

확장된 이온 클러스터를 갖는 음이온 교환막 개발을 위한 그래핀 옥사이드를 함유한 폴리(페닐렌 옥사이드) 기반 유·무기 복합막의 제조 및 특성분석

주지영¹ · 유동진^{1,2,†}

¹전북대학교 자연과학대학 생명과학과, ²전북대학교 대학원 에너지 저장/변환 공학과(BK21 FOUR), 수소·연료전지연구센터

Construction and Characterization of Poly (Phenylene Oxide)-Based Organic/Inorganic Composite Membranes Containing Graphene Oxide for the Development of an Anion Exchange Membrane with Extended Ion Cluster

JI YOUNG CHU¹, 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 15 November, 2021

Revised 29 November, 2021

Accepted 2 December, 2021

Abstract >> In this study, a series of anion conductive organic/inorganic composite membranes with excellent ionic conductivity and chemical stability were prepared by introducing graphene oxide (GO) inorganic nanofiller into the quaternized poly(phenylene oxide (Q-PPO) polymer matrix. The fabricated organic/inorganic composite membranes showed higher ionic conductivity than the pristine membrane. In particular, Q-PPO/GO 0.7 showed the highest ionic conductivity value of 143.2 mS/cm at 90°C, which was 1.56 times higher than the pristine membrane Q-PPO (91.5 mS/cm). In addition, the organic/inorganic composite membrane showed superior dimensional stability and alkaline stability compared to the pristine membrane, and the physicochemical stability was improved as the content of inorganic fillers increased. Therefore, we suggest that the as-prepared organic/inorganic composite membranes are very promising materials for anion exchange membrane applications with high conductivity and alkaline stability.

Key words : Anion exchange membrane(음이온 교환막), Organic/inorganic composite membrane(유/무기 복합막), Hydroxide conductivity(수산화이온 전도도), Alkaline stability(알칼라인 안정성), Graphene oxide(그래핀 옥사이드)

1. 서론

끊임없이 증가하는 전력 수요로 인해 화석연료 사용에 중점을 둔 지속 가능성과 환경문제는 고효율의 새로운 친환경 에너지 및 전력 시스템을 매우 필요로 한다. 연료전지는 연료와 산화제가 공급되는 동안 화학적인 에너지를 전기에너지로 직접 변화시켜주는 전기화학 장치로써, 높은 변환 효율, 에너지 밀도, 친환경성 및 광범위한 연료 사용을 기반으로 모바일 및 고정 장치를 위한 실제 응용분야에서 최대한의 이점을 제공한다¹⁻³⁾. 양이온 교환막 연료전지(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)는 훌륭한 성능, 장기간 수명, 높은 신뢰성으로 인해 가장 광범위하게 사용되고 있고 이미 많은 상용화가 되어있다. 하지만 높은 연료 투과도, 낮은 전극 반응속도 및 비싼 백금 촉매 의존성과 같은 몇몇 단점들은 PEMFC의 상업화를 여전히 방해하고 있다. 이러한 문제점들을 극복하기 위한 대체재로써 음이온 교환막 연료전지(anion exchange membrane fuel cell, AEMFC)에 개발은 매우 유망한 접근이다. AEMFC의 필수구성요소로써, 음이온 교환막(anion exchange membrane, AEM)은 연료/산화제 가스 공급을 분리하고 산화극(anode)으로부터 환원극(cathode)으로 수산화이온을 전달하는 동시에 산화극으로부터(생성된 곳) 환원극으로(부분적으로 소비되는 곳) 물 분자 확산을 제공한다. 이상적인 AEM은 높은 이온 전도도, 훌륭한 화학적 특성, 좋은 열적 안정성 및 견고한 알칼라인 안정성이 요구되며, 이러한 조건들을 충족시키기 위하여 새로운 고분자 구조 기반 막, 고분자-고분자 블렌딩 막, 고분자-무기 복합막에 개발과 같은 많은 노력들은 끊임없이 진행되고 있다⁴⁻⁷⁾.

그들 중에서 고분자-무기 복합막들에 대한 연구는 세계 학계에서 많은 관심을 끌고 있다. 고분자 매트릭스로 조밀하게 변형된 친수성 전도 그룹을 갖는 무기필러의 도입은 친수성 팬던트 사슬의 이온 클러스터 형성을 위한 고분자와 필러 간 계면에서 응집을 제어할 수 있다. 다양한 무기나노필러 중 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)는 표면에 풍부하게

포함된 산소함유 그룹으로 인해 복합물 사이에 이온 결합, π - π 및 정전기적 상호작용이 유발되어 복합물의 전체적인 성능을 향상시키며, 2차원적인 형태학 구조로 인해 복합물에서 연속적으로 장거리 이동 채널들의 발생을 도와준다. 일반적으로 나노필러들은 높은 표면에너지 때문에 고분자 매트릭스에서 응집하는 성질을 나타내어 이온채널을 막거나 물리적 분해를 야기시키는 문제점을 초래한다. 이와는 달리 GO는 고분자 매트릭스 사이의 강한 계면 상호작용으로 인해 고분자 매트릭스에 균일하게 분산되기 쉬우며, 이는 고분자-무기나노 복합물에 성능을 촉진하는데 있어 매우 효과적인 장점들을 고분자에게 제공한다⁸⁻¹¹⁾.

다양한 고분자들 중에서 폴리(페닐렌 옥사이드)(poly [phenylene oxide], PPO)는 강한 기계적 강도, 훌륭한 열적 안정성 및 쉬운 작용기 도입으로 인하여 많은 응용분야에서 사용되고 있다¹²⁻¹⁵⁾.

따라서, 본 연구에서는 클로로메틸화된 PPO(chloromethylated [CM]-PPO)를 안정적인 음이온 교환막을 생성하기 위한 매트릭스로 사용하여, 확장된 이온 클러스터를 구현시킬 수 있는 GO 무기나노필러를 도입하였다. 혼합된 복합막은 직접 용액캐스팅법을 통해 제조하였고¹⁶⁾, 트리에틸아민(triethyl amine, TEA)에 의해 4차화 반응을 진행하였다. 먼저, 고분자 지지체인 CM-PPO는 양성자 핵자기 공명법(proton nuclear magnetic resonance, ¹H NMR)과 푸리에 변환 적외선 분광법(fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR)으로 구조를 분석하였고, GO 무기나노필러 함량에 따라 준비된 유/무기 복합막 열적/물리적 특성, 전기화학적 성능 및 화학적 내구성을 상세히 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

PPO, 클로로메틸메틸이써(chloro methyl methyl ether, CMME) 및 클로로포름-d (CD_3Cl -d)는 Sigma-Aldrich

(st louis, MD, USA)에서 구매하였으며, graphite powder (synthetic, APS 7-11 micron, 99%), 트리에틸아민 (TEA)은 Alfa Aesar (Haveril, MA, USA)에서 구매했다. 1,1,2,2-테트라클로로에탄(1,1,2,2-tetrachloroethane, TCE), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF), 메탄올, 아세톤, 과망간산칼륨(KMnO₄), 질산나트륨(NaNO₃), 염화아연(ZnCl₂), 황산(98%), 염산(97%) 그리고 과산화수소는 대정화금에서 구매하였고, Fumion FAA-3 이오너머는 Fumatech (Bietigheim-bissingen, Germany)에서 구매하여 사용하였다.

2.2 클로로메틸화된 PPO(CM-PPO)의 제조

유·무기 복합막에 지지체 고분자인 CM-PPO는 CMME와 ZnCl₂를 사용하여 TCE 하에서 Friedel-Crafts 반응으로 합성되었다¹⁷⁾. 먼저, PPO 2.0 g은 TCE 30 mL에 용해시킨 후, 1 mL THF 용매에 분산된 0.25 g ZnCl₂ (1.82 mmol)를 촉매로써 천천히 투입하였다. 한 시간 후 촉매가 완전히 분산되면, 반응물인 CMME (3.64 mmol)를 dropping-funnel을 이용하여 천천히 적하시킨다. 반응물은 상온에서 7일 동안 질소가스 하에서 충분히 반응시켰고, 반응 종료 후 얻은 생성물은 다량의 메탄올과 3차 증류수가 혼합된 용액에 부어 침전시켰다. 생성물은 필터한 후, 메탄올과 3차 증류수로 수차례 세척하였고, 60°C 오븐에서 24시간 동안 진공 속에서 건조시켰다.

2.3 그래핀 옥사이드(GO)의 제조

그래핀 옥사이드(GO) 무기나노필러는 hummers 방법을 통해 제조되었다¹⁸⁾. 먼저, 0°C에서 60 mL 황산이 투입된 둥근바닥 플라스크에 2.0 g의 graphite를 천천히 추가한 후, KMnO₄ (6.0 g)와 NaNO₃ (1.5 g)를 천천히 나누어 넣어주고 혼합물을 0°C로 유지하여 2시간 동안 교반하였다. 이 후 30°C로 올려 30분 동안 추가로 반응한 후 3차 증류수 50 mL를 천천히 추가한 뒤 90°C로 온도를 올려 3시간 동안 반응하였다. 그 후, 상온에서 12시간 유지한 후 30% H₂O₂를

10 mL를 첨가하였고, 최종으로 원심분리기를 통하여 고체를 수득하였다. 얻은 생성물은 5 wt% HCl을 이용하여 수차례 씻어주었으며, 수득물은 70°C 건조 오븐에서 24시간 이상 건조시켰다.

2.4 유/무기 복합막의 제조 및 4차 암모늄염 반응

유/무기 복합막은 CM-PPO와 GO (0.4, 0.7, 1.0, 그리고 1.5 wt%)의 적절한 무게비를 기반으로 준비되었다. 먼저, 복합막 제조를 위해 GO 무기나노필러는 TCE 5 mL에서 24시간 동안 초음파(sonication) 기기를 통해 분산되었으며, 이 후 CM-PPO 고분자와 함께 추가 TCE 용매는 균일한 혼합을 위해 투입되었다. 완전히 혼합된 용액은 24시간 동안 60°C에서 반응이 진행되었으며, 반응 종료 후 페트리디쉬에 직접 캐스팅법을 통하여 70°C 오븐에서 24시간 건조하여 제막하였다. 제조된 CM-PPO/GO 복합막은 4차 암모늄염을 만들기 위하여 30 wt% TEA용매에서 48시간 동안 담지하였으며, 1 M KOH용액에 24시간 동안 담귀 OH 형태로 치환해 주었다. 제조된 복합막들은 매우 유연하고 견고한 특성을 보여주었다.

2.5 특성분석

¹H NMR 분석은 JNM-ECA 600 (JEOL, Akishima, Tokyo, Japan)를 이용하여 분석하였고, FT-IR은 Frontier MIR/NIR spectrometer (Perkin Elmer, Waltham, MA, USA)를 이용하여 측정하였다. 열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA)은 Q50 (TA Instruments, New Castle, DE, USA)에 의해 수행되었다.

Q-PPO/GO막(OH 형태)들의 이온교환용량(ion exchange capacity, IEC)은 역적정법에 의해 측정되었고, 준비된 막의 샘플(10 mm×10 mm)은 50 mL의 1 M HCl 용액에 실온에서 48시간 동안 담가서 OH 형태를 Cl⁻ 형태로 전환시켰다. 그 후, 소비된 HCl은 페놀프탈레인을 첨가하여 0.1 N NaOH를 사용하여 적정하였다. IEC 값은 다음 방정식을 사용하여 계산하였다^{19,20)}.

$$IEC \text{ (mequiv g}^{-1}\text{)} = (V, B_{HCl} - V, A_{HCl}) / W_{dry}$$

여기서 V, B_{HCl} 및 V, A_{HCl}은 각각 적정 전후의 HCl의 몰 농도(mmol)이고, W_{dry}는 건조 막의 중량이다.

물 흡수률(water uptake) 및 팽창 비율(swelling ratio)은 건조 및 젖은 막의 무게 및 치수를 측정함으로써 평가하였으며, 막의 물 흡수률은 아래 식을 이용하여 분석하였다²¹⁻²³.

$$\text{물 흡수률(\%)} = (W_{wet} - W_{dry}) / W_{dry} \times 100$$

여기서 W_{dry} 및 W_{wet}은 건조 및 젖은 상태의 막 중량을 의미한다.

팽창 비율은 다음 식을 사용하여 계산하였다.

$$\text{팽창 비율(\%)} = (S_{wet} - S_{dry}) / S_{dry} \times 100$$

여기서 S_{dry}과 S_{wet}는 건조 및 젖은 상태의 막 치수를 의미한다.

음이온 교환막의 이온 전도도는 교류 임피던스 분광기(SciTech Korea conductivity test bench)를 사용하여 4-전류 전극법으로 측정하였다. 막의 저항(R)은 완전히 수화된 상태에서 기록되었고, 음이온 전도도는 다음과 같이 계산되었다²⁴⁻²⁶.

$$\sigma = L / RA$$

여기서 A는 단면적(cm²), R은 막의 저항(Ω), L은 감지 전극 사이의 거리(cm)이다.

화학적 안정성은 70°C에 2 M KOH 용액에서 300시간 동안 복합막을 함침함으로써 평가되었다. 먼저 준비된 막을 알칼라인 용액에 함침시킨 후 샘플을 꺼내어 3차 증류수로 반복적으로 씻어준 뒤, 열적 거동을 측정하여 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 나노 복합막의 구조분석

Fig. 1은 고분자 PPO와 CM-PPO의 ¹H NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. PPO 상용고분자의 벤질구조에 해당하는 수소피크들은 6.49 ppm에서 검출되었으며, 결사슬 메틸그룹은 2.02 ppm에서 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이후 클로로메틸화 반응을 통해 CM-PPO를 합성하였고, 클로로메틸 작용기의 친

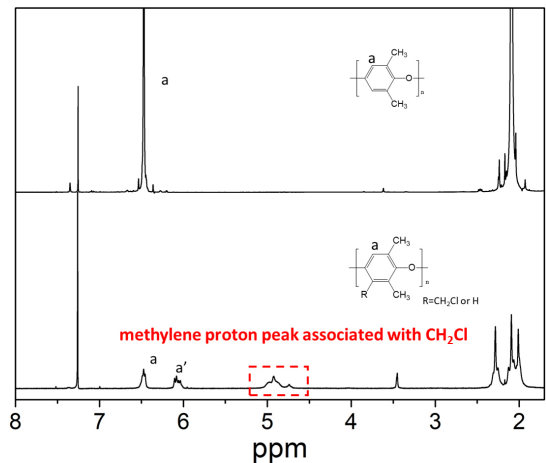


Fig. 1. ¹H NMR spectrum of PPO and CM-PPO

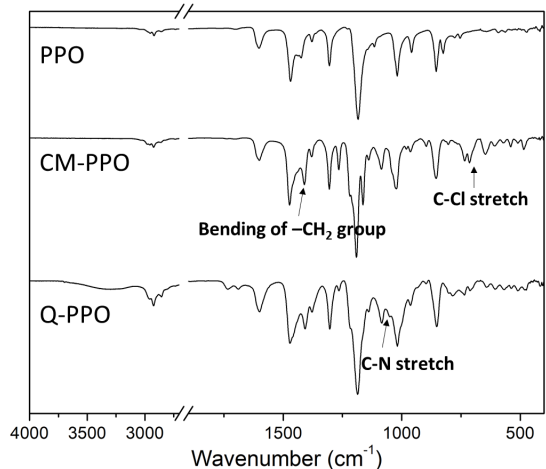


Fig. 2. FT-IR spectrum of PPO, CM-PPO, and Q-PPO polymers

전자끌개 효과에 의해 고분자 사슬의 피크는 이동현상이 발생함으로써, 벤질 수소피크는 6.51 ppm (H_a)과 6.15 ppm (H_b)으로 분리되어 관찰되었다. 또한, 관능기화된 클로로메틸에 해당하는 프로톤 피크는 4.9 ppm에서 검출되어 고분자의 프로톤의 상대적인 적분비를 통해 클로로메틸화 정도(degree of chloromethylation)를 계산하였다. 그 결과 값은 약 48%로 확인되었다²⁷⁾.

PPO, CM-PPO 그리고 사차화된(quaternized, Q)-PPO 고분자 합성단계에 따라 관능기 상호작용을 확인하기 위해 FT-IR 분광법을 활용하여 준비된 고분자의 구조를 분석하였으며, 그 결과는 Fig. 2에 나타내었다. CM-PPO의 특징적인 피크를 살펴보면 743 cm^{-1} C-Cl에 해당하는 피크가 관찰되었으며, 이는 클로로메틸 그룹이 성공적으로 고분자 사슬에 도입되었다는 것을 의미한다. Q-PPO 고분자의 FT-IR 스펙트럼

에 따르면, C-Cl에 해당하는 피크가 감소하고 1,143 cm^{-1} 피크가 새롭게 형성된 것이 관찰되었는데 이는 C-N 피크에 해당하는 것으로 확인되었다^{28,29)}.

GO와 Q-PPO 블렌딩 막의 상호작용을 분석하기 위해 FT-IR을 분석하였으며, 그 결과는 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 따르면, Q-PPO/GO 1.0 복합막의 FT-IR 스펙트럼에서 C=O에 해당하는 1,710 cm^{-1} 피크가 강하게 검출됨을 확인함으로써, Q-PPO 매트릭스에 GO가 분산되었다는 것을 확인할 수 있었다.³⁰⁾

Table 1은 제조한 각 복합막들의 대한 무게중량비(퍼센트)의 조성을 정리한 것이다.

Fig. 4는 Q-PPO (pristine)와 Q-PPO/GO 복합막들의 디지털 이미지를 나타낸 것이며, 모든 막은 결합 없이 깨끗한 막을 유지하는 것을 확인하였다.

3.2 열적특성

준비된 고분자의 열적거동은 TGA분석을 통해 확인하였으며, 그 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 열분해

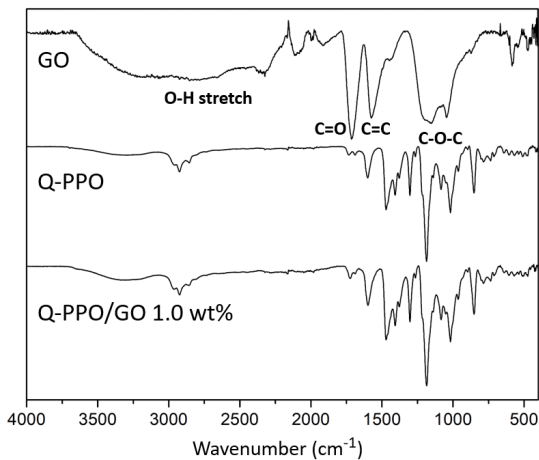


Fig. 3. FT-IR spectrum of GO, Q-PPO, and Q-PPO/GO 1.0 wt% materials

Table 1. Composite material formulation in weight percentage

	Q-PPO (g)	GO (g)
Q-PPO	0.4	0
Q-PPO/GO 0.4	0.4	0.0016
Q-PPO/GO 0.7	0.4	0.0028
Q-PPO/GO 1.0	0.4	0.0040
Q-PPO/GO 1.5	0.4	0.0060

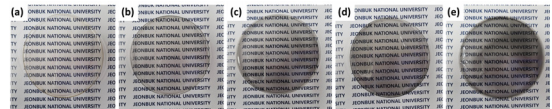


Fig. 4. The photograph images of as-prepared AEMs; (a) QPPO, (b) QPPO/GO 0.4, (c) QPPO/GO 0.7, (d) QPPO/GO 1.0, and (e) QPPO/GO 1.5

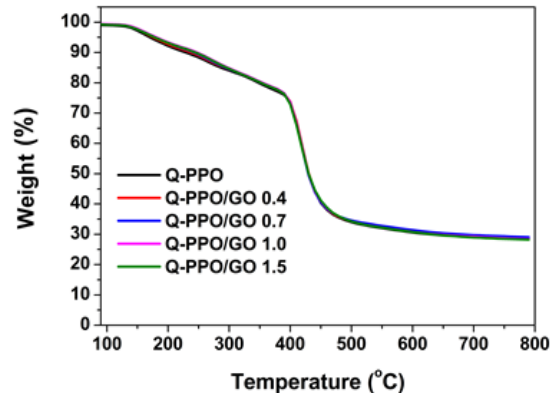


Fig. 5. TGA graph of as-prepared AEMs

온도 그래프에 따르면, 180°C 미만에서 약 5% 미만의 무게감소가 관찰되었는데, 이는 고분자 막내 잔류한 용매 또는 흡착된 물의 증발과 관련되어 있다³¹⁾. 이 후, 모든 고분자의 무게손실은 유사한 경향을 나타내었다. 고분자의 주요 첫 번째 손실은 180°C 부근에서 발생하였으며, 이는 고분자 사슬에 도입된 관능기(-C-N⁺[CH₃]₃)의 분해와 관련되어 있다. 두 번째는 약 380°C에서 대량의 무게손실이 발생하는데 이는 고분자 사슬을 이루는 주사슬에 분해에 의한 것이다³²⁾.

3.3 IEC, 물 흡습률 및 치수 변화

IEC는 g당 고분자 내 이온 교환작용기의 밀리당량수를 의미하며, 이는 물의 치수 변화와 이온 전도

도에 미치는 주요 인자이다. Table 2에는 준비된 막들의 물 흡습률, 치수 변화 그리고 IEC 값을 측정하여 나열하였다.

역정적법으로 분석한 결과 순수막의 IEC는 1.21로 확인되었으며, 무기필러의 도입으로 IEC 값은 전반적으로 감소하는 특성을 보였다. 복합막은 무기필러의 도입 효과로 인해 IEC 값이 감소하는 결과를 보였으나, 그 범위는 크지 않았으며, 오히려 높은 물 흡습률과 안정된 치수변화를 보였다. 치수안정성은 도입된 무기필러의 2D 평면 특성으로 고분자와의 상호작용으로 물에 의한 팽윤을 억제하기 때문이다³⁰⁾. 물 흡습률은 고분자 내 필러 함량이 0.7 wt%로 증가할 때까지 함께 증가하는 경향을 보였다. 결과적으로 고분자 지지체 내 무기필러의 적정량 도입은 고분자 막의 IEC 값과 적절한 물 흡습률을 유도하는 결과를

Table 2. Water uptake, swelling ratio and IEC results of as-prepared AEMs

	Water uptake (%)		Swelling ratio (%)		IEC (meq/g)
	30°C	90°C	30°C	90°C	
Q-PPO	22.52	27.65	9.35	20.87	1.21
Q-PPO/GO 0.4	14.94	22.81	7.88	17.98	1.15
Q-PPO/GO 0.7	20.29	30.53	7.67	17.87	1.18
Q-PPO/GO 1.0	17.87	28.82	7.46	17.43	1.16
Q-PPO/GO 1.5	15.39	27.65	7.35	16.87	1.11

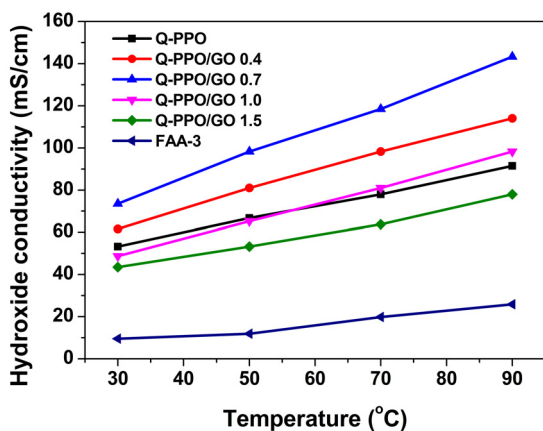


Fig. 6. Ion conductivity of as-prepared AEMs

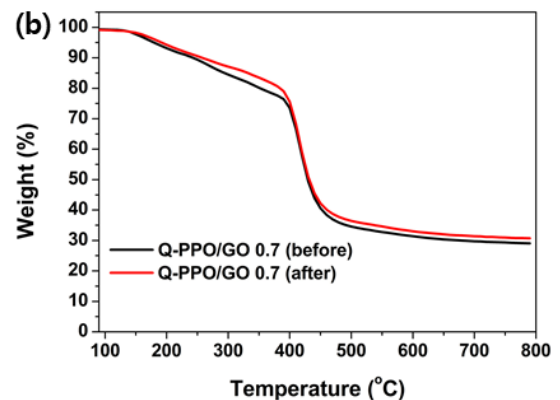
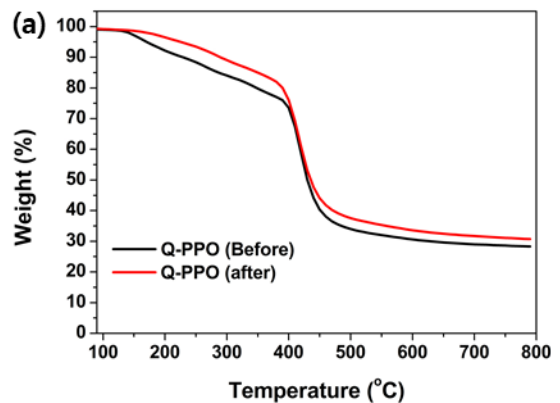


Fig. 7. TGA graph of (a) Q-PPO and (b) Q-PPO/GO 0.7 before/after alkaline stability

초래한다는 것을 확인하였다.

3.4 이온 전도도

합성된 막과 상용고분자 전해질막인 FAA-3의 이온 전도도는 임피던스 측정장치를 활용하여 30°C에서 90°C까지 온도범위를 설정하여 비교 평가하였다 (Fig. 6). Q-PPO와 FAA-3의 이온 전도도는 30°C에서 53.2 mS/cm와 9.8 mS/cm를 90°C에서 91.5 mS/cm와 25.9 mS/cm 결과를 보였다. 준비된 복합막 중 Q-PPO/GO 0.7는 30°C에서 73.5 mS/cm와 90°C에서 143.2 mS/cm의 가장 높은 수치의 이온 전도도를 보여주었다. 하지만 그 이상(>1.0 wt%) GO의 투입은 오히려 이온 전도도가 감소하는 현상을 보였다. 이러한 특성은 IEC 값과 물 흡수률의 결과와 일치하는 경향을 나타냈으며, 과량의 필러의 도입은 자가응집 현상에 의해 이온 클러스터를 막아 이온의 낮은 이동 속도를 유발하는 결과를 나타냈다^{33,34}.

3.5 알칼리인 안정성

음이온 교환막은 연료전지가 작동하는 과정에서 고온의 염기조건에 쉽게 노출되기 때문에 이로 인한 고분자의 분해가 유발된다³⁵⁻⁴⁰. 따라서, 음이온 교환막은 장기간 알칼리 환경에서 일정 수준의 안정성을 가져야 한다. Q-PPO 막과 Q-PPO/GO 0.7 복합막은 알칼리 안정성을 조사하기 위하여 70°C의 2 M KOH 용액에서 300시간 동안 담지 후, 열적거동 변화에 대해 분석하였으며, 그 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 순수 고분자인 Q-PPO 고분자는 알칼리 안정성 평가 후 관능기와 고분자 사슬의 무게손실이 복합막과 뚜렷한 차이를 보였다. 열분해 결과에 따르면, 관능기의 주요 무게손실은 200°C 부근에서 발생하였으며, 평가 전후 약 10%의 무게손실 차이가 발생하였으며, 이는 친핵체(OH)로부터 TEA의 분해가 유발되었다는 것을 의미한다. 이와 달리 Q-PPO/GO 0.7 복합막의 열적특성은 무게손실이 약 5%로 필러 투입 후 약 48%의 안정성이 향상되었다. 이는 도입된 필러가

1차적으로 고농도의 친핵체의 관능기 또는 고분자 사슬의 접근을 방해하기 때문에 공격이 어려워지는 것에 기인한다. 이러한 결과를 통해, 고분자 내 필러의 도입은 음이온 교환막의 화학적 안정성을 향상시킬 수 있는 주요한 전략임을 확인하였다.

4. 결론

결과적으로, 본 연구에서는 TEA로 4차화된 Q-PPO의 화학적 안정성을 향상시키기 위해 GO필러를 도입하였으며, 최적화된 함량을 찾기 위해서 다양한 함량의 Q-PPO/GO 복합막을 준비하였다. 고분자 사슬 내 GO의 도입은 이온 간의 상호작용을 향상시켜 이온의 이동을 효율적으로 도와주고, 친핵체의 접근을 방지함으로써 이온 전도도와 화학적 안정성을 크게 향상시켰다. 또한, 적절한 물 흡수률과 안정된 치수 안정성을 확보함으로써 음이온 교환막으로 적용시킬 수 있는 적절한 물리적 안정성을 보여주었다. 종합적으로 볼 때, 본 연구에서 개발된 Q-PPO 기반의 GO를 포함하는 유·무기 복합막, 특히 Q-PPO/GO 0.7은 알칼리 음이온 교환막용으로 매우 유망한 적용 가능성을 보여준다.

후 기

이 성과는 2020년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다.(No. 2020R1A2B5B01001458). 또한, 본 연구는 2020년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다(NRF-2020R1A6A3A01099397).

References

1. IEA, "The future of hydrogen", IEA, 2019. Retrieved from <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>.
2. M. A. Abdelkareem, K. Elsaid, T. Wilberforce, M. Kamil, E. T. Sayed, and A. Olabi, "Environmental aspects of fuel cells: a review", Science of The Total Environment, Vol. 752,

- 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141803>.
3. Y. Yang, H. Zhang, P. Yan, and K. Jermstittiparsert, "Multiobjective optimization for efficient modeling and improvement of the high temperature PEM fuel cell based Micro-CHP system", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 45, No. 11, 2020, pp. 6970-6981, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.189>.
 4. 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>.
 5. 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>.
 6. C. Li and J. B. Baek, "The promise of hydrogen production from alkaline anion exchange membrane electrolyzers", *Nano Energy*, Vol. 87, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106162>.
 7. N. Chen and Y. M. Lee, "Anion exchange polyelectrolytes for membranes and ionomers", *Progress in Polymer Science*, Vol. 113, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101345>.
 8. S. Miao, H. Zhang, X. Li, and Y. Wu, "A morphology and property study of composite membranes based on sulfonated polyarylene ether sulfone and adequately sulfonated graphene oxide", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, No. 1, 2016, pp. 331-341, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.080>.
 9. 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 Sustainable Chem. Eng.*, Vol. 9, No. 26, 2021, pp. 8824-8834, doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01978>.
 10. S. K. Ryu, A. R. Kim, M. Vinothkannan, K. H. Lee, J. Y. Chu, and D. J. Yoo, "Enhancing physicochemical properties and single cell performance of sulfonated poly(arylene ether) (SPAEE) membrane by incorporation of phosphotungstic acid and graphene oxide: a potential electrolyte for proton exchange membrane fuel cells" *Polymers*, Vol. 13, No. 14, 2021, pp. 2364, doi: <https://doi.org/10.3390/polym13142364>.
 11. S. Yoon, J. Ding, and K. Kim, "Effect of reduced graphene oxide in photoanode on photoelectrochemical performance in water splitting for hydrogen production", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 27, No. 4, 2016, pp. 329-334, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2016.27.4.329>.
 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. 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", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45, No. 51, 2020, pp. 27346-27358, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.093>.
 14. S. Sung, T. S. Mayadevi, K. Min, J. Lee, J. E. Chae, and T. H. Kim, "Crosslinked PPO-based anion exchange membranes: the effect of crystallinity versus hydrophilicity by oxygen-containing crosslinker chain length" *Journal of Membrane Science*, Vol. 619, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118774>.
 15. Y. Li, J. Sniekers, J. C. Malaquias, C. V. Goethem, K. Binnemans, J. Franssaer, and I. F. J. Vankelecom, "Crosslinked anion exchange membranes prepared from poly(phenylene oxide) (PPO) for non-aqueous redox flow batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 378, 2018, pp. 338-344, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.049>.
 16. 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", *Polymer International*, Vol. 60, No. 1, 2011, pp.85-92, doi: <https://doi.org/10.1002/pi.2914>.
 17. 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 Sustainable Chem. Eng.*, Vol. 7, No. 24, 2019, pp. 20077-20087, doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05934>.
 18. 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", *Journal of Membrane Science*, Vol. 611, 2020, pp. 118385, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118385>.
 19. 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", *Journal of Membrane Science*, Vol. 286, No. 1-2, 2006, pp. 185-192, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.09.035>.
 20. 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 al-

- kaline stability for AEMFC”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 46, No. 47, 2021, pp. 24328-24338, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.004>.
21. 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”, *Journal of Membrane Science*, Vol. 104, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.08.016>.
 22. M. M. Alam, M. Hossain, Y. Mei, C. Jiang, Y. Wang, C. Y. Tang, and T. Xu, “An alkaline stable anion exchange membrane for electro-desalination”, *Desalination*, Vol. 497, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114779>.
 23. 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, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123639>.
 24. 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>.
 25. H. Li, J. Dong, X. Cao, X. Ren, Z. Hao, and J. Yang, “Diamine crosslinked anion exchange membranes based on poly(vinyl benzyl methylpyrrolidinium)”, *Polymer*, Vol. 212, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123156>.
 26. 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”, *Journal of Membrane Science*, Vol. 638, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119693>.
 27. M. Manohar, A. K. Das, and V. K. Shahi, “Alternative preparative route for efficient and stable anion-exchange membrane for water desalination by electrodialysis”, *Desalination*, Vol. 413, 2017, pp. 101-108, doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.03.015>.
 28. I. Muhammad, U. A. Noor, Y. Wang, and T. Xu, “Investigation of key process parameters in acid recovery for diffusion dialysis using novel (MDMH-QPPO) anion exchange membranes”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 93, 2018, pp. 405-413, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.08.009>.
 29. J. Pan, B. Wei, H. Xie, J. Feng, S. Liao, X. Li, and Y. Yu, “Hexyl-modified series-connected bipyridine and DABCO dications functionalized anion exchange membranes for electrodialysis desalination”, *Separation and Purification Technology*, Vol. 265, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118526>.
 30. 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”, *Journal of Membrane Science*, Vol. 434, 2013, pp. 35-43, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.01.037>.
 31. B. Zhang, M. Zhao, Q. Liu, X. Zhang, Y. Fu, E. Zhang, G. Wang, Z. Zhang, and S. Zhang, “Advanced anion exchange membranes with selective swelling-induced ion transport channels for vanadium flow battery application”, *Journal of Membrane Science*, Vol. 642, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119985>.
 32. J. Thomas, B. Francis, S. Thomas, A. Schechter, and F. Grynspan, “Dependable polysulfone based anion exchange membranes incorporating triazatriangulenium cations”, *Solid State Ionics*, Vol. 370, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115731>.
 33. J. Chen, P. Li, N. Zhang, and S. Tang, “Highly hydroxide-conducting hybrid anion exchange membrane with functional COF-enhanced ion nanochannels”, *Electrochimica Acta*, Vol. 391, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138962>.
 34. N. Chen, Y. Liu, C. Long, R. Li, F. Wang, and H. Zhu, “Enhanced performance of ionic-liquid-coated silica/quaternized poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) composite membrane for anion exchange membrane fuel cells”, *Electrochimica Acta*, Vol. 258, 2017, pp. 124-133, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.043>.
 35. 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”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, No. 14, 2013, pp. 6268-6274, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.144>.
 36. S. C. Jang, W. C. Tsen, F. S. Chuang, and C. Gong, “Simultaneously enhanced hydroxide conductivity and mechanical properties of quaternized chitosan/functionalized carbon nanotubes composite anion exchange membranes”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 44, No. 33, 2019, pp. 18134-18144, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.102>.
 37. C. Wang, J. Liao, J. Li, Q. Chen, H. Ruan, and J. Shen, “Alkaline enrichment via electrodialysis with alkaline stable side-chain-type polysulfone-based anion exchange membranes”, *Separation and Purification Technology*, Vol. 275, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119075>.
 38. Y. Jiang, J. Liao, S. Yang, J. Li, Y. Xu, H. Ruan, A. Scotto, B. V. D. Bruggen, and J. Shen, “Stable cycloaliphatic quaternary ammonium-tethered anion exchange membranes for electrodialysis”, *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 130, 2018, pp. 61-69, doi: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.05.014>.
 39. F. H. Liu, C. X. Lin, E. N. Hu, Q. Yang, Q. G. Zhang, A. M. Zhu, and Q. L. Liu, “Anion exchange membranes with well-developed conductivity channels: effect of the functional

- groups”, *Journal of Membrane Science*, Vol. 564, 2018, pp. 298-307, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.038>.
40. H. Choi, C. Rhyu, S. Lee, C. Byun, and G. Hwang, “Study on anion exchange membrane for the alkaline electrolysis”, *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 22, No. 2, 2011, pp. 184-190, doi: <https://dx.doi.org/10.7316/khnes.2011.22.2.184>.