

헤테로폴리산을 포함한 직접 메탄올 연료전지용 나피온/폴리페닐렌옥사이드 복합막의 제조

김동현 · 석준호 · 김화용[†] · 이갑수* · 성준용**

서울대학교 화학생명공학부
151-742 서울시 관악구 신림동 산 56-1
*김포대학 환경시스템과
415-761 경기도 김포시 월곶면 포내리 산 14-1
**연세대학교 CT 연구단
120-749 서울시 서대문구 신촌동 134
(2005년 7월 19일 접수, 2006년 3월 10일 채택)

Preparation of Composite Nafion/polyphenylene Oxide(PPO) with Heteropoly Acid(HPA) Membranes for Direct Methanol Fuel Cells

Donghyun Kim, Junho Sauk, Hwayong Kim[†], Kab Soo Lee* and Joon Yong Sung**

*School of Chemical and Biological Engineering, & Institute of Chemical Process, Seoul National University,
San 56-1, Shinlim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-742, Korea*

**Environmental System Engineering, Kimpo College, San 14-1, Ponae-ri, Wolgot-myun, Gyeonggi-do 415-761, Korea*

***Center for Clean Technology, Yonsei University, 134, Chinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea*

(Received 19 July 2005; accepted 10 March 2006)

요 약

폴리페닐렌 옥사이드(PPO)를 이용하여 헤테로폴리산(HPA)을 고정시킨 박막 제조를 통해 새로운 고분자 복합막을 제조하고 특성을 분석하였다. 헤테로폴리산인 텅스토인산(PWA)이나 몰리브도인산(PMA)을 혼합한 PPO 박막은 서로 같은 용매에 녹지 않으므로 혼합용매를 사용하여 제조하였다. 본 연구에서는 PWA를 녹이기 위한 용매로 메탄올을 PPO를 녹이기 위한 용매로 클로로포름을 사용하였으며, 혼합된 PPO-PWA 용액을 유리판 위에서 제막하였다. 다공성의 PPO-PWA 박막에 나피온 혼합물을 사용하여 복합막을 제조하였고, 제조된 복합막은 이온 전도도와 메탄올 투과도를 측정하여 특성화하였다. PPO-PWA 복합막의 형태와 구조는 SEM(scanning electron microscopy)과 EDS(energy dispersive spectrometer)로 관찰하였고, 복합막은 직접 메탄올 연료전지(DMFC)용 전해질로서의 성능을 시험하였다. PPO-PWA 구조를 가지고 있는 복합막을 이용함으로써 DMFC 내에서의 메탄올 투과 현상을 66% 줄일 수 있었다.

Abstract – The preparation and characterization of new polymer composite membranes containing polyphenylene oxide (PPO) thin films with heteropoly acid (HPA) are presented. PPO thin films with phosphotungstic acid (PWA) or phosphomolybdic acid (PMA) have been prepared by using the solvent mixture. The PWA and PPO can be blended using the solvent mixture, because PPO and PWA are not soluble in the same solvent. In this study, methanol was used as a solvent dissolving PWA and chloroform was used as a solvent dissolving PPO. PPO-PWA solutions were cast onto a glass plate with uniform thickness. The composite membranes were prepared by casting Nafion mixture on porous PPO-PWA films. The morphology and structure of these PPO-PWA films were observed with scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). The composite membranes were characterized by measuring their ion conductivity and methanol permeability. The performance was evaluated with composite membranes as electrolytes in fuel cell conditions. The methanol cross-over of composite membranes containing PPO-PWA barrier films in the DMFC reduced by 66%.

Key words: Polyphenylene Oxide, Heteropoly Acid, Phosphotungstic Acid, PPO-PWA Films, Direct Methanol Fuel Cells, Methanol Cross-over

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hwayongk@snu.ac.kr

1. 서 론

연료전지는 2차 전지와 다르게 충·방전 없이, 화학 에너지를 직접 전기 에너지로 변환시키는 중요한 에너지 전환 시스템이다. 연료전지는 높은 에너지 전환율과, 친환경적인 요소 그리고 낮은 구동온도로 인해 이동용 혹은 휴대용 동력원으로서 주목받고 있다[1-3]. 그러나 연료로 수소를 사용하는 연료전지의 경우, 수소 가스의 저장과 수송에 주의를 요하는 문제점을 가지고 있으나, 메탄올을 연료로 사용하는 직접 메탄올 연료전지(DMFCs)는 저렴한 액체연료의 사용으로 다루기 쉽고 시스템이 간단하여 휴대용 전원 공급 장치에 적용 되어질 것으로 보인다. DMFC 내에서 메탄올은 이산화탄소와 물로 직접 산화되는데, 이 메탄올은 높은 에너지 밀도를 가지며 천연가스, 화석연료, 생물자원으로부터의 생성이 가능하기 때문에, DMFC는 높은 효율의 청정 대체 에너지원으로서 기대받고 있다[4-6].

그러나 이런 DMFC의 장점에도 불구하고 DMFC의 실용화에는 두 가지 큰 문제점이 있다. 촉매의 낮은 활성과 메탄올이 직접 고분자 전해질 막을 통과해 넘어가는 메탄올의 크로스오버(crossover) 현상이다. 메탄올의 크로스오버 현상은 전극에서 산소를 소비하고 피독 현상을 일으킴으로써 전체 연료전지의 효율에도 손실을 입힌다[7-9]. 수소 연료전지에 있어서 고분자 전해질막으로 적합하다는 상용막인 듀폰사의 나피온 같은 과불소계 이온 교환 고분자막 조차도 좋은 전류 분포와 우수한 기계적, 화학적 특성 같은 몇 가지 장점도 있지만, 온도의 제약이 있고 막을 통한 메탄올의 크로스오버 현상이라는 문제점도 가지고 있기 때문에[10,11] 메탄올 크로스오버 현상을 줄일 수 있는 전해질막에 대한 연구는 매력적인 분야로 대두되고 있다.

최근 DMFC 내에서 메탄올 크로스오버 현상을 줄이기 위한 전해질막 제조 방법에 대한 많은 연구가 진행되었다. Kim과 Yamazaki[12]는 메탄올 투과도를 줄이기 위해 나피온에 인산칼슘(calcium phosphate)을 첨가하여 전해질막을 제조하는 방법을 제안하였고, Shao 등[8]은 나피온과 폴리비닐 알코올(PVA)이 함유된 박막을 사용하여 메탄올 크로스오버 현상을 줄일 수 있다는 사실을 밝혔다. Sauk 등[13]은 초임계 이산화탄소 함침 방법을 이용하여 DMFC용 나피온/폴리스타이렌 복합막을 제조하였고, Hanaka 등[14]은 폴리에틸렌-테트라플로루에틸렌 막을 사용하여 DMFC용 그래프트 공중합체 막을 제조하였다.

헤테로폴리산(heteropoly acid, HPA)는 무기산이지만 동시에 산화제로서 작용할 수 있고, 상온에서 높은 양성자 전도도를 가지고 있으며 물을 비롯한 유기 용매에 대해 높은 용해도를 가지고 있다. 헤테로폴리산은 대부분 물과 알코올과 같은 극성 용매에 녹으며 무극성 용매에 대해서는 불용성을 가지고 있다. 이러한 특성 때문에 연료전지용 고분자 전해질막으로의 응용에 관심을 받아왔고, Li 등[15]은 PVA에 PWA를 담지시켜 고분자 전해질막을 제조하는 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 전해질막의 투과 현상을 극복하고 양성자 전도도를 향상시키기 위해, 헤테로폴리산인 텅스토티인산(phosphotungstic acid, PWA)과 몰리브도인산(phosphomolybdic acid, PMA)을 포함한 고분자막을 제조하기 위해서 혼성용매를 사용하여 헤테로폴리산을 고정시키는 작업을 하였다. 메탄올과 클로로포름 혼합 용매를 사용하여 위의 작업을 수행할 수 있었고 이를 통해 PPO-HPA 복합막을 제조하였다[16-19].

본 연구의 목적은 헤테로폴리산인 PWA를 PPO에 고정시켜 이를 이용한 복합막을 제조함으로써 전지성능의 향상과 메탄올 투과율을 줄이는 것이다. PPO-PWA의 구조는 클로로포름의 양을 조절하면서 제어하였고, 박막의 형태를 관찰하기 위해서 SEM(scanning electron microscopy)사용하였다. 그리고 이온 전도도와 메탄올 투과를 측정하고 나피온 115 막 및 동일 조건에서 제조된 PPO-PMA 막과 비교하였다.

2. 실험

2-1. 재료

헤테로폴리산(HPA)은 텅스토티인산($H_3PW_{12}O_{40}$, PWA)과 몰리브도인산($H_3PMo_{12}O_{40}$, PMA)으로 Fluka Chemicals에서 구매하였으며, 이들의 구조식을 Fig. 1에 나타내었다. 소량의 HPA를 정제하고 300 °C에서 소성(calcine)시켰다. 폴리페닐렌 옥사이드(PPO, poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide, Aldrich Co)는 고분자를 블렌딩하는데 사용하였다. 메탄올(M)과 클로로포름(C)을 블렌딩 용매로 사용하였고, 복합막을 제조하기 위해 듀폰사로부터 구입한 나피온 15 wt% 용액을 사용하였다.

2-2. 복합막의 제조

HPA와 PPO는 동일한 용매에 녹지 않기 때문에, 혼합용매를 사용하여 블렌딩 할 수 있었다. 본 연구에서는 Lee 등[16]의 논문에서 개제되었던 과정을 따라 PPO-HPA 박막을 제조하였고, 그 방법을 Fig. 2에 나타내었다. 클로로포름은 PPO를 녹이기 위한 용매로 사용하였다. 본 연구에서는 헤테로폴리산인 PWA의 양을 0.5 g으로 고정시킨 후, PPO를 녹이기 위한 클로로포름의 양을 조절하여 실험하였다. 또한, 동일조건에서 다른 헤테로폴리산인 PMA를 사용하여 이와 비교하였다. PWA(0.5 g)은 3 ml의 메탄올에 녹였고, 0.9 g의 PPO를 14~20 ml의 클로로포름 용액에 녹인 후에 PWA-M 용액을 PPO-C 용액에 넣어 주었고, PPO-PWA-MC 용액은 완전히 혼합될 때까지 충분히 섞어주었다. 유리판 표면 위에 PPO-PWA 용액을 균일한 두께로 제조하였으며, PPO-PWA 막은 하루 동안 상온에서 건조시키고, 유리판과 박막을 분리하기 위해 물/메탄올 혼합액(부피비 1:1)안에서 10분 동안 담갔다. 생성된 박막의 두께는 3~4 μm 였다. 다공성의 PPO-PWA 막 위에 나피온 용액을 이용하여 복합막을 제조할 수 있었다. PPO-PWA 막을 유리판 위에 깔고, 나피온 혼합물

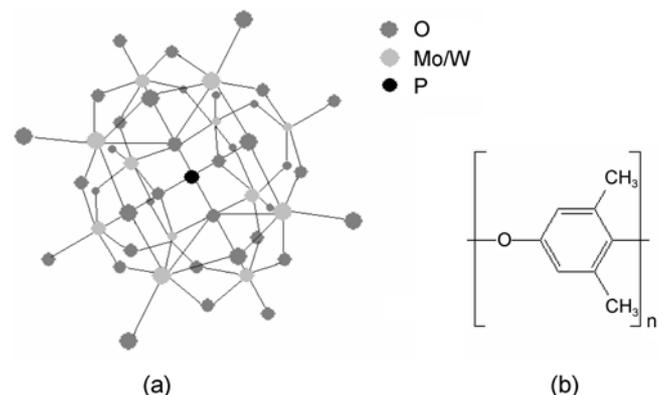


Fig. 1. Chemical structure of (a) $H_3PMo_{12}O_{40}$ (PMA)/ $H_3PW_{12}O_{40}$ (PWA), (b) poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide(PPO).

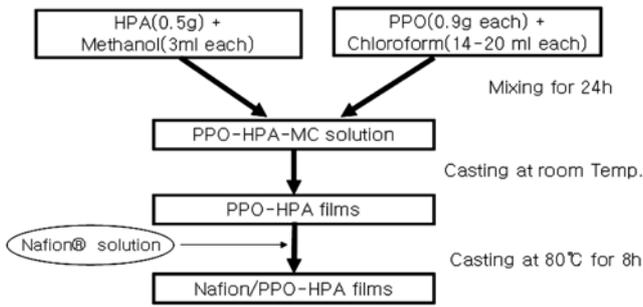


Fig. 2. Preparation procedures of Nafion / PPO-HPA composite membranes.

을 부었다. 유리판은 80 °C 오븐에서 8시간 동안 건조시켰고, 최종적으로 진공상태의 오븐에서 하루 정도 건조시켰다. 용매를 완전히 증발시키고 나면, 나피온 수지는 완전히 PPO-PWA 박막을 덮게 된다. 얼마간의 물을 넣어주면 유리판으로부터 박막을 벗겨낼 수 있었다. 막은 80 °C, 0.5 M의 H₂SO₄(98%, Aldrich)을 1시간 동안 처리해 줌으로써 작용기를 수소형태로 치환시킬 수 있었고, 잔여 산을 제거하기 위해 제조된 막을 80 °C의 증류수에 1시간 동안 담갔다. 복합막의 두께는 나피온 용액의 양을 조절하여 쉽게 제어할 수 있었다. 제조된 PWA-PPO 막의 두께는 3~4 μm이며, 나피온/PWA-PPO 복합막의 두께는 100±5 μm 이다.

2-3. 막의 특성

SEM(FE-SEM, JSM-6700F)을 사용하여 PPO-PWA 막의 상 형태적 특성을 관찰하였다. 대전현상을 막기 위해 표면은 Pt를 입혔다. 제조된 PPO-PWA 막의 표면 및 단면에 텅스텐 원소의 분포도를 확인하기 위하여 EDS 분석을 실시하였다. 이온 전도도는 상온에서 AC 전기화학 임피던스 분광기(EG&G model 273A potentiostat/galvanost)를 사용하여 측정하였다. AC 전압의 진폭은 10 mV이었으며, 본 연구에서는 4-탐침 방법을 사용하여 각 막에 대한 면적 저항을 결정하였다. 각 막에 대한 메탄올 투과율은 직접 고안한 셀을 이용하여 상온에서 측정하였다. 메탄올 투과율은 굴절계(NAR-3T, ATAGO)로 측정하여 계산하였다. 복합막의 메탄올 투과율을 계산한 결과, 시간에 지날수록 투과되는 메탄올의 농도는 증가하였다.

2-4. 전기 성능 평가

연료전지 내에서 전해질로서 복합막의 성능을 테스트하였다. 제조한 막에 양극의 백금과 음극의 백금-루테튬 전극과 함께 125 °C, 13.8 MPa의 압력에서 2분 동안 고온압착 하여 제조하였다[20]. 전극은 촉매 담지량이 4.0 mg/cm²으로 E-TEK에서 구매하여 사용하였다. 연료전지 구동 조건은 메탄올의 농도 2 M, 작동온도는 80 °C, 양극과 음극 사이의 압력은 2 kgf/cm² 이었으며, 공기의 유량은 질량유속 조절기(300 ml/min)로 조절하였다.

3. 결과 및 분석

3-1. PPO-PWA 막의 특성화

FE-SEM 현미경 사진을 통하여 PPO-PWA 복합막 단면적의 형태적 변화를 관찰하였다. Fig. 3에서는 PPO-C 용액에서 클로로포름의

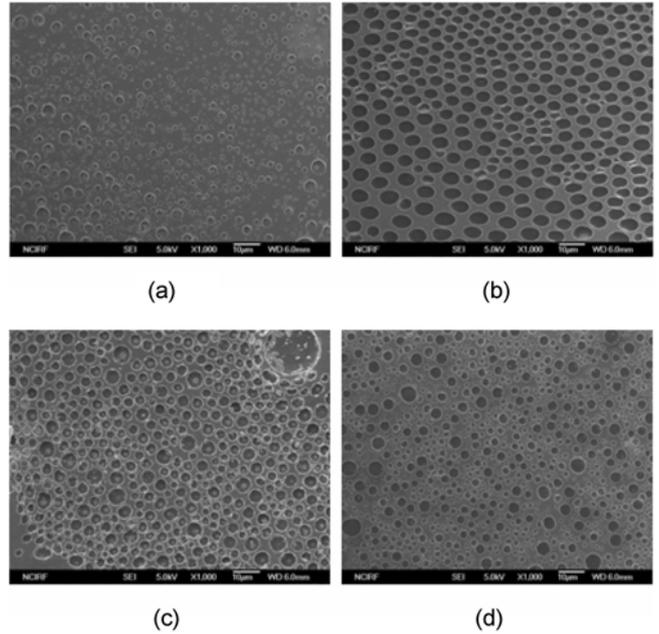


Fig. 3. Scanning electron micrographs of (a) 14 ml, (b) 16 ml, (c) 18 ml, (d) 20 ml, amounts of chloroform on PPO-PWA-MC films.

양을 14~20 ml로 변화시키면서 제조한 PPO-PWA-MC 막의 SEM 이미지를 나타내었다. 클로로포름의 양이 12 ml 이하에서는 막으로 제조되지 못했으며, 14 ml 이상에서부터 막의 형태를 관찰하였다. 막의 형태적 특성은 용매의 증발량 차이에 의해 기인하여, 모두 표면에 다공성 구조를 가지고 있었으며, 그 형성 메커니즘을 Fig. 4에 나타내었다[21]. 제조된 막은 클로로포름의 양이 14 ml 일 때는 기공의 크기 및 분포가 가장 불균일하게 제작되었고, 16 ml 일 때 가장 균일하였으며, 16 ml 이상인 경우에는 다시 기공구조가 균일하지 못하게 제조되었다.

Fig. 5(a)에서는 클로로포름을 16 ml 사용하였을 경우의 PPO-

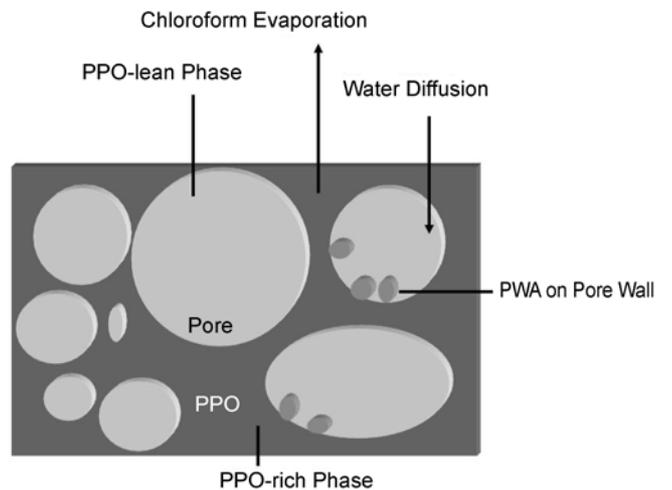


Fig. 4. Model for pore formation and PWA distribution through PPO-PWA.

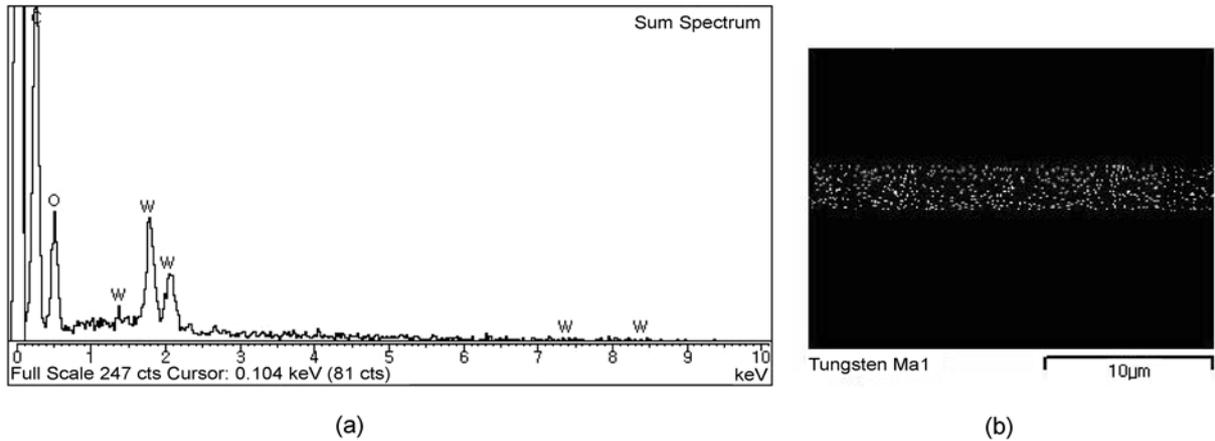


Fig. 5. (a) EDS spectra of PPO-PWA thin films, (b) Cross-sectional EDS image of PPO-PWA thin films by mapping on tungsten(W).

PWA 막 단면에서 텅스텐의 EDS 분광을 보여준다. 텅스텐 봉우리는 1.4, 1.8, 2.1 KeV에 걸쳐서 관찰되었고, 이것은 막 내부에도 텅스텐이 존재하고 있음을 나타낸다. Fig. 5(b)에서는 EDS로 관찰한 PPO-PWA 막 단면의 텅스텐 분포도를 나타내었다. 이것을 통해 텅스텐은 막 전체에 걸쳐서 균일하게 분포하고 있음을 확인할 수 있어 PWA가 잘 분산되었음을 알 수 있었다.

PMA-PPO 복합막을 상온의 초순수에 담가서 30시간이 지난 후 pH 미터로 측정하였다. 초순수의 pH는 5.4였고, 30시간이 지난 후 pH를 측정한 결과 변화가 없었던 것으로 보아, PMA가 용출이 되지 않고 성공적으로 고정화되었음을 알 수 있었다.

Fig. 6은 제조된 PPO-PWA 막에 나피온 용액을 이용하여 만든 복합막을 가지고 전지 성능 평가를 실시한 결과이다. 전지 성능 평가 결과는 Fig. 3의 표면 형태 특성과 마찬가지로 클로로포름의 양이 16 ml일 때 가장 좋은 성능을 나타냈으며, 이보다 클로로포름의 양이 많거나 적은 경우, 이에 미치지 못하는 성능을 보였다. 이것은 제조된 PPO-PWA 막의 표면 형태 특성에 기인한 것으로 생각되어지며, 기공의 구조, 크기 및 분포가 비교적 균일한 16 ml의 클로로포

름을 첨가한 PPO-PWA를 이용한 나피온 복합막에서의 경우 가장 좋은 성능을 가진 것으로 보인다. 그러나 가장 성능이 좋았던 16 ml 클로로포름 넣은 것도 0.35 V에서 120 mA 정도로 그 성능은 나피온 115와 같았으며, 나머지는 나피온 115 보다 떨어지는 성능을 보였다.

Fig. 7은 헤테로폴리산인 텅스토탄산과 폴리브도인산을 이용하여 제작한 PPO-PWA와 PPO-PMA의 표면 형태를 비교 관찰한 것이다. 두 막은 모두 같은 조건에서 제조되었다. 보이는 것처럼 PPO-PMA의 기공구조가 PPO-PWA의 기공구조보다 더 조밀하고 균일한 것을 확인할 수 있었다.

3-2. 이온 전도도와 메탄올 투과도

PWA와 PMA의 이온 전도도 및 메탄올 투과도 비교를 Table 1에서 나타내었다. 이때의 복합막은 비슷한 두께의 나피온 115와 비교하였다. 나피온 115에서의 이온 전도도는 0.0385 S/cm였고, PWA, PMA를 이용한 복합막은 모두 나피온 115보다 낮은 이온 전도도를 가지며, 특히 PWA는 PMA 보다도 더 낮은 이온 전도도를 보였다. 이는 제조된 막의 표면 형태 특성에 기인한 것으로, PPO-HPA의 구조는 기공의 경계면을 따라 헤테로폴리산이 모여 있는 것으로 알려져 있는데, Fig. 6에서 보이는 것처럼 PPO-PWA의 구조는 PPO-PMA의 구조에 비해 기공이 균일하지 않고, 그 구조의 벽이 두껍기 때문에 막 저항을 증가시켜 이온 전도도를 떨어뜨리게 된다.

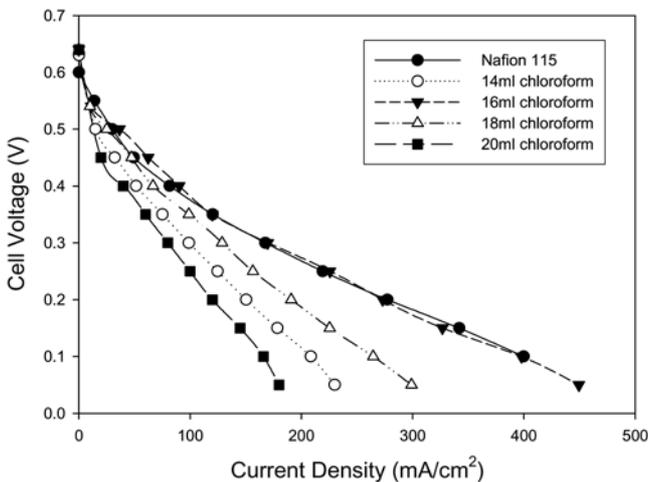


Fig. 6. Effect of various amounts of chloroform in composite membranes on performance of single-cell DMFC at 80 °C.

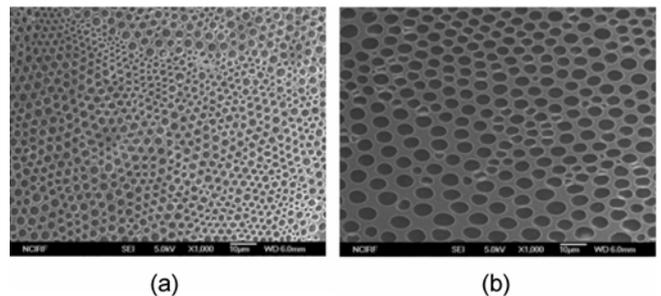


Fig. 7. Scanning electron micrographs of (a) PPO-PMA, (b) PPO-PWA films.

Table 1. Comparison of ion conductivity and methanol permeability of composite membranes at room temperature

Type of membranes	Ion Conductivity (S/cm)	Methanol Permeability (cm ² /s)
Nafion 115	0.0385	3.29 × 10 ⁻⁶
Nafion/PPO-PMA	0.0341	2.01 × 10 ⁻⁶
Nafion/PPO-PWA	0.0272	1.12 × 10 ⁻⁶

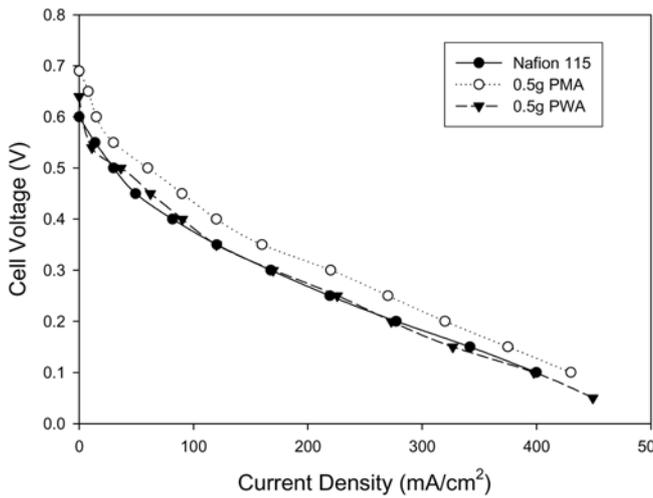


Fig. 8. Single-cell DMFC performance of composite membranes at 80 °C.

메탄올 투과도는 역시 나피온 115가 3.29 × 10⁻⁶ cm²/s로 가장 높았고, PPO-PMA는 39% 감소되어 2.01 × 10⁻⁶ cm²/s, PPO-PWA는 66% 감소하여 1.12 × 10⁻⁶ cm²/s 였다. 이 역시 기공의 영향으로 벽이 두꺼운 구조를 가진 PPO-PWA의 경우 낮은 메탄올 투과도를 가지는 것을 알 수 있었다.

3-3. 전지 성능 평가

80 °C에서 PPO-PMA, PPO-PWA 복합막의 DMFC 성능을 나피온 115와 비교하여 Fig. 8에 표시하였다. 그래프에서 나타나듯이 PPO-PMA 복합막이 0.35 V에서 160 mA로 나피온 115 보다도 33% 이상 높은 성능을 보였고, PPO-PWA 복합막은 나피온 115와 같은 성능을 보였다. 이는 PPO-PMA의 이온 전도도는 나피온 보다 다소 낮지만, 메탄올의 크로스오버 현상을 저하시켜 메탄올 투과도가 나피온 115보다 39% 낮기 때문에 전지 성능은 향상된 것이다. 그러나 PPO-PWA의 경우에는 메탄올 투과도를 현저히 낮추었지만, 이온 전도도 역시 너무 낮아서 전지 성능의 향상을 보이지는 못했다.

4. 결 론

PWA를 PPO에 고정시켜 다공성 박막을 제조하고, 이에 나피온 용액을 사용하여 복합막을 제조하였다. 막의 기공 구조는 혼합용매 중 PPO를 녹이는 클로로포름의 양을 조절함으로써 쉽게 제어할 수 있었다. 제조된 막의 SEM 및 EDS 분석 결과, 16 ml의 클로로포름을 사용하였을 경우 가장 균일한 기공구조를 가지며, PWA가 잘 분

산되어 고정화되었음을 알 수 있었다. 전지 성능 평가 결과 가장 균일한 기공 구조를 가진 16 ml의 클로로포름을 사용하여 복합막을 제조하였을 때 0.35 V에서 120 mA 정도로 가장 높은 성능을 보였으나, 그 성능은 나피온 115와 같은 수준이었다.

헤테로폴리산이라 하더라도 종류에 따라 다른 성능을 보이는 것으로 나타났다. 비록 PWA가 PMA에 비해 산성이 강하기는 하지만, PPO에 고정시켜 박막을 제조할 경우 그 구조가 PMA 보다 기공의 크기 및 구조가 불균일하고 벽이 두꺼워, 메탄올 투과도를 나피온 115 대비 66%나 줄였으나, 이온 전도도 역시 감소시켜 전지 성능이 향상되지 못했다. 그러나 PMA를 이용하여 복합막을 제조한 경우 이온전도도를 감소시키지 않으면서도 메탄올 투과도를 39% 감소시켜 나피온 115보다 향상된 전지 성능을 나타냈다.

PMA와 PWA 등 HPA를 이용하여 복합막을 제조할 경우, 메탄올 투과도를 현저히 감소시켜 나피온 115와 동일하거나 또는 향상된 전지 성능 결과를 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. Smitha, B., Sridhar, S. and Khan, A. A., "Synthesis and Characterization of Proton Conducting Polymer Membranes for Fuel Cells," *Journal of Membrane Science*, **225**(1), 63-76(2003).
2. Appleby, A. J. and Foulkes, F. R., "Fuel Cell Handbook," Van Nostrand Reinhold, N.Y., 3-7(1989).
3. Yu, J., Yi, B., Xing, D., Liu, F., Shao, Z. and Fu, Y., "Degradation Mechanism of Polystyrene Sulfonic Acid Membrane and Application of its Composite Membranes in Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, **4937**, 1-6(2002).
4. Jörissen, L., Gogel, V., Kerres, J. and Garche, J., "New Membranes for Direct Methanol Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, **105**(2), 267-273(2002).
5. Kordesh, K. V., "25 Years of Fuel Cell Development," *J. Electrochem. Soc.*, **125**(1), 77-91(1978).
6. Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H. A., "Handbook of Fuel Cells," John Wiley & Sons Ltd., England(2003).
7. Scott, K. and Taama, W., "Performance of a Direct Methanol Fuel Cell," *J. Appl. Electrochem.*, **28**(3), 289-297(1998).
8. Shao, Z. G., Wang, X. and Hsing, I. M., "Composite Nafion/Polyvinyl Alcohol Membranes for the Direct Methanol Fuel Cell," *Journal of Membrane Science*, **210**(1), 147-153(2002).
9. Cruickshank, J. and Scott K., "The Degree and Effect of Methanol Crossover in the Direct Methanol Fuel Cell," *Journal of Power Sources*, **70**(1), 40-47(1998).
10. Dimitrova, P., Friedrich, K. A., Stimming, U. and Vogt, B., "Modified Nafion®-Based Membranes for Use in Direct Methanol Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **150**(1), 115-122(2002).
11. Dimitrova, P., Friedrich, K. A., Vogt, B. and Stimming, U., "Transport Properties of Ionomer Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cells," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **532**(1), 75-83(2002).
12. Kim, Y. S. and Yamazaki, Y., "Low Methanol Permeable and High Proton-Conducting Nafion/Calcium Phosphate Composite Membrane for DMFC," *Solid State Ionics*, **176**(11), 1079-1089(2005).
13. Sauk, J., Byun, J., Kang, Y. and Kim, H., "Preparation of Nafion/Polystyrene Composite Membranes Using Supercritical CO₂ Impregnation for DMFCs," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(5), 619-

- 623(2004).
14. Hatanaka, T., Hasegawa, N., Kamiya, A., Kawasumi, M., Morimoto, Y. and Kawahara, K., "Cell Performances of Direct Methanol Fuel Cells with Grafted Membranes," *Fuel*, **81**(17), 2173-2176 (2002).
 15. Li, L., Xu, L. and Wang, Y., "Novel Proton Conducting Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cell," *Materials Letters*, **57**(8), 1406-1410(2003).
 16. Lee, J. K., Song, I. K. and Lee, W. Y., "Design of Novel Catalyst Imbedding Heteropoly Acids in Polymer Films: Catalytic Activity for Ethanol Conversion," *Fuel Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **120**(1), 207-216(1997).
 17. Kozhenvnikov, I. V. and Matveev, K. III., "Homogeneous Catalysts Based on Heteropoly Acid," *Applied Catalysis*, **5**(2), 135-150 (1983).
 18. Song, I. K., Lee, J. K. and Lee, W. Y., "Preparation and Catalytic Activity of $H_3PMo_{12}O_{40}$ -Blended Polymer Film for Ethanol Conversion Reaction," *Applied Catalysis A*, **119**(1), 107-119(1994).
 19. Okuhara, T., Mizuno, N. and Misono, M., "Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds," *Adv Catal*, **41**, 113-252(1996).
 20. Sauk, J., Byun, J. and Kim, H., "Grafting of Styrene on to Nafion Membranes Using Supercritical CO_2 Impregnation for Direct Methanol Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, **132**(1), 59-63 (2004).
 21. Lee, H. Y. and Song, I. K., "Design of Heteropolyacid-imbedded Polymer Films and Catalytic Membranes," *HWAHAK KONGHAK*, **38**(3), 317-329(2000).