

실란계 복합화 무기물을 이용한 SPAES 복합막의 특성평가

우 창 화* · 김 득 주** · 남 상 용***,†

*경상대학교 나노신소재공학부, **경상대학교 나노신소재융합공학과 공학연구원
(2015년 10월 26일 접수, 2015년 10월 27일 채택)

Characterization of SPAES Composite Membrane Using Silane Based Inorganics

Woo Chang Hwa*, Deuk Ju Kim**, and Sang Yong Nam***,†

*Division of Science and Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

**Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

(Received October 26, 2015, Accepted October 27, 2015)

요 약: 본 연구에서는 고온에서 우수한 전도성을 가지는 전해질막의 개발을 위하여 신규한 실란계 무기물을 합성하였으며, 이를 이용하여 제조된 분리막의 특성평가가 진행되었다. 탄화수소계열 고분자인 SPAES를 합성하여 고분자 물질로 사용하였으며, 높은 이온전도성을 가지는 무기물의 제조를 위하여 silica, phosphate, zirconium계 물질을 졸겔법을 이용하여 복합화시켰다. 각 조성의 몰비를 조절하여 세 가지 종류의 무기물을 제조하였으며 조성에 따른 물성변화를 관찰하였다. EDX 분석 결과 제조된 무기물은 고분자 분리막 내에 고르게 분산이 되는 것을 확인하였다. 친수성을 가지는 무기물의 도입을 통하여 분리막 내에 이온을 전달할 수 있는 수분채널이 형성되어 함수율이 증가가 됨을 확인하였다. 또한 zirconium계 무기물의 함량이 높을수록 고온에서 전도도가 향상되는 결과를 확인하였으며 복합화된 실리카는 저온 가습조건에서 이온전도도가 향상되는 결과를 나타내었다.

Abstract: In this study, we synthesize novel silane based inorganics for preparation of the polymer electrolyte membrane with high proton conductivity under high temperature condition and developed membranes are characterized. SPAES, hydrocarbon based polymer are synthesized and used as main polymeric material. We used sol-gel method to prepare inorganic material with high performance using silica, phosphate and zirconium. Three types of inorganics were prepared by control of the mole ration of each component. As a result of EDX analysis, the inorganic materials are well dispersed in the polymer membrane. The water uptake of the composite membrane is increased by introduction of the hydrophilic inorganic material in the membrane. When the content of the zirconium in the membrane is increased, the proton conductivity of the composite membrane shows the higher value than pure SPAES membrane at the high temperature. And the silica based inorganics effect to increase the proton conductivity under low temperature condition.

Keywords: Composite, SPAES, Proton conductivity, Sol-gel method

1. 서 론

최근 들어 산업화를 통한 환경오염과 석유자원의 고갈로 친환경 에너지 자원의 필요성이 증가하고 있다. 고분자 전해질 연료전지는 상대적으로 낮은 온도에서

구동이 가능하며 타 연료전지 시스템에 비해 높은 효율과 소형화가 가능하기 때문에 최근 들어 많은 각광을 받아 활발한 연구가 진행 중이다[1,2]. 연료전지는 공급된 원료의 화학적 에너지를 전기에너지로 변환하는 방식으로 부산물로 물만 생성되므로 최근 들어 심화된 기

†Corresponding author(e-mail: walden@gnu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-6056-2318>)

후변화에 대응하기 위한 기술로 주목하고자 세계적으로 많은 노력이 진행되고 있다. 특히 수송용 차량에 장착되어 구동될 경우 수소 또는 알코올류의 연료를 사용하며, 부산물로 이산화탄소, 메탄, 황산화물, 질소산화물 등 지구 온난화를 일으키는 부산물들이 발생되지 않아 특히 대기환경적인 측면에서 많은 이점을 가지고 있다[3,4]. 고분자 전해질 연료전지(PEMFC; Proton exchange membrane Fuel cell)는 기존의 석유자원 발전장치를 대신하여 현재 자동차 산업, 발전용 등 다양한 분야에서 실용화를 위한 단계까지 연구가 진행되었으며 가전용, 항공 산업 등 그 분야를 넓혀가고 있다. 고분자 전해질 연료전지에서 가장 핵심이 되는 부품으로 막-전극 접합체(MEA, Membrane electrode assembly)를 들 수 있다. 실제 전기화학적 반응이 일어나며, 현 시점에서 고가의 부품으로 상용화를 가로막고 있는 가장 큰 문제점이기도 하다. 전해질막은 효율적인 수소이온의 전달과 연료투과를 저해함으로써 연료전지 시스템의 성능을 결정하는 주요 요소 중 하나이다. 현재 상용화된 전해질막은 미국 듀폰사의 과불소계 전해질막인 나피온으로써 높은 이온 전도도와 특히 우수한 화학적 안정성, 물리적 안정성을 가지고 있음으로 장기적 성능을 유지하는 장점으로 많이 이용되고 있다. 그러나 나피온과 같은 과불소계 고분자의 경우 불소를 다룬다는 특이점과, 환경적 규제, 복잡한 합성과정, 고가의 시약 사용으로 인해 특히 제조단가적 측면의 문제점을 가지고 있으며, 또한 높은 연료의 투과도 문제로 시스템 구동시 효율이 감소가 된다는 문제점을 가지고 있다[5,6]. 또한 고온이나 저습조건하에서 이온전도도가 감소가 되어 전체적인 성능감소를 초래하고 있으므로 이를 해결하기 위한 대안으로 상대적으로 합성이 용이하며, 저가의 탄화수소계 고분자 소재들이 최근 수년간 주를 이루며 연구가 활발히 진행되어 왔다. 실제 poly(ether ether ketone) (PEEK)[7,8], poly(ether sulfone) (PES)[9,10], polybenzimidazole (PBI)[2,3] 등과 같은 이미 상용화된 고분자를 활용하여 연구를 진행한 경우도 있었으나, 대부분 신규한 구조와 모폴로지를 가지는 고분자를 합성하여 잠재적 가능성을 확인해왔다. 그러나 단일 소재가 가지는 단점과, 특히 안정성 측면에서 나피온계 고분자에 비해 낮은 문제점을 해결하고자 최근까지 블렌딩, 고분자의 후처리 공정을 통한 개질, 플라즈마 처리, 가교법, 유·무기 복합막의 제조 등 연료전지용 전해질막의 개발을 하고자 많은 노력이 진행되어 왔다. 각각의

방법이 최종적으로 변화시키는 주요 물성의 차이는 있으나, 이 중 유·무기 복합막의 경우 유기물이 가지는 높은 전도도와 무기물이 가지는 우수한 물리·화학적 안정성, 부가적인 이온전도성을 이용하여 최종적으로 우수한 성능을 나타내는 고분자 전해질막을 개발하고자 하는 연구가 진행되어 왔다. 2010년 이후로 유·무기 복합막은 주로 무기물의 구조적 특성을 이용하여 연료의 투과도를 감소시키기 위한 목적으로 montmorillonite (MMT)[11,12] 등의 clays류와 이온전도성 향상을 위해 여러 종류의 실란화합물[13], heteropolyacid[14], zirconium phosphate[15,16] 등이 활용되어 연구가 진행되어 왔다. 따라서 본 연구에서는 기존의 나피온 전해질막을 대체하기 위해 우수한 전도성을 가지는 분리막의 제조를 위해 3가지 종류의 무기물을 줄겔법을 시켜 혼화성을 가지는 무기물 입자를 제조한 후 이를 탄화수소계 열고분자인 SPAES (sulfonated poly arylene ether sulfone) 고분자에 첨가하여 분리막을 제조하였으며 개발된 분리막에 첨가된 무기물의 조성에 따른 복합막의 이온 전도도, 열안정성, 구조적 분석 평가가 이루어졌다.

2. 실험

2.1. 재료

복합막의 제조를 위해 사용된 고분자인 SPAES의 합성을 위하여 dichlorodiphenyl sulfone (DCDPS, 99%) biphenol(BP, 99%) 모노머는 일본의 Tokyo Chemical Industry社에서 공급받았으며, 재결정을 거친 후 사용하였다. Potassium carbonate (PC), 무수 N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP), 무수 toluene은 Aldrich社에서 구매하였으며 공급받은 그대로 사용하였다. 복합화된 실란 화합물의 제조를 위하여 사용된 시약으로 Trimethyl phosphate (TEP), Tetraethyl orthosilicate (TEOS), Zirconium (IV) propoxide solution (ZrP)은 Aldrich社에서 공급받았으며 hydrochloric acid, isopropanol은 대정화금에서 공급받았다. SDCDPS의 제조를 위하여 fuming 황산 (35%, Aldrich)과 sodium chloride (NaCl), sodium hydroxide (NaOH)를 대정화금에서 공급받아 사용하였다.

2.2. 술폰화 모노머 및 공중합체의 제조

술폰화된 모노머(SDCDPS)의 제조를 위하여 당량의 DCDPS에 fuming 황산에 녹인 후 110°C의 온도에서 12시간 반응을 진행하였다. 이후 NaOH로 중화시킨 후

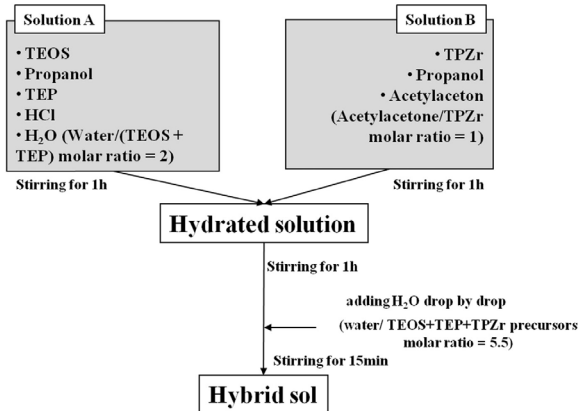


Fig. 1. Preparation step of the complexed inorganic material by sol-gel method.

NaCl을 추가하여 최종적으로 $-SO_3Na$ 관능기를 가지는 모노머를 합성하였으며 필터링 및 건조 후 에탄올에 재결정하여 사용하였다. SPAES 고분자의 합성을 위해 1당량의 BP와 0.5당량의 DCDPS, 0.5당량의 SDCDPS, potassium carbonate를 온도계, dean flask가 장착된 4 neck-flask에 넣은 후 질소분위기 하에 NMP 용매를 넣어 용해시켰다. 이후 azotropic reagent인 toluene을 넣은 후 $150^\circ C$ 의 온도에서 수분을 제거한 후 최종적으로 $170^\circ C$ 의 온도에서 합성을 진행하였다. 최종적으로 메탄올/물 혼합용액에 침전과정을 진행하였으며 제조된 고분자의 경우 약 50% 정도의 술폰화도를 가지는 고분자를 합성하였다.

2.3. sol-gel법을 이용한 복합화된 무기물의 제조

우수한 이온전도도를 가지는 무기물 입자의 제조를 산 촉매 조건하의 졸-겔법을 사용하였다. 당량의 TEOS, propanol, TEP, HCl과 물을 첨가하여 1시간 동안 반응을 보낸 용액 1을 준비하였다. 또한 ZrP, propanol, acetylaceton을 1시간 동안 교반시켜 준비한 용액 2를 이전에 준비한 용액 1과 혼합하여 용액 3을 제조한 후 1시간 동안 추가로 교반시켜 주었다. 용액 3에 추가적으로 물을 첨가하여 최종적으로 수화된 졸 상태의 용액을 얻을 수 있었다. 촉매의 양과 반응 시간의 조절을 통해 제조된 sol의 상태 변화 및 혼탁도의 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 또한 본 연구에서는 조성비의 변화에 따른 고분자 전해질막의 성능변화를 관찰하기 위하여 각기 다른 몰비를 이용하여 무기물 졸을 준비하였다. 간략한 합성 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

2.4. SPAES/ionorganics 복합막의 제조

5 wt%의 질량농도로 NMP 용매를 이용하여 SPAES 고분자 $60^\circ C$ 의 온도에서 교반하여 용액을 준비하였으며, 여기에 제조된 무기물 입자 졸을 고분자의 1wt%의 농도로 첨가하였다. 혼합된 용액은 완벽히 혼화시키기 위하여 1일 동안 물리적 교반을 진행하였으며, 추가적으로 30분간 초음파 처리를 진행하였다. 최종적으로 준비된 고분자/무기물 용액은 실리콘 고무로 가이드된 유리판 위에 부어 IR랩프를 이용하여 용매를 휘발시켜 줌으로써 투명한 분리막을 얻을 수 있었다. 제조된 고분자 분리막은 $-SO_3H$ 형으로 치환시키기 위하여 1몰 농도의 끓는 황산 용액에 넣어 2시간 반응시켜주었으며 최종적으로 분리막 표면의 잔여 산을 제거하기 위하여 1일 동안 증류수에 세척 후 건조하였다. 본 연구에서 개발된 복합막은 3가지 종류의 무기물을 도입시켰으며 반응시 사용하였던 TEOS, TEP, ZrP의 몰비를 샘플명에 도입하여 명명하였다.

3. 특성평가

본 연구에서 개발된 고분자의 합성 여부를 확인하기 위해서 1H Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR, JNM-AL400, JEOL社) 및 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, NICOLET IR 200, thermoscientific社)를 이용하여 분석하였다. 제조된 분리막의 열적 안정성을 확인하기 위하여 Thermogravimetric analysis (TGA, Q50, TA instruments社)를 이용해 $800^\circ C$ 까지 $10^\circ C/min$ 으로 질소분위기하에서 무게 변화를 확인하였다.

분리막의 함수율은 증류수에서 24시간 동안 함침 시킨 후 막의 표면의 물을 제거한 뒤 무게(W_{wet})를 측정하였으며 진공 건조오븐에서 24시간 동안 건조한 후 무게(W_{dry})를 측정하여 함수율을 아래 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$Water\ uptake\ (\%) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{wet}} \quad (1)$$

분리막의 Frozen water와 non-frozen water 함량을 differential scanning calorimeter (DSC, Q20, TA Instruments, USA) 장비를 이용하여 측정하였다 물에 함

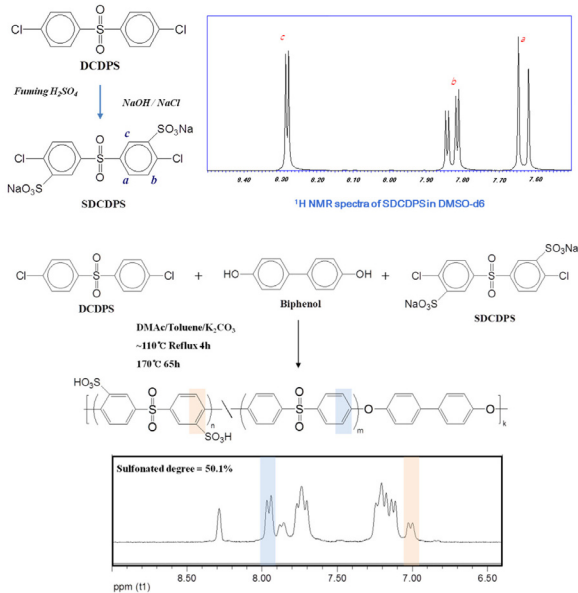


Fig. 2. 1H NMR analysis of sulfonated monomer and SPAES polymer.

침식된 분리막의 표면의 잔여 수분을 제거한 후 -30°C에서 30°C까지 분당 10°C의 승온속도로 측정하였으며 승온과정 중 0°C에서 관찰가능한 흡열 피크를 확인하여 Free water, non-free water 함량을 아래의 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$\text{Free water contents(\%)} \text{ in total water} = \frac{\text{Measured enthalpy in swollen membrane}}{\text{Pure water enthalpy (334 J/g)}} \times \text{water content(\%)} \quad (2)$$

분리막 표면과 단면의 도입시킨 무기물 입자의 분산성을 확인하기 위하여 field emission scanning electron microscope (FE-SEM, Phillips XL30, Netherlands)을 이용하여 확인하였다. 또한 고분자 분리막 내의 무기물 입자의 분석을 위해 EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) 분석을 electron probe X-ray microanalyzer (JEOL JXA-8230, Japan) 장비를 이용하여 측정하였다. 분리막의 이온전도도를 측정하기 위하여 증류수에 24시간 이상 함침시킨 막을 1 × 3 cm 사이즈로 준비한 후 전도도 셀에 고정시켜 측정하였다. 전도도 측정은 Bio Logic science instrument (UK)사의 SP-300 electrochemical impedance spectroscopy 모델을 이용하였으며 각각 다른 온도와 습도 조건에서 아래의 식 (3)을 이용

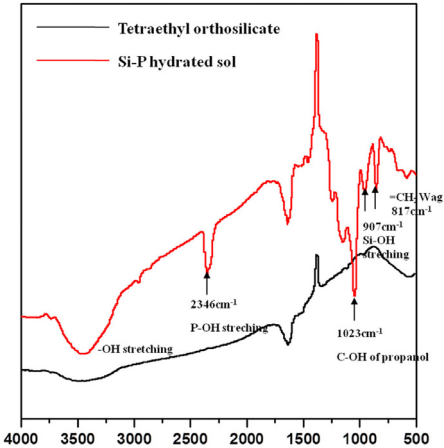


Fig. 3. FT-IR spectroscopy of prepared inorganic material.

하여 계산되었다.

$$\sigma = l / RA \quad (3)$$

R은 측정된 측정된 막의 저항값, l은 전극 사이의 길이(cm), A는 막의 단면적(cm²)을 각각 나타낸다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 합성고분자 합성 및 구조 확인

Fig. 2는 합성된 술폰화된 모노머와 합성 고분자의 NMR 분석 결과를 나타낸다. 술폰화 반응을 통해서 DCDPS의 수소피크가 사라짐으로 인해 술폰산기의 도입을 확인할 수 있었다. 합성된 SPAES 고분자의 경우 BP : DCDPS : SDCDPS의 합성비율은 1 : 0.5 : 0.5의 비율로 합성을 진행하였으며 실제 1H-NMR 분석을 통해 확인하였다. SDCDPS의 7.05 ppm 피크와 DCDPS의 7.95 ppm 피크를 적분하여 약 50.1%의 술폰화도를 계산 가능하였다.

4.2. sol-gel 반응을 통한 복합화된 무기물의 구조 확인

본 연구에서는 실란계 화합물을 산촉매 조건하에서 졸겔법을 이용하여 복합화된 무기물을 제조하였다. 제조된 무기물 입자에 대하여 FT-IR을 이용하여 구조분석이 이루어졌으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 제조된 입자의 경우 실란계 무기물과 인산계 무기물간 수산기의 결합을 통해 네트워크 구조의 형성으로 각각의 물질이 가지고 있는 고유한 피크를 확인할 수 있었다

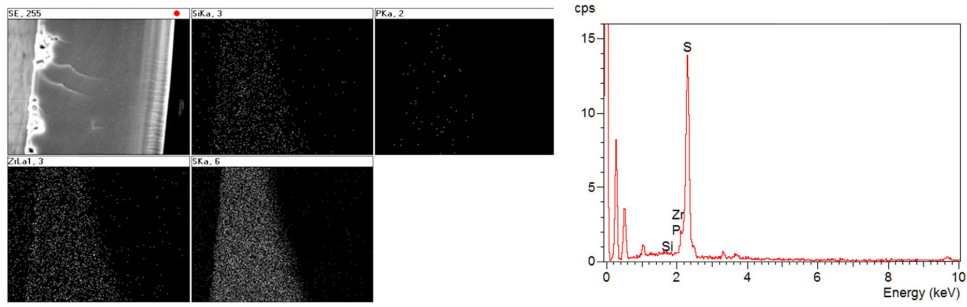


Fig. 4. EDX analysis of prepared SPAES/4Si4P2Zr composite membrane.

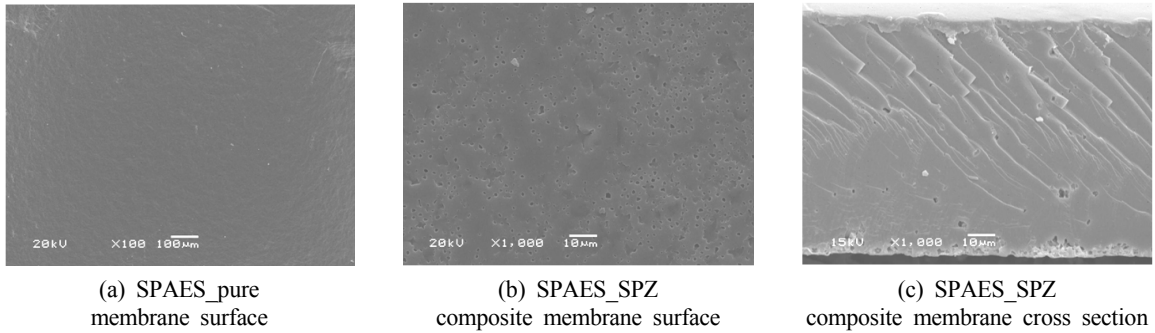


Fig. 5. Morphologies of prepared membrane.

[17]. 졸-겔법에 의해 합성된 무기물 입자의 경우 P-O 피크(2346 cm^{-1})와 Si-OH (907 cm^{-1}) 피크를 확인하여 반응 유무를 확인할 수 있었다. 최종적으로 제조된 silica phosphate 졸에 zirconium계 물질을 첨가하여 최종 반응시킨 고분자 무기물 입자를 고분자 용액에 첨가하였으며, 제조된 전해질막의 경우 투명하며 유연성을 가지는 상태임을 확인할 수 있었다.

4.3. 제조된 복합막의 모폴로지 확인 및 분산성 확인

유·무기 복합막 제조 시 무기물의 분산성은 제조된 분리막의 전기적 물성 및 물리적 강도에도 영향을 미치기 때문에 높은 분산성을 나타내는 무기물의 도입이 요구가 된다. 따라서 본 연구에서 도입된 실란계 무기물의 분산성과 성분분석을 진행하고자 EDX 분석을 진행하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 제조된 복합막의 단면을 절단하여 분석한 결과 3가지 무기물 입자들이 분리막 내부 전체에 고르게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었으며, 정량 분석결과를 통해 도입된 몰비에 따라 피크의 증가도 변화를 확인하였다. Fig. 5는 제조된 SPAES 복합막의 모폴로지 분석결과를 나타낸다. 그림에서 확인할 수 있듯이 SPAES 분리막의 경우 매끈한 표면을 나타내지만, 제조된 복합막의 표면에서

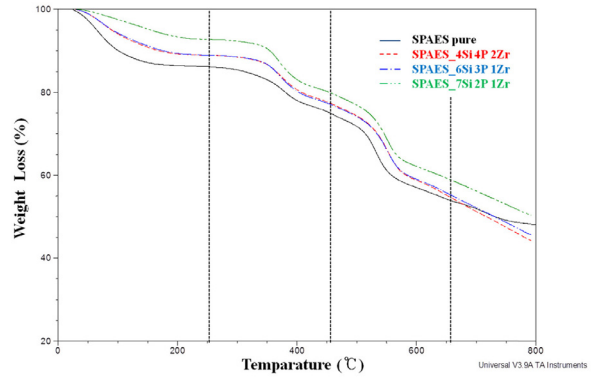


Fig. 6. Thermal degradation of SPAES composite membrane.

는 도입된 무기물 입자들을 관찰할 수 있으며, 고른 분산성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한 단면 모폴로지 분석 시에, 분리막 전체적으로 고르게 무기물들이 분산되어 있음을 SEM 분석을 통해 확인하였다.

4.4. 복합막의 열적 특성

Fig. 6은 개발된 SPAES 복합막의 열안정성 확인 및 도입된 무기물 입자의 몰비 변화에 따른 분해거동의 변화를 확인하였다. Fig. 6에서 확인할 수 있듯이 세 부분의 온도에서 분해가 이루어지는 것을 확인하였다. 초기

Table 1. Water Uptake and Water State of Membranes

	Measured enthalphy	Water uptake (%)	Free (%)	Bound (%)
SPAES_Pure	7.16	61.7	2.14	97.86
SPEAS_4Si 4P 2Zr	36.57	63.45	10.92	89.08
SPEAS_6Si 3P 1Zr	81.75	80.65	24.40	75.60
SPEAS_7Si 2P 1Zr	74.47	78.22	22.23	77.77

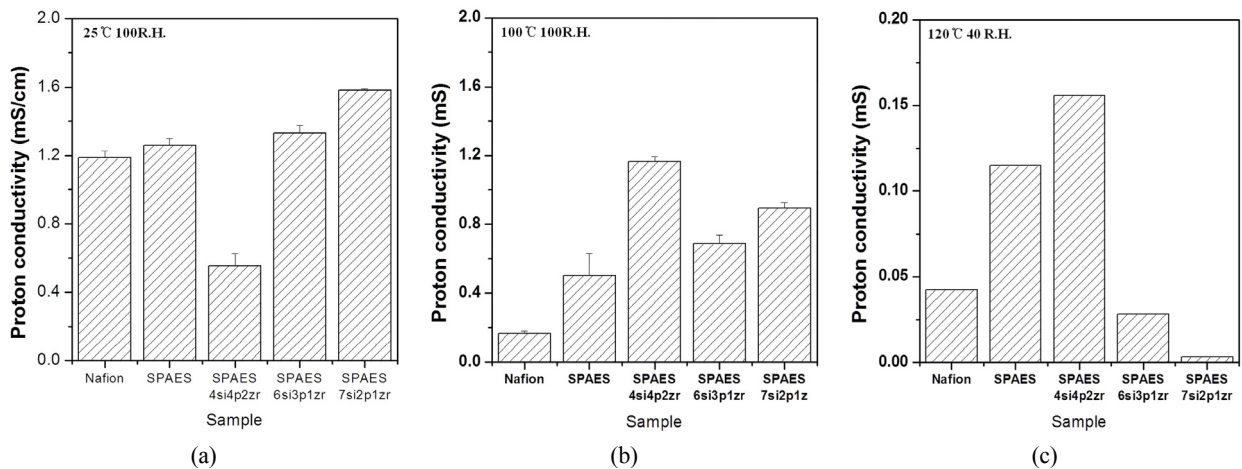


Fig. 7. Proton conductivity of SPAES composite membrane ((a) 25°C 100% RH, (b) 100°C 100% RH, (c) 120°C 40 % RH conditions).

200°C 온도 이하에서는 분리막 내에 남아있는 잔여 수분의 탈착에 의한 변화곡선을 나타내며, 300~500°C 온도에서는 고분자 내의 술폰산기의 분해에 의한 열분해 곡선이며, 최종적으로 500°C 이상의 온도에서는 SPAES 고분자 주체의 분해가 일어남을 확인할 수 있었다. Fig. 6에서 확인할 수 있듯이, SPAES 복합막의 분해 시작 온도가 순수한 SPAES 분리막보다 증가되어 열적 안정성이 향상됨을 확인할 수 있었다.

4.5. SPAES 복합막의 수분 상태 확인

연료전지용 전해질막은 일정한 이온을 전달할 수 있는 수분 채널을 가지고 있어야 우수한 전기적 특성을 나타낼 수 있다. 따라서 개발된 소재에 대하여 수분관련 분석을 진행하였으며 그 결과를 Table 1에 정리하였다. 분리막의 함수율의 경우 친수성 무기물이 도입되어 전체적인 수분 함유량이 증가가 됨을 확인할 수 있었다. 또한 DSC를 이용한 엔탈피 분석을 통하여 도입된

친수성 그룹에 의한 수분의 종류에 대하여 분석하였다. Bound water는 고분자 내의 관능기와 결합한 수분을 일컬으며 Free water의 경우 관능기와의 결합 없이 자유롭게 이동하는 수분으로 정의할 수 있다[18,19]. 표에서 확인할 수 있듯이, 순수한 고분자 내에서는 관능기와 결합된 수분에 의한 점유율이 상대적으로 높은 반면 친수성 무기물들이 도입되었을 경우 자유롭게 이동할 수 있는 수분들이 도입됨을 확인할 수 있었으며 지르코늄의 함량이 증가가 되면 bound된 수분의 함량이 상대적으로 증가함을 확인할 수 있었다.

4.6. SPAES 복합막의 이온전도도 분석

연료전지용 전해질막은 전기화학적 측면에서 높은 이온전도도를 요구하며, 특히 고온이나 저습환경 조건에서 이온전도특성을 유지해야 한다. 따라서 본 연구에서는 100% 가습상태, 고온 저습상태에서 이온전도도를 측정하였으며 10회 측정 후 평균값을 정리하였다. 이온

전도도는 vehicle mechanism에 영향을 받는데 이는 $\text{-H}_2\text{O}$ 또는 친수성 그룹을 통한 수소 이온의 전달 이론으로 주로 막 내의 수분에 의해 영향을 받게 된다. 또한 -OH 또는 -SO_4 와 같은 이온전달 그룹들을 통해 수소이온이 이동하게 되는 Grotthuss mechanism에 의해 설명되고 있다 [20]. Fig. 7은 각기 다른 조건에서 측정된 분리막의 이온전도도 측정 결과를 나타낸다. Fig. 7 (a)는 상온에서 측정한 결과로써 실란화합물의 함량이 증가될수록 자유롭게 이온전달을 할 수 있는 Free water의 양이 증가되었고, 이에 따른 이온전도도가 증가가 됨을 확인할 수 있었다. 그러나 (b), (c) 그래프에서 확인할 수 있듯이, 온도가 증가되고 수분의 함량이 감소가 됨에 따라 실란화합물에 의한 이온전도 효과가 감소가 됨을 확인하였고, 이와는 달리 지르코늄의 함량이 증가가 됨에 따라 이온전도도가 향상이 됨을 확인할 수 있었다. 이를 통하여 지르코늄은 bound water에 영향을 주며 grotthuss mechanism에 의해 이온전도 효과가 발생됨을 확인할 수 있었다. 또한 지르코늄과 인산염의 복합화를 통해서 분리막 내의 수소결합을 유도하게 되어 결론적으로 분리막의 수화상태가 증가하게 되며, 저압 조건에서 수분의 이동도 감소문제를 해결해 주는 것으로 보고되어 있다[21,22]. 결론적으로 무기물의 종류와 함량에 따라서 전도도의 변화에 영향을 주는 인자가 상이하였으며, 제조된 복합막의 경우 각기 다른 조건에서 측정하였지만, 순수한 고분자 분리막에 비해 이온전도도가 향상이 됨을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 높은 이온전도성을 가지는 전해질막의 제조를 위해 실란화합물과 인산, 지르코늄계 물질을 이용하여 졸겔법에 의해 복합화된 무기물을 제조하였으며 이를 탄화수소계 고분자인 SPAES에 첨가하여 이온전도도 및 기본 물성변화 측정을 진행하였다. 복합화된 무기물의 경우 졸겔법에 의해 실란 네트워크가 생성되어 인산계 무기물과 복합화되었으며 최종적으로 지르코늄계 무기물의 도입을 통해 고온에서 우수한 전도성을 가지는 전해질막의 제조를 진행하였다. 포괄적 분석결과 도입된 무기물 입자들은 분리막 내에 고르게 분산이 되어 있는 것을 확인할 수 있었으며 정량적인 분석을 통해 무기물 도입이 잘 이루어졌음을 확인할 수

있었다. 복합화된 무기물의 도입을 통하여 개발된 분리막의 경우 순수한 고분자 분리막에 비해 열안정성이 증가되었으며, 친수성 그룹이 도입됨으로 인해 분리막 내 함수율의 증가 효과를 나타내었다. 최종적으로 제조된 복합막의 전도도 측정을 통하여 측정을 진행한 온도와 가습조건에서 상이한 값을 나타냄을 확인할 수 있었으며, 저온 가습상태에서는 실란계 화합물이 전해질막의 전도성에 기여하는 정도가 높았으며, 고온조건에서는 지르코늄계 무기물 입자가 전해질막의 전도도를 향상시켜주는 주요 인자임을 확인할 수 있었다. 이를 통하여 제조된 복합막의 경우 상용화된 나피온보다 높은 이온전도도를 나타냄으로써 연료전지용 전해질막으로써 잠재적인 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부 전략적 핵심소재 개발사업(과제번호 : 10047796)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

Reference

1. L. Gubler and G. G. Scherer, "Trends for fuel cell membrane development", *Desalination*, **250**, 1034 (2010).
2. D. J. Kim and S. Y. Nam, "Research trend of organic/inorganic composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cell", *Membr. J.*, **22**, 155 (2012).
3. D. J. Kim, H. Y. Hwang, and S. Y. Nam, "Characterization of hybrid membranes made from sulfonated poly(arylene ether sulfone) and vermiculite with high cation exchange capacity for DMFC applications", *Membr. J.*, **21**, 389 (2011).
4. H. Huh, D. J. Kim, and S. Y. Nam, "Proton conductivity and methanol permeability of sulfonated poly(aryl ether sulfone)/modified graphene hybrid membranes", *Membr. J.*, **21**, 247 (2011).
5. D. J. Kim, M. J. Jo, and S. Y. Nam, "A review of polymer-nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application", *J. Ind. Eng. Chem.*, **21**, 36

- (2015).
6. D. J. Kim, M. K. Jeong, and S. Y. Nam, "Research trends in ion exchange membrane processes and practical applications", *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 1 (2015).
 7. M. Gil, X. Ji, X. Li, H. Na, J. E. Hampsey, and Y. Lu, "Direct synthesis of sulfonated aromatic poly (ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications", *J. Membr. Sci.*, **234**, 75 (2004).
 8. 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).
 9. A. H. N. Rao, R. L. Thankamony, H.-J. Kim, S. Nam, and T.-H. Kim, "Imidazolium-functionalized poly (arylene ether sulfone) block copolymer as an anion exchange membrane for alkaline fuel cell", *Polymer*, **54**, 111 (2013).
 10. B. Bae, T. Hoshi, K. Miyatake, and M. Watanabe, "Sulfonated block poly (arylene ether sulfone) membranes for fuel cell applications via oligomeric sulfonation", *Macromolecules*, **44**, 3884 (2011).
 11. M. Tohidian, S. R. Ghaffarian, S. E. Shakeri, E. Dashtimoghadam, and M. M. Hasani-Sadrabadi, "Organically modified montmorillonite and chitosan-phosphotungstic acid complex nanocomposites as high performance membranes for fuel cell applications", *J. Solid State Electrochem.*, **17**, 2123 (2013).
 12. H. Dogan, T. Y. Inan, M. Koral, and M. Kaya, "Organo-montmorillonites and sulfonated PEEK nanocomposite membranes for fuel cell applications", *Appl. Clay Sci.*, **52**, 285 (2011).
 13. M. Linlin, A. K. Mishra, N. H. Kim, and J. H. Lee, "Poly (2, 5-benzimidazole)-silica nanocomposite membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell", *J. Membr. Sci.*, **411**, 91 (2012).
 14. J. A. Asensio, E. M. Sanchez, and P. Gomez-Romero, "Proton-conducting membranes based on benzimidazole polymers for high-temperature PEM fuel cells", *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 3210 (2010).
 15. R. K. Nagarale, W. Shin, and P. K. Singh, "Progress in ionic organic-inorganic composite membranes for fuel cell applications", *Polym. Chem.*, **1**, 388 (2010).
 16. C. Arbizzani, A. Donnadio, M. Pica, M. Sganappa, A. Varzi, M. Casciola, and M. Mastragostino, "Methanol permeability and performance of Nafion-zirconium phosphate composite membranes in active and passive direct methanol fuel cells", *J. Power Sources*, **195**, 7751 (2010).
 17. K. A. Gross, C. S. Chai, G. S. K. Kannangara, B. Ben-Nissan, and L. Hanley, "Thin hydroxyapatite coatings via sol-gel synthesis", *J. Mater. Sci. - Mater. M.*, **9**, 839 (1998).
 18. K. Onishi, S. Sewa, K. Asaka, N. Fujiwara, and K. Oguro, "Morphology of electrodes and bending response of the polymer electrolyte actuator", *Electrochim. Acta*, **46**, 737 (2001).
 19. A. A. Kornyshev, A. M. Kuznetsov, E. Spohr, and J. Ulstrup, "Kinetics of proton transport in water", *J. Phys. Chem. B*, **107**, 3351 (2003).
 20. J. Ramirez-Salgado, "Study of basic biopolymer as proton membrane for fuel cell systems", *Electrochim. Acta*, **52**, 3766 (2007).
 21. C. Yang, S. Srinivasan, A. S. Arico, P. Creti, V. Baglio, and V. Antonucci, "Composite Nafion/zirconium phosphate membranes for direct methanol fuel cell operation at high temperature", *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, A31 (2001).
 22. C. Yang, S. Srinivasan, A. B. Bocarsly, S. Tulyani, and J. B. Benziger, "A comparison of physical properties and fuel cell performance of Nafion and zirconium phosphate/Nafion composite membranes", *J. Membr. Sci.* **237**, 145 (2004).