

## 고분자 전해질막 연료전지(PEMFCs)용 Sulfonated Graphene Oxide (sGO)/ Nafion 복합막의 제조 및 특성분석

신 문 식 · 강 문 성 · 박 진 수<sup>†</sup>

상명대학교 공과대학 환경공학과  
(2017년 2월 21일 접수, 2017년 2월 22일 수정, 2017년 2월 23일 채택)

### Preparation and Characterizations of Sulfonated Graphene Oxide (sGO)/Nafion Composite Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells

Mun-Sik Shin, Moon-Sung Kang, and Jin-Soo Park<sup>†</sup>

Department of Environmental Engineering, College of Engineering, Sangmyung University, 31 Sanmyungdae-gil,  
Dongnam-gu, Cheonan, Chungnam 31066, Republic of Korea

(Received February 21, 2017, Revised February 22, 2017, Accepted February 23, 2017)

**요약:** 본 연구에서는 고분자전해질 연료전지(PEMFC)의 전해질막의 성능향상을 위하여 sulfonated graphene oxide (sGO)와 Nafion을 이용하여 복합막을 개발하였다. sGO/Nafion 복합막 안의 sGO의 균일한 분산을 위해 각기 다른 용매를 사용한 sGO 분산액과 Nafion 현탁액을 혼합하여 복합막들을 제조하였다. 제조된 복합막들의 물성 및 전기화학적 특성을 평가하기 위해 SEM, FT-IR, 이온 전도도, 이온 교환 용량, 함수율, 열안정성 등을 수행하였다. 연구 결과 ODB와 DMAc 혼합 용매로 sGO를 분산하여 고분자 용액 내에서의 분산도를 향상시켰으며, 이 결과 11 wt%의 낮은 함수율에도 불구하고, 0.06 S cm<sup>-1</sup>의 기존 연구와 유사한 이온 전도도를 나타내었다.

**Abstract:** In this study, the composite membranes prepared by sulfonated graphene oxide (sGO) and Nafion were developed as proton exchange membranes (PEMs) for polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs). The sGO/Nafion composite membranes were prepared by mixing Nafion solution with the sGO dispersed in a binary solvent system to improve dispersity of sGO. The composite membranes were investigated in terms of ionic conductivity, ion exchange capacity (IEC), FT-IR, TGA and SEM, etc. As a result, the binary solvent system, i.e., ortho-dichlorobenzene (ODB) and N,N-dimethylacetamide (DMAc), were used to obtain high dispersion of sGO particles in Nafion solution, and the ionic conductivity of the sGO/Nafion composite membrane showed 0.06 S cm<sup>-1</sup> similar to other research results at lower water uptake, 11 wt%.

**Keywords:** Fuel cell, proton exchange membrane, sGO/Nafion composite membrane, proton conductivity

#### 1. 서 론

고분자 전해질막 연료전지(Polymer electrolyte membrane fuel cells, PEMFCs)는 연료인 수소와 산소가 가지는 화학 에너지를 전기화학적 반응을 통해 직접 전기 에너지와 열에너지로 변환시키는 고효율의 친환경 신재생 에너지 기술이다.

PEMFCs에서 성능 및 내구성을 좌우하는 막-전극 접

합체(Membrane electrode assembly, MEA)는 고분자전해질 막(PEM)과 전극(Anode, Cathode)으로 구성되어 있다. 이 중 고분자 전해질은 PEMFCs의 핵심 구성요소로 수소이온을 산화극에서 환원극으로 이동시키는 역할과 연료의 크로스오버와 전자의 이동을 막아주는 역할을 한다[1-6].

현재 PEMFCs용 전해질 막으로 가장 일반적으로 활용되고 있는 대표적인 전해질 막은 듀폰사에서 제조한

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: [energy@smu.ac.kr](mailto:energy@smu.ac.kr), <http://orcid.org/0000-0003-4487-946X>)

Nafion<sup>®</sup> 막이며, perfluorosulfonic acid (PFSA)를 결합자로 갖는 polytetrafluoroethylene (PTFE) 막이다. 이 상용막은 술폰산기가 응집하여 친수성을 갖는 클러스터 도메인이 형성되고, 소수성의 PTFE 매트릭스 내에 분산되어 수화된 클러스터 영역에 물의 통로가 형성되기 때문에 높은 이온 전도도를 보이며, 기계적, 화학적 물성이 우수하다. 하지만, 높은 가격, 낮은 유리전이온도 및 장기안정성이 문제점으로 지적되고 있다. 또한 100°C 이상의 고온, 50% 이하의 낮은 가습조건에서는 기계적, 열적 안정성과 수소 이온 전도도 등의 물성이 급격히 감소하여 연료전지의 심각한 성능저하를 초래한다[7-9].

이러한 단점들을 극복하기 위해 고온/저가습 조건에서 발생하는 전해질 막의 건조를 방지 하고자 수분을 잘 흡수할 수 있는 ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 또는 ZeO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub> 등의 무기입자들 첨가한 복합전해질막 개발에 대한 연구가 진행되고 있다. 이 연구들의 결과 이온 전도도 및 함수율의 높이는 효과가 보고되었다[10-15].

최근에는 나노 사이즈의 입자들인 탄소질의 graphene, carbon nanotube (CNT), carbon nano fiber (CNF) 등이 무기물 첨가제로 부각되고 있다. 이는 물리적 안정성 및 열적 안정성 그리고 전기화학적 특성을 높일 수 있는 ‘스마트 나노 물질’로 가능성이 보고되어지고 있다. 이 중 graphene oxide (GO)를 무기물 첨가제로 사용하는 연구들이 보고되고 있으며, GO는 graphite의 산화과정을 통하여 얻어진 것으로 그래핀의 표면과 끝부분 등에 에폭시(epoxy), 수산기(hydroxyl), 카르보닐기(carbonyl) 또는 카르복실산기(carboxylic acid) 등의 산소 관능기들을 가지고 있다. 이 산소 관능기 그룹은 극성용매 안에서 그래핀의 분산성을 향상시키는 것으로 알려져 있고, 고분자 매트릭스 내에 나노 크기로 균일하게 분산시킬 수 있다. 하지만 고분자 내에서 아주 적은 양을 첨가하여도 얼마나 균일하게 분산하여 복합전해질막을 제조하는 것은 중요한 이슈가 되고 있다[16-17].

본 연구에서는 스마트 나노 물질 중 하나인 GO를 무기 충전제로 사용하여 Nafion<sup>®</sup> 막에서 열적 안정성, 이온 교환 용량 및 수소 이온 전도도 등에 미치는 영향을 알아보았다. 이온 전도도 및 이온 교환 용량의 향상을 위해 Nafion<sup>®</sup> 막에 무기 충전제로서 sulfonated graphene oxide (sGO)를 첨가하였고, sGO의 함량을 변화하여 다양한 sGO/Nafion 복합막을 제조하여 특성을 분석하였다. 또한 나노입자인 sGO와 Nafion 매트릭스의 균

일한 분산을 위해 비중이 다른 두 용매를 이용하여 sGO/Nafion 복합막을 제조하였다[16]. sGO/Nafion 복합막의 물리적, 화학적 물성을 적외선 분광법 및 전계 방사형 주사 현미경 등을 통해 측정하였고, 또한, 복합막의 함수율, 이온 교환 용량 및 수소 이온 전도도를 측정하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. sGO/Nafion 복합막의 제조

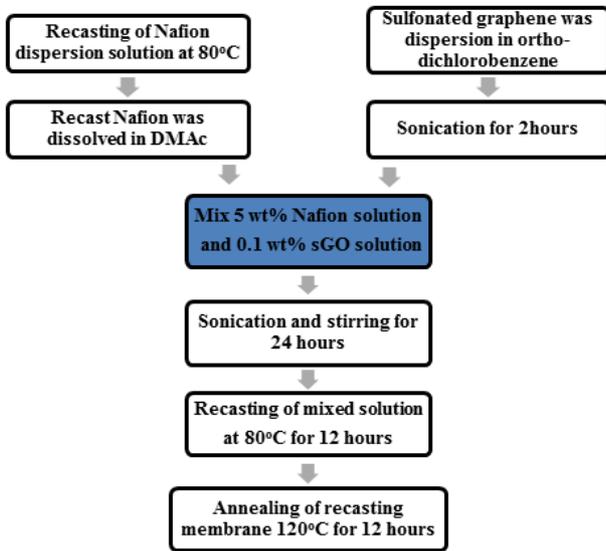
Nafion<sup>®</sup> 현탁액(5 wt%, DuPont)을 유리 페트리 디쉬에 캐스팅하여 진공오븐에서 80°C에서 12시간 건조하였다. 건조된 Nafion막을 DMAc(N,N-dimethylacetamide, Sigma aldrich, USA)에 용해하여 5 wt% 농도의 고분자 용액을 제조하였다. sGO (Sulfonated graphene oxide)는 GO 현탁액(지름 : 90 nm, 두께 : 약 1 nm, graphene supermarket, USA)을 사용하여 3-Amino-1-propanesulfonic acid (SULF, Sigma aldrich, USA)을 첨가하여 24시간 교반 후 원심분리기와 증류수로 수차례 세척을 진행하였다[18]. 건조된 sGO를 ortho-dichlorobenzene (ODB, Sigma aldrich, USA)에 0.1 wt% 농도의 분산 용액을 제조하였다[16]. 준비된 Nafion 용액과 sGO 분산액을 혼합한 뒤 DMAc를 첨가하여 최종 2 wt% 농도의 고분자 혼합 용액을 준비한다. 그 후, 24시간 동안 교반 및 초음파세척 과정을 통하여 sGO를 분산시켜 혼합용액을 제조한다. 이렇게 제조한 혼합용액을 유리 페트리 디쉬에 부어 용액 캐스팅 방법으로 복합막을 얻기 위해 진공오븐에서 80°C에서 12시간, 120°C에서 12시간의 열처리 과정을 거쳐 복합전해질막을 얻었다. 복합전해질막을 제조하는 함량은 Table 1과 같다.

### 2.2. sGO/Nafion 복합막의 특성 분석

제조한 sGO/Nafion 복합막의 화학적 구조는 적외선 분광법(Fourier Transform Infrared Spectrometry, FT-IR, FS 66/S, BRUKER OPTIK GMBH)을 통해 분석하였다. 제조된 복합막의 표면 분석은 전계 방사형 주사 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, ULTRA PLUS, Carl Zeiss)을 이용하여 3kV의 전자빔을 이용하여 측정하였다. 또한, 열적 안정성의 평가를 위하여 열중량 분석(Thermogravimetric Analysis, TGA)을 수행하였으며, 조건은 실온부터 500°C까지 10°C/min의 속도로 TGA 2050 Instrument (TA instru-

**Table 1.** Contents of the sGO/Nafion Composite Membranes

Sample name	Content of inorganic filler (% , w/w)	5 wt% Nafion solution (g)	DMAC (g)	0.1 wt% sGO solution (g)
sGO/Nafion 0%	0	9	13.5	0
sGO/Nafion 0.3%	0.3	9	13.5	1.35
sGO/Nafion 0.5%	0.5	9	13.5	2.25
sGO/Nafion 0.7%	0.7	9	13.5	3.15
sGO/Nafion 1%	1	9	13.5	4.5

**Fig. 1.** Schematic diagram for the preparation of the sGO/Nafion composite membranes.

ments)를 통해 실시하였다.

복합막의 수소 이온 전도도는 임피던스 측정기(Impedance spectroscopy, SP-150, Bio-Logic Science Instruments, France)를 사용하여, 4전극 시스템에서  $0.1 \sim 10^5$  Hz의 주파수 범위, 5 mV의 전압세기를 가지는 교류전원에서 측정하였다. 이온 전도도를 측정하기 전 막은 2.0 M HCl에 12시간 이상 담가 막의 기능기의 말단을  $\text{Na}^+$ 을  $\text{H}^+$  폼으로 바꾸어 준 뒤 측정하였다. 이렇게 구한 고분자 전해질 막의 impedance R 값을 아래의 식을 이용해 수소 이온 전도도  $\sigma$  값을 구하였다.

$$\sigma = \frac{L}{RWd} \quad (1)$$

여기서,  $\sigma$ 는 수소 이온 전도도,  $L$ 은 전압 측정을 위한 전극 사이의 거리,  $R$ 은 고분자 전해질 막의 im-

pedance,  $W$ 는 막의 너비, 그리고  $d$ 는 막의 두께이다.

함수율(Water Uptake, WU)은 샘플막의 젖은 무게와 건조 무게의 차이를 측정하여 결정하였으며, 이온 교환 용량(Ion Exchange Capacity, IEC)은 산-염기적정을 통해 측정하였다. 전해질막 샘플을 12시간 동안 상온에서 1 M의 NaCl 용액에 담지한 후 이 용액을 0.01 N의 수산화나트륨 용액으로 848 Titrino plus을 이용하여 적정하여 아래의 식을 이용하여 IEC 값을 구하였다.

$$IEC = \frac{V \times M}{m} \quad (2)$$

여기서 IEC는 이온 교환능( $\text{meq g}^{-1}$ )이고,  $V$ 는 적정용액의 부피(mL),  $M$ 은 적정용액의 노르말 농도,  $m$ 은 건조상태의 전해질막 샘플의 무게(g)이다[15].

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에는 무기입자인 sGO의 함량에 따른 Nafion 막의 영향을 확인하기 위해 다양한 복합전해질막을 제조 실험을 진행하였다. 이때 sGO의 분산을 최대화 시켜 균일한 복합막을 제조하기 위하여 DMAc (Nafion)와 ODB (sGO)를 용매로 사용하였다. 이 두 용매의 비중차이를 이용하여 고분자 매트릭스와 무기입자의 혼합 및 분산을 유도하였다[16]. Fig. 2에서는 실제 제조된 sGO/Nafion 복합막의 사진을 보여주며, sGO의 함량이 높아짐에 따라 막의 표면의 색이 어두워지는 것을 관찰하였다. 또한 고분자 대비 1 wt% 이하의 무기입자를 첨가하여 막은 유연하였으며, 술폰화 기능을 가진 sGO의 첨가로 이온 교환 용량과 이온 전도도는 증가가 예측된다.

Fig. 3에서는 recasting Nafion 막과 sGO/Nafion 1% 복합막의 FT-IR 결과를 보여 주며, 968, 981, 1053,

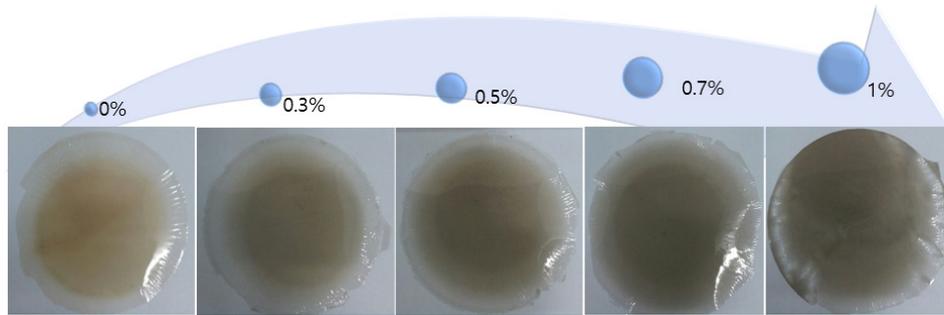


Fig. 2. Photographs of the sGO/Nafion composite membranes.

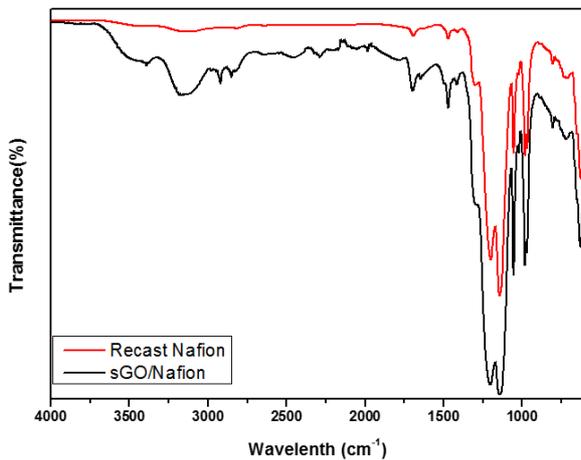


Fig. 3. FT-IR spectra of the recast nafion and sGO/Nafion composite membrane.

1143, 1200  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 Nafion의 특성피크들을 보여준다. sGO의 산소 그룹의 영향으로 3250  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크들의 이동하였고, Nafion의 술폰기와 sGO가 수소결합을 하고 있음을 유추하였다. 이와 같이 무기 첨가제와 매트릭스와의 상호작용을 통해 sGO/Nafion 복합막의 물리 및 열적 안정성이 높아질 것으로 사료된다[17-19].

Fig. 4에서는 SEM을 통해 실제 제조된 sGO/Nafion 복합막의 표면을 관찰하였다. sGO/Nafion 복합막의 표면에서 0.1  $\mu\text{m}$ -3  $\mu\text{m}$ 의 sGO 입자들이 관찰되며, sGO의 함량이 높아질수록 분포도가 높아진다. sGO/Nafion 1% 복합막의 표면에서는 sGO 입자들이 뭉침 현상들이 관찰되며, 이는 함량이 높아져 sGO의 분산이 균일하게 이루어지지 않은 것을 확인할 수 있었다. 또한 sGO/Nafion 복합막의 sGO의 분산 및 방향성은 유리 페트리디쉬를 이용한 캐스팅 방법을 이용하여 무작위적으로 분포되어 있고, 무기물들의 첨가로 인한 막의

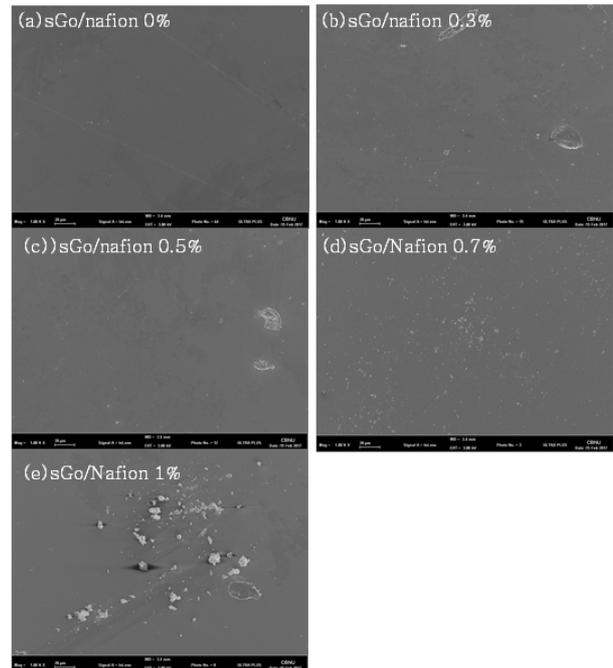


Fig. 4. SEM images of the sGO/Nafion composite membranes.

균열은 보이지 않는 안정한 막의 형태로 관찰되었다.

Fig. 6에서는 제조한 sGO/Nafion 복합막의 열적 안정성을 확인하기 위해 진행한 열중량분석 결과이며, 300-350°C에서의 질량 감소는 술폰기(sulfone group)의 분해를 보여 주며, 400-490°C에서의 고분자 사슬이 분해되면서 발생한 것으로 판단할 수 있었다. 이 결과 고분자 주쇄의 열안정성은 sGO의 함유량이 높아짐에 따라 향상됨을 확인하였다. 이는 고분자매트릭스와 sGO의 수소결합과 sGO의 높은 열안정성의 특성이 영향을 미친 것으로 보여진다.

Fig. 6에서는 sGO/Nafion 복합막의 이온 전도도와 이온 교환 용량 관계를 그래프로 나타내었고, Fig. 7에서

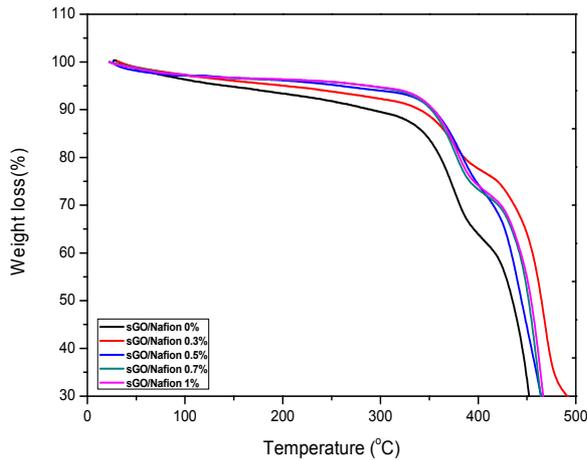


Fig. 5. TGA thermograms of the sGO/Nafion composite membranes.

는 이온 교환 용량과 함수율의 관계를 그래프로 나타내었다. 이온 교환 용량은 sGO의 함유량이 증가함에 약 3%씩 증가함을 보였으나, 이온 전도도와 함수율은 감소함을 보였다. 이는 술폰기로 개질된 GO를 무기 첨가제로 사용하였기 때문에 IEC가 증가되었으며, sGO의 나노 입자들이 고분자 매트릭스 사이의 이온 채널을 막아주는 역할을 하기 때문에 자유체적이 줄어들어 물의 함수량의 감소를 보여준다. sGO의 술폰화 그룹과 Nafion 매트릭스 사이의 상호작용을 통한 수소 결합 또한 이온 교환 용량의 증가에도 불구하고 함수율이 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 기존 Nafion은 높은 함수율을 통해 큰 이온 클러스터를 형성하고 있으나, 낮은 상대습도에서는 이온 클러스터의 감소를 통해 이온 전도도의 감소를 보인다. 이를 극복하기 위한 기존 연구에서는 sGO가 함유된 복합막에서는 복잡한 구조의 작은 물 클러스터들이 형성되어 상대적으로 이온 전도도의 감소가 적은 것으로 보고되고 있다[17-21]. 이는 작아진 이온클러스터 사이에 sGO를 삽입하여 이온 채널 형성을 용이하게 만들었기 때문으로 해석될 수 있다. 하지만 본 연구에서는 기존 연구에서 사용하지 않았던 ODB와 DMAc 혼합 용매로 sGO를 분산하여 고분자 용액 내에서의 분산도를 향상시켰으며, 이 결과 sGO의 함유량이 가장 높은 sGO/Nafion 1%는 11 wt%의 낮은 함수율에도 불구하고,  $0.06 \text{ S cm}^{-1}$ 의 기존 연구와 유사한 이온 전도도를 나타내었다.

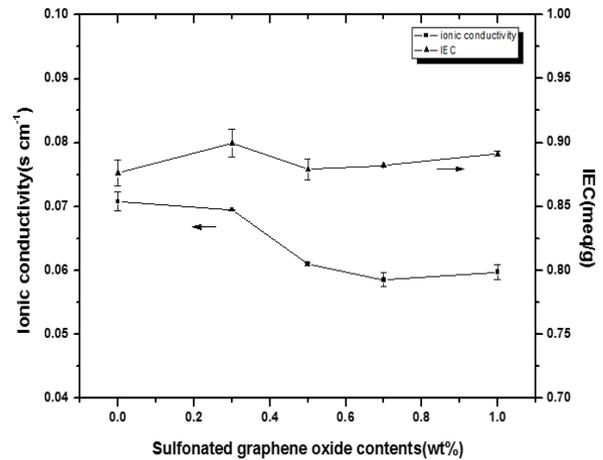


Fig. 6. Ionic conductivity and IEC of the sGO/Nafion composite membranes.

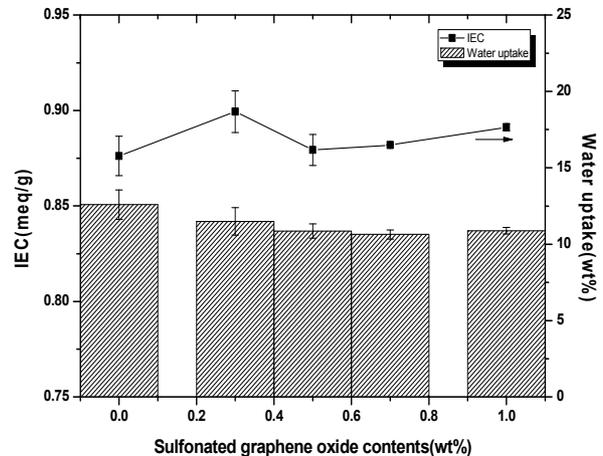


Fig. 7. IEC and water uptake of the sGO/Nafion composite membranes.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 sGO 무기입자를 Nafion 고분자에 첨가하여 강화 복합막을 제조하였다. sGO 무기입자함량을 0-1 wt%의 다양한 막을 제조하였으며, 이때 sGO의 분산도를 높이기 위해 DMAc와 ODB의 비중이 다른 용매를 혼합하여 사용하였다. 제조된 sGO/Nafion 복합막은 무기입자의 함량이 높아질수록 이온 교환 용량의 증가에는 효과가 보임을 확인하였으나, 나노 입자인 sGO는 고분자 매트릭스안의 물 클러스터 형성을 제한함으로 함수율과 이온 전도도의 감소를 보였다. 하지만 본 연구에서 시도한 ODB/DMAc 용매에서 높은 sGO의 높은 분산도로 인해 나피온 매트릭스 내 균일한 분

포를 얻을 수 있었으며 이를 통해 낮은 함수율에서도 높은 이온 전도도를 유지하는 특성을 보였다. 또한 sGO의 함유량이 높아질수록 열적 안정성을 확보할 수 있었다. 향후 본 연구의 결과를 활용한 연구가 지속되면 기존 Nafion 막의 문제점이었던 열적 안정성 및 저가습에서의 성능 저하 등의 문제를 해결할 수 있을 것으로 사료된다.

## 감 사

본 연구는 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국 에너지기술평가원(KETEP)의 지원(No. 20153010031920) 및 2015년 교육부와 한국연구재단의 지역혁신창의인력 양성사업의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(NRF-2015H1C1A1034436).

## Reference

1. A. Kraytsberg and E. E. Yair, "Review of advanced materials for proton exchange membrane fuel cells", *Energy. Fuel.*, **12**, 7303 (2014).
2. E. Bakangura, L. Wu, L. Ge, Z. Yang, and T. Xu, "Mixed matrix proton exchange membranes for fuel cells: State of the art and perspectives." *Prog. Polym. Sci.*, **57**, 103 (2016).
3. H. Zhang and P. K. Shen, "Recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells", *Chem. Rev.*, **12**, 2780 (2012).
4. L. Zhang, S.-R. Chae, Z. Hendren, J.-S. Park, and M. R. Wiesner, "Recent advances in proton exchange membranes for fuel cell applications", *Chem. Eng. J.*, **204**, 87 (2012).
5. K. Sopian and W. R. Wan Daud, "Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells", *Renew. Energ.*, **31**, 719 (2006).
6. V. S. Bagotsky, "Proton-Exchange Membrane Fuel Cells," pp. 41-69, John Wiley & Sons, New York, NY (2012).
7. H. J. Lee, Y.-W. Choi, T.-H. Yang, and B. C. Bae, "Hydrocarbon composite membranes with improved oxidative stability for PEMFC", *J. Korean Electrochem. Soc.*, **17**, 44 (2014).
8. J. O. Yuk, S. J. Lee, T.-H. Yang, and B. C. Bae, "Synthesis and characterization of multi-block sulfonated poly(arylene ether sulfone) polymer membrane with different hydrophilic moieties for PEMFC", *J. Korean Electrochem. Soc.*, **18**, 75 (2015).
9. S. Y. Lee, H. J. Kim, S. Y. Nam, and C. H. Park, "Synthetic strategies for high performance hydrocarbon polymer electrolyte membranes (PEMs) for fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **26**, 1 (2016).
10. G. Nawn, G. Pace, S. Lavina, K. Vezzù, E. Negro, F. Bertasi, and V. Di Noto, "Nanocomposite membranes based on polybenzimidazole and ZrO<sub>2</sub> for high temperature proton exchange membrane fuel cells.", *Chemoschem.*, **8**, 1381 (2015).
11. C. Lee, S. M. Jo, J. Choi, K. Y. Baek, Y. B. Truong, I. L. Kyratzis, and Y. G. Shul, "SiO<sub>2</sub>/sulfonated poly ether ether ketone (SPEEK) composite nanofiber mat supported proton exchange membranes for fuel cells." *J. Membr. Sci.*, **10**, 3665 (2013).
12. D. Cozzi, C. de Bonis, A. D'Epifanio, B. Mecheri, A. C. Tavares, and S. Licoccia, "Organically functionalized titanium oxide/Nafion composite proton exchange membranes for fuel cells applications." *J. Power. Sources.*, **248**, 1127 (2014).
13. H. Guo and A. S. Barnard, "Proton transfer in the hydrogenbonded chains of lepidocrocite: a computational study", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 17864 (2011).
14. L. Zhang, S.-R. Chae, S. Lin, and M. R. Wiesner, "Proton-conducting composite membranes derived from ferroxane-polyvinyl alcohol complex", *Environ. Eng. Sci.*, **29**, 124 (2012).
15. M.-S. Shin, G.-H. Oh, and J.-S. Park, "Preparation and characterizations of ferroxane-nafion composite membranes for PEMFC", *Membr. J.*, **26**, 135 (2016).
16. J. H. Jung, J. H. Jeon, V. Sridhar, and I. K. Oh, "Electro-active graphene-Nafion actuators.", *Carbon.*, **4**, 1279 (2011).

17. D. C. Lee, H. N. Yang, S. H. Park, and W. J. Kim, "Nafion/graphene oxide composite membranes for low humidifying polymer electrolyte membrane fuel cell," *J. Membr. Sci.*, **452**, 20 (2014).
18. I. Nicotera, C. Simari, L. Coppola, P. Zygouri, D. Gournis, S. Brutti, and V. Baglio, "Sulfonated graphene oxide platelets in nafion nanocomposite membrane: advantages for application in direct methanol fuel cells.", *J. Phys. Chem. C.*, **42**, 24357 (2014).
19. H.-C. Chien, L.-D. Tsai, C.-P. Huang, C.-Y. Kang, J.-N. Lin, and F.-C. Chang, "Sulfonated graphene oxide/Nafion composite membranes for high-performance direct methanol fuel cells," *Int. J. Hydrogen. Energ.*, **38**, 13792 (2013).
20. H. Ghassemi, T. Zawodzinski, D. Schiraldi, and S. Hamrock, "Cross-linked low EW PFSA for high temperature fuel cell," pp. 201-220, American Chemical Society, Washington, DC (2012).
21. Y. Sone, P. Ekdunge, and D. Simonsson, "Proton conductivity of nafion 117 as measured by a four-electrode AC impedance method", *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1254 (1996).