. Ohzawa, M. Koh, A. Yamauchi, M. Kagawa, and H. Aoyama, “Effect of organo-fluorine compounds on the thermal stability and electrochemical properties of electrolyte sol-

- utions for lithium ion batteries”, *J. Power Sources*, **221**, 6, (2013).
31. X. Fan, X. Ji, F. Han, J. Yue, J. Chen, L. Chen, T. Deng, J. Jiang, and C. Wang, “Fluorinated solid electrolyte interphase enables highly reversible solid-state Li metal battery”, *Sci. Adv.*, **4**, 1 (2018).
  32. L. Gomez-Coma, V. M. Ortiz-Martinez, J. Carmona, L. Palacio, P. Pradanos, M. Fallanza, A. Ortiz, R. Ibanez, and I. Ortiz, “Modeling the influence of divalent ions on membrane resistance and electric power in reverse electrodialysis”, *J. Membr. Sci.*, **592**, 117385 (2019).
  33. D.-H. Kim, Y.-E. Choi, J.-S. Park, and M.-S. Kang, “Development and application of cation-exchange membranes including chelating resin for efficient heavy-metal ion removal”, *Membr. J.*, **27**, 129 (2017).
  34. G. Ruppert, R. Bauer, and G. Heisler, “The photo-Fenton reaction – an effective photochemical wastewater treatment process”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **73**, 75 (1993).
  35. Z. Palatý, and H. Bendová, “Numerical effort analysis of mass transfer measurements in batch dialyzer”, *Desalin. Water Treat.* **26**, 215 (2011).
  36. D.-H. Kim, Y.-E. Choi, J.-S. Park, and M.-S. Kang, “Capacitive deionization employing pore-filled cation-exchange membranes for energy-efficient removal of multivalent cations”, *Electrochim. Acta*, **295**, 164 (2019).
  37. Z. Wang, J. Parrondo, S. Sankarasubramanian, K. Bhattacharyya, M. Ghosh, and V. Ramani, “Alkaline stability of pure aliphatic-based anion exchange membranes containing cycloaliphatic quaternary ammonium cations”, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 124504 (2020).
  38. S. Lee, H. Lee, T.-H. Yang, B. Bae, N. A. T. Tran, Y. Cho, N. Jung, and D. Shin, “Quaternary ammonium-bearing perfluorinated polymers for anion exchange membrane applications”, *Membranes*, **10**, 306 (2020).
  39. S. Ghosh, K. Dhole, M. K. Tripathy, R. Kumar, and R. S. Sharma, “FTIR spectroscopy in the characterization of the mixture of nuclear grade cation and anion exchange resins”, *J. Radioanal Nucl. Chem.*, **304** 917 (2015).
  40. D. Chen and M. A. Hickner, “Degradation of imidazolium- and quaternary ammonium-functionalized poly(fluorenyl ether ketone sulfone) anion exchange membranes”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 5775 (2012).
  41. V. Hermán, H. Takacs, F. Duclairoir, O. Renault, J. H. Tortaic, and B. Viala, “Core double-shell cobalt/graphene/polystyrene magnetic nanocomposites synthesized by in situ sonochemical polymerization”, *RSC Adv.*, **5**, 51371 (2015).
  42. R. Tang, Y. Zhang, Y. Zhang, Z. Yu, “Synthesis and characterization of chitosan based dye containing quaternary ammonium group”, *Carbohydrate Polymers*, **139**, 191 (2016).
  43. H. Wang, Y. Wen, H. Peng, C. Zheng, Y. Li, S. Wang, S. Sun, X. Xie, and X. Zhou, “Grafting polytetrafluoroethylene micropowder via in situ electron beam irradiation-induced polymerization”, *Polymers*, **10**, 503 (2018).