

PEMFC 지지체용 PVdF/Laponite 강화 복합막의 특성평가

오슬기·황해영·김형준*·남상용†

경상대학교 나노신소재공학과, 공학연구원, 아이큐브 사업단, *한국과학기술연구원 연료전지연구센터
(2010년 6월 14일 접수, 2010년 6월 22일 수정, 2010년 6월 22일 채택)

Characterization of PVdF/Laponite Reinforced Composite Membranes for PEMFC Support

Seul Gi Oh, Hae Young Hwang, Hyoung Juhn Kim*, and Sang Yong Nam†

School of Materials Science and Engineering, Engineering Research Institute, i-Cube Center,
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

*Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received June 14, 2010, Revised June 22, 2010, Accepted June 22, 2010)

요약: 본 연구에서는 연료전지용 강화 복합막 지지체 제조를 위해 높은 다공성을 가지는 PVdF 평막을 제조하였다. 높은 다공도로 인한 낮은 기계적 강도를 보완하기 위한 방법으로 나노 사이즈의 laponite를 막 내에 분산시켰다. 제조된 PVdF/Laponite 복합막의 모폴로지 및 다공도는 SEM 분석 및 무게 중량법을 사용하여 평가하였고, 60% 이상의 다공도를 보였다. 첨가된 laponite 함량에 따른 막의 열적 안정성은 105°C, 135°C에서의 수축률을 이용하여 평가하였으며, laponite 함량이 5%일 때 135°C에서 MD와 TD방향으로의 열 수축률 2~3%와 2~3.5%를 나타내었다. Laponite 첨가 후 막의 기계적 강도가 향상되었으며, 순수 PVdF 막에 비해 약 30%의 모듈러스 증가를 나타내었다.

Abstract: In this study, high porous PVdF flat sheet membranes were prepared to obtain reinforced membrane support for polymer electrolyte membrane fuel cell. Nano-size laponite was randomly dispersed in the membranes to improve mechanical property which lowered by the high porosity. The morphology and porosity of prepared PVdF/Laponite composite membranes were examined using the SEM analysis and the weight method and all membranes showed over 60% porosity. The membrane thermal stability depending on the laponite contents in the composite membranes was evaluated by membrane heat shrinkage at 105°C and 135°C. MD and TD heat shrinkage of the PVdF composite membrane containing 5 wt% laponite was 2~3% and 2~3.5% at 135°C, respectively. The mechanical strength was enhanced after incorporating laponite particles and 30% increase in the modulus compared to pure PVdF membrane was obtained.

Keywords: reinforced membrane, fuel cell, laponite, phase separation, heat shrinkage

1. 서론

여러 전기 발생장치에 비해 가볍고 부피가 작으면서도 높은 전력을 공급해주는 polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) 분야에 많은 관심이 집중되고 있다. 또한 에너지 고갈, 환경 문제 등이 전 세계적인 이슈가 되면서 화석 연료의 대안으로 수소에너지를 이용한 연료전지의 중요성이 강조되고 있다. 고분자 전해질

연료전지는 수소이온 전도성을 가지는 막을 사용하여 80~120°C에서 작동하며 높은 에너지 밀도와 빠른 응답 특성을 가지고 소형화가 용이하다는 장점이 있다[1-3].

고온에서 구동 가능한 고분자 전해질 연료전지용 막-전극결합체(membrane-electrode assembly, MEA) 및 stack을 개발하기 위한 방안 중 높은 이온 전도도를 유지하면서 우수한 기계적 강도를 나타낼 수 있는 복합막 형태의 분리막을 제조하는 것이 제시되고 있다. 이러한 분리막 제조를 위한 다공성 지지체는 일반적인 고분자 분리막 제조에 사용되어지는 습식법에 의한 간단한 공

†주저자(e-mail: walden@gnu.ac.kr)

정에 의해 제조가 가능하다. 다량의 전해액을 함침 할 수 있어서 높은 이온 전도도를 나타낼 수 있는 다공성 지지체를 사용함으로써 우수한 기계적 강도를 유지하면서도 막의 두께를 낮출 수 있다.

Gore-Textile Associates사에서 개발한 Gore-Select™ 막은(Fig. 1) polytetrafluoroethylene (PTFE) 막에 Nafion® 용액을 주입시킨 형태로 높은 전류 밀도, 우수한 내구성 및 작동의 유연성 등의 장점을 가지는 복합막의 형태를 이루고 있다. Gore-Select™ 막은 가장 널리 상용화된 전해질 막인 DuPont사의 Nafion® 막에 비해 얇은 두께와 10배 이상의 이온전도도 및 우수한 기계적 강도를 가지는 것으로 보고되고 있다[4-8].

또한, 복합막의 열적, 기계적 물성을 향상시키기 위해 나노 사이즈의 clay를 도입한 연구가 활발히 진행되고 있다. Laponite는 clay의 한 종류로 리튬, 마그네슘, 규소를 포함하며 2:1의 비율로 구성된 tetrahedral silicate 층 사이에 나트륨이 위치하는 구조이다. Laponite는 높은 표면적(370 M²/g)과 길이 25 nm, 폭 0.92 nm의 균일한 실리케이트 결정 크기를 가진다. M. M. Doeff and J. S. Reed의 연구 결과에서 poly(ethylene oxide) (PEO)에 laponite를 첨가하였을 경우 이온 전도도가 향상되고 기계적 물성이 좋아지며 안정적인 구조를 나타낸다고 보고되었다. S. Charu의 연구에서는 polystyrene (PS)에 clay의 한 종류인 나노 사이즈의 montmorillonite를 도입하였을 경우에 열적 안정성이 강화되어졌음을 보고하고 있다[9-11].

본 연구에서는 우수한 화학적 저항성, 전해질 액과의 좋은 호환성 및 열적 안정성을 가지는 poly(vinylidene fluoride) (PVdF)를 사용하여 다공성 지지체 막을 제조하였다. 막의 높은 다공성으로 인한 열적, 기계적 물성의 감소를 보완하기 위해 나노 사이즈의 laponite를 막 내에 분산시켜 막의 안정성을 향상시키고자 하였다[12-15].

2. 실험

2.1. 실험 재료 및 시약

연료전지용 강화 복합막 지지체를 제조하기 위해 고분자로는 Solvay사의 Solef® 1012 PVdF를 사용하였고, 용매는 Samchun pure chemical (Korea)사의 N,N-dimethylformamide (DMF), clay로는 laponite RDS (Rockwood Additives Ltd. U.K)를 사용하였다. 빈용매로 사용되어진 탈이온화된 증류수는 Younglin Instrument의 Aqua

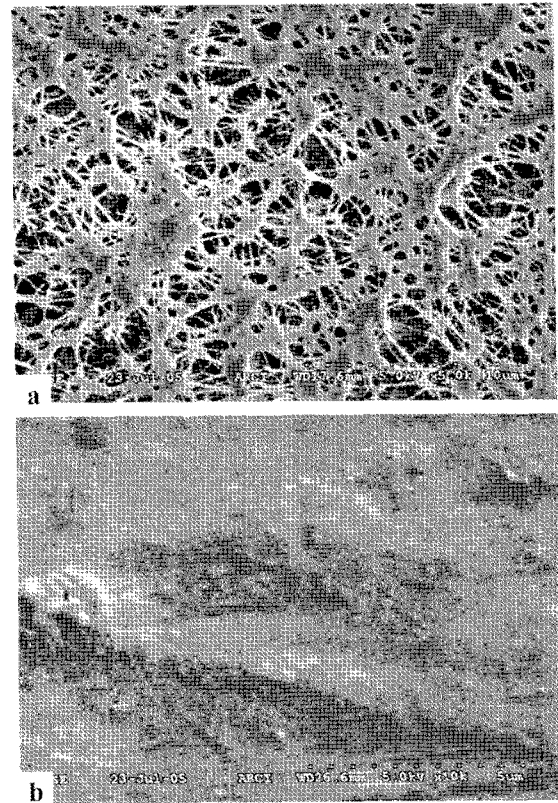


Fig. 1. Cross-sectional SEM image of the reinforced composite membrane. (a) porous PTFE membrane (Gore-tex®), (b) Nafion® impregnated Gore-tex®[7].

MAX 기기를 사용하여 제조하였다.

2.2. 다공성 분리막 제조

다공성 PVdF 평막의 제조 및 특성 평가에 관한 선행 연구에서 PVdF 고분자 함량이 20 wt%인 경우 막의 기계적 강도, 다공도, 열적 안정성이 가장 우수한 막이 제조됨을 보고한 바 있다[16]. 따라서, 본 연구에서는 20 wt% PVdF막에 다양한 함량의 laponite를 첨가하여 기계적 물성 및 열적 안정성이 향상된 연료전지용 지지체 막을 제조하고자 하였다. 20 wt% PVdF 고분자 용액은 DMF 용매 내에 고분자를 첨가한 후 mechanical stirrer를 이용해 300 rpm으로 교반함으로써 균일한 용액 상으로 제조되었다. 무기물의 고른 분산을 유도하기 위해 1, 3, 5 wt% laponite를 고분자 용액과 같은 용매인 DMF에 팽윤시킨 후, 제조된 PVdF 용액과 혼합하여 24시간 동안 교반하였다. 최종적으로 제조된 용액은 60°C 오븐에서 12시간 동안 탈기시켰다. 깨끗한 유리판 위에 Gardner knife를 이용하여 20~30 μm의 일정한 두께로 조절하

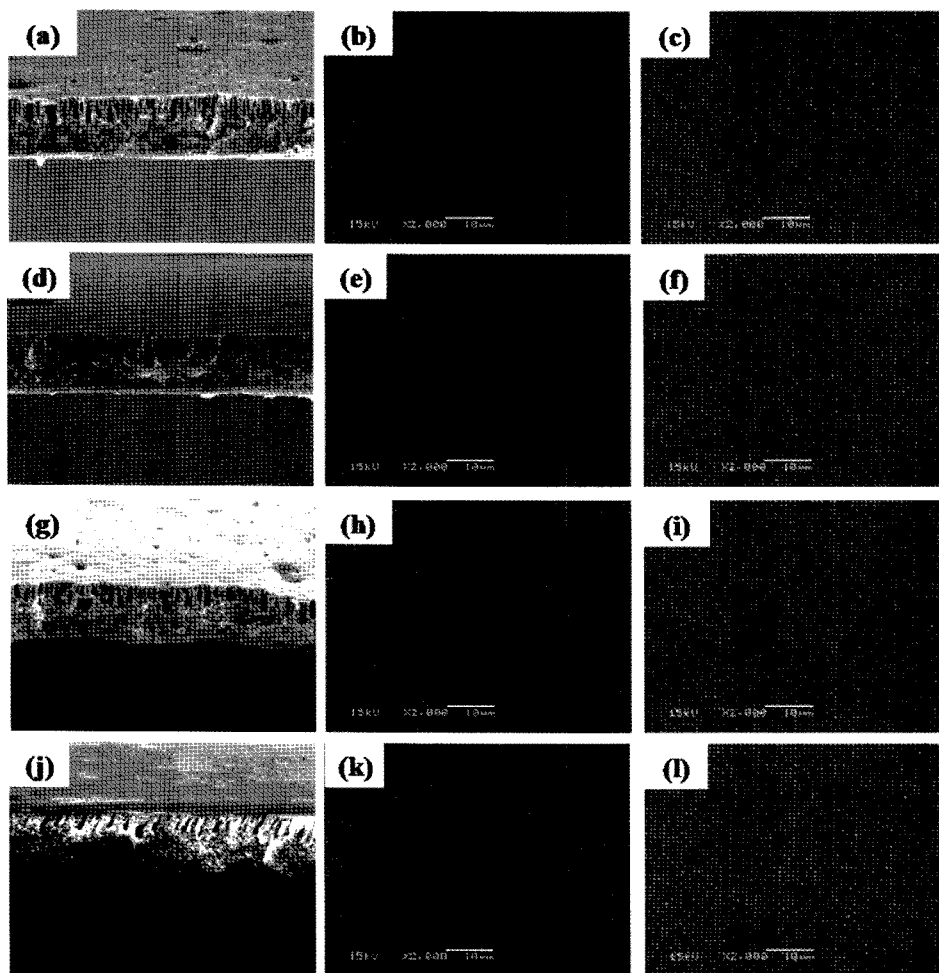


Fig. 2. SEM photographs of the porous PVdF (20 wt%) membrane with different retention time: (a) cross section (0 sec), (b) top side (0 sec), (c) bottom side (0 sec), (d) cross section (30 sec), (e) top side (30 sec), (f) bottom side (30 sec), (g) cross section (60 sec), (h) top side (60 sec), (i) bottom side (60 sec), (j) cross section (120 sec), (k) top side (120 sec), (l) bottom side (120 sec).

고, Auto bar coater를 이용하여 20 m/min의 속도로 캐스팅하였다. 캐스팅된 막은 공기 중 노출시간을 0, 30, 60, 120초로 조절하여 빈용매에 24시간 동안 함침시켜 용매-빈용매 교환에 의한 기공 형성 후 메탄올에 30분간 세척하여 막 속에 잔존하는 용매를 완전 제거시켰다. 세척된 막은 실온의 공기 중에서 충분히 건조시켜 최종적으로 원하는 다공성 분리막을 얻었다.

2.3. 다공성 분리막의 분석

분리막의 표면과 단면의 모폴로지를 관찰하기 위해 전자주사현미경(Scanning electron microscopy, SEM), Jeol JSM-6380LV (Japan)을 사용하였다. 샘플은 10 mA에서 100초 동안 금박코팅을 하였고, 분리막의 단면

을 관찰하기 위한 샘플은 액체 질소에 샘플을 얼려 분리막의 단면 구조가 파괴되지 않도록 순간적으로 부러뜨려 제작하였다.

제조된 분리막의 기공도는 다음과 같은 과정으로 측정된다.

- a. 건조된 분리막을 3×3 cm(가로×세로)로 자른 다음 두께를 재어 부피를 계산하고 무게를 측정한다.
- b. 자른 분리막을 n-butanol에 2시간 동안 함침시킨다.
- c. n-butanol에 완전히 함침된 분리막을 꺼내고, 필터 종이를 사용하여 표면의 n-butanol을 조심스레 닦아내고 무게를 측정한다.
- d. 최종적으로 다음의 식으로 기공도를 계산한다[17].

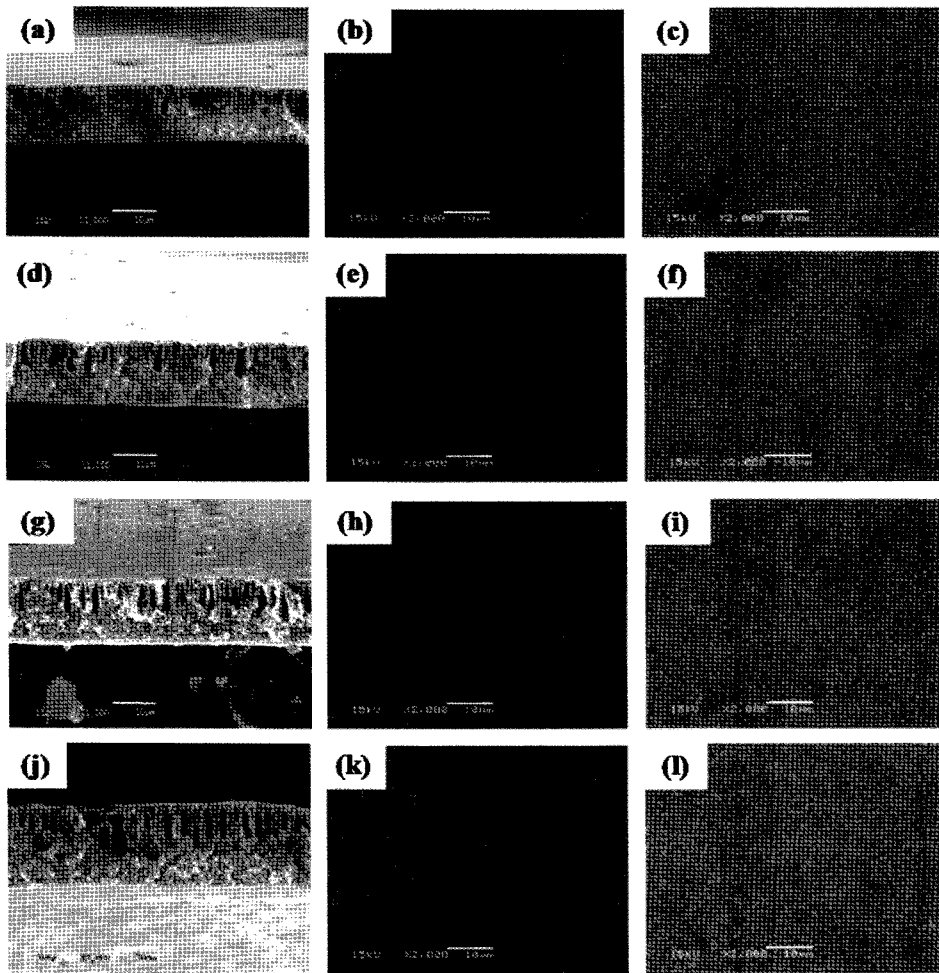


Fig. 3. SEM photographs of the porous PVdF (20 wt%) / Laponite (1 wt%) composite membrane with different retention time: (a) cross section (0 sec), (b) top side (0 sec), (c) bottom side (0 sec), (d) cross section (30 sec), (e) top side (30 sec), (f) bottom side (30 sec), (g) cross section (60 sec), (h) top side (60 sec), (i) bottom side (60 sec), (j) cross section (120 sec), (k) top side (120 sec), (l) bottom side (120 sec).

$$P(\%) = \frac{M_b / \rho_b}{M_p / \rho_p + M_b / \rho_b} \quad (1)$$

M_b : n-butanol에 함침된 분리막의 무게
 M_p : 건조된 분리막의 무게
 ρ_b : n-butanol의 밀도
 ρ_p : 건조된 분리막의 밀도

열수축률(heat shrinkage)은 제조한 다공성 분리막의 샘플을 5 × 18 cm 크기로 절단하고 일정한 온도(105°C, 135°C)의 오븐에 샘플을 넣어 8시간이 지난 후, MD (Machine Direction), TD (Transverse Direction) 방향으로 줄어든 길이와 처음 길이에 대한 백분율을 사용하여

열 수축율을 나타내었다. 분리막의 열수축률은 다음의 식을 이용하여 측정하였다.

$$\text{수축율}(\%) = \{ \ell - \ell' / \ell \times 100 \} \quad (2)$$

ℓ : 열 수축 전 시료의 길이
 ℓ' : 열 수축 후 시료의 길이

분리막의 기계적 물성은 Llody 사의 만능시험기를 사용하여 인장 강도 및 모듈러스를 측정하였다. Dumbbell 형 시편을 만들고 고무 표면의 지그를 사용하여 100 N의 load cell로 2 mm/min의 속도를 적용하여 측정하였다[18].

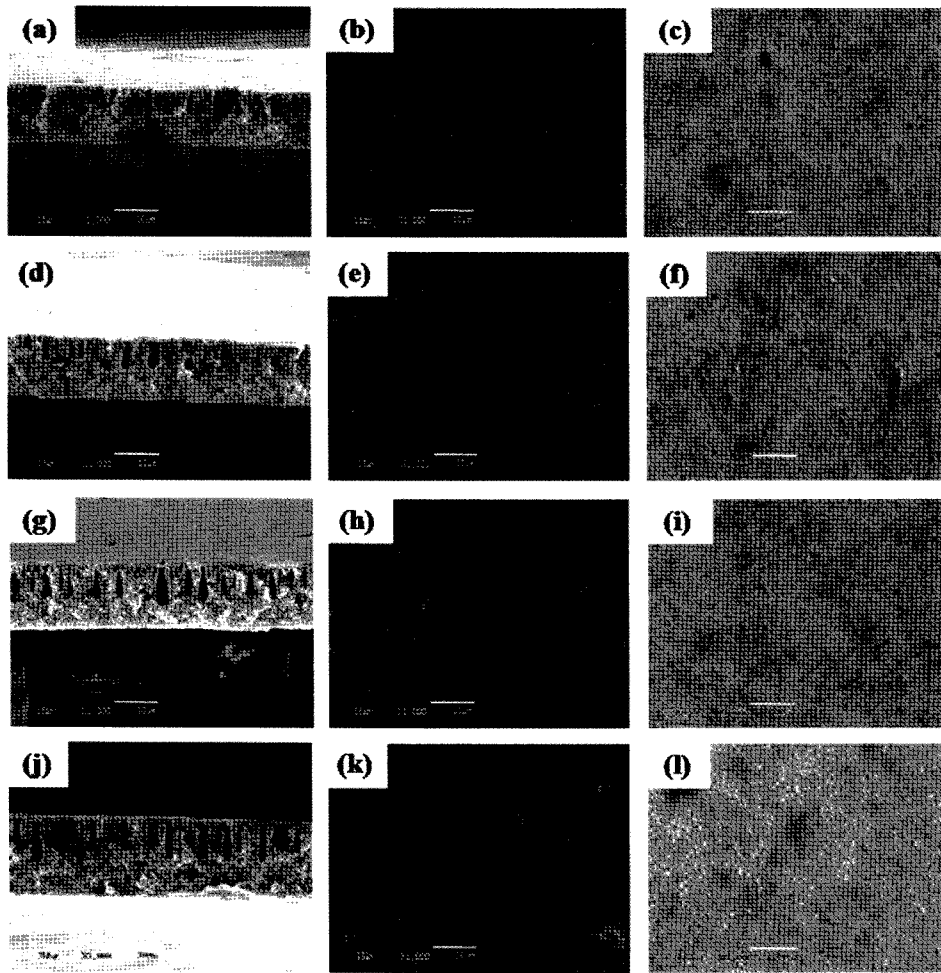


Fig. 4. SEM photographs of the porous PVdF (20 wt%) / Laponite (3 wt%) composite membrane with different retention time: (a) cross section (0 sec), (b) top side (0 sec), (c) bottom side (0 sec), (d) cross section (30 sec), (e) top side (30 sec), (f) bottom side (30 sec), (g) cross section (60 sec), (h) top side (60sec), (i) bottom side (60 sec), (j) cross section (120 sec), (k) top side (120 sec), (l) bottom side (120 sec).

3. 결과 및 토론

3.1. 제막 조건에 따른 모폴로지 및 다공도의 변화

제막 조건에 따른 막의 모폴로지 변화는 기계적 물성에 영향을 미치는 중요한 인자이며, 제조된 막의 단면 및 표면 모폴로지 확인을 위해 SEM 관찰이 이루어졌다. 삼성분계에서 다양한 용매 및 비용매의 종류, 상분리 공정 등에 의해서 생기는 용매 비용매간의 상호작용 차이는 최종적으로 형성되는 막 구조에 상당한 영향을 미친다. 용매 비용매의 교환속도가 빠르게 되면 finger-like 구조가 생기게 되어 막의 다공도는 높아지지만, 기계적 강도는 낮아지며, 용매-비용매 교환 속도가 느리게 되면 미세 기공을 포함하는 sponge-like 구조가 생기

고 finger-like 구조와는 대조적으로 다공도는 낮아지지만 기계적 강도는 높아지는 특성이 있다[19,20]. 본 연구에서 용매로 사용된 DMF는 n-methyl-2-pyrrolidone (NMP), dimethylacetamide (DMA)와 비교하였을 때, 물과의 혼화성이 좋지 못해 막의 단면 아랫 부분에 스펀지 구조 및 다공도가 다소 낮은 고분자 분리막을 형성하게 한다[21-23].

Figs. 2~5에 다양한 함량의 laponite를 포함하는 PVdF 용액을 이용하여 조절된 공기 중 노출 시간 하에서 제조한 다공성 분리막의 표면과 단면 모폴로지를 나타내는 전자주사현미경 사진을 볼 수 있다. 분리막의 단면 사진에서 확인할 수 있듯이, 막의 하단부의 sponge-like한 구조와 상부의 finger-like한 구조가 혼재함으로써, 다

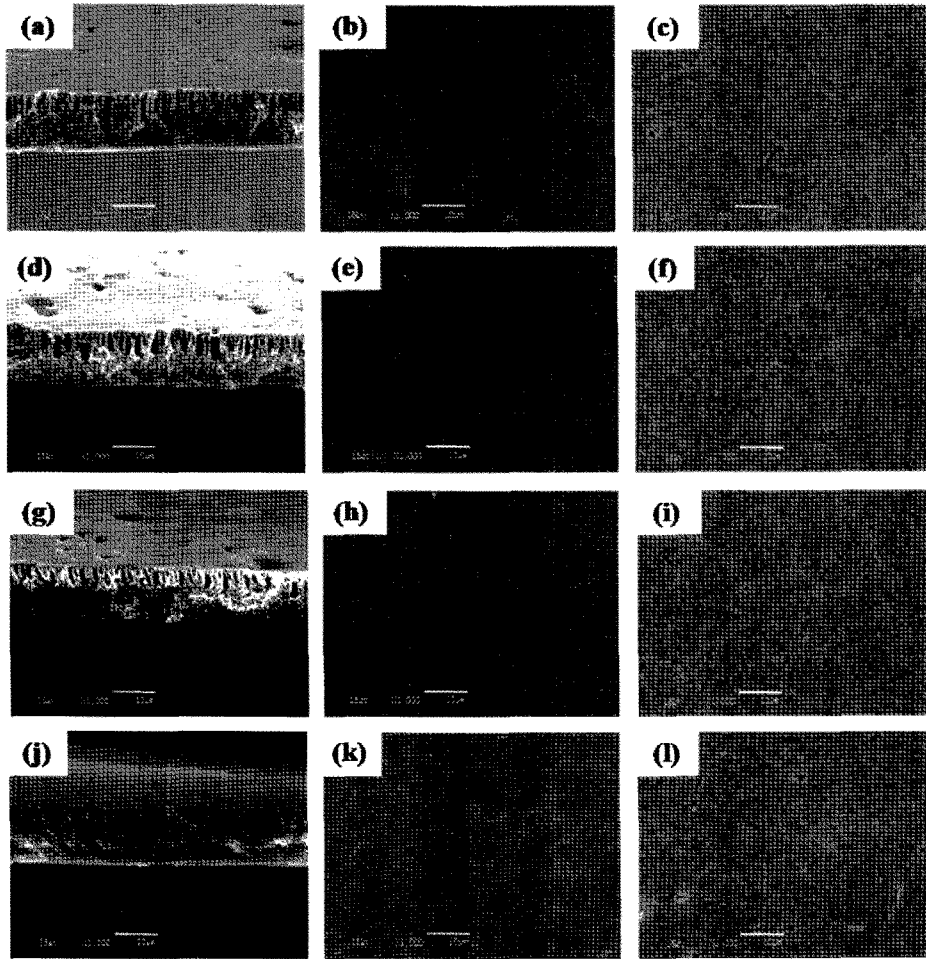


Fig. 5. SEM photographs of the porous PVdF (20 wt%) / Laponite (5 wt%) composite membrane with different retention time: (a) cross section (0 sec), (b) top side (0 sec), (c) bottom side (0 sec), (d) cross section (30 sec), (e) top side (30 sec), (f) bottom side (30 sec), (g) cross section (60 sec), (h) top side (60 sec), (i) bottom side (60 sec), (j) cross section (120 sec), (k) top side (120 sec), (l) bottom side (120 sec).

량의 전해액 함침 및 안정한 기계적 강도를 제공할 수 있는 막 구조가 형성된 것을 알 수 있다. 일반적으로 공기 중 노출 시간이 증가하면 용매의 휘발로 인한 두꺼운 스킨 층이 형성되고 기계적 강도도 높아지지만 [19] 휘발도가 낮은 DMF를 사용함으로써 본 연구에서 조절된 공기 중 노출 시간 범위 내에서는 막의 모폴로지에 영향을 미치지 않았다. 고분자 막 내에 균일하게 분산된 laponite는 고분자 용액의 상전이 속도 및 고분자의 극성 등에 영향을 미칠 수 있으나, 본 연구에서 첨가된 laponite의 양은 5 wt%가 최고이므로, 이 정도의 양으로는 기공도에 큰 변화를 주기 어렵기 때문에 막의 모폴로지는 laponite 함량 변화와 관계없이 동일한 구조를 나타내었다.

강화 복합막의 경우 지지체의 높은 다공도는 막 내 함침 가능한 전해액의 증가를 의미하고, 이는 연결된 이온 전달 네트워크를 제공하여 향상된 이온 전도도를 기대할 수 있다. 제조된 순수 PVdF막 및 PVdF/Laponite 복합막의 다공도를 평가하기 위해 무게 증량법이 사용되었고, 막의 공기 중 노출 시간 및 laponite 함량에 따른 다공도는 Fig. 6에 나타내었다. 제막 시 공기 중 노출 시간 제어 및 laponite 함량 변화 등에 관계없이 모든 막에서 60% 이상의 다공도가 관찰되었다.

3.2. 제막조건에 따른 기계적 강도의 변화

MEA 제조 방법으로는 가열 압착법과 직접코팅법이 있으며, MEA에 사용되어지기 위한 막은 부서지거나

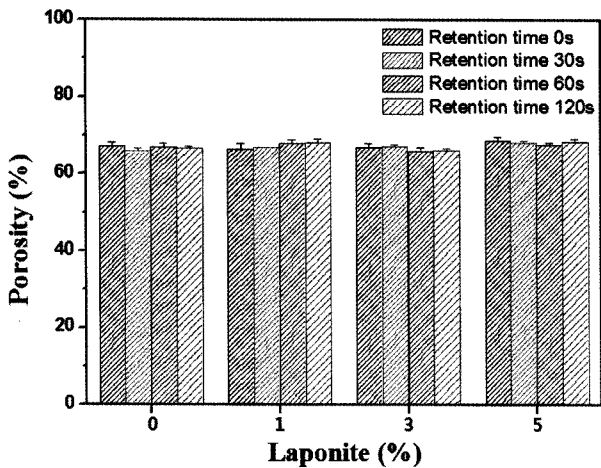


Fig. 6. Effect of laponite content and retention time on the porosity of the porous poly(vinylidene fluoride) membranes.

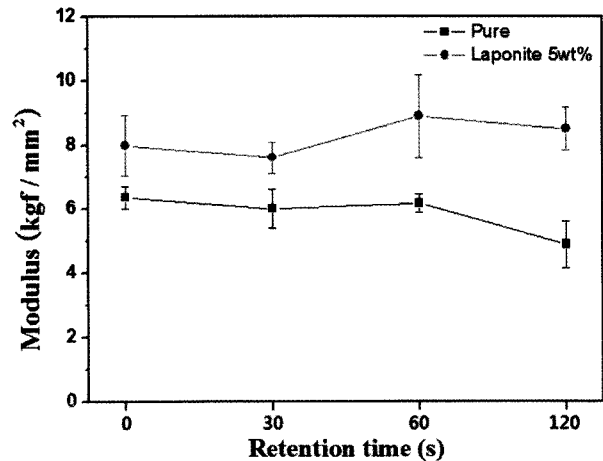


Fig. 8. Modulus of porous PVdF membranes with laponite content and retention time.

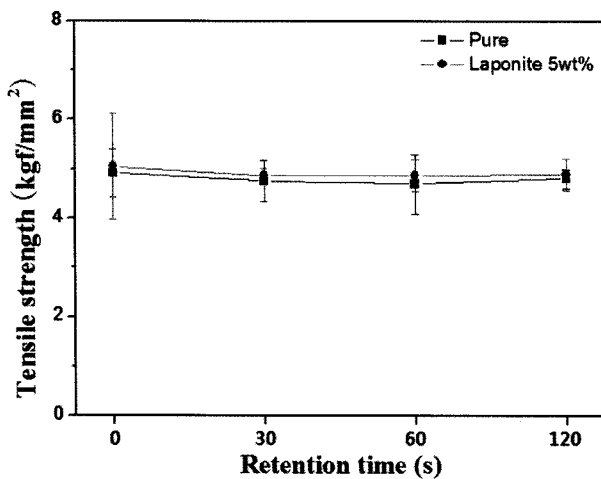


Fig. 7. Tensile strength of porous PVdF membranes with laponite content and retention time.

변형이 일어나지 않는 강도와 크기 안정성을 가지고 있어야 한다[24]. Figs. 7과 8에서 다양한 laponite 함량 및 공기 중 노출 시간의 변화에 따른 인장강도 및 모듈러스를 나타내었다. 순수 PVdF 막과 PVdF/Laponite 복합막을 비교하였을 때 순수 PVdF 막은 약 4.9 kgf/mm²를, PVdF/Laponite 복합막은 약 5 kgf/mm²로 공기 중 노출 시간의 변화에 관계없이 일정한 인장강도를 보였고, PVdF/Laponite 복합막의 인장강도가 순수 PVdF 막보다 다소 증가함을 확인하였다. 모듈러스 또한 순수 PVdF 막에 비해 PVdF/Laponite 복합막의 경우 약 30% 향상됨을 확인하였다. 결과적으로 나노 사이즈의 laponite 분산은 고분자와 silicate 층 사이에 강한 계면 상호작용을 형성시켜 막의 인장강도 및 모듈러스 등과 같은 기

계적 강도를 향상시킬 수 있다[14]. 복합막의 기계적 물성 향상은 MEA 두께를 감소시키며 MEA stack의 경량화 및 소형화의 구현이 가능하다.

3.3. 제막조건에 따른 열수축도의 변화

가열 압착법에 의한 MEA 가공 온도는 120~130°C로, 가공 온도 이상에서 고분자 전해질 막은 팽창이나 수축되지 않는 높은 치수 안정성을 가져야 한다. 또한 높은 열적 안정성을 가지는 고분자 막은 고온에서 장기 구동 가능하며 백금 촉매의 활성도를 증가시켜 고가의 촉매 사용량을 감소시킴으로써 경제적 효과를 얻을 수 있다. 막의 열적 안정성을 평가하기 위해 고온에서의 변형률을 측정하는 열 수축율에 대한 실험이 진행되었다. 열 수축 방향에 따라 각각 machine direction (MD, 제막 시 Gardner knife가 진행되는 방향)와 transverse direction (TD, MD방향과 수직이 되는 방향)으로 구분된다. Fig. 9는 105°C에서의 laponite 함량 및 공기 중 노출 시간 변화에 따른 열 수축율을 나타낸 것이다. 순수 PVdF 막의 경우 MD, TD방향으로 각각 2.1~2.7%, 2~2.4%의 열 수축율을 보였으며, 5 wt%의 laponite가 첨가 되었을 경우 MD, TD방향으로 각각 0.7~1.4%, 1.25~2%의 최소 열 수축 값을 나타내었다. 또한 첨가된 laponite의 양이 증가 할수록 열 수축율이 감소하였다. MEA 가공 온도보다 높은 135°C에서 측정된 열 수축율 결과는 Fig. 10에 나타내었으며, 105°C에 비해 다소 높은 수축률을 보였지만 첨가된 laponite의 양이 증가함에 따라 수축률이 감소하였다. 순수 PVdF 막의 열

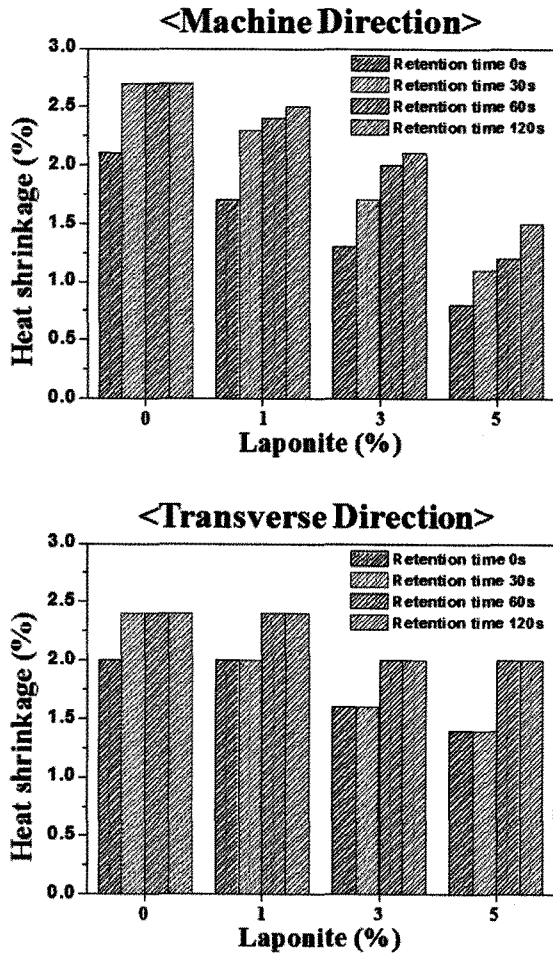


Fig. 9. Heat shrinkage of porous PVdF membranes with different laponite content and retention time at 105°C.

수축율은 MD, TD방향으로 각각 3.2~5.2%, 3.6~8.4%로 나타났으며 laponite의 함량이 5 wt%일 때 MD와 TD 방향으로의 열 수축율은 2~3%와 2~3.5% 결과 값을 보였다.

4. 결 론

높은 다공도를 가지는 고분자 지지체를 사용하여 다량의 전해액을 함침함으로써 높은 이온전도도를 가지는 강화 복합막을 제조하고자 하였다. 나노 사이즈의 laponite가 분산된 PVdF/Laponite 복합막을 상전이 법에 의해 제조하였고, 막의 열적, 기계적 안정성이 평가되었다.

1) 제조된 PVdF 복합막은 laponite 함량 및 공기 중 노출 시간의 변화에 관계없이 60% 이상의 높은 다공도

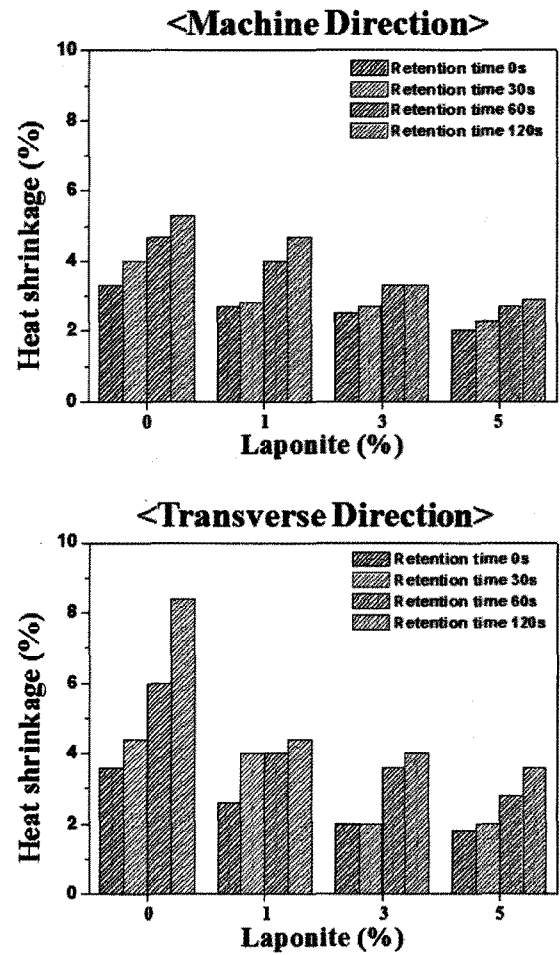


Fig. 10. Heat shrinkage of porous PVdF membranes with different laponite content and retention time at 135°C.

를 나타내었으며, 막의 전체적인 단면 모폴로지는 거대 기공을 포함하는 스펀지 구조를 보였다.

2) Laponite가 첨가된 PVdF 복합막의 경우 순수 PVdF 막에 비해 향상된 기계적 물성을 나타내었다. 특히 laponite 5 wt%가 첨가된 복합막의 경우 30% 이상의 모듈러스 증가를 보였다.

3) 순수 PVdF 막과 PVdF/Laponite 복합막의 고온에서의 열적 안정성을 측정하기 위한 열 수축율 실험결과로 105°C에서 순수 PVdF 막의 경우 MD, TD방향으로 각각 2.1~2.7%, 2~2.4%의 열 수축율을 보였으며, laponite 함량이 5 wt%일 때 MD와 TD방향으로 각각 0.7~1.4%와 1.25~2%의 열 수축율 최소 값을 나타내었다. 또한 첨가되는 laponite 양이 증가할수록 열 수축율이 낮아지는 것으로 보아 첨가된 laponite가 열적 안정성 증가에 영향을 미치는 것을 확인하였다.

감 사

본 연구는 대학산업기술지원단(UNITEF, 과제번호: 06A090626017) 및 한국과학기술연구원(KIST)의 “PEMFC 용 강화 복합막 Matrix 개발”(과제번호: 2E21030-09-028)에 대한 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Larminie and A. Dicks, “Fuel cell system explained”, *John Wiley & Sons, New York, NY* (2002).
2. D. G. Baird, J. Huang, and J. E. McGrath, “Polymer electrolyte membrane fuel cell”, *Plastic Eng.*, **59**, 46 (2003).
3. K. M. Nouel and P. S. Fedkiw, “Nafion-based composite polymer electrolyte membranes”, *Electrochim. Acta*, **43**, 2381 (1998).
4. S. Y. Ahn, Y. C. Lee, H. Y. Ha, S. A. Hong, and I. H. Oh, “Properties of the reinforced composite membranes formed by melt soluble ion conducting polymer resins for PEMFCs”, *Electrochim. Acta*, **50**, 571 (2004).
5. K. Ramya, G. Velayutham, C. K. Subramaniam, N. Rajalakshmi, and K. S. Dhathathreyan, “Effect of solvents on the characteristics of Nafion®/PTFE composite membranes for fuel cell applications”, *J. Power Sources*, **160**, 10 (2006).
6. K. M. Nouela and P. S. Fedkiwa, “Nafion®-based composite polymer electrolyte membranes”, *Electrochim. Acta*, **43**, 2381 (1998).
7. K. Ramya, G. Velayutham, C. K. Subramaniam, N. Rajalakshmi, and K. S. Dhathathreyan, “Effect of solvents on the characteristics of Nafion®/PTFE composite membranes for fuel cell applications”, *J. Power Sources*, **160**, 10 (2006).
8. O. Savadogo, “Emerging membranes for electrochemical systems: Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications”, *J. Power Sources*, **127**, 135 (2004).
9. T. N. Blanton, D. Majumdar, and S. M. Melpolder, “Advanced in X-ray Analysis”, *JCPDS - International Centre for Diffraction Data*®, **42**, 562 (2000).
10. S. Charu, “Studies on development of polypropylene-clay nanocomposite for automotive application”, *Mater. Sci. Eng.* (2008).
11. M. M. Doeff and J. S. Reed, “Li ion conductors based on laponite/poly(ethylene oxide) composites”, *Solid state ionics*, **113**, 109 (1998).
12. M. A. Jeong, D. H. Yu, M. J. Kho, J. W. Rhim, H. S. Byun, M. S. Seo, and S. Y. Nam, “Preparation and characterization of PVdF microporous membrane with additive for recharge battery”, *Membrane Journal*, **18**, 84 (2008).
13. J. Xi, X. Qiu, J. Li, X. Tang, W. Zhu, and L. Chen, “PVdF-PEO blends microporous polymer electrolytes; effect of PEO on pore configurations and ionic conductivity”, *J. Power Sources*, **157**, 501 (2006).
14. A. Magistris, P. Mustarelli, F. Parazzoli, E. Quararone, P. Piaggio, and A. Bottino, “Structure, porosity and conductivity of PVdF films for polymer electrolytes”, *J. Power Sources*, **97**, 657 (2001).
15. Y. W. Mai and Z. Z. Yu, “Polymer nanocomposites”, pp. 86~98, Woodhead Publishing Ltd., (2001).
16. D. H. Yu, M. A. Jeong, J. W. Rhim, H. S. Byun, Y. M. Lee, M. S. Seo, and S. Y. Nam, “Preparation and characterization of Microporous PVdF membrane for Li-ion recharge battery”, *Membrane Journal*, **17**, 233 (2007).
17. S. S. Choi, Y. S. Lee, C. W. Joo, S. G. Lee, J. K. Park, and K. S. Han, “Electrospun PVdF nanofiber web as polymer electrolyte or separator”, *Electrochim. Acta*, **50**, 339 (2004).
18. C. G. Wu, M. I. Lu, and H. J. Chuang, “PVdF-HFP/P123 hybrid with mesopores: a new matrix for high-conducting, low-leakage porous polymer electrolyte”, *Polymer*, **46**, 5929 (2005).
19. I. Pinnau and B. D. Freeman, “Membrane formation and modification”, *American chemical society, washington, DC Membr. Sci.*, **744**, (1999).
20. Muller, Dr. Heinz-Joachim and Floyd, Elizabeth, “Modified membrane”, *Australian patent office AU 2002214802 B2*, 07 25 (2002).

21. A. Bottino, G. C. Roda, G. Capannelli, and S. Munan, "The formation of microporous polyvinylidene difluoride membranes by phase separation", *J. Membr. Sci.*, **57**, 1 (1991).
22. T. H. Young, L. P. Cheng, D. J. Lin, L. Fane, and W. Y. Chuang, "Mechanism of PVDF membrane formation by immersion-precipitation in soft (1-octanol) and harsh (water) nonsolvents", *Polymer*, **40**, 5315 (1999).
23. M. Tomaszewska, "Preparation and properties of flat-sheet membranes from poly(vinylidene fluoride) for membrane distillation", *Desalination*, **104**, 1 (1996).
24. K. H. Lee, S. E. Nam, Y. K. Kang, S. O. Kim, and S. K. Kim, "Nanocomposite electrolyte membranes including hydrogen ionic conductive inorganic material, preparation method thereof and electrodes assembly using the same", *Korea patent office 10-0942426*, 02 17 (2010).