

Sulfonated-PEEK를 이용한 연료전지용 이온교환막의 제조 및 특성평가

장 원 기 · 예 세 희 · 강 승 규* · 김 지 태** · 변 홍 식[†]

계명대학교 화학시스템공학과, *계명대학교 교통공학과, **경기대학교 환경에너지시스템공학과
(2011년 9월 6일 접수, 2011년 9월 26일 수정, 2011년 9월 26일 채택)

Preparation and Characterization of Ion-exchange Membrane Using sPEEK for Fuel Cell Application

Wongi Jang, Se hui Ye, Seung Kyu Kang*, Jitae Kim**, and Hongsik Byun[†]

Department of Chemical System Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

*Department of Transportation Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

**Department of Environmental and Energy Systems Engineering, Kyonggi University, Kyonggi 443-760, Korea

(Received September 6, 2011, Revised September 26, 2011, Accepted September 26, 2011)

요 약: 기질 고분자인 sulfonated PEEK (sPEEK)와 가교제(cross-linking reagent) 4,4'-ethyldianiline (EdAn), 그래프트제(grafting reagent) 2-phenylethylamine (PEA)을 용매 dimethylacetamide (DMAc)에 녹여 용매증발법을 이용하여 제작하였다. 이민화 반응(imination)과 술폰화(sulfonation) 과정을 거쳐 최종 이온교환막인 cross-linked and grafted sPEEK (CG-sPEEK)막을 제조하였다. FT-IR 분석을 통해 술폰화 및 이민화 반응여부를 확인할 수 있었다. Proton conductivity와 water uptake, volume change를 측정하여 상용화된 Nafion115와 비교함으로써 이온교환막으로서의 활용가능성을 평가하였다. 제조된 CG-sPEEK막의 proton conductivity (0.17 S/cm) 값이 Nafion115 (0.10 S/cm) 보다 우수하게 나타나 이온교환막으로서의 적용가능성을 보여주었다. 다만 높은 water uptake (130%)는 CG-sPEEK의 치수안정성을 위해서 저감시킬 필요가 있다.

Abstract: A nascent membrane was prepared by using the solution evaporation method with a solution of sPEEK, EdAn (cross-linking reagent), and PEA (grafting reagent) in DMAc. Then, after the imination and sulfonation process the cross-linked and grafted ion-exchange membrane, CG-sPEEK, was obtained. The sulfonation and imination reactions were confirmed by FTIR analysis. In order to evaluate the possibility of prepared membrane for the use of an ion-exchange membrane in PEMFC, proton conductivity, water uptake and volume change were measured and compared with a commercial membrane, Nafion 115. It was revealed that since the proton conductivity (0.17 S/cm) of prepared membrane were much higher than those of Nafion 115 (0.10 S/cm) the prepared membrane could be used for the ion-exchange membrane in PEMFC. However, the high water uptake (130%) of CG-sPEEK should be reduced for the dimension stability.

Keywords: sPEEK, grafting, cross-linkng, PEMFC

1. 서 론

최근 고분자 전해질 연료전지(PEMFC; Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)는 우수한 에너지 변환 능력과 높은 전력밀도를 가지고 있어 자동차 및 전자부품

의 동력원으로 각광받고 있다. 또한 다른 연료전지에 비해 60~100°C의 저온에서 작동되기 때문에 빠른 시동이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 이와 더불어 NO_x, SO_x 및 CO₂와 같은 공해물질을 배출하지 않아 친환경, 지속 가능한 개발이라는 구호에 부합하는 대체 에너지원으로 현재 주목 받고 있다[1-4]. PEMFC에 필수적인 부품의 하나인 고분자 전해질 막은 높은 이온전도성과

[†] 교신저자(e-mail: hsbyun@kmu.ac.kr)

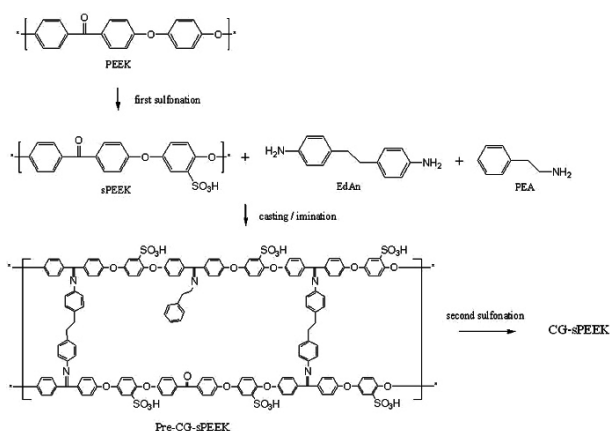


Fig. 1. Schematic diagram of the preparation reactions for CG-sPEEK.

산화, 환원에 대한 안정성 그리고 우수한 기계적 강도가 요구된다. 이러한 요구 조건을 만족시키는 고분자 전해질 막으로는 현재 Dupont사의 Nafion이 가장 많이 사용되고 있다[5,6]. 그러나 Nafion은 높은 가격과 장시간 운전시 이온전도도 감소, 80°C 이상에서 급격한 성능 하락 등이 나타나 이를 개선하기 위한 연구 개발활동이 활발히 일어났다[7-13].

불소계 막 분야에서는 대체로 Nafion과 유사한 구조를 가지는 막들이 연구 되었고, 복합막 분야에서는 polyvinylidene fluoride (PVDF), polytetrafluoroethylene (PTFE)등의 다공성 막에 Nafion, polystyrene (PS) 등을 도입하는 연구, 비불소계 분야에서는 polybenzimidazole (PBI), polyimide (PI), polyetherketone (PEK), polyethersulfone (PES)등을 이용한 이온교환막의 제조에 관한 연구들이 이루어지고 있다. 특히, sulfonated PEEK는 비교적 가격이 저렴하며, 우수한 proton conductivity, 그리고 낮은 메탄올 crossover 등의 장점을 가지고 있어 현재 많은 연구가 진행되고 있다[14-16].

본 연구에서는 비불소계 고분자인 PEEK를 술폰화(sulfonation)하여 얻을 수 있는 sPEEK를 이용하여 PEMFC용 이온교환막을 제조하고 제조된 막의 특성분석을 통하여 PEMFC용 고분자 전해질 막으로서의 활용 여부를 평가하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 시약

CG-sPEEK막의 제조를 위해 PEEK (Victrex), EdAn

(Aldrich), PEA (Aldrich), DMAc (Aldrich)를 각 업체로부터 구매하여 사용하였다. 이민화 반응에 사용된 1N-hydrochloric acid (HCl)와, sulfonate group (-SO₃H) 도입을 위해 사용된 sulfuric acid (H₂SO₄, 95 wt%)는 국내 DUKSAN CHEMICALS에서 구매하였으며, 모든 시약들은 구입 후 별도의 정제 없이 사용하였다.

2.2. CG-sPEEK막의 제조 및 구조분석

CG-sPEEK의 제조 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 먼저 PEEK를 sulfuric acid (95 vol%)에 녹여 PEEK 용액 (35 wt%)을 제조하였다. 제조된 용액을 40°C에서 48시간 동안 교반하여 술폰화 반응을 진행한 후 80°C 진공 오븐에서 무수 상태로 보관하였다. 위 과정을 통해 제조된 sPEEK (76.4 wt%)를 EdAn (11.0 wt%), PEA (12.4 wt%)와 혼합하여 DMAc에 24시간 동안 녹여 sPEEK 용액(20 wt%)을 제조하였다. 준비된 sPEEK 용액을 casting knife를 사용하여 제막한 후 80°C 진공 오븐에서 건조시켜 pre-CG-sPEEK를 제조하였다. pre-CG-sPEEK는 이민화반응과 술폰화반응을 거쳐서 최종적으로 CG-sPEEK막이 된다.

이민화 반응은 ketone group (C=O)과 primary amine group (-NH₂)이 산 촉매 하에서 imine group (C=N)이 생성되는 반응으로 일반적으로 pH 4~5에서 진행된다 [17]. 이민화 반응을 진행하기 위해 먼저 증류수에 1N HCl 용액을 서서히 첨가하여 pH meter (Orion 420 A+, Thermo Electron Corporation, U.S.A) 와 indicator paper를 이용하여 pH 4 HCl 수용액을 제조하였다. 용매 증발법으로 제조된 pre-CG-sPEEK를 pH 4 HCl 수용액에 24시간 동안 침지시켜 EdAn과 PEA 말단의 amine group과 sPEEK의 ketone group 사이에 이민화 반응을 진행하였다. 반응 후 불순물을 제거하기 위해 3회 이상 증류수에 세척 후 건조시켰다. 이온교환막으로서의 성능향상을 위해 sPEEK와 결합한 PEA의 phenyl group에 sulfonate group을 첨가 하고자 하였다. 이에 이민화 반응이 종결된 pre-CG-sPEEK에 sulfuric acid (50 vol% 이하)을 이용하여 조건에 따라 1~72시간까지 술폰화 반응을 진행한 후 최종적으로 CG-sPEEK membrane을 제조하였다. 술폰화 및 이민화 반응 여부를 확인하기 위해 FT-IR (Fourier Transform-Infrared Spectrometer; JASCO, FT/IR-620)을 사용하여 특정 peak들을 확인하였다.

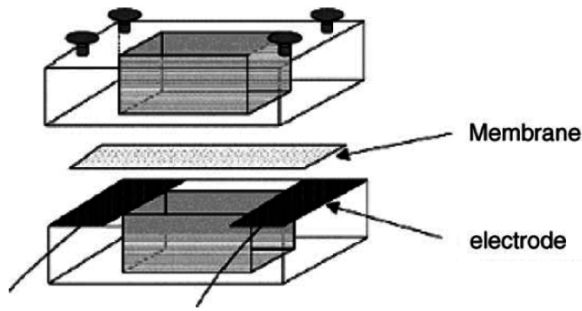


Fig. 2. Proton conductivity measurement cell.

2.3. 프로톤전도도(Proton Conductivity) 측정

제조된 CG-sPEEK막을 1 N HCl 용액에 4시간 동안 함침시켜 sulfonate group이 H^+ form을 형성하도록 한 후 Fig. 2와 같이 제조된 cell에 막을 장착하여 임피던스 분석기(WEIS-500, WonATech)로 저항을 측정하였다. 막의 저항은 Z' phase가 0일 때의 값을 정하였다. 측정된 저항 값과 변수들을 아래 식 (1)에 적용하여 proton conductivity 값을 구하게 된다. 온도 변화에 따른 proton conductivity 측정시에는 cell을 증류수에 넣어 온도를 조절하면서 완전 가습 상태로 만들어 주었다.

$$Proton\ conductivity\ (s/cm) = \frac{Length(cm)}{Resistance(ohm) \times Width(cm) \times Thickness(cm)} \quad (1)$$

2.4. 함수율(water uptake)과 부피변화(volume change) 측정

연료전지의 구동조건에서의 안정성을 테스트하기 위해 함수율과 부피변화를 측정하였다. 각 측정 샘플은 50×50 mm로 제작하였으며, 완전히 건조된 막의 무게(W_{dry})를 측정한 후 증류수에 30분간 침지시키고 건져내어 막 표면의 물을 제거 한 뒤 무게(W_{wet})를 측정하여 아래 식 (2)를 이용해 계산하였다. 부피변화 측정의 경우도 같은 방법으로 아래 식 (3)을 이용해 계산하였다.

$$Water\ uptake(\%) = \frac{W_{wet}(g) - W_{dry}(g)}{W_{dry}(g)} \quad (2)$$

$$Volume\ change(\%) = \frac{V_{wet}(cm^3) - V_{dry}(cm^3)}{V_{dry}(cm^3)} \quad (3)$$

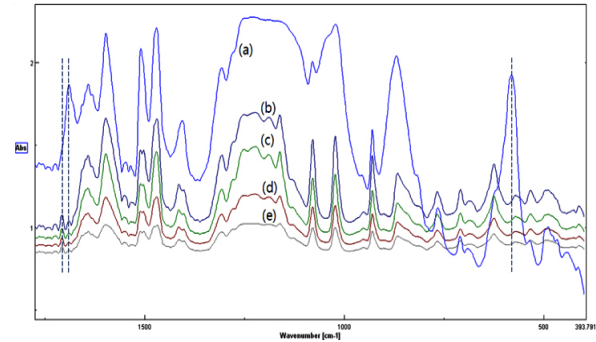


Fig. 3. FT-IR spectra of prepared membranes; (a) sPEEK before imination (b) CG-sPEEK, imination at pH 4 and room temp. (c) CG-sPEEK, imination at pH 4 and 70°C (d) CG-sPEEK, imination at pH 5 and room temp. (e) CG-sPEEK, imination at pH 5 and 70°C.

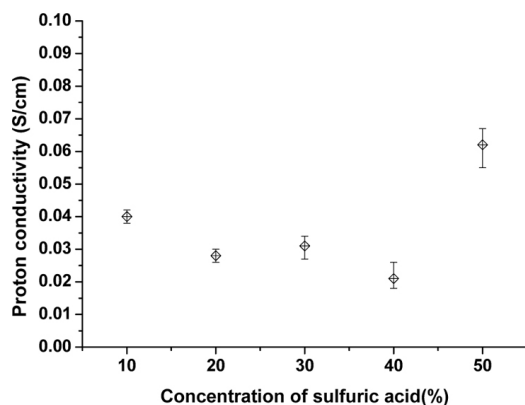
3. 결과 및 고찰

3.1. CG-sPEEK막의 구조분석

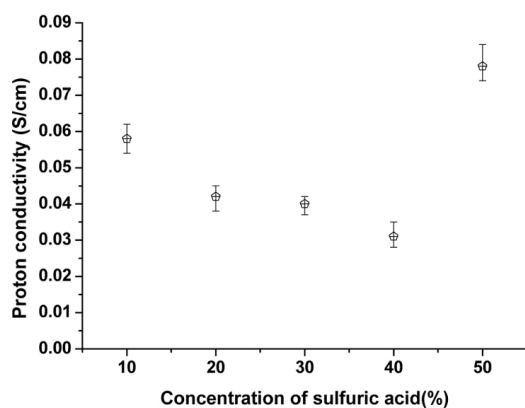
각 샘플에 따른 FT-IR 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. (a)는 이민화 반응 전, (b)~(e)는 이민화 반응 후 peak를 나타낸다. (a)에서 sulfonate group의 vibration과 stretching peak가 $1,150 \sim 1,200\ cm^{-1}$ 과 $674\ cm^{-1}$ 에서 관찰되어 술폰화 반응이 진행되었음을 확인할 수 있었다. 이민화 반응은 실험부분에서 이미 기술하였듯이 ketone group ($C=O$)과 1차 아민($R-NH_2$)이 반응하여 imine ($C=N$)이 생성되는 반응이므로 반응 전에는 aromatic ketone peak ($1,685\ cm^{-1}$)가 반응 후에는 imine peak ($1,615 \sim 1,700\ cm^{-1}$)가 관찰되어야 한다. (a)에서 aromatic ketone peak가 $1,685\ cm^{-1}$, PEA와 EdAn의 amine peak가 finger print 영역인 $580\ cm^{-1}$ 에서 확인되었고 (b)~(e)에서는 반응으로 생성된 imine peak를 $1,697\ cm^{-1}$ 에서 관찰 할 수 있어 이민화 반응이 잘 진행 되었음을 확인할 수 있었다. (b)~(e)의 모든 peak가 동일하게 나타난 것은 이민화 반응이 진행되었던 조건인 pH 4~5, RT~70°C 사이의 조건에 상관없이 이민화 반응이 진행된 것으로 판단된다.

3.2. CG-sPEEK막의 성능 평가

CG-sPEEK막 제조의 마지막 단계는 sPEEK backbone에 grafting시킨 PEA에 sulfonate group를 첨가시키는 과정이다. 이때 sulfuric acid의 농도에 따른 술폰화 반응을 실시하여 최적의 성능을 나타낼 수 있는 sul-



(a)



(b)

Fig. 4. Proton conductivity of CG-sPEEK with various sulfuric acid concentration and sulfonation time; (a) 6 hour, (b) 24 hour.

furic acid 농도를 찾고자 하였다. 60 vol% sulfuric acid 농도 이상에서는 샘플이 녹아 결과값을 얻을 수 없었다. 그러나 50 vol% 이하 조건에서는 결과값을 얻을 수 있었으며 이에 따른 proton conductivity 측정 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 또한 술폰화 시간에 간격(a; 6 hour, b; 24 hour)을 주어 경향성을 찾고자 하였다.

두 가지 결과 모두에서 50 vol% sulfuric acid를 사용하였을 때 가장 높은 성능을 나타내었다. 이는 sulfonate group을 받아들이는 pre-CG-sPEEK 막이 가지는 한계반응농도(limited reaction concentration)가 50 vol% 부근의 특정 지점임을 알 수 있다. 즉 한계반응농도 이하의 sulfuric acid로 반응을 진행하게 되면 sulfonation과 de-sulfonation이 동시에 일어나게 되어 막의 sulfonation degree가 sulfuric acid의 농도에 정비례하지 않

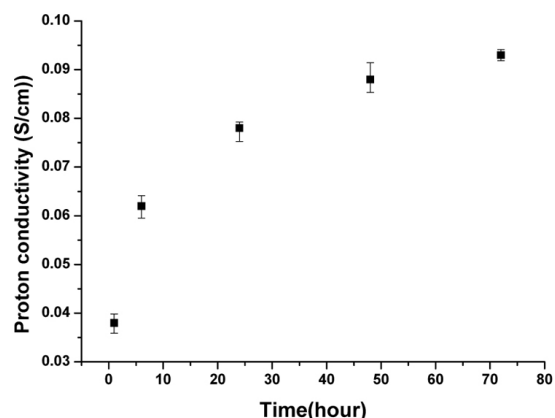


Fig. 5. Proton conductivity with various sulfonation time.

는다고 사료된다. Fig. 4의 결과로부터 24시간 반응시킨 막의 proton conductivity 값이 6시간 반응시킨 막의 결과보다 전체적으로 높은 값을 가지는데 이는 막의 성능을 더욱 향상시킬 수 있는 여지를 보여주고 있다. 따라서 sulfuric acid 50 vol% 기준으로 시간에 따른 CG-sPEEK 샘플들의 proton conductivity를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다.

위 결과에서 술폰화 시간이 길어 질수록 proton conductivity가 증가하는 경향을 보이고 있으나 72시간 이후에는 proton conductivity 증가폭이 미미할 것으로 판단된다. 이런 결과에 따라 50 vol% sulfuric acid로 72시간 술폰화 과정을 거친 막이 최적의 성능을 나타내는 것으로 확인되었다.

PEMFC에서 이온교환막은 연료전지에 장착되어 80°C 내외의 온도로 운전되게 된다. 즉, 막이 연료전지 내에서 구동되는 온도에서 proton conductivity를 안정적으로 일정하게 유지 되어야 한다. 이에 제조된 막과 상용막을 이용하여 온도변화에 따른 proton conductivity 변화를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다.

CG-sPEEK-50 vol%-1H 막이 온도변화에 따른 proton conductivity 측정 결과 가장 높은 결과값(0.17 S/cm)을 얻을 수 있었다. 뿐만 아니라 대부분의 샘플이 30~45°C 이상의 온도에서는 상용막보다 높은 proton conductivity값을 나타내었다. 동일한 농도조건(50 vol%) 하에서 반응시간이 다른 50 vol%-72H, 50 vol%-6H 샘플들의 경우에도 반응시간이 길수록 proton conductivity 값이 증가하는 경향을 보였다. 위의 결과를 토대로 제조된 CG-sPEEK-50 vol%-6H, 50 vol%-1H막들이 실제 연료전지에 적용되었을 때 가장 좋은 성능을 보여줄 것

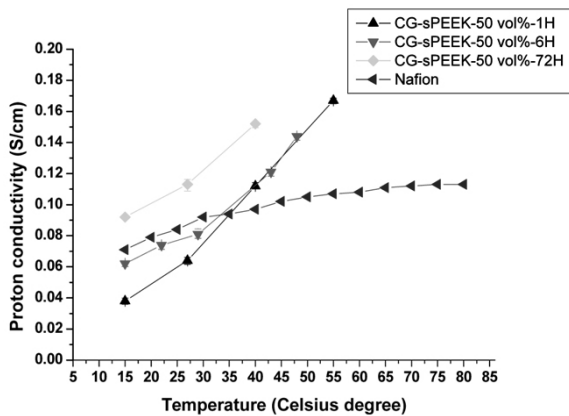


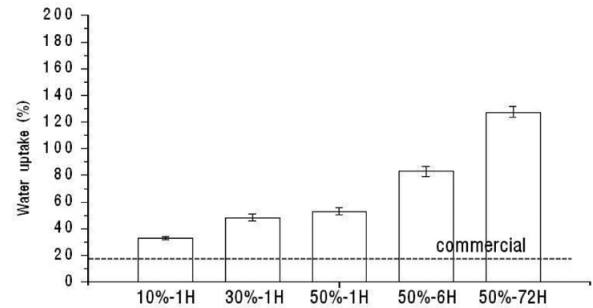
Fig. 6. Proton conductivity with various temperature.

으로 판단된다. 이는 저온에서도 상용막에 비하여 크게 뒤지지 않는 proton conductivity 값을 보여준 물론 30°C 이상에서는 그 이상의 성능을 보여주기 때문이다. 하지만 실제 연료전지에서 운전되는 80°C 이상의 온도에서 CG-sPEEK막들은 부피변화가 크게 일어났고 그에 따라 기계적 물성이 떨어져 proton conductivity를 측정할 수 없었다.

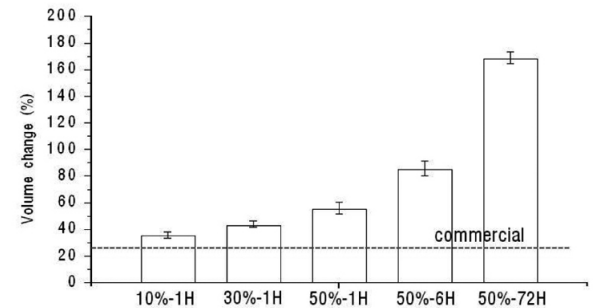
3.3. 함수율(water uptake)과 부피변화(volume change) 측정

막의 부피변화는 연료전지용 이온교환막의 중요한 특성 중의 하나로 부피변화가 지나치게 클 경우 막이 쉽게 찢어지거나 기공이 생기게 되어 이온교환막의 수명에 큰 영향을 미치기 때문이다. 제조된 막의 온도변화에 따른 함수율과 부피변화율을 측정하여 Fig. 7에 나타내었다.

40°C라는 비교적 낮은 온도에서 측정을 하였음에도 불구하고 상용막에 비하여 상당히 높은 함수율(32~130%)과 부피변화율(33~160%)을 나타내었다. 결과적으로 상온에서부터 상용막의 proton conductivity를 넘어서는 CG-sPEEK-50 vol%-72H막은 성능이 우수한 반면 온도 변화에 따른 기계적 물성이 취약하다는 단점이 노출되었다. 하지만 같은 농도의 sulfuric acid로 1시간 sulfonation한 CG-sPEEK-50 vol%-1H막은 35°C 이상에서 상용막에 비해 월등한 성능을 나타내면서 60°C 정도의 환경까지는 사용 가능하다고 판단 되었다. 본 연구에서 개발한 CG-sPEEK의 경우 실제 PEMFC에 활용하기 위해서는 최적의 degree of cross-linking과 sulfonation condition을 분석하여 해당 연료전지의 구동



(a)



(b)

Fig. 7. Water uptake and volume change of CG-sPEEK membrane at 40°C; (a) water uptake, (b) volume change.

온도에서도 사용 가능한 기계적 물성의 확보가 필요하다고 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 비교적 가격이 저렴하며, 우수한 proton conductivity, 그리고 낮은 메탄올 crossover 등의 장점을 가지고 있는 sPEEK를 이용하여 이온교환막을 제조하고 PEMFC용 이온교환막에 활용하기 위한 막 성능 평가를 실시하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) CG-sPEEK막을 제조한 후 FT-IR분석을 통해 sulfonate group (vibration peak; $1,150\sim 1,200\text{ cm}^{-1}$, stretching peak; 674 cm^{-1})을 확인하여 sPEEK가 잘 제조되었음을 확인할 수 있었다. 이민화 반응에서는 aromatic ketone peak ($1,685\text{ cm}^{-1}$)와 amine group (580 cm^{-1})이 관찰되지 않았으며, imine group ($1,697\text{ cm}^{-1}$)이 확인되어 이민화 반응 역시 잘 진행되었음을 확인할 수 있었다.

2) Grafting된 PEA에 술폰화를 진행하는 실험에서 sulfuric acid의 농도는 50 vol% 이하일 때 일정한 경향성이 없음을 확인하였다. 즉, 제조된 pre-CG-sPEEK막

의 한계반응농도가 약 50 vol%의 sulfuric acid임을 알 수 있다. 또한 24시간 이하의 반응시간일 때 proton conductivity가 급격히 증가하였고 72시간 이후에는 증가 폭이 작아짐을 확인 할 수 있었다. 이로 인해 술폰화 반응 시간이 72시간일 때 최고의 성능을 나타낸다고 판단하였다.

3) 50 vol% sulfuric acid에서 72시간 술폰화하여 제조된 CG-sPEEK-50 vol%-72H막은 상용막의 proton conductivity값인 0.084 S/cm 보다 높은 0.111 S/cm의 값을 나타내었고 6시간 술폰화된 CG-sPEEK-50 vol%-6H막은 35°C 이상에서 상용막보다 뛰어난 성능을 보였다. CG-sPEEK막은 PEEK backbone과 grafting reagent 모두에 sulfonate group이 존재하여 이온교환 능력이 우수함을 알 수 있었다. 특히 sulfonate group은 고분자 backbone에 존재하는 것보다 branch되어 다량 존재 할 때 그 성능이 더욱 우수 하다는 것을 알 수 있었다.

4) CG-sPEEK 막은 술폰화 조건에 따라 차이는 있으나 부피변화 측정 결과 값을 토대로 평균적으로 40~50°C 이상의 온도에서 막의 기계적 물성이 현저히 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. Proton conductivity 결과가 가장 좋았던 CG-sPEEK-50 vol%-72H막의 경우 40°C에서 170%, CG-sPEEK-50 vol%-1H막의 경우 57%의 부피변화를 나타내었다(상용막 27%). 이는 술폰화 조건과 가교도의 조절 등을 통하여 기계적 물성을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 지식경제부 부품소재 기술개발사업(No. 10038355)과 에너지관리공단 신재생에너지 기술개발사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Sopian and W. R. Wan Daud, "Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells", *Renewable Energy*, **31**, 719 (2006).
2. 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 applications", *J. Membr. Sci.*, **173**, 17 (2000).
3. R. K. Ahluwalia, X. Wang, A. Rousseau, and R. Kumar, "Fuel economy of hydrogen fuel cell vehicles", *J. Power Sources*, **130**, 192 (2004).
4. S. H. Jeon, B. J. Chang, H. C. Kang, J. H. Kim, and H. J. Joo, "Effect of branching-agent content on the electrochemical properties of partially fluorinated poly(arylene ether sulfone) block ionomer membranes", *Membrane Journal*, **21**, 1 (2011).
5. P. Costamagna and S. Srinivasan, "Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part I. Fundamental scientific aspects", *J. Power Sources*, **102**, 242 (2002).
6. P. Staiti, F. Lufrano, F. Lufrano, A. S. Aricò, E. Passalacqua, and V. Antonucci, "Sulfonated polybenzimidazole membranes - preparation and physicochemical characterization", *J. Membr. Sci.*, **188**, 71 (2001).
7. M. Rikukawa and K. Sanui, "Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers", *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1463 (2000).
8. Q. Li, R. He, J. O. Jensen, and N. J. Bjerrum, "Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100°C", *Chem. Mater.*, **15**, 4896 (2003).
9. K. Lunkwitz, U. Lappan, and U. Scheler, "Modification of perfluorinated polymers by high-energy irradiation", *J. Fluor. Chem.*, **125**, 863 (2004).
10. C. Hasiotis, V. Deimede, and C. Kontoyannis, "New polymer electrolytes based on blends of sulfonated polysulfones with polybenzimidazole", *Electrochimica Acta*, **46**, 2401 (2001).
11. A. H. C. Sirk, J. M. Hill, S. K. Y. Kung, and V. I. Birss, "Effect of Redox State of PtRu Electrocatalysts on Methanol Oxidation Activity", *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 689 (2004).
12. S. Haufe and U. Stimming, "Proton conducting membranes based on electrolyte filled microporous matrices", *J. Membr. Sci.*, **185**, 95 (2001).
13. K. S. Yoon, J. H. Choi, J. K. Choi, S. K. Hong, Y. T. Hong, and H. S. Byun, "Fabrication and Characteristics of Partially Covalent-crosslinked

- Poly(arylene ether sulfone)s for Use in a Fuel Cell”, *Membrane Journal*, **18**, 261 (2008).
14. H. Dogan, T. T. Inan, E. Unveren, and M. Kaya, “Effect of cesium salt of tungstophosphoric acid (Cs-TPA) on the properties of sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) composite membranes for fuel cell applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **25**, 7784 (2010).
 15. H. Y. Lee, H. K. Hwang, S. S. Park, S. W. Choi, and Y. G. Shul, “Nafion impregnated electrospun polyether sulfone membrane for PEMFC”, *Membrane Journal*, **20**, 40 (2010).
 16. N. Kim, “Preparation and Characteristics of Polyethersulfone Microfiltration Membrane”, *Membrane Journal*, **17**, 329 (2007).
 17. D. H. Lee, R. H. Crabtree, and S. K. Park, “Imination catalysis via two-point binding of substrate aldehyde via a metal and a pendant hydrogen-bonding group”, *Korean Chem. Soc.*, **23**, 1157 (2002).