

Polysilsesquioxane 구를 함유하는 고분자 전해질 막 제조 및 특성 연구

천 훈 상 · 홍 성 옥[†] · 김 영 백* · 박 현 휘**

국립한밭대학교 화학공학과, *배재대학교 나노고분자재료공학과, **호서대학교 환경공학과
(2004년 12월 10일 접수, 2005년 1월 28일 채택)

Development and Characterization of Polymer Electrolyte Membranes Containing Polysilsesquioxane Spheres

Hun Sang Cheon, Seong Uk Hong[†], Young Baik Kim*, and Hun Hwee Park**

Department of Chemical Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

*Department of Nano and Polymer Materials Engineering, Paichai University, Daejeon 302-735, Korea

**Department of Environmental Engineering, Hoseo University, Chungnam 336-795, Korea

(Received December 10, 2004, Accepted January 28, 2005)

요 약: Sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) (60%)와 poly(ether sulfone) (PES) (40%)의 블렌드에 다양한 종류의 polysilsesquioxane (PSQ) 구를 첨가하여 전해질 막을 제조하였다. 이 때 PSQ 구의 양은 10 wt%로 고정하였다. 제조된 막을 사용하여 PSQ 구의 종류에 따른 메탄올 투과도, 수소 이온 전도도, 그리고 이온 교환 용량의 변화를 측정된 결과 모든 경우에 있어서 수소 이온 전도도와 메탄올 투과도가 Nafion 117보다 낮았으며 PSQ 구를 함유하지 않은 SPEEK/PES (6:4) 블렌드보다는 높았다. 특히, MS64 구와 VTMOs 구를 포함한 전해질 막의 경우에는 수소 이온 전도도와 메탄올 투과도의 비로 나타내는 선택도가 25°C에서 Nafion 117보다 2배 이상 높았다.

Abstract: Polymer electrolyte membranes containing polysilsesquioxane (PSQ) spheres were prepared with the blend of sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) (60%) and poly(ether sulfone) (PES) (40%). The amount of PSQ spheres was fixed at 10 wt%. The prepared polymer electrolyte membranes were characterized in terms of methanol permeability, proton conductivity, and ion exchange capacity. In all cases, both methanol permeability and proton conductivity of the polymer electrolyte membranes containing PSQ spheres were lower than the values of Nafion 117 and higher than those of SPEEK/PES (6:4) blend without PSQ spheres. The experimental results indicated that the polymer electrolyte membranes containing MS64 and VTMOs spheres were the best choice in terms of the ratio of proton conductivity to methanol permeability.

Keywords: direct methanol fuel cell, polysilsesquioxane, sulfonated poly(ether ether ketone)/poly(ether sulfone) blend, methanol permeability, proton conductivity.

1. 서 론

연료전지는 사용되는 전해질의 종류에 따라 인산형, 용융탄산염형, 고체산화물형, 고체고분자형, 그리고 알칼리형 등으로 나뉘어진다[1,2]. 고체고분자형 연료전지 중에서 수소를 원료로 하는 종류를 고분자전해질 연료전지(PEMFC)라고 하며 메탄올을 사용하는 종류

를 직접메탄올 연료전지(DMFC)라고 한다. PEMFC는 출력 에너지 밀도가 높지만 폭발 위험성이 매우 높은 수소 가스를 직접 연료로 사용하거나 천연가스, 메탄올, 개솔린 등과 같은 일반 연료로부터 수소를 발생시켜 사용하므로 안전한 수소 저장장치나 수소 발생 장치가 필요하다는 단점이 있다. 반면에 수소에 비하여 다루기 간편하고 위험성이 낮은 메탄올을 사용하는 DMFC는 PEMFC에 비하여 저장, 이동과 관련된 안전

[†]주저자(e-mail : suhong@hanbat.ac.kr)

성이 매우 우수하여 휴대용 컴퓨터, 휴대폰과 같은 소형 이동식 전자제품의 전원으로서 응용하기에 매우 이상적이다. 따라서 직접 메탄올 연료전지의 개발을 위한 연구가 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다.

DMFC의 제조를 어렵게 하고 있는 가장 중요한 부분은 고분자 전해질막이다. DMFC 제조에 적절한 막은 수소 이온 전도성이 우수하여야 하고, 전자 전도성이 없어야 하며 수소 이온 이외의 물질(메탄올, 물 등)을 통과시키지 않아야 한다[3]. 직접메탄올 연료전지용 고분자막으로 적용되고 있는 고분자의 대표적인 예는 Nafion 117과 같은 이온교환막이다. Nafion은 Dupont사에서 개발한 고분자로 SO_2 기를 함유하고 있는 플로르화 중합체이다. Nafion으로 제조된 막은 화학적 안정성과 수소 이온 전도도가 우수하며 물의 이동성이 적어 PEMFC용 고분자 막으로는 매우 이상적이다. 그러나, Nafion계열 고분자를 직접메탄올 연료전지용 막으로 적용하기 위한 연구 결과에 따르면 Nafion은 매우 낮은 메탄올 농도에서도 40%에 가까운 메탄올의 cathode로의 이동을 허용하므로 실제 적용에 적절하지 못하다[4]. 메탄올의 투과(crossover 현상)가 일어나면 연료가 낭비될 뿐만 아니라 cathode가 극성화되어 에너지 효율과 전지 성능이 저하된다[5,6].

그 동안 Nafion 막의 문제점을 극복하기 위한 하나의 방법으로 Nafion 막의 개질에 관한 다양한 연구가 있어왔다. Jung 등은 Nafion/ SiO_2 복합 막을 제조하여 수소 이온 전도도 실험과 메탄올 투과도 실험을 한 결과 Nafion의 ion cluster에 SiO_2 가 침투하여 메탄올 투과도가 감소하고, 복합막의 함수율의 향상으로 single cell 실험에서 125°C 까지 열적 안정성이 향상되었다. 그러나, Nafion의 SiO_2 함량이 12.4% 보다 높을 때에는 이온 전도도가 감소하였다[7]. Shao 등은 Nafion에 SiO_2 /PWA (phosphotungstic acid)와 SiO_2 를 첨가하여 복합막을 제조하고 100°C 이상의 온도에서 작동하는 PEMFC용 전해질 막에 대한 연구를 하였다. 그 결과 Nafion 막에 SiO_2 /PWA가 doping된 복합막은 열적안정성과 함수율이 향상되었고 본래의 Nafion의 특성은 유지되었으며 Nafion에 silica를 함유한 복합막에 PWA가 doping된 복합막은 고온과 100% 상대습도에서 Nafion 막과 유사한 이온전도도를 나타내었다[8].

또한, Nafion 막의 문제점을 극복하기 위한 방법으로 Nafion 이외의 고분자를 적용하고자 하는 연구도 매우 활발히 진행되고 있다. 상온에서 높은 수소 이온

전도도를 가지는 다른 소재로는 설폰화 poly(ether ether ketone) (SPEEK)이 있다[9]. SPEEK는 보통 SO_3H^+ 의 pK_a 값과 미세 구조의 차이에 의해서 전달 특성이 달라진다. SPEEK의 경우 소수성 영역과 친수성 영역의 차이가 적을수록 SO_3H^+ 사이에 큰 분리가 일어나며 좁고 연결성이 줄어든 친수성의 channel이 형성된다. 따라서, SPEEK는 PBI와 같은 소재와의 블렌딩(blending)을 통해서 친수성 부분과 소수성 부분의 분리를 최소화하여 좁은 친수성 통로를 형성함으로써 물이나 메탄올과 같은 용매의 투과를 막을 수 있다.

Zaidi 등은 SPEEK에 불균질고분자산(Heteropolyacid, HPAs)인 텅스토 포스포릭산(tungstophosphoric acid, TPA)을 사용하여 막을 제조한 후 실험한 결과 수개월 동안 물속에 보관하여도 수소 이온 전도도는 상온에서 변하지 않고 250°C 까지의 열적안정성과 강한 기계적 강도를 나타내었다[9]. Li 등은 SPEEK의 설폰화도 등을 조절하여 수소 이온 전도도와 메탄올 투과도를 측정한 결과 설폰화도가 39%와 47%인 막에서의 수소 이온 전도도는 80°C 이상에서 10^2 S/cm 이상으로 Nafion 115와 유사한 결과를 얻었으며 메탄올 투과도는 Nafion 115보다 낮았다[10]. Nunes 등은 SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 를 첨가하여 SPEEK의 막을 개질한 후 투과 증발법을 사용하여 메탄올 투과도 실험을 하였다. 그 결과 무기물을 첨가한 고분자 막의 메탄올 투과도는 순수한 SPEEK로 실험했을 때보다 다소 감소하였지만 수소 이온 전도도도 낮아졌다[11]. Chang 등은 SPEEK 막에 층으로 된 silica를 첨가하여 실험한 결과 고온에서 swelling이 감소하였고 메탄올 투과도도 감소하였다. SPEEK/clay 막은 240°C 에서 열적으로 안정하고 실온에서 $3\sim 3.5 \times 10^{-3}$ S/cm의 이온 전도도 값을 얻었다[12].

본 연구진은 선행연구에서 sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK)와 poly(ether sulfone) (PES) 블렌드 막의 조성을 변화시키면서 실험한 결과 SPEEK를 60% 함유한 블렌드 막의 경우에 25°C 에서의 선택도가 Nafion 117보다 약 1.5배 정도 좋았으나, 고온에서의 선택도는 오히려 Nafion 117보다 떨어졌으며 막의 내구성도 좋지 못했다[13]. 따라서, 본 연구에서는 선행연구의 이러한 문제점을 보완하기 위하여 SPEEK/PES (60:40) 블렌드에 다양한 종류의 polysilsesquioxane (PSQ) 구를 첨가하여 고분자 전해질 막을 제조하였다. PSQ 화합물은 도료, 플라스틱, 고무, 종이 등에 활성

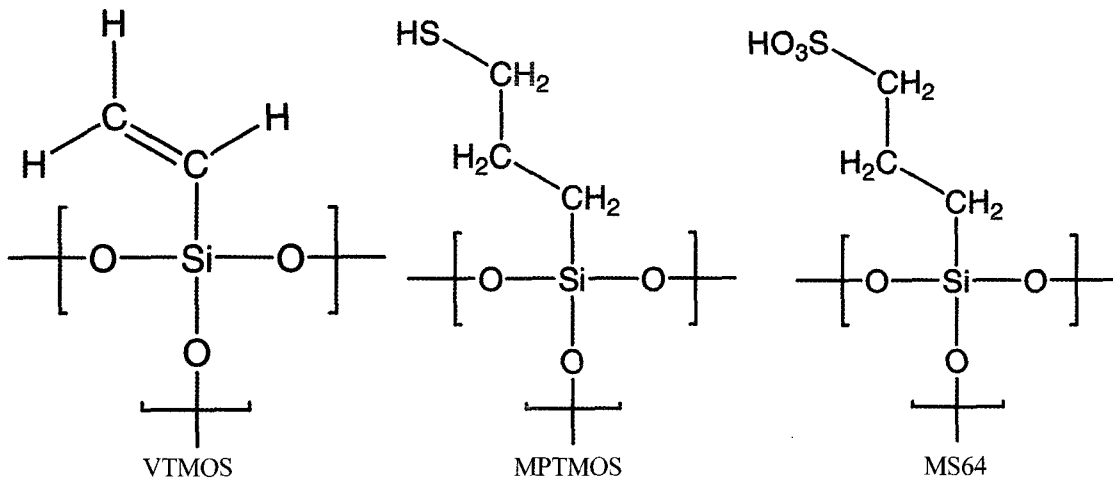


Fig. 1. Structures of polysilsesquioxane spheres.

또는 신장성을 부여하는 첨가제로 널리 사용되는 물질로서 사용하는 활성기의 종류에 따라서 성질을 쉽게 변화시킬 수 있다. 제조된 고분자 전해질 막의 특성을 알아보기 위해서 PSQ 구의 종류의 변화에 따른 메탄올 투과도, 수소 이온 전도도, 그리고 이온교환용량의 변화를 측정하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

Poly(ether ether ketone) (PEEK)과 poly(ether sulfone) (PES)은 Polyscience Inc.에서 구입하여 사용하였다. PEEK의 설폰화제로는 진한 황산(95~98%, Aldrich)을 사용하였으며 용매는 N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, 99%, Acros)를 사용하였다. 또한, 메탄올 투과도 측정을 위해 메탄올(99.93%, HPLC grade, Aldrich), 이온교환 용량(IEC; Ionic Exchange Capacity) 측정을 위해 수산화나트륨(NaOH, Kanto Chemical Co.), 염산(HCl, 35~37%, Matsuo Chemical Ltd.)을 사용하였다.

2.2. Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK)의 제조

Helmer와 Metamann이 개발한 방법을 사용하여 PEEK를 설폰화하였다[14].

먼저, PEEK 25 g을 90°C에서 24시간 동안 진공 건조한 후 진한 황산 1 L에 5일 동안 교반하여 용해한다. 용해된 용액을 얼음물에 천천히 부으면 하얀 침전이 생성된다. 얻어진 침전물을 증류수로 수일에 걸쳐

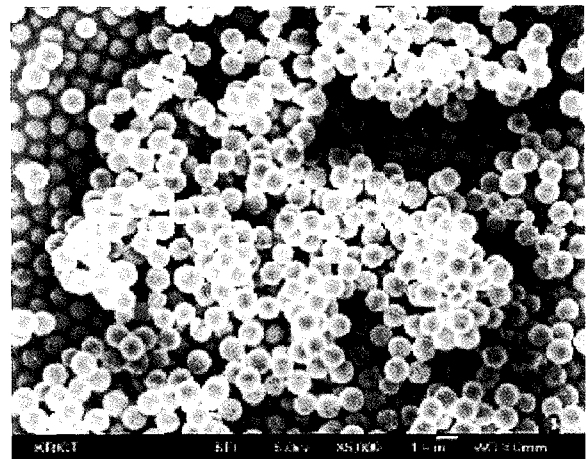


Fig. 2. SEM photograph of VTMOs spheres.

서 세척하는데 세척수가 중성이 되면 세척을 멈춘다. 설폰화된 PEEK를 실온에서 하루 동안 1차 건조한 후, 잔류수분을 제거하기 위해서 50°C에서 3일 동안 진공 건조한다.

2.3. 고분자 전해질 막의 제조

먼저 SPEEK와 poly(ether sulfone) (PES)를 6:4의 비율로 NMP에 용해시켜서 20 wt% 고분자 용액을 제조하고 SPEEK/PES 블렌드와 polysilsesquioxane (PSQ) 구의 비가 9:1이 되도록 PSQ 구를 첨가한다. 제조된 고분자 전해질 용액을 casting knife를 사용하여 유리판 위에 casting한 후 실온에서 1차 건조하였다. 대부분의 용매가 증발한 후 잔류 용매를 제거하기 위해 50°C vacuum oven에서 3일 동안 진공 건조하였다. 제조된

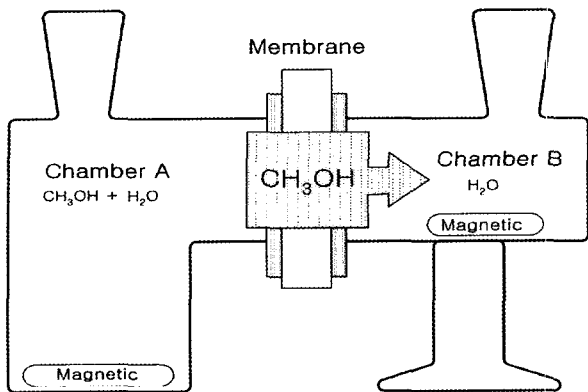


Fig. 3. Schematic diagram of permeation cell.

고분자 전해질 막의 두께는 평균 20 μm 이었다. 본 실험에서 사용한 PSQ 구는 poly(vinyl trimethoxy silsesquioxane) (VTMOS), poly(3-mercapto trimethoxy silsesquioxane) (MPTMOS), 그리고 MPTMOS를 산화시킨 MS64의 세 종류이다. Fig. 1에 본 실험에서 사용한 PSQ 구의 구조식을 나타내었다. Fig. 2에는 VTMOS 구의 SEM 사진을 나타내었는데 비교적 균일한 크기를 가지는 구임을 알 수 있다.

2.4. 메탄올 투과도 측정

메탄올 투과도 실험에 사용한 투과 셀을 Fig. 3에 나타내었다. Chamber A에는 10 wt% 메탄올 수용액 200 mL를 채우고 반대편의 chamber B에는 증류수 35 mL를 채운다. 이 두 chamber 사이에 위치한 고분자 전해질 막의 유효면적은 7.02 cm^2 이며 클램프를 이용하여 고분자 전해질 막을 고정하였다. 투과 셀의 온도를 일정하게 유지하기 위해서 셀을 항온수조(EYELA bath SB-9)에 담갔으며 실험 도중 교반을 계속하였다. 투과 실험은 25~65°C의 온도 범위에서 실시하였다. 시간의 변화에 따른 메탄올의 농도 변화는 Porapak T (80/100) column이 장착된 Gas Chromatography (Agilent Technologies 6890N)를 이용하여 측정하였다.

메탄올 투과도는 시간의 변화에 따른 메탄올의 농도 변화를 측정하여 식 (1)의 기울로부터 계산하였다.

$$C_B(t) = \frac{AP}{LV_B} C_{A0} \cdot t \quad (1)$$

여기에서 $C_B(t)$ 는 시간 t 에서의 B chamber의 메탄올 농도, A 는 막의 유효 면적(cm^2), P 는 메탄올 투과도 (cm^2/s), V_B 는 B chamber의 부피(cm^3), L 은 막의 두께

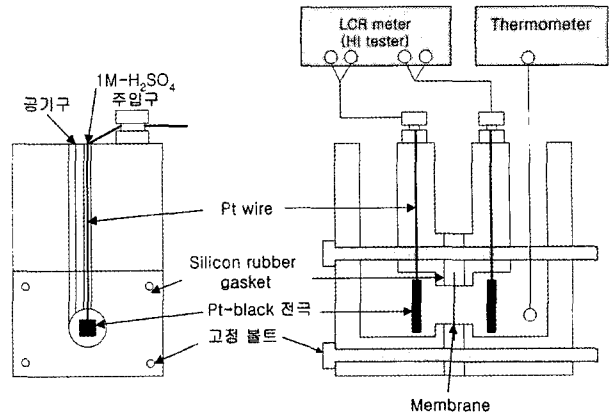


Fig. 4. Schematic diagram of proton conductivity measurement apparatus.

(cm), 그리고 C_{A0} 는 A chamber의 메탄올 농도이다.

2.5. 수소 이온 전도도 측정

수소 이온 전도도 측정에 사용한 장치의 개략도를 Fig. 4에 나타내었다. 먼저 제조된 고분자 전해질 막을 실험에 적당한 크기로 잘라서 증류수에 하루 이상 동안 침적시킨 후에 1 M- H_2SO_4 수용액에 다시 침적하였다. 준비된 블렌드 막을 이온전도도 측정 셀의 중앙에 위치하도록 하고 셀의 양쪽 빈 공간에 1 M- H_2SO_4 를 채운 후 항온수조(EYELA bath SB-9)에서 일정한 온도에 도달하게 한 후 수소 이온 전도도를 측정하였다. 수소 이온 전도도 측정 실험은 25~65°C의 온도 범위에서 실시하였다. 실험에 사용한 전극은 Pt-black (유효면적 1 cm^2)이며 주파수 1000 Hz, 전압 1 V에서 LCR hitester (Reactance Capacitor Resister tester, Hioki Model 3522)로 고분자 전해질 막의 전기저항을 측정하였다. 이렇게 측정된 저항 값으로부터 수소 이온 전도도를 식 (2)를 사용하여 구하였다.

$$K = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{(R_2 - R_1) \cdot S} \quad (2)$$

이 식에서 K 는 이온전도도(S/cm), ρ 는 비저항, L 은 막의 두께(cm), R_2 와 R_1 는 각각 블렌드 막이 있을 때와 없을 때의 전기저항(Ω), 그리고 S 는 막의 유효면적(cm^2)이다.

2.6. 이온 교환 용량(Ion Exchange Capacity, IEC)

이온교환용량을 측정하기 위해 Fisher의 역적정법을

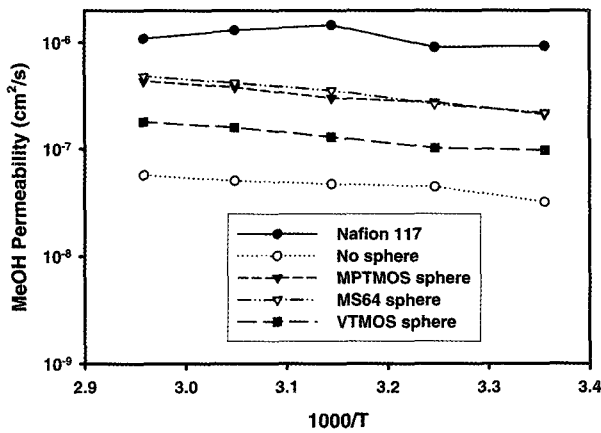


Fig. 5. Effect of temperature on methanol permeability.

이용하였다. 제조된 고분자 전해질 막을 적당한 크기로 자른 후 막의 질량을 측정하고 0.1 N NaOH 수용액 100 mL에 하루 동안 침적시킨다. 하루 동안 침적시켜서 SPEEK의 $-SO^3H$ 가 $-SO^3Na^+$ 의 형태로 치환되도록 한 후 고분자 전해질 막이 담긴 0.1 N-NaOH 수용액 50 mL를 취하여 0.1 N HCl을 사용하여 적정하고 식 (3)으로부터 이온 교환 용량을 구한다.

$$IEC = \frac{2 \times (50 \times N_{NaOH} - Y \times N_{HCl})}{g \text{ membrane}} \quad (3)$$

여기에서 IEC는 이온 교환 용량(meq/g membrane)이고, N_{NaOH} 와 N_{HCl} 은 각각 NaOH와 HCl의 노르말 농도, 그리고 Y 는 소모된 HCl의 양(mL)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 메탄올 투과도

Sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) (60%) 과 poly(ether sulfone) (PES) (40%) 블렌드에 다양한 종류의 polysilsesquioxane (PSQ) 구를 첨가하여 제조한 고분자 전해질 막의 메탄올 투과도를 Fig. 5에 나타내었다. Nafion 117과 PSQ 구를 첨가하지 않은 SPEEK/PES (6:4) 블렌드의 메탄올 투과도도 비교를 위해서 함께 나타내었다. 모든 경우에 있어서 PSQ 구를 포함한 고분자 전해질 막의 메탄올 투과도가 PSQ 구를 첨가하지 않은 SPEEK/PES (6:4) 블렌드의 경우보다 큰 값을 나타내었다. 또한, MPTMOS 구와 이의 산화물인 MS64 구를 함유한 경우에 VTMO 구를 함유한

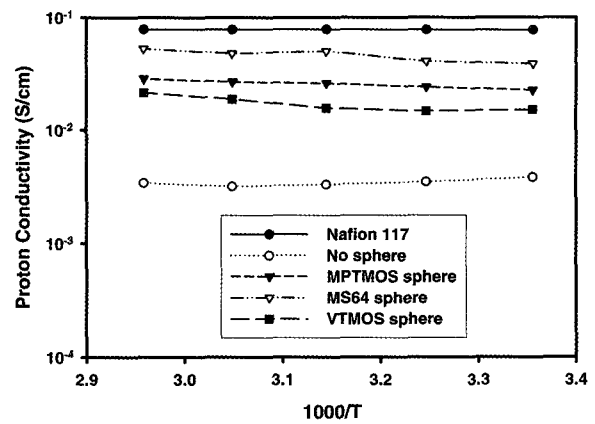


Fig. 6. Effect of temperature on proton conductivity.

경우보다 높은 메탄올 투과도를 나타내었다. 이는 메탄올이 PSQ 구를 통해서 투과되었거나 PSQ 구와 매트릭스인 SPEEK/PES 계면에 생긴 미세한 틈을 통해서 투과되었다는 것을 의미한다. 그러나, 모든 경우에 있어서 Nafion 117보다는 메탄올 투과도가 작았다.

3.2. 수소 이온 전도도

Fig. 6은 sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) (60%)과 poly(ether sulfone) (PES) (40%) 블렌드에 다양한 종류의 polysilsesquioxane (PSQ) 구를 첨가하여 제조한 고분자 전해질 막의 수소 이온 전도도를 나타내고 있다. Nafion 117과 PSQ 구를 첨가하지 않은 SPEEK/PES (6:4) 블렌드의 수소 이온 전도도도 비교를 위해서 함께 나타내었다. 메탄올 투과도의 경우와 마찬가지로 모든 경우에 있어서 PSQ 구를 포함한 고분자 전해질 막의 수소 이온 전도도는 PSQ 구를 첨가하지 않은 SPEEK/PES (6:4) 블렌드의 경우보다 큰 값을 나타내었다. 또한, 그 순서는 MS64 > MPTMOS > VTMO로서 실론기를 함유하는 MS64의 경우에 가장 높은 수소 이온 전도도를 나타내었다. 이는 PSQ 구를 통해서도 수소 이온이 전도되었거나(예를 들면 MS64의 경우) PSQ 구와 매트릭스인 SPEEK/PES 계면에 미세한 틈이 생겼다는 것을 의미한다. 그러나, 모든 경우에 있어서 Nafion 117보다는 수소 이온 전도도가 작았다.

3.3. 이온 교환 용량(Ion Exchange Capacity, IEC)

Fig. 7에는 SPEEK/PES (6:4) 블렌드에 첨가한 PSQ 구의 종류에 따른 이온 교환 용량(IEC; Ion Exchange

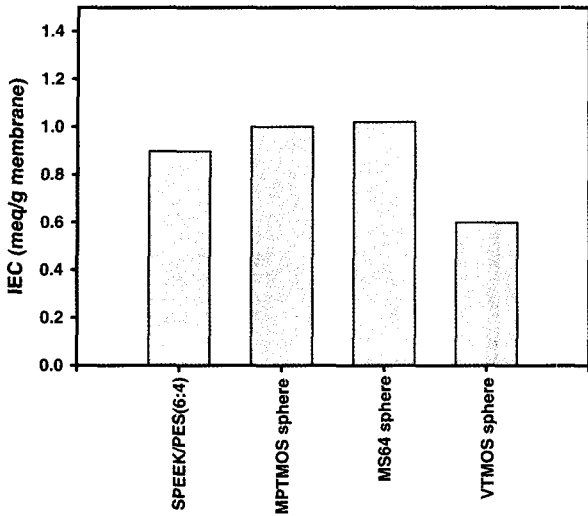


Fig. 7. Effect of PSQ type on ion exchange capacity.

Capacity)의 변화를 나타내었다. SPEEK/PES (6:4) 블렌드의 IEC 값은 약 0.9 정도인 것으로 선행 연구 결과 밝혀졌다[13]. MPTMOS 구와 이의 산화물인 MS64 구를 함유한 고분자 전해질 막의 경우에는 IEC 값이 약 1.0으로서 PSQ 구를 함유하지 않은 SPEEK/PES (6:4) 블렌드보다 약간 큰 값을 나타내었으며, VTMOs 구를 함유한 경우에는 이들보다 작은 약 0.6 정도의 값을 보였다.

3.4. 메탄올 투과도와 수소 이온 전도도의 관계

직접 메탄올 연료전지용으로 우수한 고분자 전해질 막은 수소 이온 전도도가 높으면서도 메탄올의 투과도가 작아서 anode에서 cathode로의 메탄올 crossover 현상이 일어나지 않아야 한다. 그러나, 일반적으로 메탄올 투과도와 수소 이온 전도도는 비례하는 것으로 알려져 있다. 그러므로, 수소 이온 전도도를 메탄올 투과도로 나눈 값을 '선택도'라 정의하고 기존의 상용화된 고분자 전해질 막인 Nafion 117의 선택도보다 높은 선택도를 갖는 막은 직접메탄올 연료전지용으로 우수한 막으로 평가받는다. 25°C에서 메탄올 투과도와 수소 이온 전도도의 관계를 Fig. 8에 나타내었다. 실선은 Nafion 117과 같은 선택도 값을 가지는 경우를 나타낸다. 따라서, 실선의 왼쪽 윗 부분에 위치할수록 직접 메탄올 연료전지용으로 좋은 고분자 전해질 막이 된다. 본 실험에서 사용한 고분자 전해질 막은 모두 실선 위에 위치하였다. 그 중에서도 MS64 구와 VTMOs 구를 함유한 경우에 높은 선택도를 나타내었는데 메탄

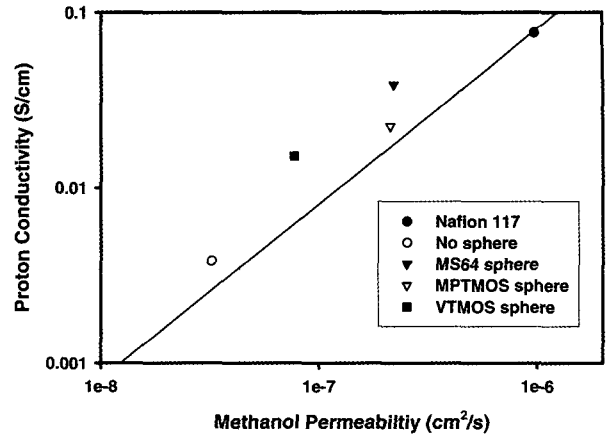


Fig. 8. Plot of methanol permeability vs. proton conductivity at 25°C.

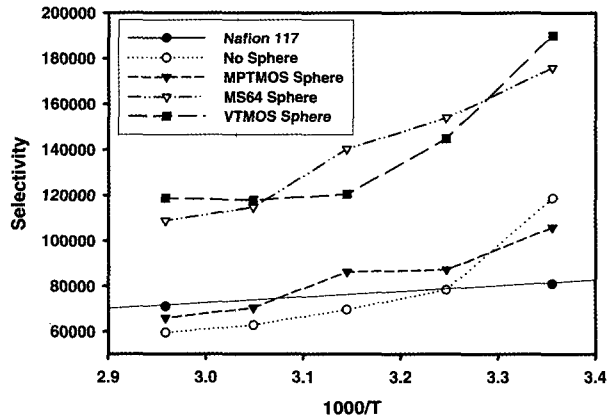


Fig. 9. Effect of temperature on selectivity.

올 투과도의 관점에서는 VTMOs 구를 함유한 경우가 바람직하고 수소 이온 전도의 관점에서는 MS64 구를 함유한 경우가 바람직하다고 할 수 있다.

Fig. 9에는 SPEEK/PES (6:4) 블렌드에 첨가한 PSQ 구의 종류에 따른 선택도 값을 25~65°C의 온도 범위에 대해서 나타내었다. 또한, Nafion 117의 선택도를 실선으로 표시하였다. 모든 경우에서 온도가 증가할수록 선택도는 감소하였다. 25°C에서는 PSQ 구의 첨가 유무와 관계없이 모든 경우에서 Nafion 117보다 높은 선택도를 나타내었다. 그러나, 구를 함유하지 않은 SPEEK/PES (6:4) 블렌드의 경우에는 35°C에서는 Nafion 117과 같은 선택도 값을 보였고 45°C부터는 Nafion 117보다 낮은 선택도를 나타내었다. 반면에 SPEEK/PES (6:4) 블렌드에 MS64 구와 VTMOs 구를 함유한 경우에는 전 실험 온도에서 Nafion 117보다 약 2배 정도 높은 선택도를 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) (60%)와 polypoly(ether sulfone) (PES) (40%) 블렌드에 다양한 종류의 polysilsesquioxane (PSQ) 구를 첨가하여 제조한 복합막의 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 막으로의 응용 가능성을 살펴보기 위해서 메탄올 투과도, 수소 이온 전도도, 그리고 이온 교환 용량을 측정하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) SPEEK/PES (6:4) 블렌드에 PSQ 구를 첨가하면 메탄올 투과도와 수소 이온 전도도가 모두 증가하였으며, 그 순서는 MS64 > MPTMOS > VTMOs 이었다. 이온 교환 용량의 경우에는 MS64와 MPTMOS 구를 함유한 경우에는 SPEEK/PES (6:4) 블렌드보다 증가하였으나, VTMOs 구를 함유한 경우에는 오히려 감소하였다.

(2) MS64 구와 VTMOs 구를 함유한 복합 막의 경우에는 전 실험온도에서 Nafion 117보다 약 2배 정도 높은 선택도를 보였으며 이로부터 새로운 고분자 전해질 막으로의 응용 가능성을 확인할 수 있었다.

감사

이 논문은 산업자원부 지정 '한밭대학교 첨단화학소재상용화 TIC'의 지원을 받았음.

참고문헌

1. K. Kordesch and G. Simader, "Fuel Cells and their Applications", VCH, Weinheim (1996).
2. J. Larminie and A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", John Wiley & Sons, West Sussex, England (2000).
3. Y. M. Lee and H. B. Park, "Development of membrane materials for direct methanol fuel cell", *Membrane J.*, **10**, 103 (2000).
4. A. Heinzl and V. M. Barragan, "A review of the state of art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells", *J. Power Source*, **84**, 70 (1999).
5. S. Koter, P. Pitrowski, and J. Kerres, "Comparative investigations of ion exchange membranes", *J. Membrane Sci.*, **153**, 83 (1999).
6. J. Cruickshank and K. Scott, "The degree and effect of methanol crossover in the direct methanol fuel cell", *J. Power Source*, **70**, 40 (1998).
7. D. H. Jung, S. Y. Cho, D. H. Peck, D. R. Shin, and J. S. Kim, "Performance evaluation of a Nafion/silica oxide hybrid membrane for direct methanol fuel cell", *J. Power Source*, **106**, 173 (2002).
8. Z. G. Shao, P. Joghee, and I. M. Hsing, "Preparation and characterization of hybrid Nafion-silica membrane doped with phosphotungstic acid for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cell", *J. Membrane Sci.*, **229**, 43 (2004).
9. S. M. J. Zaidi, S. D. Mikhailenko, G. P. Robertson, M. D. Guiver, and S. Kaliaguine, "Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell application", *J. Membrane Sci.*, **173**, 17 (2000).
10. L. Li, J. Zhang, and Y. Wang, "Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell", *J. Membrane Sci.*, **226**, 159 (2003).
11. S. P. Nunes, B. Ruffmann, E. Rikowski, S. Vetter, and K. Richau, "Inorganic modification of proton conductive polymer membranes for direct methanol fuel cell", *J. Membrane Sci.*, **203**, 215 (2002).
12. J. H. Chang, J. H. Park, G. G. Park, C. S. Kim, and O. O. Park, "Proton-conducting composite membranes derived from sulfonated hydrocarbon and inorganic materials", *J. Power Source*, **124**, 18 (2003).
13. H. S. Cheon, C. G. Lee, and S. U. Hong, "Characterization of polymer blends of poly(ether sulfone)/sulfonated poly(ether ether ketone) for DMFC", *Korean J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 144 (2005).
14. F. Helmer and M. Metzmann, European Patent 0574 791 A2 (1993).