

## 고분자 전해질형 연료전지를 위한 알루미늄 실리케이트를 함유한 설폰화 폴리(비닐알코올) 복합막의 제조 및 특성연구

황인선\* · 남기석\*\*\* · 유동진\*†

\*전북대학교 수소·연료전지공학과, 특성화대학원, \*\*전북대학교 반도체·화학공학부  
(2011년 7월 6일 접수, 2011년 8월 10일 수정, 2011년 8월 10일 채택)

### Preparation and Characteristic Studies of Sulfonated Poly (vinyl alcohol) Composite Membranes Containing Aluminum Silicate for PEMFC

In Seon Hwang\*, Kee Suk Nahm\*\*\* and Dong Jin Yoo\*†

\*Department of Hydrogen and Fuel Cells Engineering, Specialized Graduate School, Chonbuk National University

\*\*School of Semiconductor and Chemical Engineering and Technology, Chonbuk National University

(Received 6 July 2011, Revised 10 August 2011, Accepted 10 August 2011)

#### 요 약

본 연구에서는 폴리비닐알코올(PVA)을 전해질 막으로 이용하기 위하여 가교제로서 글루타르알데히드(GLA)와 무기물 첨가제로 알루미늄실리케이트( $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ )를 사용하여 PVA/GLA/ $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$  복합막을 제조하였다. PVA/GLA/ $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$  복합막은 GLA의 비율이 증가함에 따라 함수율이 감소되었고, 알루미늄실리케이트 함량이 증가함에 따라 함수율 향상이 예상되어 수소이온 전도도가 향상되는 경향을 보였다. 제조된 고분자의 가교결합은 IR과 함수율의 경향성으로 확인되었다. 제조된 고분자의 열분석은 TGA에 의해 수행되었다. TGA의 분석결과 PVA/GLA 복합막은 가교결합으로 인하여 PVA보다 열안정성이 우수하였으며, 복합막의 알루미늄실리케이트의 비율이 증가할수록 열안정성이 더욱 증대되는 것을 알 수 있었다. 본 연구에서 제조된 복합막은 열안정성을 갖으며 60°C까지는 양이온전도도가 증가하는 경향을 갖지만 90°C로 온도가 높아짐에 따라 성능이 낮아지는 경향을 보였다. 따라서 보다 적극적인 노력을 통하여 향후 이온전도성 복합 전해질막으로 적용 가능성을 타진해야 할 것으로 기대된다.

**주요어** : 고분자전해질막, 복합막, 알루미늄실리케이트, 폴리비닐알콜

**Abstract** — PVA/GLA/ $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$  composite membranes were prepared through the reaction polyvinyl alcohol (PVA) with glutaraldehyde (GLA) as a cross-linking agent and subsequently adding aluminum silicate ( $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ ) as an inorganic material. The water uptake decreased as the GDL contents increased due to cross-linking process of PVA with GDL, and the ion conductivity increased as the  $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$  contents increased in PVA/GLA/ $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$  composite membranes. The cross-linking structure of the polymers was confirmed using IR and the tendency of water uptake. The thermal analysis of the copolymers was carried out by TGA. TGA results showed that PVA/GLA composite membrane were more heat-resistant than PVA due to the cross-linking of PVA, and the heat stability of the composite membranes improved much more as the concentration of  $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$  increased. Membranes prepared in this study seem to be have thermal stability and increase a tendency of the cation conductivity up to 60 °C, but to be exhibit lower performance tendency at over 90 °C. Therefore, it is necessary to do more aggressive effort to explore the possibility of application as an ion-conductive composite electrolyte.

**Key words** : polymer electrolyte membrane, composite membrane, aluminium silicate, polyvinyl alcohol

†To whom corresponding should be addressed.

Department of Hydrogen and Fuel Cells Engineering, Specialized Graduate School, Chonbuk National University, 567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do 561-756, Republic of Korea  
Tel : 063-270-3608; E-mail : djyoo@jbnu.ac.kr

## 1. 서 론

연료전지는 기존의 에너지 변환 방식과는 달리 화학 에너지를 전기에너지로 직접 변환함으로써 고효율, 고출력, 무공해 및 무소음의 특징을 갖는 열병합 발전 시스템으로 공해 물질의 배출이 낮다는 점에서 환경 친화적이라 할 수 있어 그 중요성이 점점 커지고 있다. 또한 연료전지 시스템은 앞으로 예상되는 급격한 전력 및 에너지 소비증가에 따른 에너지 고갈과 점점 더 심각해지는 환경문제를 해결할 수 있는 청정 에너지원으로서 부각되고 있다 [1-3].

현재까지 고분자 전해질 막은 Dupont사의 불소계 고분자인 나피온(Nafion)이 가장 널리 사용되어 지고 있으며, 이와 유사한 구조를 갖는 Dow Chemical의 Dow 막, Asahi Chemical의 Aciplex막, Asahi glass의 Flemion 막 등이 있다 [4-10]. 이와 같은 고분자 전해질 막들은 과불소계 지방족 구조를 갖으면서 술폰기를 이온교환 관능기로 이용하여 온화한 조건에서 높은 이온전도도 (~0.1 S/cm)를 나타내며, 불소에 의하여 높은 내화학성 및 열적 안정성을 나타내지만, 그 단가가 매우 높고 고온(>90°C)이나 건조한 환경에서는 물에 대한 젖음성(wettability)이 낮은 특성으로 인하여 이온전도도가 급격하게 저하되는 문제를 가지고 있다.

이에 따라 고가의 나피온을 대체할 목적으로 저렴하면서도 뛰어난 성능을 구현할 수 있는 고분자 이온전도체 개발을 위해, 최근에는 부분불소계 또는 비불소계 탄화수소 고분자 전해질 막에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다 [11-13]. 연구의 방향은 크게 비불소계 내열성 고분자에 술폰기 도입을 통한 새로운 공중합체 또는 블록 공중합체(block copolymer) 소재 개발에 관한 연구와 유-무기물질들을 이용한 나노복합체(nanocomposite), 도핑(doping), 블렌딩(blending), 가교(bridge) 등을 통하여 기존 소재의 특성 향상에 관한 연구로 구분 지을 수 있다.

본 연구에서는 이러한 결점을 극복하기 위한 하나의 노력으로 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol) [14-15]를 기초로 하고 가교제로 글루타르알데히드 (glutaraldehyde)을 사용할 뿐만 아니라 수분 보유력이 우수한 알루미늄 실리케이트(aluminum silicate)을 포함하는 복합막을 제조하였다. 제조된 복합막의 구조 확인, 열분석, 상관찰(morphology)을 FT-IR, DSC, TGA, SEM 등으로 각각 확인하였으며, 이들의 함수율과 수소이온전도도 등의 분석을 통해 고분자전해질막 연료전지(PEMFC)

로서의 성능을 평가하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약

가수화된 polyvinyl alcohol(PVA)은 평균분자량 89,000~98,000 g/mol을 갖는 Aldrich Co.에서 구입하여 사용하였고 가교제로 사용된 글루타르알데히드(GLA)는 평균분자량이 100.12 g/mol인 25% 수용액을 JUNSEI사에서 구입하여 사용하였다. 복합된 무기화합물 알루미늄실리케이트( $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ )는 Dae Jung Chem.사에서 구입하였으며, 황산은 SHOWA에서 구입하여 사용하였다.

### 2-2. 막의 제조

PVA(2 g)를 3차 증류수(18 mL)에 90°C에서 3시간 동안 교반하면서 완전히 녹여 상온까지 떨어뜨린 후, 가교제인 GLA(2 mL)를 첨가한 후 상온에서 2시간 이상 교반하였다. 제조된 용액에 알루미늄실리케이트(1, 3, 5 wt%)를 첨가한 후 3시간 동안 교반하였다. 제조된 용액을 유리판에 도포한 후, 항온 건조기를 이용하여 80°C에서 12시간 동안 건조하여 복합막을 제조하였다. 건조된 막을 1 M 황산용액에 1시간 동안 담근 후 꺼내어 상온에서 건조시킨 다음, 3차 증류수에 수차례 헹구어 복합막에 존재하는 잔여 황산을 제거하여 사용하였다.

### 2-3. 구조 및 상관찰(FT-IR, SEM)

제조된 막은 가교된 결합을 확인하기 위하여 FT-IR (Spectrum GX, PERKIN ELMER)을 통해 400~4000  $cm^{-1}$  파장범위에서 스펙트럼의 변화를 관찰하였으며 [16-17], 주사전자 현미경(JSM-6400, JEOL)을 통하여 복합막의 표면 및 단면을 관찰하였다.

### 2-4. 열분석

제조된 막은 TGA(TGA Q50, TA Instruments-Waters) 분석 장비를 사용하여 열에 대한 저항성을 관찰하였다. 시료는 10 mg 이하로 사용하였으며 공기 중 실온에서 800°C까지 10°C/min 속도로 상승하면서 온도에 따른 시료의 무게 감소를 측정하였다. 측정은 질소 분위기에서 10°C/min으로 열을 가하였으며 30°C~800°C 범위에서 측정하여 확인하였다. DSC 열량분석은 TGA Q50

(TA Instruments-Waters) 분석장비를 사용하여 측정하였다.

2-5. **함수율**

제조된 막은 함수율을 측정하기 위하여 일정한 크기 (1 cm x 3 cm)로 준비되었다 [18-19]. 준비된 막은 90°C의 항온 건조기에서 1시간동안 건조하여 막의 내부에 존재하는 잔여 수분을 모두 제거한 후 무게를 칭량하였다. 칭량된 막은 25°C의 초순수에서 10시간동안 완전히 침적시킨 후 꺼내 여과지를 이용하여 잔여 수분을 모두 제거하였다. 수분이 제거된 막은 무게를 칭량하였으며 함수 전후에 칭량된 막은 정의된 다음의 식을 통하여 함수율을 측정하였다.

$$\text{함수율(\%)} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100$$

단,  $W_{\text{dry}}$  및  $W_{\text{wet}}$ 는 각각 건조시킨 막 및 물로 포화된 막의 무게를 나타낸다.

2-6. **수소이온전도도(Proton conductivity)**

제조된 전해질 막을 2.5 cm x 0.5 cm로 만든 뒤 측정 셀(cell)에 고정된 후 BakkTech conductivity test cell을 이용, 상대습도 100% 가슴에서 30°C, 60°C 및 90°C로 온도를 변화시키면서 4-단자법(4-probe method)을 통한 수소이온전도도를 측정하였다 [19-20]. 산술식은 다음식과 같다.

$$\sigma \text{ (mS cm}^{-1}\text{)} = (L / (R \times W \times T))$$

여기서,  $\sigma$ 은 이온전도도를 나타내고, L은 측정 전극 사이의 길이(cm)를 나타내고, R은 저항( $\Omega$ )이고, W는 막의 넓이(cm), 그리고 T는 막의 두께(cm)를 말한다.

3. **결과 및 고찰**

3-1. **알루미늄실리케이트가 포함된 폴리비닐알코올 복합막의 제조**

폴리비닐알코올 복합막을 제조하기 위하여 3차 증류수에 PVA(10 wt% PVA수용액)를 넣고 90°C에서 3시간 동안 교반하면서 완전히 녹인 후 상온으로 서서히 떨어뜨렸다. 이어서 가교제인 GLA를 PVA수용액 2 mL를 첨가한 후 상온에서 2시간 이상 교반하였

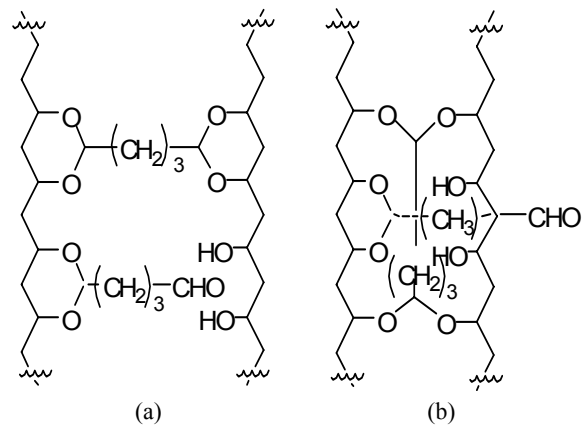


Fig. 1. Possible structures of PVA-GLA cross-linking process.

Table 1. Nomenclature of composite membranes.

	Polyvinyl alcohol	Glutaraldehyde	Aluminum Silicate
PVA	10 wt%		
CPVA	10 wt%	15%	
CPVA-AS1	10 wt%	15%	1 wt%
CPVA-AS3	10 wt%	15%	3 wt%
CPVA-AS5	10 wt%	15%	5 wt%

다. Fig. 1에 생성 가능한 구조식(a와 b)을 제시하였다. 구조식(a)는 어떤 GLA의 한쪽 알데하이드 기가 제1의 PVA에 결합하고 그 GLA의 다른 쪽 알데하이드 기가 제2의 PVA에 결합되어 있으며, 일부는 한 알데하이드 기만 붙어있음을 나타내고 있다. 구조식(b)는 어떤 GLA의 한쪽 알데하이드 기가 제1 및 제2의 PVA에 결합되어 있으며, 그 GLA의 다른 쪽 알데하이드가 제1 및 제2의 PVA에 동시에 결합되어 있는 것을 나타내며, 일부는 한 알데하이드 기만 붙어있음을 대표적으로 도시하고 있다.

계속하여 이 용액에 PVA에 대하여 1, 3, 5 wt%의 알루미늄실리케이트를 첨가한 후 3시간 동안 교반하였다. 제조된 용액을 유리판에 도포하고 항온 건조기를 이용하여 80°C에서 12시간 동안 건조하여 막을 제조하였다. 건조된 막은 1 M 황산용액에 1시간 동안 담근 후 꺼내어 상온에서 건조시켰다. 건조된 막은 3차 증류수에 수차례 헹구어 막에 존재하는 잔여 황산을 제거하였다. 가교된 폴리비닐알코올에 알루미늄실리케이트를 첨가하여 제조한 복합막에 대한 각각의 성분을 Table 1에 정리하였다.

3-2. 제조한 복합막의 특성 연구

적외선 스펙트럼은 유기분자의 기능기(functional group) 들을 확인할 수 있는 분석법이다 [16-17]. 제조된 복합 막의 FT-IR 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. 측정 결과에 따르면 3000~3600  $\text{cm}^{-1}$ 에서 하이드록시기(-OH)의 흡수띠와 2900  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-H 신축진동 흡수띠를, 1440  $\text{cm}^{-1}$ 과 1330  $\text{cm}^{-1}$ 에서 각각  $\text{CH}_2$ 와  $\text{CH}_3$ 의 C-H 굽힘진동 흡수띠를 각각 확인하였다. 글루타르알데히드를 첨가함으로써 생성되는 소량의 aldehyde의 흡수

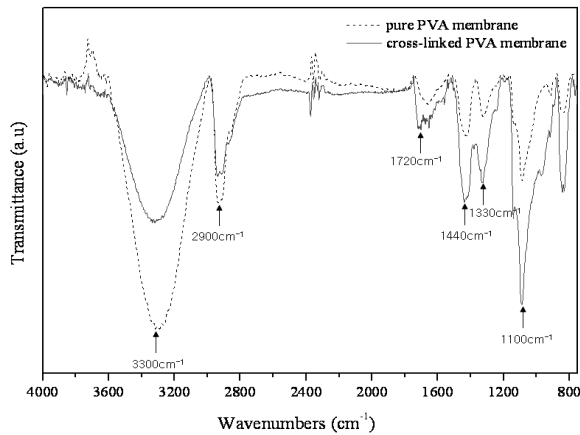


Fig. 2. IR reflectance spectrum of the Pure PVA membrane and cross-linked PVA membrane.

띠는 2800  $\text{cm}^{-1}$  및 1720  $\text{cm}^{-1}$ 에서 약간 보여주고 있고 1100  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 C-O 단일결합의 흡수띠를 보이고 있다. 특히 3000~3600  $\text{cm}^{-1}$ 의 하이드록시기(-OH)의 흡수띠의 세기가 상대적으로 작아지며 1440  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $\text{CH}_2$ 와 1330  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $\text{CH}_3$ 의 굽힘진동 흡수띠의 세기는 비교적 커지고, 또한 1100 $^{-1}$ 에서 C-O 단일결합의 흡수띠가 급격히 커지는 것으로 보아 폴리비닐알코올과 글루타르알데히드가 반응하여 가교를 형성하고 있음을 명백히 보여주고 있다. 이러한 결과는 다음에 제시한 SEM 분석을 통해서도 확인하고자 하였다.

가교 결합 후 제조된 폴리비닐알코올 막의 구조와 형태를 보다 명확하게 규명하기 위해 주사터널현미경(SEM)을 이용한 분석을 수행하였다(Fig. 3). Fig. 3은 폴리비닐알코올과 가교 결합된 폴리비닐알코올 막의 표면 조직과 단면의 조직 형태를 보여주고 있다. 각각의 막 표면은 평평하고 균일한 형태를 갖고 있으며 서로 비슷한 조직을 나타내고 있으나 단면의 경우는 서로 다른 모습을 보여주고 있다. 순수한 폴리비닐알코올 막의 단면은 표면과 유사한 형태로 균일함과 평평함(Fig. 3a)을 보이거나 가교 결합된 막 단면의 경우는 다소 주름져 있는 형태를 보이고 있으며(Fig. 3b), 이것은 가교 결합이 이루어지면서 물리적 성질이 변화되는 요인 때문일 것으로 판단된다. 또한 가교된 폴

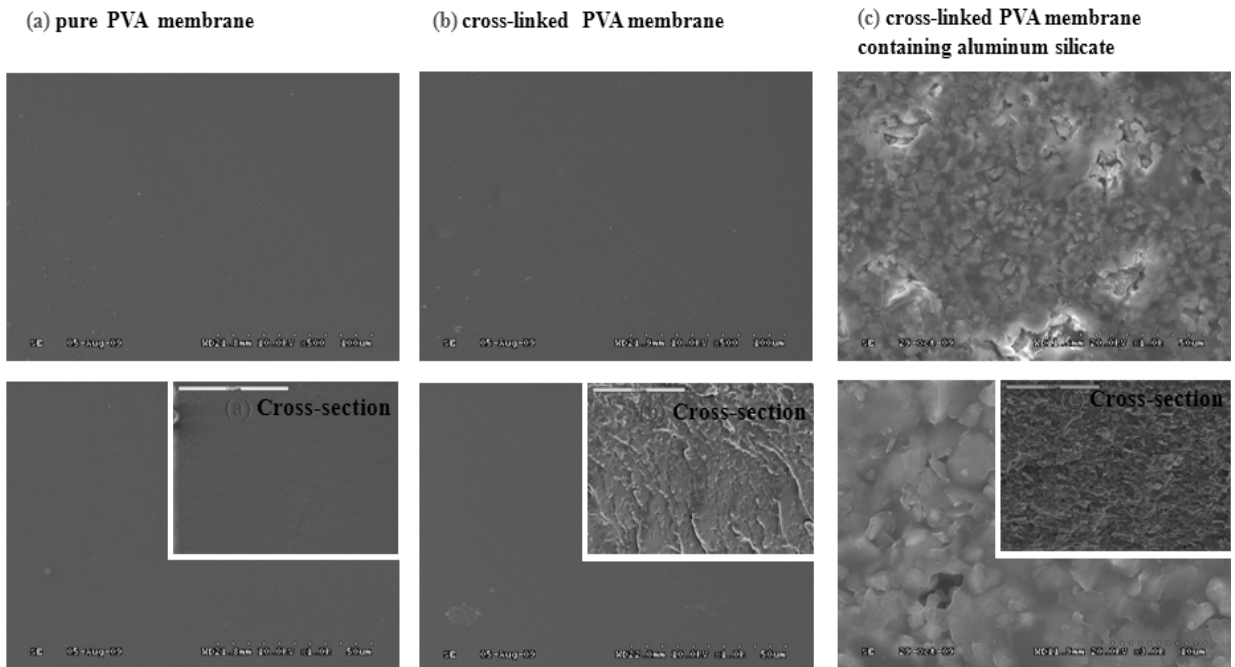


Fig. 3. SEM image of (a) Pure PVA membrane (b) cross-linked PVA membrane (c) cross-linked PVA membrane containing aluminum silicate.

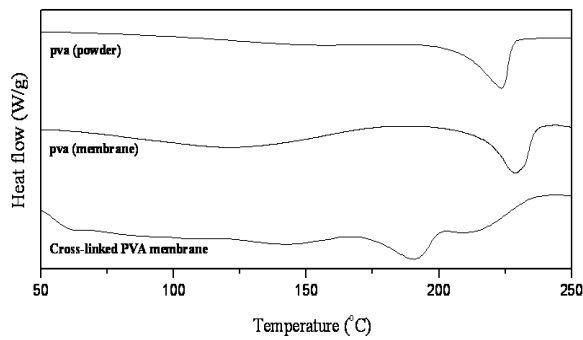


Fig. 4. DSC thermograms of the PVA powder, PVA membrane and Cross linked PVA membrane.

리비닐알코올에 알루미늄실리케이트를 소량 혼합하여 생성된 막의 경우 주름사이에 작은 입자들이 존재함을 보이는 것을 볼 수 있다(Fig. 3c). 이후 실온에서 황산을 처리함으로써 남아있는 알코올 잔기에 황산기가 도입된다면 황산기는 공유결합으로 존재할 가능성이 있으며, 또한 친수성을 갖는 알루미늄실리케이트에 부분적으로 황산이 존재한다면 약한 물리적 결합으로 존재할 것으로 판단된다.

Figure 4는 온도에 따른 폴리비닐알코올과 가교된 폴리비닐알코올 막의 용융온도를 나타내고 있다. 폴리비닐알코올의 분말과 막의 형태인 경우는 약 220°C 정도로 유사한 모습을 보였으나 가교 결합된 폴리비닐알코올의 막은 상대적으로 낮은 용융온도를 보여주고 있다. 폴리비닐 알코올은 반결정성 물질로 잘 알려져 있으나 가교 결합으로 인한 막의 결정질 부분이 감소하고 비정질 영역이 증가함으로써 막 전체 조직의 변화에 관여하기 때문에 용융온도가 낮아졌을 것으로 보인다.

복합막의 열 안정성을 TGA를 이용하여 측정하였는데, 승온에 따른 무게 감소 그래프를 Fig. 5에 나타내었다. 우리가 제조한 각각의 전해질 막을 40-550°C까지 분당 10°C씩 온도를 올리며 측정하였다.

순수한 폴리비닐알코올 막의 경우 첫 손실은 약 100°C 주변으로써 사용된 용매나 가교제로 인해 막내에 함유된 수분으로 일어난다. 두 번째 손실 구간은 약 220°C에서 부터 일어나며 250°C까지 상당히 심한 감소를 보여주는데 이는 막 자체의 분해가 시작되는 부분이다. 이러한 PVA에 비하여 CPVA는 약 260°C 부터 막의 분해가 시작되며 분해 정도 또한 PVA 보다 상당히 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이는 화학적 가교 결합으로 인하여 막 자체의 열적 안정성이 개

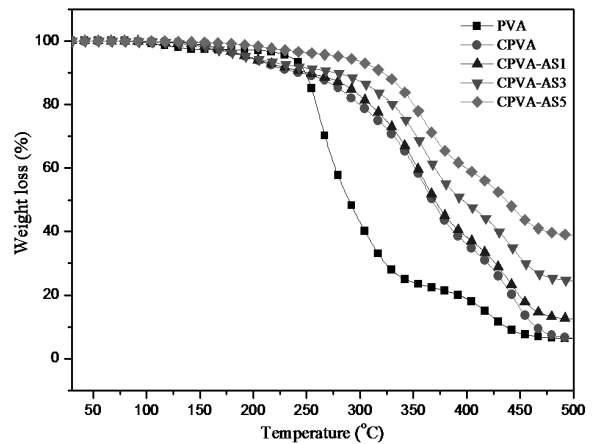


Fig. 5. TGA thermograms of the five PVA-based membranes.

선됨을 보여준다. CPVA-AS1,3,5는 알루미늄실리케이트 함량에 따른 열적 거동을 보여주고 있다. 질량 감소가 일어나 막의 분해가 시작되는 온도는 약 270°C로 각각 약 12%, 10%, 5% 손실을 보여줌으로써 알루미늄실리케이트가 함유되지 않은 막에 비하여 높은 온도에서 분해됨을 알 수 있다. 분해가 시작되는 온도가 증가하고 분해 정도가 감소하는 것은 막에 함유된 알루미늄실리케이트가 막의 안정성에 기여하는 것으로 예상된다. 즉, 알루미늄실리케이트 함량이 증가함에 따라 열분해가 시작되는 온도가 보다 높은 온도로 이동되어졌음을 명확하게 알 수 있다. 또한 무기물 도입에 의해 복합막이 단일막에 비해 열 안정성이 개선되는 경향을 보였다. 관찰된 결과로서 가교 결합과 무기화합물의 도입에 의해 열적 안정성의 개선은 제작된 물질이 200°C 이하의 온도에서 사용 가능함을 보여주고 있다.

Water uptake(흡수율)는 술폰산기로 인해 물을 머금은 정도를 수치화 한 것이다 [18-19]. 만들어진 전해질막은 150°C에서 24시간 진공건조한 뒤, 완전 건조된 전해질막의 질량( $W_{dry}$ )을 측정하고 증류수에 24시간 잠근 뒤 꺼내어 표면의 증류수를 닦아내고 젖어있는 전해질막의 질량( $W_{wet}$ )을 측정한다. 이 수치는 실험부분 2.5의 식을 이용하여 수치화하였고 Fig. 6는 PVA/GLA/ $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$  복합막의 흡수율의 변화를 GLA의 농도의 함수로 나타낸 것이다.

가교되지 않은 막의 경우 친수성 영역인 하이드록시기(-OH)의 수가 가교된 막에 비하여 많기 때문에 물 흡수율이 높게 나왔으며 가교제인 글루타르알데히드의 첨가량이 증가할수록 다소 낮은 물 흡수율을 보였

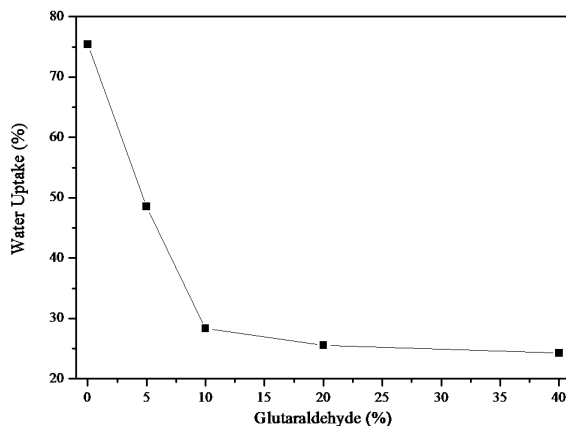


Fig. 6. Water uptake of Cross-linked PVA membrane.

다. 이것은 글루타르알데히드가 폴리비닐알코올의 하이드록시기 부분에 결합되어 친수성 영역이 감소함으로써 흡수율이 낮아졌을 것으로 보인다.

Fig. 7은 알루미늄실리케이트가 복합된 폴리비닐알코올 막을 100% 가습조건과 온도변화에 따른 이온 전도성 [19-20]을 보여주고 있다. 30, 60, 90°C에서의 전도성은 각 온도당 3시간으로 고정시킨 후 나온 평균 값을 기재하였다. 알루미늄실리케이트의 함량이 1 wt%, 2 wt%, 및 3 wt%로 점차 증가시켰을 때, 세 종류의 함량을 지닌 막의 전도성을 비교해보면 30°C에서는 1 wt%의 막이 약 1 mS/cm로 가장 높은 전도성을 보였으며 60°C에서는 2 wt%의 막이 7 mS/cm로, 1.3 wt%의 막에 비하여 다소 높은 전도성을 보였으나 60°C 이상으로 올라갈수록 막의 전도성이 저하되는 모습을 보였다. 이것은 60°C 이상으로 온도가 올라가면서 물리적으로 결합된 결합력이 약한 황산기가 제거될 가능성이 있음을 단적으로 보여주고 있다. 따라서 이온 전도성 측정 시 30°C와 60°C 사이에서는 막에 결합된 황산기의 영향으로 전도성이 올라가지만 온도가 더 증가하여 60°C를 넘어 90°C에 이르기까지는 보다 고온이기 때문에 가습 시 존재하는 수분에 의해 황산기가 가수분해되거나 결합력이 약한 물리적 결합으로 존재하는 황산기가 제거됨으로써 전도성이 저하되는 것으로 판단된다. 이에 따라 이온 전도성은 무기습 조건 등에서의 지속적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

다양한 조성을 가지는 가교 결합된 유기 복합 고분자막을 제조하고 고분자 전해질 연료전지용 전해질

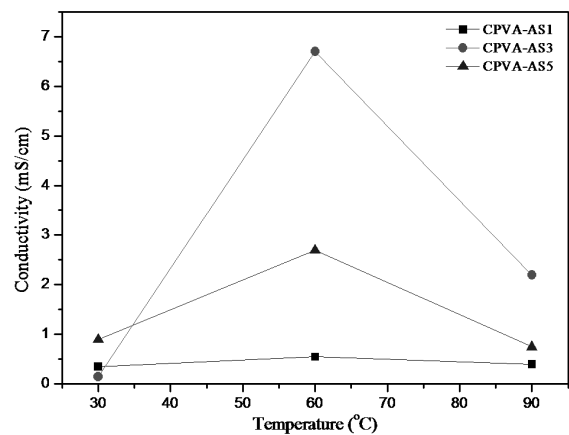


Fig. 7. Ion conductivity of the cross-linked PVA composite membranes.

막으로서 성능을 평가하였다. 먼저 상용으로 구입한 폴리비닐알코올과 글루타르알데히드와 반응하여 가교 결합된 폴리비닐알코올을 합성하였고, 이러한 고분자에 수분 보유력이 우수한 알루미늄실리케이트를 첨가함으로써 혼성화된 고분자 복합 전해질막을 제조하였다. 제조된 복합막을 FT-IR 및 SEM을 이용한 결과 글루타르 알데히드가 가교 결합을 하고 있는 고분자 막을 형성하고 있음을 확인하였다. 또한 가교 결합된 막 내의 글루타르 알데히드의 함량이 증가함에 따라 가교된 고분자 막의 물 흡수율이 점차 감소하였는데, 이러한 물 흡수율의 증가는 주로 친수성 부분인 하이드록시 그룹의 감소로 주변 물 분자 함량(bound water molecule) 함량의 감소에 의한 것임을 알 수 있다. 또한 알루미늄실리케이트의 도입으로 인해 복합막의 열안정성이 증가하여 단일막보다 우수한 열 안정성을 가짐을 확인하였다. 또한 알루미늄실리케이트의 함량이 증가할수록 수분 보유력이 항상 예상됨에 따라 수소이온전도도 역시 향상되는 경향을 보였으나 60°C 이상의 온도에서는 오히려 감소되는 경향을 보였다. 이와 같이 본 연구에서 제조된 복합막은 열안정성을 갖으며 60°C까지는 수소이온전도도를 갖지만 온도가 높아짐에 따라 성능이 낮아지는 단점을 보완하기 위한 보다 적극적인 연구를 통하여 향후 PEMFC 전해질 막으로 적용 가능성을 타진해야 할 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

본 논문은 지식경제부 신재생에너지기술개발사업의 일환(2009T100100606)으로 수행되었습니다. 본 연구

는 2011년도 지식경제부 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제(2011 4030200060)입니다.

### 참고문헌

- Bae J. M.; Honma, I.; Murata M.; Yamaoto T.; Rikukawa M.; Ogata N. "Properties of selected sulfonated polymers as proton-conduction electrolytes for polymer electrolyte fuel cell", *Solid State Ionics*, 147, 189-194 (2002).
- Escudero M. J.; Hontanon E.; Schwartz S.; Boutonnet M; Daza L. "Development performance characterization of new electro catalysts for PEMFC", *J. Power Sources*, 106, 206-214 (2002).
- Kreuer K. D., "On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells", *Membrane Journal*, 185, 29-39 (2001).
- Ramani V.; Kunz H. R; Fenton J. M, "Investigation of Nafion/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation", *J. Membrane Science*, 232, 31-44 (2004).
- Vielstich W.; Lamm A.; Gasteiger H. A, "Handbook of Fuel Cells", Wiley, 2003.
- Li Q.; He R.; Jensen Q. O.; Bjerrum N. J., "Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100°C", *Chem. Mater*, 15, 4896-4915 (2003).
- Mauritz K. A; Moore R. B, "State of Understanding of Nafion", *Chem. Rev*, 104, 4535-4586 (2004).
- Ezzell B. R.; Carl W. P.; Mod W. A., US Patent 4,358,412, 1982.
- Connolly D. J.; Gresham W. F., US Patent 3,282,875, 1966.
- Heitner-Wirguin C., "Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications", *J. Membrane Science*, 120, 1-33 (1996).
- Mochizuki S.; Zydney A. L., "Theoretical analysis of pore size distribution effects on membrane transport", *J. Membrane Science*, 82(3), 211-228 (1993).
- Schonberger F.; Hein M.; Kerres J., "Preparation and characterization of sulfonated partially fluorinated statistical poly (arylene ether sulfone)s and their blends with PBI", *Solid State Ionics*, 178, 547-554 (2007).
- Smitha B.; Sridhar S.; Khan A. A., "Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review", *J. Membrane Science*, 259, 10-26 (2005).
- Panero S.; Fiorenza P.; Navarra M. A.; Romanowska J.; Scrosati B. "Silica-added, composite poly (vinyl alcohol) membranes for fuel cell application", *J. Electrochem. Soc.*, A2400-2405 (2005).
- Yang T. "Composite membrane of sulfonated poly (etheretherketone) and sulfated poly (vinyl alcohol) for use in direct methanol fuel cells", *J. Membrane Science*, 221-226 (2009).
- Harrison W. L.; Wang F.; Mecham J. B.; Bhanu V. A.; Hill E.; Kim Y. S.; McGrath J. E., "Influence of the bisphenol structure on the direct synthesis of sulfonated poly (arylene ether) copolymers I", *J. Power Sources: Part A: Polymer Chemistry*, 41, 2264-2276 (2003).
- Ernö P., "Structure determination of organic compounds: Tables of spectral data", Pretsch E; Bühlmann P; Affolter C, 3rd completely revised and enlarged English edition, Springer, Berlin, 2000, 245-312.
- Kopitzke R. W.; Linkous C. A., "Conductivity and water uptake of aromatic-based proton exchange membrane electrolyte" *J. Electrochem. Soc.*, 147(5), 1677-1681 (2000).
- Kumar G. G.; Kim A. R.; Nahm K. S.; Yoo D. J.; Elizabeth R., "High ion and lower molecular transportation of the poly vinylidene fluoride-hexa fluoro propylene hybrid membranes for the high temperature and lower humidity direct methanol fuel cell applications." *J. Power Sources* 195, 5922-5928 (2010).
- Yoo D. J.; Hyun S. H.; Kim A. R.; Kumar G. G.; Nahm K. S., "Novel sulfonated poly (arylene biphenylsulfone ether) copolymers containing bisphenylsulfonoyl biphenyl moiety: structural, thermal, electrochemical and morphological characteristics." *Polym. Int.*, 60, 85-92 (2011).