

고분자 전해질형 연료전지용 나프탈렌 부분을 갖는 술폰화된 폴리(아릴렌 이서 설펜) 블록 공중합체의 합성과 특성연구

한다솜¹ · 유동진^{1,2,†}

¹전북대학교 대학원 공과대학교 에너지저장·변환공학과 수소·연료전지 연구센터, ²전북대학교 자연과학대학과 생명과학과

Synthesis and Properties of Sulfonated Poly (Arylene Ether Sulfone) Block Copolymers with Naphthalene Moiety for Polymer Electrolyte Fuel Cells

DASOM HAN¹, DONG JIN YOO^{1,2,†}

¹Department of Energy Storage-Conversion Engineering of Graduate School and Hydrogen and Fuel Cell Research Center, Chonbuk National University, 567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju 54896, Korea

²Department of Life Sciences, Chonbuk National University, 567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju 54896, Korea

†Corresponding author :
djyoo@jbnu.ac.kr

Received 5 May, 2018
Revised 25 August, 2018
Accepted 31 August, 2018

Abstract >> In this study, sulfonated PAES block copolymers have been synthesized via nucleophilic substitution reaction. Hydrophobic oligomer was prepared using 2,6-dihydroxynaphthalene and bis(4-chlorophenyl) sulfone, whereas hydrophilic oligomer was prepared using sulfonated bis(4-chlorophenyl) sulfone and bis(4-hydroxyphenyl) sulfone. The chemical structure of polymers was analyzed by ¹H NMR, FT-IR and GPC. The thermal properties of polymers were measured by TGA and DSC. The oxidative stability of membranes was investigated by Fenton's test. Furthermore, the proton conductivity of membrane was found to be 26 mS/cm at 90°C. All physicochemical properties suggest that fabricated membrane have a great potential for applications in PEMFC.

Key words : Polymer electrolyte membrane(고분자 전해질막), Poly(arylene ether sulfone)(폴리[아릴렌 이서 설펜]), Naphthalene(나프탈렌), Thermal analysis(열 분석), Ion conductivity(이온 전도도)

1. 서론

오늘날 소비되는 에너지원은 석유와 석탄 같은 화석연료에 집중되어 있으나, 화석연료의 사용은 지구 온난화와 같은 환경문제를 야기할 뿐만 아니라 매장량이 한정되어 있기 때문에 신재생에너지에 대한 연

구가 활발히 진행되고 있다¹⁾. 그중에서도 연료전지는 수소와 산소의 화학반응을 통하여 발생하는 화학 에너지를 전기에너지로 변환시키는 한 단계 발전장치로 효율이 매우 높고 운용 신뢰도가 좋다. 또한 수소를 연료로 사용하여 부산물로 물만 생성하므로 친환경적이고 물의 전기분해로 연료인 수소를 얻을 수

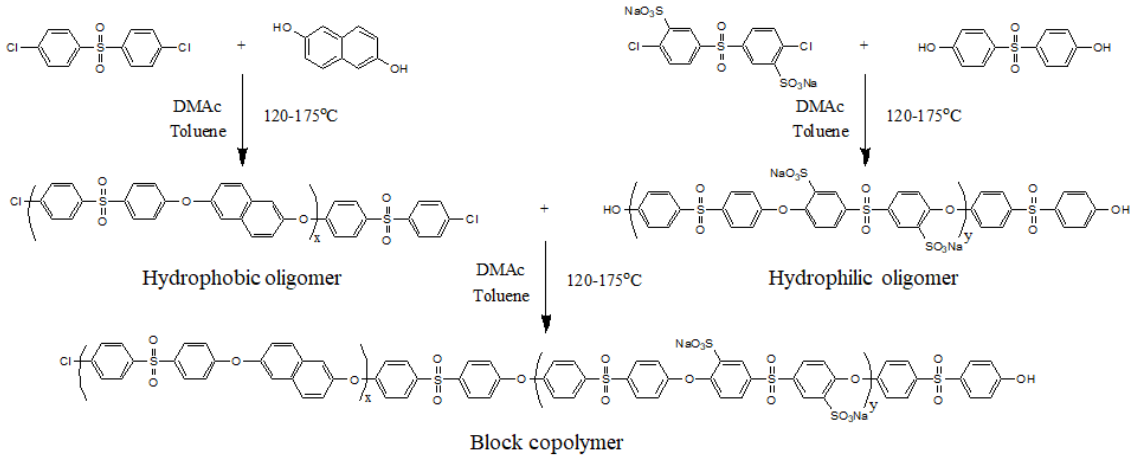


Fig. 1. Synthesis of oligomers and block copolymer

있기 때문에 지속적인 운용이 가능하다. 연료전지의 많은 장점에도 불구하고 아직 연료전지 시장은 활발하지 않은 여러 가지 이유 중 가장 핵심이 되는 문제는 생산에 필요한 재료가 높은 가격으로 구성되어 있고 내구성이 현저히 낮기 때문이다^{2,3}. 따라서 연료전지의 가격 절감과 내구성을 증가시켜야 연료전지 상용화가 이루어질 것으로 예측되며, 이를 위하여 많은 연구가 필요하다.

고분자 전해질형 연료전지를 구성하는 주요한 부분은 고분자 전해질 막과 전극(anode, cathode)이 접합된 막 전극 접합체(membrane electrode assembly, MEA)로 매우 고가이며 연료전지 성능에 큰 영향을 준다. 그중에서도 연료극과 공기극 사이에서 수소 이온의 연결통로 역할과 동시에 수소와 산소의 접촉을 막아주는 고분자 전해질 막에 대한 연구가 필요하다^{4,6}. 현재 상용화 막인 Nafion은 높은 연료전지 성능과 훌륭한 물리적·화학적 안정성을 가지지만 높은 생산단가와 낮은 열안정성으로 인하여 응용이 제한되고 있다^{7,8}. 따라서 이를 대체하기 위하여 열적 안정성을 가지며 가격이 저렴한 방향족 탄화수소계 고분자를 이용한 고분자 전해질 막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다⁹⁻¹³.

본 연구에서는 연료전지의 내구성 향상과 가격 절감을 위하여 다양한 방향족 탄화수소계 고분자 중에서 내구성과 유연함이 장점인 poly (arylene ether sul-

fone) (PAES)계 고분자를 설계하였다(Fig. 1). 또한 단량체로 견고한 평면적인 구조를 가지는 나프탈렌을 이용하여 막의 치수 안정성을 높여 내구성을 증가시키고자 하였다¹⁴⁻¹⁶. 합성한 블록 공중합체의 구조분석을 진행하였으며, 이를 이용하여 준비한 고분자 전해질 막은 상용화 막인 Nafion-115와 비교하여 산화안정성, 열안정성, 물리화학적 안정성 및 전기화학적 성능을 평가하였다.

2. 실험

2.1 시약

Bis(4-hydroxyphenyl) sulfone (BHPS, 99%), 2,6-dihydroxynaphthalene (2,6-DHN, 98%)은 Alfa Aesar사에서, bis(4-chlorophenyl) sulfone (BCPS, 98%), sulfuric acid, fuming (reagent grade, 30% free SO₃ basis), N,N-dimethylacetamide (DMAc, anhydrous, 99.8%), toluene (anhydrous, 99.8%), deuterated dimethyl sulfoxide-d₆ (DMSO-d₆, 99.9%)은 Sigma-Aldrich사에서 구매하여 사용하였다. 그리고 potassium carbonate (K₂CO₃, anhydrous), NaOH (sodium hydroxide, 98%), NaCl (sodium chloride, 99%), acetone, methanol과 용해도 시험에 사용한 N,N-dimethylacetamide (DMAc, 99.5%), dimethyl

sulfoxide (DMSO, 99.5%), 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, 99.5%), dimethylformamide (DMF, 99.5%) 는 대정화금에서 구매하여 사용하였다.

2.2 술폰화된 단량체 합성

1구 둥근바닥 플라스크에 BCPS 20 g (69.6 mmol)과 30% 발연황산 40 mL를 첨가하여 130°C에서 20시간 동안 교반하였다. 20시간 후 반응물을 실온으로 식혀준 후, 얼음물에 반응물을 천천히 첨가하며 교반시키면 흰색 고체가 생성된다. 그 후 NaOH를 사용하여 중화시켜 pH 7에 도달하면 흰색 고체가 녹아 투명한 연갈색 액체로 변하게 된다. 이때, NaCl 40 g을 첨가하여 교반시켜주면 흰색 합성물이 생성된다. 침전물은 에탄올과 증류수를 혼합한 용매를 이용하여 수차례 세척하며 여과한다. 이렇게 얻은 disodium bis(4-chlorophenyl) sulfone (DsBCPS) 단량체를 80°C의 진공오븐에서 충분히 건조시킨다. ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.3 (2H), 7.8 (2H), 7.7 (2H).

2.3 올리고머 합성

Hydrophobic oligomer 합성을 위하여 1구 둥근바닥 플라스크에 2,6-DHN (2.00 g, 12.5 mmol), BCPS (3.94 g, 13.7 mmol) 그리고 K₂CO₃ (3.45 g, 25.0 mmol)를 첨가하고, DMAc 20 mL, toluene 15 mL를 질소가스를 흘려주며 실린지를 이용하여 주입하였다. 모든 반응물이 균일하게 혼합되도록 120°C에서 교반하였고, 물로 인하여 발생하는 부반응을 막기 위하여 넣어준 톨루엔 제거를 위하여 온도를 140°C로 올려 주었다. 톨루엔이 제거된 후 온도를 160°C까지 올려 반응시켜 주었다. 반응 종료 후 반응물을 실온으로 식혀준 후 메탄올, 아세톤, 증류수 혼합용매(methanol:acetone:water = 6:1:1)에 부어주면 생성물이 침전된다. 침전된 생성물을 충분히 교반시켜 반응하지 않고 남아있는 저분자 물질과 촉매로 넣어준 K₂CO₃을 제거해준다. 침전물은 위에서 사용한 혼합용매를 이용하여 여러 번

세척하며 여과하여 진공오븐(80°C)에서 충분히 건조시킨다. FT-IR (KBr, cm⁻¹) 3,440, 3,065, 1,910, 1,624, 1,586, 1,510, 1,488, 1,407, 1,371, 1,325, 1,295, 1,238, 1,151, 1,104, 1,073, 1,010, 948, 886, 831, 804, 759, 720, 690, 658, 633, 575, 554, 527; ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.0-7.9 (6H), 7.7 (2H), 7.4 (2H), 7.2 (4H).

Hydrophilic oligomer 합성을 위하여 1구 둥근바닥 플라스크에 DsBCPS (5.00 g, 10.1 mmol), BHPS (2.66 g, 10.6 mmol) 그리고 K₂CO₃ (2.94 g, 21.3 mmol)를 첨가하고, DMAc 50 mL, toluene 30 mL를 질소가스를 흘려주며 실린지를 이용하여 주입하였다. 이하 제조과정은 소수성 올리고머의 합성과 동일한 합성과정으로 진행하였다. 즉, 반응시간이 지나면 실험 종료 후 플라스크를 실온으로 식혀준 후, 아세톤에 부어 생성물을 침전시킨다. 침전된 생성물을 충분히 교반시켜 반응하지 않고 남아있는 저분자 물질을 제거하고 형성된 침전물은 여과하여 진공오븐(80°C)에서 충분히 건조시킨다. 건조시킨 생성물에서 촉매로 사용되고 남은 K₂CO₃ 제거를 위하여 아세톤과 증류수 혼합용매를 사용하여 세척하며 다시 여과하여 진공오븐(80°C)에서 충분히 건조시킨다. FT-IR (KBr, cm⁻¹) 3,455, 3,093, 3,066, 2,968, 1,630, 1,586, 1,488, 1,465, 1,323, 1,299, 1,248, 1,104, 1,073, 1,028, 1,017, 880, 833, 763, 738, 717, 693, 666, 623, 594, 554; ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.4-8.3 (2H), 8.0 (2H) 7.9 (4H), 7.3 (4H), 7.1 (2H).

2.4 블록 공중합체 합성

술폰화된 poly(arylene ether sulfone) 블록 공중합체 합성(Fig. 1)은 앞서 제조한 소수성 올리고머 30 (0.620 g, 0.046 mmol)과 소수성 올리고머 84 (0.175 g, 0.046 mmol)를 각각 앞에서 제조한 친수성 올리고머(0.583 g, 0.046 mmol), K₂CO₃ (0.013 g, 0.092 mmol)와 함께 1구 둥근바닥 플라스크에 첨가하고, 질소가스를 흘려주며 실린지를 이용하여 주입하였다. 합성과 재결정 과정은 소수성 올리고머의 합성과

재결정 방법과 동일하게 진행하여 block copolymer 30과 block copolymer 84를 각각 합성하였다. Block copolymer 30: FT-IR (KBr, cm^{-1}) 3,461, 3,061, 1,634, 1,586, 1,509, 1,488, 1,409, 1,372, 1,322, 1,293, 1,238, 1,148, 1,104, 1,073, 1,028, 1,010, 948, 875, 834, 754, 715, 691, 629, 754, 715, 565; ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ 8.3 (2H), 8.0 (4H), 7.9 (8H), 7.7 (2H), 7.4 (2H), 7.3 (4H), 7.2 (4H), 7.1 (2H).

2.5 고분자 전해질 막 제조

고분자 전해질 막을 제조하기 위하여 용해도 시험에서 용해성이 좋았던 DMSO 용매에 녹여주었다. 10 mL DMSO 용매에 각각 40 mg의 블록 공중합체를 완전히 녹을 때까지 교반을 하였다. 블록 공중합체가 완전히 녹은 용액을 페트리 접시에 붓고 100°C 진공오븐에서 완전히 건조될 때까지 제막하였다. 증류수를 페트리 접시와 건조된 막 사이에 부어주면 막을 접시와 분리하기 쉽다. 이온전도도 측정을 위하여 Na^+ 형태로 치환된 막을 100°C에서 1 M 황산용액에 넣어주어 H^+ 형태로 치환시켰다. 산 처리 과정에서 막에 묻은 과량의 황산 제거를 위하여 증류수로 충분히 세척하였다.

2.6 특성분석

분자량 분포와 다분산지수는 GPC 측정을 통하여 분석하였으며, TOSOH Bioscience의 EcoSEC gel permeation chromatography system (HLC-8320 GPC)을 사용하여 측정하였다. 합성한 단량체와 블록 공중합체의 구조를 분석하기 위하여 JNM-ECA600 기기(JEOL Ltd.)를 사용하여 ^1H NMR (600 MHz)를 측정하였다. 블록 공중합체의 작용기를 확인하기 위하여 Nicolet impact 400 FT-IR spectrometer (ThermoScientific, USA) 기기를 사용하여 Fourier transform infrared (FT-IR)를 측정하였다. TGA는 질소(N_2 flow rate: 60 mL/min)를 흘려주며 10°C/min씩 온도를 증가시켜 30-800°C 범위까지 thermal analysis

system (Q 50, TA instruments) 기기를 이용하여 분석하였다. DSC는 thermal analysis system (Q 20, TA instruments) 기기를 사용하였으며, 10°C/min에서 질소(N_2 flow rate: 50 mL/min) 하에 20-250°C 범위까지 측정하였다. 유리전이온도(T_g)는 2차 스캔으로 측정하였다. Bekk-Tech conductivity test cell과 PGZ 301 dynamic EIS voltammeter가 결합된 장비를 사용하여 블록 공중합체와 Nafion-115의 이온전도도를 100% 가습조건에서 90°C, 70°C, 50°C, 30°C로 온도를 내려가며 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 블록 공중합체의 구조 및 특성분석

10 wt.% 농도로 블록공중합체의 용해도를 80°C에서 측정하였다. 모든 블록공중합체는 DMSO, DMF, DMAc, NMP와 같은 비 양성자성 극성 용매에는 완전히 용해되었고, 메탄올, 아세톤, 증류수와 같은 양성자성 용매에는 용해되지 않았다. 또한, 합성된 블록 공중합체를 DMF 용매에 녹여 GPC 분석을 통하여 수평균분자량(M_n), 중량평균분자량(M_w), 최대평균분자량(M_z) 및 다분산지수(PDI)를 확인하여 Table 1에 나타내었다.

Fig. 2은 소수성 올리고머, 친수성 올리고머, 블록 공중합체의 ^1H NMR 스펙트럼을 보여주고 있다. 술폰산기의 전자 끄는 그룹 특성으로 방향족의 피크가

Table 1. The repeat unit, M_n , M_w , M_z , and PDI of oligomers and block copolymers

Sample name	Repeat unit	M_n	M_w	M_z	PDI
Hydrophobic oligomer 30	30	4,500	13,500	25,600	3.00
Hydrophobic oligomer 84	84	6,500	37,600	131,700	5.83
Hydrophilic oligomer	17	8,400	12,700	18,100	1.51
Block copolymer 30	30:17 ^{a)}	4,200	43,600	373,700	10.4
Block copolymer 84	84:17 ^{a)}	9,100	49,000	352,000	5.37

^{a)}Hydrophobic:Hydrophilic (repeat unit ratio).

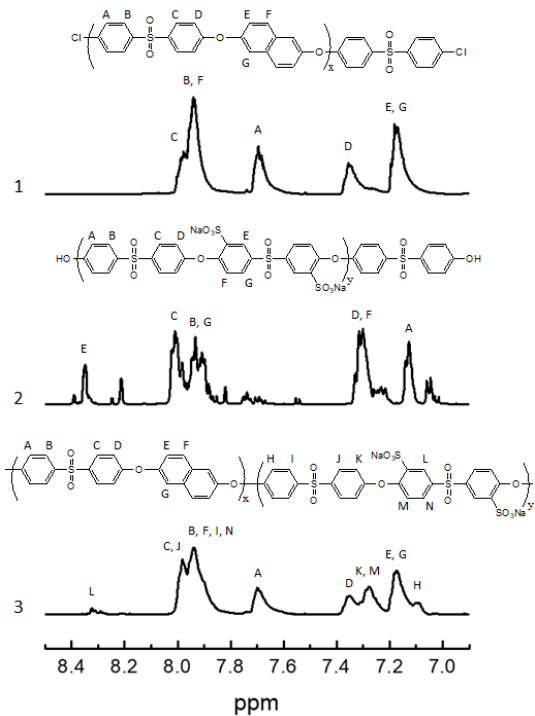


Fig. 2. ¹H NMR spectra of 1) hydrophobic oligomer, 2) hydrophilic oligomer, 3) block copolymer 30

낮은 장으로 이동되었다. δ 8.3 근처에서 관찰되는 술폰산 그룹으로 인하여 나타나는 피크는 친수성 올리고머와 블록 공중합체에서 발견되었으므로 합성이 잘되었다고 판단할 수 있다.

제조된 블록 공중합체가 갖는 작용기는 FT-IR 분석으로 확인할 수 있었으며, Fig. 3에 나타내었다. 결과를 분석하면 술폰산기의 도입은 1,488 cm⁻¹와 1,028 cm⁻¹에 두 피크에서 확인되었으며, 1,104 cm⁻¹와 1,073 cm⁻¹에서 ether group (Ar-O-Ar)의 흡수에 의한 피크가, 1586 cm⁻¹에서 방향족 고리의 C=C 신축 진동 흡수에 의한 피크가 관찰되었다.

3.2 산화안정성과 열안정성 평가

산화안정성은 막을 작게 잘라서 80°C Fenton 시약 (2 ppm FeSO₄을 포함하는 3% H₂O₂)에 넣어서 막이 용해되기 시작하는데 걸린 경과 시간을 측정하여 분석하였다^{17,18)}. 본 논문에서 합성한 고분자 전해질 막

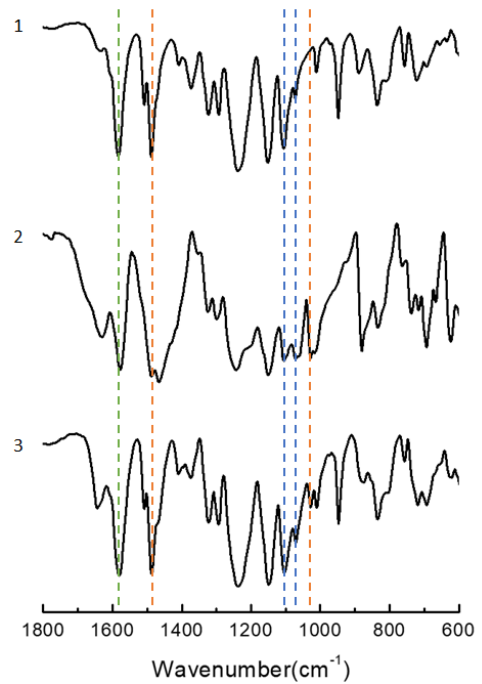


Fig. 3. FT-IR spectra of 1) hydrophobic oligomer, 2) hydrophilic oligomer, 3) block copolymer 30

Table 2. Oxidative stability and thermal stability of block copolymers and Nafion-115

Sample	Oxidative stability ^{a)} τ (h)	T _d (°C)		T _g (°C)
		5%	10%	
Block copolymer 30	>72	400	460	220
Block copolymer 84	>72	420	480	220
Nafion-115	>72	289	330	120

^{a)}τ is the time at which the membrane begins to dissolve in Fenton's reagent.

모두 Nafion-115와 마찬가지로 최소 3일 동안 본래의 형태를 유지하며 좋은 산화 안정성을 보였다 (Table 2).

합성한 블록 공중합체들과 Nafion-115의 열적 특성을 30°C에서 800°C까지 온도를 10°C씩 증가하며 측정하였다(Fig. 4). 그래프는 180-220°C 사이에서 발생하는 술폰산기의 손실로 인한 첫 번째 무게 손실과 고분자 주 사슬 분해가 일어나는 두 번째 무게 손실을 보여주고 있다. Nafion-115의 주 사슬 분해가

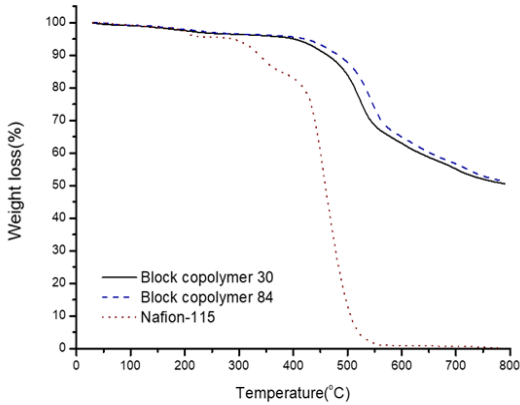


Fig. 4. TGA thermograms of products and Nafion-115

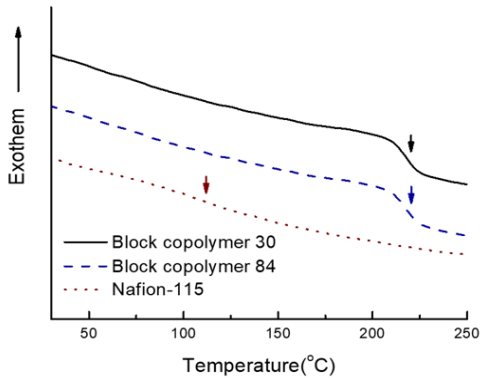


Fig. 5. DSC thermograms of products and Nafion-115

300°C에서 발생하는 것에 비하여 합성한 고분자 전해질 막들은 450°C 이상에서 주 사슬 분해가 발생하는 것으로 보아 열적이 매우 높다고 평가할 수 있다.

DSC는 측정 온도 범위를 30-260°C로 정하여 유리전이온도(T_g)를 측정하였다. 2차 스캔을 통하여 얻은 합성한 블록 공중합체와 Nafion-115의 DSC 결과는 Fig. 5에 나타내었다. Nafion-115의 유리전이온도가 120°C인 것에 비하여 합성한 탄화수소계 고분자 막은 모두 220°C 정도의 유리전이온도를 갖으며 매우 높은 열적 안정성을 보였다.

3.3 흡수율과 팽창률

흡수율은 막의 고유 특성으로 이온교환능력, 이온

Table 3. Water uptake and swelling ratio of membranes and Nafion-115

Sample name	Water uptake (%)				$S_T^{a)}$ (%)	$S_L^{b)}$ (%)
	30°C	50°C	70°C	90°C		
Block copolymer 30	8.7	10.9	12.7	14.5	4.1	2.9
Block copolymer 84	3.6	5.6	7.1	9.0	2.5	2.1
Nafion-115	18.0	21.0	24.6	29.0	19.8	12.6

a) Thickness swelling ratio.

b) Length swelling ratio.

Table 4. Ion exchange capacity and ion conductivity of membranes and Nafion-115

Sample name	IEC (meq/g)	Ion conductivity (mS/cm)			
		30°C	50°C	70°C	90°C
Block copolymer 30	0.35	14	18.4	22.4	26
Block copolymer 84	0.12	3.4	4.9	6.1	7.7
Nafion-115	0.87	30	58.1	93	115.5

전도도, 기계적 특성에 있어서 중요한 역할을 한다. 대체로 흡수율이 높은 막은 좋은 이온전도도를 보이지만 과도하게 높은 흡수율은 막의 지나친 팽윤으로 인해 기계적 강도가 떨어지고 MEA의 층 분리를 유발하여 연료전지의 내구성이 떨어지게 되므로 적절한 조절이 필요하다¹⁹⁻²¹⁾. 팽창율은 건조된 막의 두께 및 길이와 90°C 물에서 꺼낸 직후에 측정된 두께 및 길이의 비교를 통하여 측정하였다. 두께 및 길이 팽창율에서 합성한 막들은 5% 미만의 값을 가지며 치수 안정성을 보였으며, 이는 나프탈렌의 견고한 평면적인 구조로 인하여 고분자 주 사슬이 강화된 결과이다(Table 3).

3.4 이온교환능력과 이온전도도

이온교환능력(ion exchange capacity, IEC)은 고분자 전해질 막의 술폰산기 함량을 보여주는 중요한 척도로 술폰화도가 높을수록 IEC 값이 증가한다. 따라서 IEC가 증가할수록 수소이온이 이동될 수 있는 술폰산기가 증가하고 이로 인하여 이온전도도가 증가한다^{22,23)}. 이온전도도는 Nafion-115보다 낮은 값

을 보였지만, 온도가 증가함에 따라 이온전도도가 증가하는 경향을 보였으며, 상대적으로 친수성 비율이 높아 습윤화도가 높은 block copolymer (BC) 30이 BC 84보다 높은 이온전도도를 보였다(Table 4).

4. 결론

본 연구에서는 연료전지용 고분자 전해질 막의 내구성 향상과 가격 절감을 위하여 방향족 탄화수소계 고분자를 이용하여 고분자 전해질 막을 개발하였다. 단단하고 평면적인 구조를 갖는 나프탈렌을 이용하여 치수 안정성 향상을 통하여 고분자 전해질 막의 내구성을 증가시켰으며, 이를 사용하여 유연하며 내구성이 좋은 PAES 막을 합성하였다. 합성한 블록 공중합체의 분자량은 GPC를 이용하여 측정하였으며, 구조 분석은 ^1H NMR과 FT-IR을 사용하여 확인하였다. 제조한 고분자 전해질 막은 상용화 막인 Nafion-115와 비교하여 다양한 평가를 진행하였다. 합성한 SPAES 막은 모두 Fenton's 시약에서 나피온과 동일한 산화 안정성을 보였으며, TGA와 DSC를 통한 열안정성 평가에서는 나피온보다 좋은 결과를 보였다. 또한, 나프탈렌 단위체로 인하여 막의 치수 안정성이 매우 높았으며, 90°C 에서 26 mS/cm 와 7.7 mS/cm 의 성능을 보이며 연료전지용 고분자 전해질 막으로 사용될 수 있는 가능성을 보였다. 합성한 막의 습윤화 정도를 어느 정도 증가시킴으로써 연료전지의 성능을 향상시킨다면, 현재보다 기대되는 전해질 막을 개발할 수 있을 것으로 생각된다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제이다(No. 20184030202210).

References

1. N. Y. Amponsah, M. Trolborg, B. Kington, I. Aalders, R. L.

- Hough, "Greenhouse gas emissions from renewable energy sources: A review of lifecycle considerations", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, Vol. 39, 2014, pp. 461-475.
2. J. Park, K. Enomoto, T. Yamashita, and Y. Takagi, "Polymerization Mechanism for Radiation- Induced Grafting of Styrene into Alicyclic Polyimide Films for Preparation of Polymer Electrolyte Membranes", *J. Membr. Sci.*, Vol. 438, No. 2013, pp. 1-7.
3. M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, and J. E. McGrath, "Alternative Polymer System for Proton Exchange Membranes (PEMs)", *Chem. Rev.*, Vol. 104, No. 10, 2004, pp. 4587-4612.
4. M. Rikukawa and K. Sanui, "Proton-Conducting Polymer Electrolyte Membranes Based on Hydrocarbon Polymers", *Polym. Sci.*, Vol. 25, No. 10, 2000, pp. 1463-1502.
5. A. R. Kim, M. Vinothkannan, and D. J. Yoo, "Artificially Designed, Low Humidifying Organic-Inorganic (SFBC-50/FSiO₂) Composite Membrane for Electrolyte Applications of Fuel Cells", *Composites Part B*, Vol. 130, 2017, pp. 103-118.
6. Q. Li, R. He, Q. O. Jensen, and N. J. Bjerrum, "Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100°C ", *Chem. Mater.*, Vol. 15, 2003, pp. 4896-4915.
7. K. J. Oh, K. Ketpang, H. S. Kim, and S. Shanmugam, "Synthesis of Sulfonated Poly(arylene ether ketone) Block Copolymers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells", Vol. 507, No. 1, *J. Membr. Sci.*, 2016, pp. 135-142.
8. 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.
9. 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. Hydrogen Energ.*, Vol. 38, No. 14, 2013, pp. 6268-6274.
10. 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, 2014, pp. 1763-1770.
11. M. Ueda, H. Toyota, T. Ouchi, J. I. Sugiyama, K. Yonetake, T. Masuko, and T. Teramoto, "Synthesis and Characterization of Aromatic Poly (ether Sulfone)s Containing Pendant Sodium Sulfonate Groups", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, Vol. 31, No. 4, 1993, pp. 853-858.
12. A. R. Kim, "Synthesis and Characterization of Fluorinated Polybenzimidazole Proton Exchange Membranes for Fuel

- Cell”, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 28, No. 1, 2017, pp. 24-29.
13. A. R. Kim, “Preparation and Characterization of Hybrid Membrane for Block Copolymer Containing Diphenyl Unit Increasing Cationic Conductivity for Fuel Cells”, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 28, No. 5, 2017, pp. 465-470.
 14. B. Wang, L. Hong, Y. Li, L. Zhao, Y. Wei, C. Zhao, and H. Na, “Considerations of the Effects of Naphthalene Moieties on the Design of Proton-Conductive Poly(arylene ether ketone) Membranes for Direct Methanol Fuel Cells”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 8, No. 36, 2016, pp. 24079-24088.
 15. P. X. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, and S. Kaliaguine, “Sulfonated Poly(aryl ether ketone) Containing Naphthalene Moieties Obtained by Direct Copolymerization as Novel Polymers for Proton Exchange Membranes”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, Vol. 42, No. 12, 2004, pp. 2866-2876.
 16. D. Sek, A. Wanic, and E. Schab-Balcerzak, “Investigation of Polyimides Containing Naphthalene Units. II. Model Compounds Synthesis”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, Vol. 33, No. 3, 1995, pp. 547-554.
 17. B. Kim, R. Kannan, K. S. Nahm, and D. J. Yoo, “Development and Characterizations of Highly-Conducting Nonfluorinated Di- and Tri-Block Copolymers for Polymer Electrolyte Membranes”, *J. Disper. Sci. Technol.*, Vol. 37, No. 9, 2016, pp. 1315-1323.
 18. M. Han, G. Zhang, M. Li, S. Wang, Z. Liu, H. Li, Y. Zhang, D. Xu, J. Wang, J. Ni, and H. Na, “Sulfonated Poly(ether ether ketone)/Polybenzimidazole oligomer/Epoxy Resin Composite Membranes In situ Polymerization for Direct Methanol Fuel Cell Usages”, *J. Power Sources*, Vol. 196, No. 23, 2011, pp. 9916-9923.
 19. G. Gnana kumar, A. R. Kim, K. S. Nahm, and D. J. Yoo, “High Proton Conductivity and Low Fuel Crossover of Polyvinylidene Fluoride-Hexafluoro Propylene-Silica Sulfuric Acid Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cells”, *Curr. Appl. Phys.*, Vol. 11, No. 3, 2011, pp. 896-902.
 20. G. G. Kumar, A. R. Kim, K. S. Nahm, D. J. Yoo, and R. Elizabeth, “High Ion and Lower Molecular Transportation of the Poly Vinylidene Fluoride-Hexa Fluoro Propylene Hybrid Membranes for the High Temperature and Lower Humidity Direct Methanol Fuel Cell Applications”, *J. Power Sources*, Vol. 195, No. 18, 2010, pp. 5922-5928.
 21. M. L. Vona, D. Marani, A. D. Epifanio, S. Licocchia, I. Beurroies, R. Denoyel, and P. Knauth, “Hybrid Materials for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Water Uptake, Mechanical and Transport Properties”. *J. Membr. Sci.*, Vol. 304, 2007, pp. 76-81.
 22. Y. Zhao and J. Yin, “Synthesis and Evaluation of All-Block-Sulfonated Copolymers as Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Application”, *J. Membr. Sci.*, Vol. 351, 2010, pp. 28-35.
 23. J. H. Lee, J. S. Lee, T. Kuila, N. H. Kim, and D. Jung, “Effects of hybrid carbon fillers of polymer composite bipolar plates on the performance of direct methanol fuel cells”, *Composites Part B*, Vol. 51, 2013, pp. 98-105.