

산-염기형 PEEK와 PSf를 이용한 고체 고분자 전해질 복합막의 가교화

장인영*, 장두영*, 권오환*, 김경언*, 황갑진**, 심규성**, 배기광**, 강안수[†]
*명지대학교 화학공학과, **한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터

Cross-linking of Acid-Base Composite Solid Polymer Electrolyte Membranes with PEEK and PSf

In-Young Jang*, Doo-Young Jang*, Oh-Hwan Kwon*, Kyoung-Eon Kim*, Gab-Jin Hwang**,
Kyu-Sung Sim**, Ki-Kwang Bae**, An-Soo Kang[†]

*Department of Chemical Engineering, Myongji University, San 38-2, Nam-dong,
Yongin 449-728, Korea

**Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu,
Daejeon 305-343, Korea

ABSTRACT

Hydrogen as new energy sources is highly efficient and have very low environmental emissions. The proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is an emerging technology that can meet these demands. Therefore, the preparation of stable polymeric membranes with good proton conductivity and durability are very important for hydrogen production via water electrolysis with PEM at medium temperature above 80 °C. Currently Nafion of Dupont and Aciflex of Asahi, etc., solid polymer electrolytes of perfluorosulfonic acid membrane, are the best performing commercially available polymer electrolytes. However, these membrane have several flaws including its high cost, and its limited operational temperature above 80 °C. Because of this, significant research efforts have been devoted to the development of newer and cheaper membranes.

In order to make up for the weak points and to improve the mechanical characteristics with cross-linking, acid-base complexes were prepared by the combination PSf-co-PPSS-NH₂ with PEEK-SO₃H. The results showed that the proton conductivity decreased in 17.6% and 40% but tensile strength increased in 78% and 98%, about 20.65×10^6 N/m², in comparison with SBPSf/HPA and SPEEK/HPA complex membrane.

KEY WORDS : Aminated polysulfone(아민화 폴리술폰), Sulfonated PEEK(술폰화 폴리에테르에테르케톤), Acid-Base Complexes(산-염기 복합체), Heteropolyacid(헤테로폴리엑시드), Ion exchanger(이온 교환체)

1. 서 론

[†]Corresponding author : askang@mju.ac.kr

화석에너지의 고갈 등 국제 에너지시장의 불확실성 등으로 에너지 문제가 대두되고 있고, 교토의정서 발효로 국제 환경규제도 강화되고 있는 현 상황에서 “신·재생에너지” 특히 수소에너지는 매우 중요하다¹⁾.

수소경제란 현재의 석유중심 경제체제를 무공해·무한 에너지원인 수소중심 경제체제로의 전환된 미래사회를 의미하는 것이다. 우리나라가 친환경·수소경제의 선도국으로 도약하는데 일조하기 위해서는 미래사회의 에너지·환경문제에 능동적으로 대처하고 이 분야의 기술을 개발하기 위해 에너지 변환·저장 장치의 기초기술의 개발은 필수적이라 할 수 있다.

수소경제의 중심이 되는 수소의 제조방법은 다양하나 그중 고체 고분자 전해질을 이용한 수전해 방법은 에너지 효율이 90% 정도로 높고, compact화에 의한 비용절감과 대용량화 이외에도 장치의 설치가 용이하여 중간급 정도의 수소 station을 설치할 수 있는 장점이 있다²⁻⁴⁾. 또한 수전해법과 정반대의 과정을 보이는 연료전지는 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 시스템으로 차세대 동력원으로 크게 각광받고 있다.

현재 널리 사용되는 상용막으로 DuPont 사는 과불소계 술폰산막(상품명 Nafion)을 개발하였고, Dow Chemical 사는 Nafion보다 짧은 측쇄(side chain)를 갖는 과불소계 고분자 전해질 막을 개발하였다. 또한 Gore & Associate 사에서 제조한 Gore-Select은 현재 chlor-alkali 전기분해를 위해 개발되었으며, Asahi Chemical 사와 Asahi Glass 사에서도 Nafion 막보다 수소 이온전도도가 우수한 고분자 전해질 막을 시판하고 있다⁵⁾.

Nafion과 같은 과불소계 전해질 막은 화학적 안정성이 우수하고, 수소 이온전도도가 매우 우수한 특징을 가지고는 있으나 가격이 너무 비싸고 (\$ 800 /m²) 80 °C이상의 고온에서 탈수되어 수소 이온전도도 등의 전기화학적 특성이 급격하게 떨어지고 함수율이 저하되는 단점이 있어 이를 보완하고 물과 기체의 투과도를 제어하여 높은 전류밀도에서도 우수한 성능의 고체 고분자 전해

질 막을 개발할 필요가 있다⁶⁾.

고체 고분자 전해질 막이 연료전지(PEMFC)나 혹은 전해법을 이용한 수소제조에 적용하기 위해 막이 갖추어야 할 조건으로 Miyatake와 Watanabe⁷⁾는 수소 이온전도도 > 10⁻² S/cm, 이온교환용량 > 1 meq/g dry memb., Tg > 150 °C, 분해온도 > 250 °C 및 기계적 특성의 구체적인 조건을 제시하였고, 과불소계 막, 탄화수소계 막 및 기타 막으로 세분화하여 최근의 연구동향 및 연구 성과를 발표하였다.

본 연구에서는 위의 조건을 충족시키기 위해 앞서 보고한⁸⁾ PSf과 poly(phenylene sulfide sulfone)(PPSS)을 공중합시켜 제조된 block copolymer(BPSf)에 아민화시킨 BPSf-NH₂와 술폰화된 PEEK-SO₃H를 산-염기 반응에 의하여 가교화하여 고체 고분자 막을 제조하여 기계적 특성을 향상시키고자 하였다. 또한 산-염기 반응에 의한 이온전도도 등의 전기화학적 성능이 저하되는 단점을 보완하기 위해 heteropoly acid (HPA)를 첨가하여 면적저항, 이온교환용량, 함수율, 고정이온농도, 인장강도 및 열적 안정성 등이 우수한 특성을 나타내며 상용막에 비하여 비용이 저렴한 고체 고분자 전해질 막을 제조하고자 하였다.

2. 실험

2.1 PEEK-SO₃H/BPSf-NH₂ 복합막 제조

Polyether ether ketone(PEEK, oxy-1,4-phenylene-oxy-1,4-phenylene-carbonyl-1,4-phenylene, Victrex 450 g)을 12시간 동안 100 °C에서 건조 후, -SO₃H-를 치환하기 위하여 황산(Samchun pure chemical, 95%) 400 ml에 20 g을 삼구 플라스크에 넣고 상온에서 질소 분위기를 유지하며 24시간 동안 교반하여 주었다⁹⁾. 이 제조된 고분자를 얼음물에 침전 후 12시간동안 증류수에 재 침전한다. 이렇게 얻어진 고분자를 pH가 7~8이 될 때까지 증류수로 반복 세척을 하고 고분자의 수분을 제거하기 위하여 진공건조기에서

산-염기형 PEEK와 PSf를 이용한 고체 고분자 전해질 복합막의 가교화

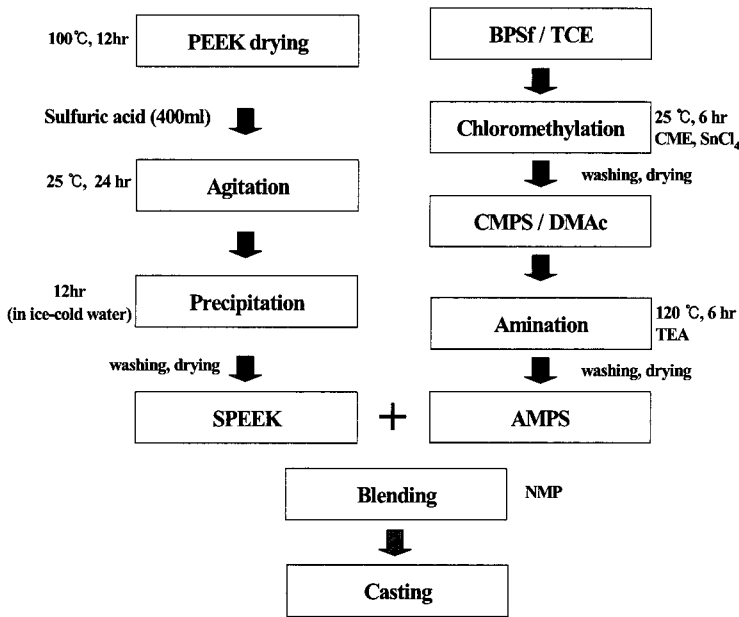


Fig. 1 Schematic preparation procedure of polymer electrolyte membranes

100 °C, 12시간 동안 건조하여 술폰화된 PEEK를 제조하였다¹⁰⁾.

Polysulfone(PSf)-co-poly(phenylene sulfide sulfone)(PPSS) 블록 공중합체(BPSf)를 제조⁸⁾한 다음 BPSf 6.93 g을 1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE) 50 ml에 용해시킨 후 chloromethylation agent인 chloromethyl methyl ether(CME) 15.05 ml를 10분 동안 적하시키고, 25 °C에서 6시간 반응시키고, 촉매는 0.0011 mol SnCl₄를 사용하였다.

반응 후 메탄올에 4시간 침적시키고, 12시간동안 감압 건조시켜 chloromethylated polysulfone (CMPS)을 제조한 후 동일한 반응기에 CMPS 12.61 g을 DMAc 100 ml에 용해시킨 후 교반과 함께 triethylamine(TEA) 50 ml를 적하시켜 120 °C에서 6시간 동안 반응 후 메탄올에서 세척하여 70 °C에서 12시간 건조한 후 aminated polysulfone (AMPS)을 제조하였다¹¹⁾. 제조된 PEEK-SO₃H와 BPSf-NH₂의 질량비율을 1 : 0.2 ~ 1로 변화하면서 혼합하여 n-methyl-2-pyrrolidinone(NMP)에 10 wt%로 장시간 용해하여 casting 용액을 제조하였고, 전기화학적 특성을 향상시키기 위해

HPA를 16 wt% 각각 첨가하여 같은 방법으로 casting 용액을 제조하였다. 제조된 casting 용액을 coating machine (Sin-il Eng.)으로 casting 하여 상온에서 12시간 건조 후 60 °C에서 4시간 건조하고, 다시 120 °C에서 12시간 건조하여 막을 제조하였고, 그 제조공정을 Fig. 1에 나타낸다.

2.2 막의 특성 측정

2.2.1. 물리화학적 특성

제조된 고체 고분자 전해질 막중에 도입된 술폰산기, 아민기 및 HPA의 확인을 위하여 적외선 분광기(FT-IR, model 2000, Perkin Elmer Co.)를 이용하여 분석하였다. 또한 막의 열적 안정성을 확인하기 위하여 열질량 분석기(Thermo Gravimetric Analyzer, TS 2950, TA Instruments)로 25~600 °C의 범위에서 승온 속도를 10°C/min로 하여 분석하였고, 인장 강도를 알아보기 위해서 25 °C의 상온상태에서 tensile strength machine(LR 5K, Lloyd)을 이용하여 ASTM D 882에 의거해 막의 연신율을 측정하였으며, 식(1)을 이용하여 막의

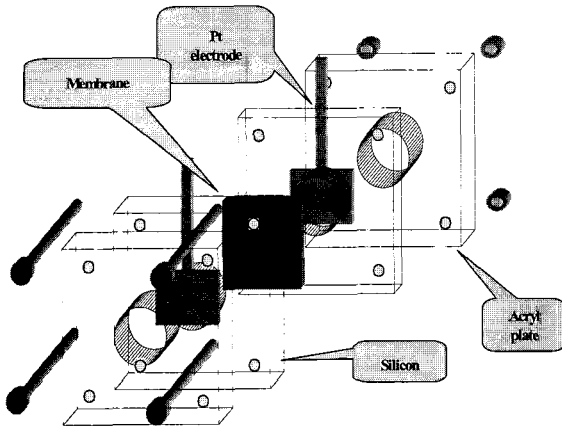


Fig. 2 Cell for measuring the ion conductivity of membrane

인장강도(σ)를 계산하였다.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1)$$

여기서 F는 파단시 최대하중(N), A는 막의 단면적(mm²)이다.

2.2.2. 전기화학적 특성

Fig. 2는 이온전도도 측정셀이며 아크릴을 이용하여 제조하였다. 막의 면적저항(area resistance, A.R.)을 측정하기 위하여 제조한 막을 KCl 수용액에 침적시킨 다음 진공펌프를 이용하여 막 기공 내의 공기를 완전히 제거하고, 측정셀의 중앙에 고정시킨 후, 측정셀의 하단부터 3 M KCl 수용액을 주입하여 순환시켰다. 이 때 측정셀은 양쪽극에 백금선과 연결된 백금전극을 1 cm 간격으로 부착시켜 acryl plate로 제작하였다. 3 M KCl 수용액을 마이크로 튜빙펌프(Eyela, Micro Tubing Pump, MP3)를 이용하여 20 mL/min의 유량으로 10분간 순환시켜 정상상태가 된 후 측정하였다. 측정된 면적저항을 이용하여 식(2)에 의하여 이온전도도를 계산하였다.

$$\kappa = \frac{1}{A.R.} \times l \quad (2)$$

여기서 κ 는 이온전도도[S/cm]이며 A.R.은 면적저항[$\Omega \cdot \text{cm}^2$]이고 l 은 막의 두께[cm]이다.

막의 이온교환용량(ion exchange capacity, I.E.C.)은 단위중량당 고분자 모체에 결합된 이온교환기의 수로 정의된다. 실질적인 면에서 이온교환기는 상대이온의 저장소라 할 수 있으며, 이온교환용량은 상대이온의 크기, 모양 및 성질과는 무관한 이온교환막의 중요한 물성치이다¹²⁾.

막의 이온교환용량은 다음과 같이 식 (3)으로 계산한다.

$$\text{I.E.C.} = \frac{\text{meq. cation exchange capacity}}{\text{gram of dry H}^+ \text{ form resin}}$$

$$= \frac{N_{\text{NaOH}} \times f_{\text{NaOH}} \times \frac{V_{\text{NaOH}}}{1000} - \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{sample}}} \times N_{\text{HCl}} \times f_{\text{HCl}} \times \frac{V_{\text{HCl}}}{1000}}{g \text{ dry membrane}} \times 1000 \quad (3)$$

여기서 f는 factor, N은 노르말농도 및 V는 부피이다.

이온교환용량 측정은 먼저 전처리 과정으로 약 2~3 g의 막을 증류수로 충분히 세척한 후 비이커에 막과 증류수를 넣고 약 24시간 교반해주었다. 그 후 막을 1 N HCl 수용액에 넣고 3~4회 용액을 교환해 주면서 48시간 동안 교반하여 H⁺의 이온형태로 바꾼다. 막을 다시 증류수로 중성이 될 때까지 세척해준다. 이상의 전처리 과정이 끝나면 막을 0.01 N NaOH 수용액 100 ml에 넣고 밀폐시킨 후 8시간 고속으로 교반해주고, 교반 후 용액을 20 ml(V_{sample}) 채취하여 0.01 N HCl 수용액을 이용하여 역적정 하였다.

함수율(water content, W.C.)은 제조된 이온 교환막을 꺼내어 표면에 부착된 수분을 여과지로 빨리 닦아 낸 다음 밀폐용기에 넣고 무게를 측정 한 후, 수분이 완전히 제거될 때까지 12 시간 이상 30°C에서 건조한 다음 밀폐용기에 옮겨 건조된 막의 질량을 전자저울(Mettler AJ180)로 측정

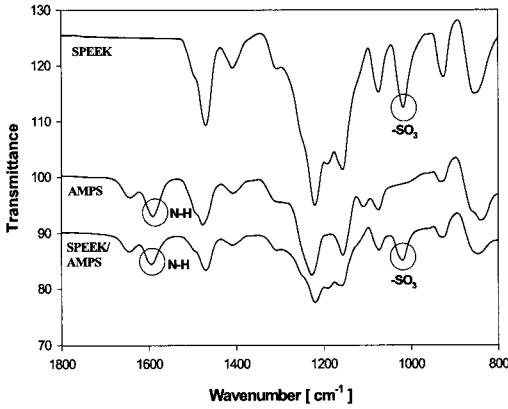


Fig. 3 FT-IR spectra of SPEEK, AMPS and SPEEK/AMPS Blends

하였다. 건조 탈수에 의한 질량 감소량을 건조수지 1 g 기준으로 구하여 함수율을 식 (4)에 의하여 계산하였다.

$$W.C. = \frac{g \text{ wet membrane} - g \text{ dry membrane}}{g \text{ dry membrane}} \times 100 \quad (4)$$

고정이온농도(fixed ion concentration, F.I.C.)는 이온 교환막에 들어있는 이온성을 띤 치환기의 농도를 수치로 나타낸 것이다. 이온교환용량과 함수율로부터 막 내부의 물에 대한 고정이온농도

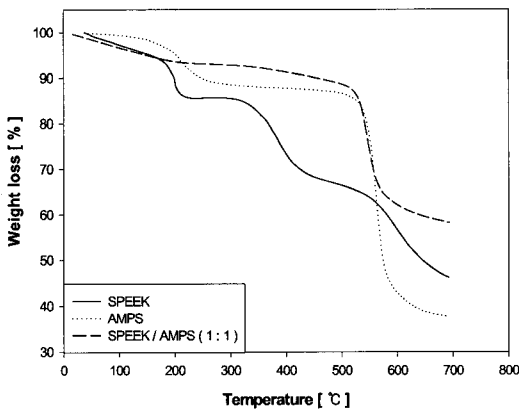


Fig. 4 TGA thermodiagrams of prepared membranes

를 아래의 식(5)로부터 계산하였다.

$$F.I.C. = I.E.C. / W.C. \quad (5)$$

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 BPSf에 아민기를 도입한 AMPS와 PEEK의 술폰기 도입 여부를 확인한 FT-IR 그래프이다. 1026 cm⁻¹에서 S = O의 비대칭 신축진동이 나타난 것을 확인함으로써 술폰화된 SPEEK의 제조를 확인하였고, 1,600 cm⁻¹ 부근에서 N-H의 굽힘 진동에 의한 아민기가 도입됨을 확인함으로써 AMPS가 제조됨을 확인하였다. 또한

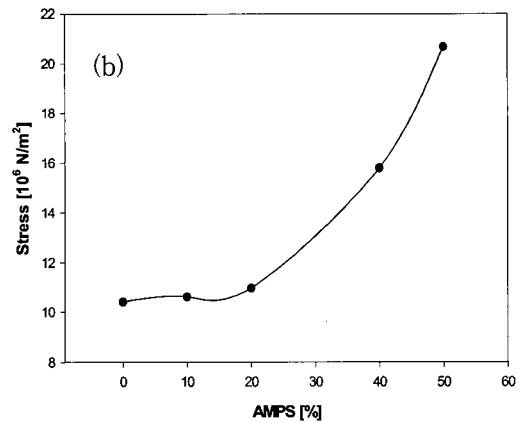
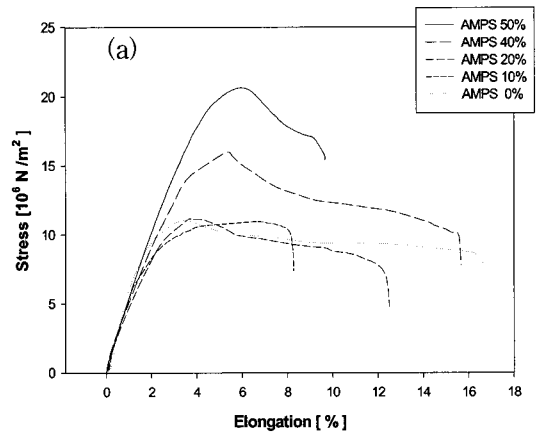


Fig. 5 Influence of AMPS on the tensile strength behaviors at room temperature; a) with elongation and b) AMPS content

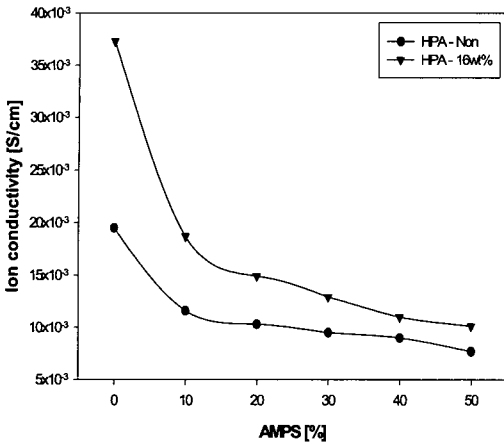


Fig. 6 Comparison of the proton conductivity of BPSf-NH₂ /PEEK-SO₃H membranes and BPSf-NH₂/ PEEK-SO₃H/HPA membranes at 25 °C

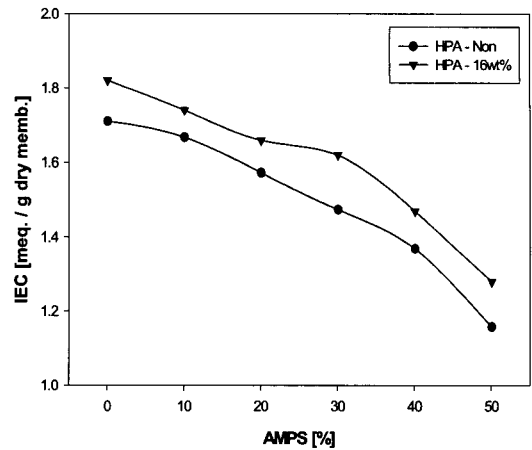


Fig. 7 Influence of AMPS content and HPA addition on the ion exchange capacity

SPEEK와 AMPS를 혼합한 막에서는 술폰산기와 아민기가 같이 도입되어 PEEK-SO₃H/BPSf-NH₂ 복합막이 제조되었음을 확인하였다¹³⁾. 또한 열적 안정성을 확인하기 위한 TGA 분석 결과는 Fig. 4에 나타내었다. Zaidi 등¹⁴⁾에 의하면 SPEEK에서 첫 번째 질량 감소는 황산그룹의 쪼개짐(splitting-off)에 의한 것이고, 두 번째 질량감소는 PEEK 자체에 의한 것으로 두 단계로 질량 감소가 일어난다고 보고된 바와 같이 300 °C 부근과 450 °C에서의 두번의 질량 감소를 확인 할 수 있었다. 아민기가 도입된 AMPS는 550 °C에서 질량감소를 확인하였고, BPSf-NH₂/PEEK-SO₃H의 혼합막은 550 °C 부근에서의 벤젠고리의 분해 외에는 다른 열손실이 없어 산-염기 혼합으로 인하여 열적인 안정성이 향상됨을 확인하였다.

Fig. 5는 AMPS 혼합량에 따른 연신율과 인장강도를 나타낸 그래프이다. PEEK-SO₃H와 BPSf-NH₂가 1 : 1로 혼합하였을 때 가장 우수한 인장강도 20.65 × 10⁶ N/m²를 나타내었고, 앞서 보고한 SPSf/HPA막⁸⁾의 인장강도 11.6 × 10⁶ N/m²보다 1.78배 증가하였고, SPEEK/HPA막¹⁰⁾의 인장강도 10.42 × 10⁶ N/m²보다 1.98배가 증가하였음을 확인하였다. 1 : 1로 혼합하였을 때 인장강도가

가장 우수한 이유는 산-염기가 서로 가교되어 고분자의 기계적 특성이 향상되었기 때문이다. 그러나 연신율의 특성은 인장강도와 반비례의 거동을 나타내었다.

Fig. 6은 AMPS혼합량 및 HPA 첨가 여부에 따른 이온전도도를 나타내었다. BPSf-NH₂/PEEK-SO₃H 혼합막은 AMPS의 혼합량이 증가할수록 이온전도도 등의 전기화학적 특성이 크게 감소하였으며 BPSf-NH₂와 PEEK-SO₃H의 혼합비가 1 : 1일 경우 이온전도도는 기존 SPEEK 막의 이온전도도와 비교했을 때 약 40%(7.7 × 10⁻³ S/cm)의 이온전도도를 나타내었다. 또한 SBPSf/HPA 막에 비교해서는 약 17.6%의 이온전도도가 확인되어 전기화학적 특성이 크게 감소하였다. 이는 산-염기가 서로 가교되어 술폰산기만 존재하는 막보다는 아민기가 존재하기 때문에 양이온 전도성은 상대적으로 저하되었고, 이를 보완하기 위하여 HPA를 첨가하였다.

그 결과 HPA를 첨가하지 않았을 때는 AMPS를 20% 혼합하였을 때 1.03 × 10⁻² S/cm로 Miyatake와 Watanabe⁷⁾가 보고한 수소 이온전도도 > 10⁻² S/cm의 조건을 만족하였지만, HPA를 첨가함으로써 AMPS를 50%까지 혼합하여도 1.01 × 10⁻² S/cm로 고체 고분자 전해질 막이 갖추어

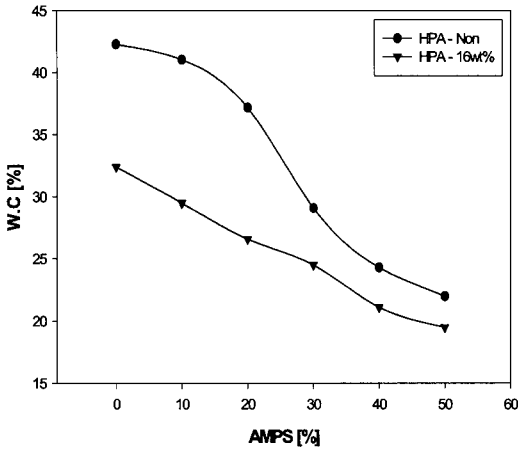


Fig. 8 Influence of AMPS content and HPA addition on the water contents

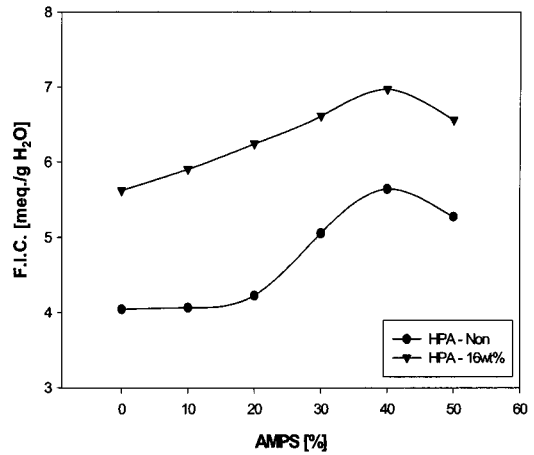


Fig. 9 Influence of AMPS content and HPA addition on the fixed ion concentration

야 할 조건에 만족하였다. HPA는 무기 고체 전해질 중 가장 전도도가 높은 고체로, 극성용매에 용해하여 안정한 Keggin형 음이온을 형성하고 HPA가 친수성 고분자 모체와 blend되면 수화된 HPA는 고분자 막의 기계적 물성치를 손상하지 않으면서 높은 양성자 전도도를 부여하기 때문에 HPA를 첨가한 막이 향상된 이온전도도를 보였다¹⁵⁾.

Fig. 7은 AMPS혼합량 및 HPA 첨가 여부에 따른 이온교환용량을 나타내었다. 이온전도도의 결과와 같이 AMPS의 양이 증가함에 따라 이온교환용량이 저하되었다. 그러나 HPA를 첨가함으로써 BPSf-NH₂와 PEEK-SO₃H의 혼합비가 1 : 1일 경우 이온교환용량은 1.16 meq/g dry memb.에서 1.28 meq/g dry memb.으로 10.3% 향상된 특성을 보였다.

함수율은 AMPS를 혼합함으로써 높았던 SPEEK막의 함수율이 낮아짐을 보였고 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 함수율이 42.3%로 높아서 쉽게 swelling되었던 SPEEK막이 AMPS혼합량에 따라 산-염기 가교도를 통해 swelling을 조절할 수 있었다. Kim 등¹⁵⁾은 HPA 첨가량이 증가할수록 술폰산기와 HPA의 강한 상호작용이 막 내에 술폰산기와 물과의 결합력보다 강하여 함수율이 낮아짐을 보고하였는데 본 실험에서도 HPA를 첨

가함으로써 함수율이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 9에서는 AMPS혼합량 및 HPA 첨가 여부에 따른 고정이온농도를 나타내었으며 AMPS의 혼합량이 40%에서 가장 높게 나타났다. 이는 AMPS 40% 이상 혼합했을 때 함수율의 변화는 거의 없는 반면 이온교환용량의 감소가 함수율 변화량보다 크기 때문에 AMPS 50%에서 고정이온 농도가 감소하는 결과를 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 PSf의 기계적 특성을 유지하기 위하여 PSf과 PPSS를 공중합 시켜 제조된 BPSf에 아민화 시킨 BPSf-NH₂와 술폰화된 PEEK-SO₃H를 산-염기 반응에 의하여 가교화시켜 고체 고분자 막을 제조하여 기계적 특성을 향상시키고자 하였고, 산-염기 반응에 의한 이온전도도 등의 전기화학적 성능이 저하되는 단점을 보완하기 위해 HPA를 첨가하여 막을 제조하였다. 제조된 막은 FT-IR을 통해 술폰산기와 아민기를 확인하여 산-염기 혼합막임을 보였고, TGA분석을 통해 550 °C까지 열적으로 안정한 특성을 보였다. 산-염기 가교에 의해 면적저항이 증가되어 이온전도도는 낮아지는 특성을 보였으나 HPA의 첨가로

SPEEK에 AMPS를 50 wt% 혼합한 산-염기 막의 이온전도도가 1.01×10^{-2} S/cm로 고체고분자 전해질 막으로서 응용 가능성을 확인하였다. 이때의 이온교환용량, 함수율 및 고정이온농도는 각각 1.28 meq./g dry memb., 19.5% 및 6.56 meq./g H₂O로 SPSf/HPA막과 SPEEK/HPA막보다는 다소 감소하였지만 Miyatake와 Watanabe⁷⁾가 보고한 고체 고분자 전해질 막의 조건을 충족하였다.

전기화학적 특성은 AMPS의 혼합으로 다소 감소하였으나 기계적 특성에서는 PEEK-SO₃H와 BPSf-NH₂가 1 : 1로 혼합하였을 때 인장강도 20.65×10^6 N/m²로 SPSf/HPA막과 SPEEK/HPA막보다 각각 78, 98% 향상되어 내구성이 우수한 고체 고분자 전해질 막으로 수전해 및 연료 전지에 응용 가능성을 확인하였다.

후 기

이 논문은 2005년도 고효율 수소에너지 제조 · 저장 · 이용기술 개발 사업단 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- 1) 원장목, “에너지 기술개발 현황 및 전망”, *Nice*, Vol. 23, NO. 5, 2005, pp. 498-505.
- 2) B. Sørensen, "Hydrogen and Fuel Cells : Emerging Technologies and Applications", Elsevier Academic Press, California, 2005.
- 3) J. Larminie, and A. Dicks, “Fuel cell system explained”; John Wiley & Sons, Ltd: New York, 2000.
- 4) D. G. Baird, J. Huang, and J. E. McGrath, "Polymer electrolyte membrane fuel cell", *Plastic Eng.*, Vol. 59, 2003, p. 46.
- 5) <http://www.dupont.com/fuelcells/products/nafiction.html>
- 6) R. J. Farranto, “The Generation of Hydrogen for the Solid Polymer Membrane Fuel Cell”, *Chimie*, Vol. 3, 2000, pp. 573-575.

- 7) K. Miyatake and M. Watanabe, “Recent Progress in Proton Conducting Membranes for PEFCs”, *Electrochem.*, Vol. 73, No. 1, 2005, pp. 12-19.
- 8) Y. K. Jung, H. J. Lee, I. Y. Jang, G. J. Hwang, K. K. Bae, K. S. Sim and A. S. Kang, "Preparation of Solid Polymer Electrolytes of PSf-co-PPSS/Heteropolyacid [HPA] Composite Membrane for Hydrogen Production via Water Electrolysis", *Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 16, No. 2, 2005, pp. 103-110.
- 9) X. Peixiang, P. R. Gilles, D. G. Michael, D. M. Serguei, W. Keping and K. Serge, "Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes", *J. memb. Sci.*, 229, 2004, pp. 95-106.
- 10) H. J. Lee, Y. K. Jung, I. Y. Jang, G. J. Hwang, K. K. Bae, K. S. Sim and A. S. Kang, "Preparation of Polyether ether ketone (PEEK) /Heteropolyacid(HPA) Blends Membrane for Hydrogen production via Electrodialysis", *Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 16, No. 1, 2005, pp. 40-48.
- 11) S. I. Jung, C. H. Ryo, A. S. Kang and H. S. Lee, "Manufacture and Current/Voltage Characteristics of Bipolar Membrane with Polysulfone", *J. Korea. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 14, No. 1, 2004, pp. 95-102.
- 12) F. G. Helfferich, "Ion Exchange", McGraw-Hill Book Co., New York, 1962.
- 13) C. J. Pouchert, "The Aldrich Library of FT-IR Spectra", 1st/ed., Aldrich Chem. Co., Wisconsin, 1998.
- 14) S. M. J. Zaidi, S. D. Mikhailenko, G. P. Robertson, M. D. Guiver and S. Kaliaguine, "Proton Conducting Composite Membrane

- from Polyether ether ketone and Hetero-polyacids for Fuel Cell Applications", *J. Membr. Sci.*, Vol. 173, 2000, pp. 17-34.
- 15) Y. S. Kim, F. Wang, M. Hickner, T. A. Zawodzinski and J. E. McGrath, "Fabrication and characterization of heteropolyacid/directly polymerized sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for higher temperature fuel cell applications", *J. Membr. Sci.*, Vol. 212, 2003, pp. 263-282.