

직접 메탄올 연료전지용 탄화수소계 고분자 전해질 막 연구개발 동향

정 유 경* · 이 다 정** · 김 기 현*,†

*경상국립대학교 나노신소재융합공학과, **경상국립대학교 나노·신소재공학부
(2023년 12월 10일 접수, 2023년 12월 19일 수정, 2023년 12월 19일 채택)

Research Trends on Hydrocarbon-Based Polymer Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Applications

Yu-Gyeong Jeong*, Dajeong Lee*, and Kihyun Kim*,†

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

**Department of Materials Science and Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Republic of Korea

(Received December 10, 2023, Revised December 19, 2023, Accepted December 19, 2023)

요약: 직접 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC)는 연료의 개질 없이 메탄올 연료를 공급하여 수소이온과 전자 생성을 통해 전류를 생산하는 에너지 변환 장치이다. 현재 DMFC에 적용되고 있는 고분자 전해질 막(polymer electrolyte membrane, PEM)은 높은 수소이온 전도도와 물리화학적 안정성을 갖는 과불소화계 이오노머를 활용한 PEM이지만, 높은 메탄올 투과율과 분해 시 발생하는 환경 오염 물질 등의 문제로 인해 신규 소재 개발이 요구되고 있다. 최근 들어, 과불소화계 이오노머에 비해 낮은 연료 투과율 및 우수한 물리화학적 안정성을 갖는 탄화수소계 고분자 기반 PEM을 DMFC에 적용하는 연구들이 보고되고 있다. 본 총설에서는 탄화수소계 고분자 기반 PEM 중 1) 친수성/소수성 영역의 뚜렷한 나노 상분리 구조를 나타내는 가지형 공중합체를 합성하여 수소이온 전도성과 메탄올의 선택도를 향상시킨 연구, 2) 제막 단계에서 가교 구조를 도입하여 메탄올 투과율을 감소시키고 치수 안정성을 향상시킨 연구, 3) 유/무기계 첨가제 및 다공성 지지체를 도입하여 성능을 개선한 복합 막 개발 연구에 대해 소개하고자 한다.

Abstract: Direct methanol fuel cells (DMFCs) have been attracting attention as energy conversion devices that can directly supply methanol liquid fuel without a fuel reforming process. The commercial polymer electrolyte membranes (PEMs) currently applied to DMFC are perfluorosulfonic acid ionomer-based PEMs, which exhibit high proton conductivity and physicochemical stability during the operation. However, problems such as high methanol permeability and environmental pollutants generated during decomposition require the development of PEMs for DMFCs using novel ionomers. Recently, studies have been reported to develop PEMs using hydrocarbon-based ionomers that exhibit low fuel permeability and high physicochemical stability. This review introduces the following studies on hydrocarbon-based PEMs for DMFC applications: 1) synthesis of grafting copolymers that exhibit distinct hydrophilic/hydrophobic phase-separated structure to improve both proton conductivity and methanol selectivity, 2) introduction of cross-linked structure during PEM fabrication to reduce the methanol permeability and improve dimensional stability, and 3) incorporation of organic/inorganic composites or reinforcing substrates to develop reinforced composite membranes showing improved PEM performances and durability.

Keywords: direct methanol fuel cells, polymer electrolyte membrane, comb-shaped copolymer, cross-linked membrane, reinforced composite membrane

†Corresponding author(e-mail: kihyun@gnu.ac.kr; <http://orcid.org/0000-0002-8837-7659>)

1. 서 론

지난 수십년 동안 산업의 급격한 발전과 인구 증가로 인해 전 세계의 에너지 수요가 급증하고 있다[1,2]. 최근까지 전체 에너지 생산의 절반 이상이 재생 불가능한 화석연료를 기반으로 이루어지고 있어 이산화탄소 및 온실가스 배출량이 지속적으로 증가하며 기후변화와 같은 환경문제가 심각성을 더하고 있다[3,4]. 이에 대한 해결책으로 대체 에너지원의 개발과 온실 가스 배출량의 감축이 필수적으로 요구되고 있으며, 1992년에 United Nations (UN) 기후변화협약을 시작으로 세계 각국은 기후위기에 대응하기 위한 다양한 방안을 모색하고 있다[5,6]. 그 중에서도 2015년에 개최된 제21차 UN 기후변화협약 당사국 총회에서는 195개국이 참여하여 파리협정을 채택함으로써, 2020년 이후부터 참여국을 중심으로 한 온실가스 배출 저감에 대한 중요한 합의가 이루어졌다[7]. 현재 다수의 국가들이 온실가스 배출 저감을 위해 탄소배출권 제도를 도입하여 기후변화에 대한 사회적 책임을 부과하고 대응책을 마련하고 있는 동시에, 화석연료 대체를 위한 친환경 에너지 저장 및 변환 장치의 연구개발을 지속적으로 지원하고 있다[8]. 이러한 노력들의 일환으로 연료전지는 현재 친환경 에너지 변환장치로서 주목받고 있다. 연료전지는 이온 전달의 매개체 역할을 하는 전해질의 종류에 따라 고분자 전해질막 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC), 알칼리 연료전지(alkaline fuel cell, AFC), 인산 연료전지(phosphoric acid fuel cell, PAFC), 고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC), 용융 탄산염 연료전지(molten carbonate fuel cell, MCFC) 등으로 구분된다[9,10]. PEMFC는 고분자 막을 전해질로 사용하며 수소를 연료로 공급한다. 공급된 수소는 음극(anode)에서 수소이온과 전자로 산화되며 생성된 전자는 외부회로를 통해 이동하여 전류를 발생하게 된다[11]. 수소이온은 고분자 전해질 막(polymer electrolyte membrane, PEM)을 통해 선택적으로 양극(cathode)으로 이동하게 되며 외부로부터 양극으로 공급되는 산소와 환원반응을 통해 물이 발생된다[12]. PEMFC의 한 종류인 직접 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC)는 음극으로 주입되는 연료를 수소대신 메탄올과 물을 공급함으로써 산화반응을 통해 다량의 수소이온이 발생되며, 화석연료 대비 매우 낮은 농도의 이산화탄소가 발생된다[13,14]. 발생된 수소이온

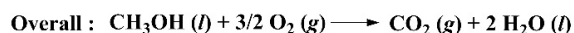
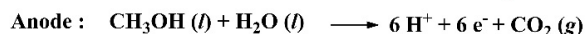
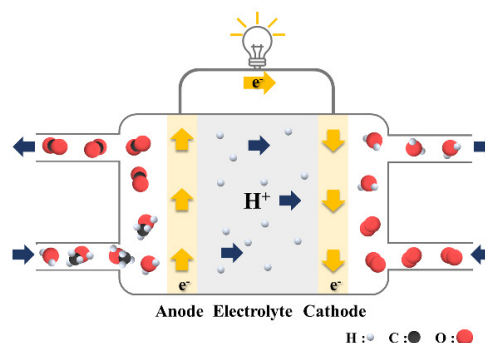


Fig. 1. Schematic diagram of DMFC.

은 PEMFC와 동일한 구동 메커니즘을 따라 PEM을 통해 이동되며 양극을 통해 공급되는 산소와 환원반응을 하게 된다(Fig. 1). DMFC의 경우 메탄올을 연료로 사용하기 때문에 수소에 비해 메탄올의 높은 에너지 밀도 (수소 658 kcal L^{-1} , 메탄올 3800 kcal L^{-1})와 수소가 연료로 사용될 때 요구되는 고압가스 형태의 수송 방식과 같은 복잡한 연료 공급 체계를 요구하지 않는 장점을 갖고 있으며, 이로 인해 PEMFC의 응용 분야 중에서 휴대용 전자기기의 에너지 공급원으로 적합한 특성을 나타낸다[15].

DMFC의 성능을 좌우할 수 있는 중요 소재인 PEM은 음극에서 양극으로 수소이온만을 선택적으로 이동시키는 전해질로서의 역할과 두 전극을 분리시키는 분리막으로서의 역할을 동시에 수행한다. 따라서 DMFC가 우수한 성능 및 장기 내구성을 확보하기 위해서는 PEM의 높은 수소이온 전도 특성과 우수한 물리 화학적 안정성 및 낮은 메탄올 투과율이 요구된다[16]. 대표적인 PEM으로써 술폰산기를 포함한 과불소화계(Perfluorosulfonic acid, PFSA) 이오노머가 주로 사용되며 Nafion® (Chemours), Gore-Select® (Gore), Flemion® (Asahi Glass), Aciplex® (Asahi Chemical), Aquivion® (Solavay), Fumapem® (Fumatech) 등이 PFSA 기반 PEM (PFSA-PEM)으로 상용화되어 있으며, DMFC의 경우 주로 Nafion®을 PEM으로 적용한 연구 결과들이 보고되고 있다(Fig. 2)[17-19]. Nafion®의 주쇄부는 단일결합으로 이루어져 있어 상대적으로 유연한 구조를 가지며 결합에너지가 높은 C-F 결합으로 이루어져 있기 때문에 산화 및 환원반응이 일어나는 DMFC의 가혹한

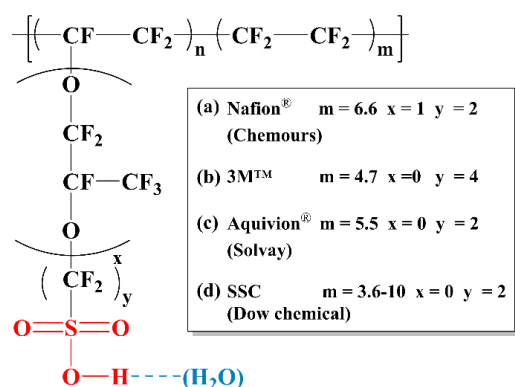


Fig. 2. Chemical structures of PFSA ionomers: (a) Nafion[®], (b) 3M[™], (c) Aquivion[®], (d) SSC.

조건에서도 물리화학적 안정성이 우수하다. 측쇄부의 경우 과불화 에테르기(perfluoro ether)로 이루어져 있으며 말단에 친수성인 술폰산기(-SO₃H)를 포함하고 있다. 소수성 주쇄와 친수성 측쇄의 구조적 설계에서 발생하는 극성차이로 인해 미세 상 분리 구조 형성이 용이함과 동시에, 높은 산도의 과불화 술폰산기(-CF₂SO₃H)로 인해 구동 조건에서 높은 수소이온 전도 특성을 나타낸다[20]. 하지만 PFSA 이오노머의 구조적 특징으로부터 나타나는 낮은 유리전이온도(T_g)로 인한 열적 안정성 저하 문제와 주쇄/측쇄의 잘 발달된 미세상분리 구조로부터 발생하는 높은 메탄올 투과율의 경우 DMFC 적용에 문제점으로 제시되고 있다[21,22]. 또한 분해 시 발생하는 불화수소(HF)와 같은 환경오염 물질로 인해 연

료전지 저변 확대에 걸림돌로 작용하고 있다[23,24]. 이러한 Nafion[®]으로 대표되는 PFSA-PEM의 단점을 개선하고자 다양한 연구가 진행되고 있으며, 대표적으로 술폰산기를 함유한 탄화수소계 기반 고분자 전해질 막(sulfonated hydrocarbon-based PEM, SH-PEM)을 PEMFC 및 DMFC에 응용하는 연구가 활발히 진행되고 있다 (Table 1)[25-29].

SH-PEM을 구성하는 탄화수소계 이오노머는 주로 고강성 주쇄 구조의 엔지니어링 플라스틱으로 이루어져 있어 높은 열적 안정성과 기계적 강도를 나타내며, 주사슬 간의 높은 상호작용으로 인해 낮은 메탄올 투과율을 나타낸다[30,31]. 또한 이오노머의 구조를 쉽게 개질할 수 있다는 점에서 구조 조절이 용이하며, 상대적으로 PFSA이오노머에 비해 생산 비용이 저렴한 장점을 갖고 있다[32]. 하지만 일반적으로 잘 알려진 탄화수소계 이오노머들의 경우 유연하지 못한 방향족 주쇄에 직접 술폰산기가 도입되어 있기 때문에 발달된 수소이온 전달 채널 형성의 어려움으로 인한 낮은 수소이온전도도가 문제점으로 보고되고 있다[33]. 이런 문제점을 해결하고자 탄화수소계 이오노머의 술폰화도(degree of sulfonation (mol%), DS)를 높여 수소이온전도도를 증가시키고자 하는 연구가 진행되고 있으나, DS가 높아질수록 SH-PEM의 함수율이 높아져 막의 물리적 안정성(기계적강도 및 치수 안정성)이 크게 감소하는 문제가 발생하였으며, 이로 인해 DMFC 구동조건 하에서

Table 1. Representative Chemical Structures of Sulfonated Hydrocarbon-Based Polymers

Polymer	Structure
SPAES ¹	
SEEK ²	
SPI ³	
SPEES ⁴	

¹ sulfonated poly (arylene ether sulfone) ² sulfonated poly (ether ether ketone)

³ sulfonated polyimide ⁴ sulfonated poly (ether ether sulfone)

막이 심하게 팽창되어 체적을 유지하지 못하는 문제로 인해 DMFC 적용이 제한되고 있다[34]. 또한 화학적인 안정성 측면에서 탄화수소계 이오노머 주쇄에 존재하는 이형원소(hetero atoms)의 경우 DMFC 구동 중 발생하는 라디칼에 의해 사슬이 분해되며, 이에 따라 PEM의 미세 구멍 및 깨짐 현상을 유발하여 화학적 내구 저하에 의한 기계적 물성 감소 문제도 보고되고 있다[35].

본 총설에서는 DMFC 적용 시 발생하는 문제점을 개선하고자 SH-PEM 개발에 1) 친수성/소수성의 미세 상 분리 구조가 발달된 가지형 고분자를 사용하여 수소이온 전도도 및 내구 특성을 동시에 개선하고자 한 연구, 2) 가교 구조를 도입하여 물리화학적 안정성을 향상시킴으로써 메탄올의 선택도를 크게 향상시킨 연구, 3) 복합 소재 및 물성강화가 가능한 다공성 지지체를 도입하여 이온 전도 특성 및 물리적 안정성과 메탄올 투과율을 낮춘 복합 막 개발들과 관련된 연구 결과들을 소개하고자 한다.

2. DMFC 적용을 위한 술폰산기를 함유한 탄화수소계 고분자 전해질 막(SH-PEM) 개발

2.1. 친수성/소수성 상분리 구조를 갖는 가지형 공중합체를 활용한 SH-PEM 개발

친수성/소수성 영역의 상분리 구조를 갖고 있는 가지형 공중합체의 경우 소수성 주쇄와 친수성 측쇄, 혹은 그 반대 구성인 친수성 주쇄와 소수성 측쇄의 뚜렷한 상분리 특성을 바탕으로 수소이온 전도 특성과 물리화학적 안정성을 담당하는 영역을 고분자 구조 설계 단계에서 제어함으로써, 상대적으로 낮은 이온교환능력(ion exchange capacity (meq. g⁻¹), IEC)를 가짐에도 불구하고 랜덤형 공중합체에 비해 우수한 수소이온 전도특성 구현이 가능하다[36,37]. 또한 낮은 IEC를 유지함에도 우수한 이온 전도 특성이 유지됨에 따라, 가지형 공중합체를 활용한 전해질 막의 경우 높은 체적안정성 및 낮은 수소투과도를 갖춤으로써 DMFC에 응용한 연구 결과들이 보고되고 있다[38-40].

Liu 등은 5~15 mol% 비율의 아미노 페닐기가 도입된 술폰화 폴리(아릴렌 에테르 케톤)(Am-sulfonated poly(arylene ether ketone sulfone), Am-SPAEEKS)을 합성한 후, 친수성 측쇄를 도입하기 위해 고분자 주쇄에 있는 아민기와 1,3-프로판술폰(1,3-propanesultone, PSA)을 염기성 촉매 하에서 반응시켜 측쇄 말단에 지방족

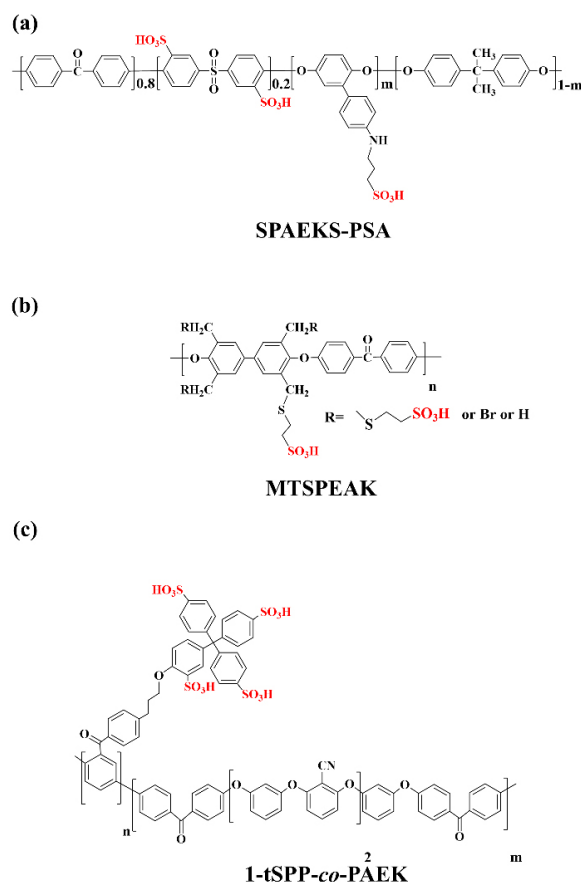


Fig. 3. Representative chemical structures of hydrocarbon-based graft copolymers.

술폰산기가 도입된 SPAEKS-PSA X를 합성하였고, 이를 용액 캐스팅법을 통해 SPAEKS-PSA X막을 제조하였다(Fig. 3(a))[41]. SPAEKS-PSA X (X는 고분자 반복단위 내 PSA 몰비율 = 5, 10, 15) 측쇄 말단에 존재하는 술폰산기로 인해 PSA의 비율이 증가할수록 IEC 및 수소이온 전도도는 증가하였다. 가장 높은 수소이온 전도도를 갖는 SPAEK-PSA 15 막의 경우 80°C의 완전 수화 조건에서 101 mS cm⁻¹의 수치를 나타내었으나, PSA의 비율이 증가할수록 흡수율의 증가로 인해 체적 안정성이 감소되는 것을 확인하였다. 그러나 SPAEK-PSA에 도입된 유연한 알킬 측쇄는 고분자 사슬 간의 물리적 얽힘(entanglement)을 증가시켜, 결과적으로 Nafion® 117 대비 낮은 체적 변화를 나타내었다. 2 M 메탄올을 활용한 SPAEKS-PSA 막의 메탄올 흡수율을 측정한 결과, 전체 SPAEKS-PSA 막의 메탄올 흡수율이 11~13%의 수치를 나타냄으로써, 메탄올 분자와 높은 상호작용을 하는 Nafion®의 메탄올 흡수율(26.83%)

에 비해 낮은 수치를 나타내었다[42,43]. 메탄올 투과율을 확인해 본 결과, SPAEKS-PSA 막의 경우 고분자 내의 PSA의 비율이 커질수록 친수성기의 증가와 고분자 내의 자유부피(free volume) 확대로 인해 투과율이 증가되었으나, 메탄올 투과율이 가장 높은 15%의 PSA가 도입된 SPAEKS-PSA 15막의 투과율도 Nafion® 117 대비 1/2 이하를 나타내는 것을 확인하였다. 이러한 연구 결과로부터 지방족 술폰산기가 탄화수소계 고분자의 측쇄부에 적절 비율로 도입될 경우 사슬 간의 상호작용으로 인한 체적안정성 증가와 메탄올 투과의 감소를 이끌어 낼 수 있다는 것을 확인할 수 있었으며, 결과적으로 수소이온 전도도와 메탄올 투과율의 비율로부터 계산되는 선택도(selectivity)를 최대 Nafion® 117 대비 약 33% 증가시켰다. 가장 높은 선택도를 갖는 SPAEK-PSA 15 막으로 막-전극 접합체(membrane electrode assembly, MEA)를 제조하여 단일-셀(single cell) 성능을 평가하였을 때, 80°C, 100 RH% 조건에서 30.5 mW cm⁻²의 최대 전력밀도를 나타내었으며, 가지형 구조의 이오노머를 통해 DMFC 응용에 적합한 PEM 개발이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

이와 유사한 지방족 술폰산기를 측쇄부에 도입한 또 다른 연구로서 Li 등은 메틸기 대비 브로모메틸기로 치환된 브로모메틸기의 비율이 1.53부터 2.10인 PAEK (Bromomethylated PAEK, Br-PAEK_1.53-2.10)를 이온 교환 작용기가 도입되기 전인 전구체 고분자(precursor polymer)로 합성한 후, 2-메르캅토에탄술포네이트(2-mercaptoethanesulfonate, MTS)와 반응시켜 지방족 술폰산기가 도입된 MTSPAEEK를 합성하였다(Fig. 3(b))[44]. 합성된 MTSPAEEK의 ¹H-NMR 분석을 통해 Br-PAEK의 브로민기에서 술폰산기로의 치환율(conversion, %)이 78~80%라는 것을 확인하였으며, 지방족 술폰산기의 비율이 증가할수록 고분자 사슬 간의 증가된 상호작용에 의해 고유 점도 증가 및 고(高)분자량과 높은 유리전이온도 값을 가지는 것을 확인하였다[45,46]. 용액 캐스팅법을 활용하여 술폰산기의 치환율이 조절된 MTSPAEEK 막들을 제조한 후, 과량의 라디칼이 존재하는 조건에서 진행한 화학적 안정성 평가에서 측쇄부 도입 반응 중 생성된 황화물 작용기(thioether, -S-)가 산화되며 라디칼을 제거함으로써 지방족 술폰산기의 비율이 증가할수록 산화안정성이 높아짐을 확인하였다[47,48]. Nafion®과 비교하였을 때, 제조된 MTSPAEEK 막 모두 높은 함수율을 나타냈지만, 낮은 수팽창율을

보여 고분자의 구조 조절을 통해 체적 안정성이 확보된 것을 확인할 수 있었다[49,50]. 도입된 지방족 술폰산기가 증가할수록 MTSPAEEK 전해질 막의 IEC 증가 및 수소이온 전도도가 향상되는 것을 확인하였으며, 가장 높은 IEC 값을 갖는(2.57 meq. g⁻¹) MTSPAEEK-2.10 막의 수소이온 전도도 수치는 Nafion®보다 높은 수치를 나타냈으며, 메탄올 투과율의 경우 Nafion®의 약 35%에 해당하는 낮은 수치를 보였다. 그 결과 선택도의 경우 MTSPAEEK-2.10 막이 Nafion® 약 3배 이상의 값을 나타내는 것으로 확인하였다. 또한 본 연구에서는 MEA를 제조하여 80°C에서 DMFC 셀 성능을 평가한 결과, 320 mA cm⁻²의 전류 밀도에서 MTSPAEEK-2.10를 체결한 MEA (70 mW cm⁻²)는 유사한 주채 구조를 갖는 랜덤 공중합체인 SPAEKS의 MEA (30.5 mW cm⁻²)와 가지형 공중합체인 술폰화 폴리(아릴렌 에테르)(branched sulfonated poly (arylene ether), b-SPAE)의 성능(20 mW cm⁻²) 및 Nafion®의 MEA 성능(51.3 mW cm⁻²)보다 매우 우수한 성능을 확인할 수 있었다. 본 연구를 통해 적절한 IEC 수치를 나타내는 친수성/소수성의 상 분리 구조의 고분자 설계가 DMFC용 SH- PEM 개발에 주요한 전략이 될 수 있다는 것을 확인할 수 있다

가지형 공중합체를 DMFC용 PEM으로 활용한 또 다른 예로써, Zheng 등은 양쪽 말단에 염소기를 갖고 있는 술폰화된 단량체 및 아릴렌 에테르 케톤기를 포함하는 단량체간의 니켈 촉매 하에서의 커플링 반응(nickel(0)-catalytic coupling reaction)을 통해, 측쇄 말단에 4개의 밀집된 방향족 술폰산기를 갖는 테트라-술포네이트드 폴리 *p*-페닐렌-*co*-아릴 에테르 케톤(1-tetra-sulfonated poly(*p*-phenylene-*co*-aryl ether ketone, 1-tSPP-*co*-PAEK-X, X=IEC)을 IEC를 달리 합성하여 DMFC용 PEM으로의 활용 가능성을 확인하고자 하였다(Fig. 3(c))[51]. 또한, 밀집된 방향족 술폰산기 도입되었을 때의 특성을 비교하기 위해 술폰산기가 반복 단위당 1개만 도입된 1-sulfonated poly(*p*-phenylene-*co*-aryl ether ketone, 1-SPP-*co*-PAEK-X, X=IEC) 막을 대조군으로 제조하였다. IEC 수치가 1.10부터 1.50 meq. g⁻¹를 갖는 1-tSPP-*co*-PAEK-X 막의 함수율을 확인해 본 결과, IEC 값이 1.80 meq. g⁻¹인 모노-술폰화 막인 1-SPP-*co*-PAEKs-1.80보다 높은 수치가 나타났음을 확인하였다. 이는 부피가 크고 유연성이 없는 테트라페닐메탄(tetraphenylmethane)기가 주체인 폴리페닐렌(polyphenylene) 사이의 상호작용을 감소시켜 사슬 간의 일정 공간, 즉 자유부피(free vol-

umes)를 증가시키기 때문이다[52,53]. 수소이온 전도도의 경우 1-tSPP-co-PAEK 1.5 막은 낮은 IEC에도 불구하고, 발달된 친수성/소수성 분리로 인해 1-SPP-co-PAEKs-1.8보다 1.3배 이상의 높은 전도도 수치를 나타내었다. 메탄올 투과율의 경우 1-tSPP-co-PAEK-X 막 모두 $4.48 \sim 6.05 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 의 범위 내의 수치를 나타냈으며, IEC가 증가될수록 투과율이 증가되는 것을 확인하였다. DMFC 응용을 위한 중요 요소인 선택도를 확인한 결과, 1-tSPP-co-PAEK-X 막들은 1-SPP-co-PAEKs-1.8 막보다 향상된 수소이온 전도도의 기여로 높은 선택도를 나타냈다. 또한 밀집된 폴리페닐렌기가 친수성 영역에 도입됨으로써 높은 탄소-탄소 결합 해리 에너지(C-C bond dissociation energy)로 인해 1-SPP-co-PAEKs-1.80보다 흡수율이 높음에도 불구하고 1-tSPP-co-PAEK-X 막들은 산화안정성이 더 우수하다는 것을 확인할 수 있었다. 산화안정성과 선택도를 고려하여 1-tSPP-co-PAEK 1.2막을 DMFC 적용에 적합한 것으로 선정하게 되었고, MEA를 제조하여 단일-셀 성능을 평가하였을 때, 우수한 산화안정성과 선택도를 갖는 1-tSPP-co-PAEK 1.2는 같은 구동조건에서 1-SPP-co-PAEKs-1.8 ($27.1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), Nafion® 115 ($29.3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), Nafion® 117 ($24.3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)보다 높은 전력 밀도를 가졌다. 또한,

가장 우수한 셀 성능을 나타내는 1-tSPP-co-PAEK 1.2 막을 사용한 MEA의 DMFC 내구성을 평가하였을 때, 40 mA cm^{-2} 의 정 전류를 주며 전압 변화를 확인하였을 때 140시간 이상의 장시간 동안 안정적인 전압을 유지되는 것을 통해 1-tSPP-co-PAEK-X 막의 DMFC 구동 조건 하에서의 내구 특성을 확인하였다.

2.2. 물리화학적 안정성이 향상된 가교구조의 SH-PEM 개발

다량의 술폰산기를 함유한 탄화수소계 고분자를 PEM 제조에 활용할 경우, 높은 수소이온전도도를 기대할 수 있으나, 향상된 친수성도에 의한 높은 흡수율과 이에 따른 치수안정성 및 기계적 물성 저하가 문제점으로 보고되고 있다[54-56]. 이러한 문제점을 보완하기 위해 PEM 제조 단계에서 고분자에 가교구조를 도입하는 다양한 방법들이 제시되고 있다[57-60]. 고분자에 가교구조를 도입하는 방법으로는 열, UV, 산-염기 등의 처리 등을 통해 가능하며, 이를 통해 고분자 사슬 간의 공유 결합, 수소 결합, 또는 이온 결합과 같은 다양한 상호 작용에 의해 3차원 네트워크 구조가 형성된다[61-64]. 이렇게 형성된 추가적인 상호작용은 결과적으로 PEM의 물리적, 화학적 내구성 및 열적 안정성을 증가시킨다[65-67]. 또한 DMFC

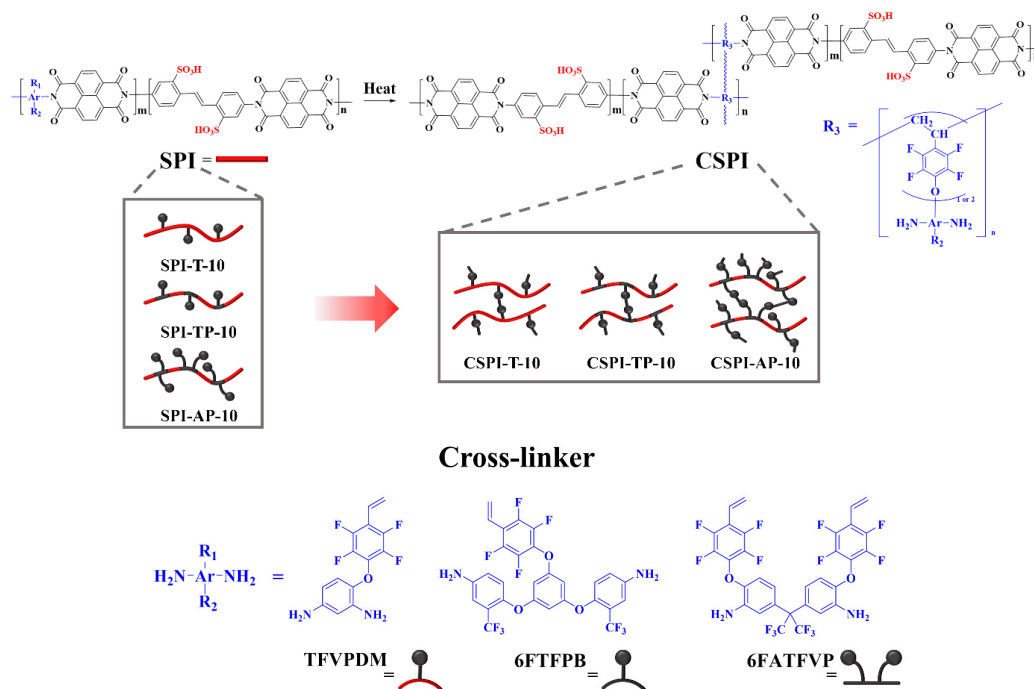


Fig. 4. Structure and schematic illustration of CSPIs and cross-linkers.

에 응용되는 PEM에 가교구조가 도입될 경우 가교구조에 의한 막의 조밀도의 향상과 고분자 사슬의 유동성 저하 효과로 인해 효과적으로 메탄올 투과율을 저하시키는 것으로 보고되고 있다[68-70].

DMFC에 응용한 가교구조가 도입된 SH-PEM을 살펴보면, Xie 등은 테트라플루오로스티롤(tetrafluorostyrol) 펜던트 그룹을 갖는 세 종류의 디아민(diamine)을 단량체 및 가교제로 사용하여 열처리 방법을 통해 가교된 술폰화 폴리이미드(cross-linked sulfonated polyimides, CSPI) 막을 제조하였다(Fig. 4)[71]. SPI를 합성하는 단계에서 디아민 단량체와 술폰산기를 함유한 단량체와의 비율을 1:9로 고정함으로써 디아민의 종류에 상관없이 제조된 CSPI 막의 IEC가 2.29~2.46 범위 내에 분포하도록 하였다. 제조된 CSPI 막은 합성에 사용한 디아민의 종류와 디아민 단량체: 술폰산기 단량체의 비율을 명명에 반영하여 각각 CSPI-T-10, CSPI-TP-10, CSPI-AP-10으로 하였으며, 디아민 단량체의 구조에 따라 CSPI의 주쇄 구조 및 가교구조가 상이하게 형성되기 때문에 디아민 단량체의 종류에 따른 PEM의 특성 차이를 분석하였다. 강직한 주쇄 구조와 높은 가교도로 인해 가장 낮은 수팽창율을 나타낸 CSPI-AP-10 막의 메탄올 투과율은 Nafion® 117 대비 약 16%로 정도의 낮은 수치를 나타내었으나, 수소이온 전도도의 경우 CSPI-AP-10 ($208 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) 막의 높은 IEC로 인해 Nafion® 117 ($128 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) 보다 높은 수치를 나타내었다. 소수성 펜던트기 2개를 갖고 있어 크기가 가장 큰 디아민 단량체를 사용한 CSPI-AP-10 막의 경우 소각 X선 산란(small-angle X-ray scattering, SAX)을 분석한 결과 가장 뚜렷한 친수성/소수성 상분리 구조를 유도하는 것으로 확인되었으며, 이를 바탕으로 전체 막 중 CSPI-AP-10 막이 가장 우수한 수소이온 전도 특성을 나타내는 이유를 설명하였다. 디아민 단량체에 따라 가교 구조 및 가교도에 차이가 발생하여 전체 막의 물성 차이를 나타나게 했으나, 3종류의 CSPI 막 모두 가교 구조 도입에 의한 높은 내용매 특성과 산화 안정성 그리고 Nafion® 117 대비 낮은 체적 변화율을 확인할 수 있었다. 가교 막 모두 Nafion® 117 대비 낮은 상 분리 특성과 가교 구조 도입으로 인한 조밀한 채널 구조를 형성하였지만, 높은 IEC로 인해 Nafion® 117 대비 우수한 수소이온 전도도를 나타냈으며, 그 결과 메탄올의 선택도에서 3종의 CSPI 막 모두 Nafion® 117 대비 최대 6배 이상의 높은 수치를 나타내는 것을 확인하였

다. 2 M의 메탄올을 사용하여 DMFC 구동 조건에서의 CSPI의 MEA 성능을 평가한 결과, CSPI-AP-10에서 가장 높은 최대 전력 밀도인 106.2 mW cm^{-2} 를 보였으며, 이는 Nafion® 117의 66.0 mW cm^{-2} 보다 높은 전력 밀도를 나타내었다. 이는 CSPI의 우수한 기계적 안정성으로 인한 낮은 메탄올 투과율과 친수성/소수성 상 분리에 의한 높은 수소이온전도도에서 기인한 결과라 할 수 있다. 본 연구를 통해 가교제에 따른 다양한 가교 구조가 도입된 막들의 DMFC로의 응용 가능성을 확인하였다.

또 다른 종류의 가교 막을 DMFC에 응용한 연구로써, Han 등은 기능성 무기 첨가제를 가교제로 활용하기 위해 폴리(2,5-벤즈이미다졸) (poly (2,5-benzimidazole))이 그래프트된 그래핀 옥사이드(poly (2,5-benzimidazole)-grafted graphene oxide, ABPBI-GO)를 합성하여 기능성 무기 가교제로 활용하였고, 클로로메틸기(-chloromethyl, -Cl)를 함유한 술폰화된 폴리(에테르 에테르 케톤) (sulfonated poly(ether ether ketone with chloromethyl group, SPEEK-Cl)와 열처리 과정을 통해 가교구조를 도입함으로써, 가교된 SPEEK (cross-linked SPEEK, C-SPEEK) 막을 제조하였다(Fig. 5)[72]. 본 실험의 대조군으로 ABPBI-GO의 첨가제로써의 효과와 가교제로 활용되었을 때의 효과를 비교하기 위해 가교반응 없이 선형(linear) SPEEK에 ABPBI-GO가 분산된 SPEEK/ABPBI-GO 복합 막을 제조하였다. 다양한 용매를 활용하여 gel fraction 실험을 진행한 결과 선형 SPEEK 막과 SPEEK/ABPBI-GO 복합 막은 모두 용해되었지만, 가교구조가 도입된 C-SPEEK 막은 용해되지 않았으며, 도입된 ABPBI-GO의 함량에 따라 가교도의 차이가 발생되는 것을 확인할 수 있었다. C-SPEEK 막의 경우 ABPBI-GO의 이미다졸기와 SPEEK-Cl의 술폰산기 간의 산-염기 상호작용(acid-base interaction) 외에 추가적인 가교반응을 통해 공유결합이 도입되었기 때문에, SPEEK-Cl 대비 1 wt%의 ABPBI-GO가 도입된 C-SPEEK_1.0 막은 SPEEK/ABPBI-GO_1.0에 비해 약 75% 감소된 체적변화율과 950% 증가된 산화안정성을 나타내었다. 또한 메탄올 투과율에 있어 ABPBI-GO를 통한 효과적인 가교 구조가 형성됨에 따라 C-SPEEK 막은 가장 낮은 메탄올 투과율을 나타내는 것을 확인할 수 있었으며, 그 수치를 예로 들면 C-SPEEK-1.0 막의 메탄올 투과율은 $12.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 로써 같은 함량의 ABPBI-GO가 첨가된 SPEEK/ABPBI-GO-1.0의 투과율인 $17.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 대비 31% 감소된 수치를 나타냈

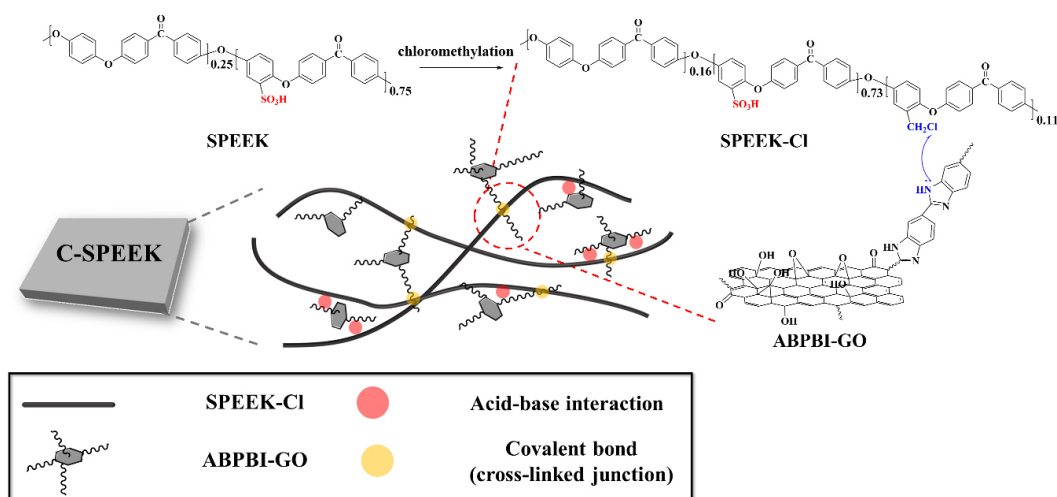


Fig 5. C-SPEEK membrane formed by SPEEK-Cl and ABPBI-GO.

으며, 선형 SPEEK의 투과율인 $19.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 대비로는 약 40% 감소된 수치를 나타내었다. 수소이온 전도도에 있어서는 ABPBI-GO의 첨가 및 가교구조 도입으로 인한 고분자 사슬의 유동성 저하 문제로 인해 전도도 수치가 선형 SPEEK 막에 비해 낮게 측정이 되었다. 그러나 앞서 본문에 기술한 산-염기 상호작용의 존재로 인해 전해질 막 내에서 추가적인 수소이온 전달 채널(protonation-deprotonation loop)이 형성되어 ABPBI-GO가 고르게 분산된 C-SPEEK_1.0 막이 가교 막 중에서는 가장 높은 수소이온 전도도를 나타내는 것을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 도입된 ABPBI-GO의 함량이 1 wt%가 최적 함량이라는 것을 확인하였다. 결과적으로 C-SPEEK-1.0 막은 선형 SPEEK가 갖고 있는 수소이온 전도 특성을 일부 저하시켰으나, 메탄올 투과율을 큰 폭으로 감소시키고 체적 안정성 및 산화안정성을 향상시켰다. 이 결과를 바탕으로 DMFC 적용 가능성을 확인하기 위해 60°C에서 1.5 M의 메탄올 공급조건에서 C-SPEEK-1.0 MEA를 제조하여 셀 평가를 진행한 결과, 약 86 mW cm^{-2} 의 최대 전력 밀도를 나타냄으로써 동일 조건에서 측정된 선형 SPEEK의 71 mW cm^{-2} 보다 21% 향상된 성능 구현이 가능한 것을 확인하였다. Nafion 막에 최적화된 촉매층과 전해질 사이의 바인더 개발로 인해 발생한 C-SPEEK_1.0 MEA에서의 계면 저항은 Nafion® 211 MEA보다 낮은 셀 성능을 나타내는 데에 영향을 미쳤지만 다음과 같은 연구와 탄화수소계 PEM에 최적화된 MEA 개발이 지속적으로 이루어진다면 향상된 셀 성능을 기대할 수 있다[73-75]. 가교

막과 관련된 두 연구 내용을 통해 SH-PEM의 물리화학적 안정성을 향상시켜 효과적으로 메탄올의 투과율을 감소시킬 수 있는 가교제에 대한 개발과 이를 활용한 가교 구조에 대한 정밀한 설계가 가교 구조가 도입된 SH-PEM 개발에 주요 전략으로 연구되고 있다는 것을 확인할 수 있다.

2.3 유/무기 첨가제 및 다공성 지지체를 활용한 강화 복합 막 형태의 SH-PEM 개발

유/무기 첨가제를 활용한 복합 막 개발은 PEM의 수소 이온 전도 특성 및 물리 화학적 안정성을 향상시킬 효과적인 전략으로서 다양한 연구들이 보고되고 있다[76-79]. 일반적으로 유/무기 복합막은 첨가제의 입자 크기, 농도, 분산정도, 소재 자체의 이온전도성 및 첨가제와 고분자 기지체(polymer matrix)와의 상호작용에 따라 성능이 크게 달라진다[80, 81]. DMFC용 복합 막 개발에 있어 유/무기 첨가제를 복합소재로 활용했을 경우, 복합소재가 물리적으로 메탄올 분자를 막아 복합막의 메탄올 투과율이 단일 막 대비 향상되고 기계적 물성을 향상시킬 수 있다는 점에서 활용 가능성이 높다고 할 수 있다[82-84]. 하지만 고분자 기지체 내에 도입된 유/무기 첨가제의 기능화 및 분산성 문제가 발생할 경우 일반적으로 고분자 기지체의 수소이온 전달 채널을 단절시키거나 이온 교환 작용기와 착이온을 형성하는 킬레이트화가 발생하여 복합 막의 수소 이온 전도도 저하 문제를 야기한다[85-87]. 따라서 최근의 연구 전략은 내구 특성이 우수하지만 상대적으로 낮은 IEC를 갖

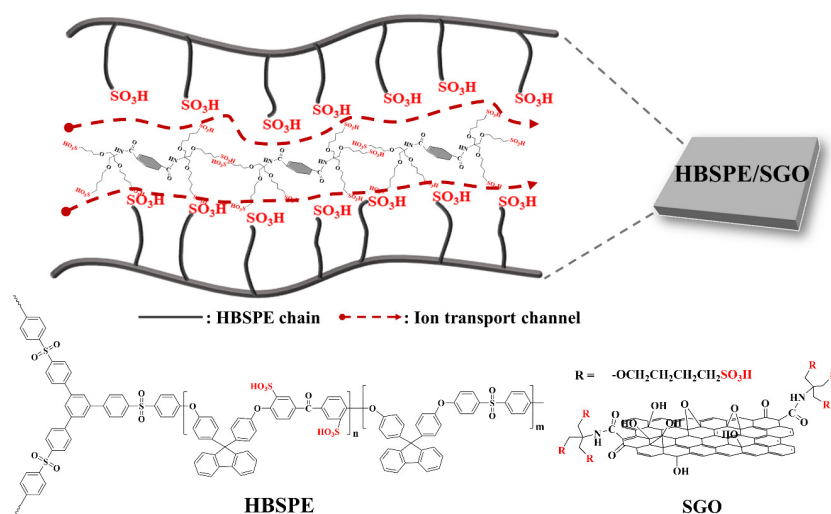


Fig. 6. Schematic diagram of HBSPE/SGO membrane and chemical structures of HBSPE and SGO.

고 있어 수소이온 전도 특성이 낮은 고분자 지지체에 이온 전도 특성이 우수한 첨가제를 도입하여 복합 막의 수소 이온 전도도를 개선하거나, 혹은 그와 반대로 IEC가 높은 고분자를 활용할 경우 물성 보완 효과가 있는 복합소재의 분산성을 개선하여 복합막의 내구 특성을 큰 폭으로 개선하는 방향으로 진행되고 있다[88,89]. 이와 관련된 연구로서, 물질 고유의 2D 시트(sheet) 구조를 통해 메탄올 투과를 효과적으로 저감 시켜 줄 수 있는 GO에 추가적인 개질 반응을 거쳐 기능기를 도입하여 고분자 지지체의 부족한 특성을 보완한 기능화된 GO를 활용한 복합 막 개발 연구들이 보고되고 있다[90, 91]. 관련된 예로써, Liu 등은 GO 표면에 유연한 알킬 술폰산기를 도입한 GO (alkyl sulfonic acid GO, SGO)를 고측쇄형 술폰화 폴리(아릴렌 에테르)(highly branched sulfonated poly(arylene ether), HBSPE)에 복합소재로 도입한 HBSPE/SGO-X 막(X = HBSPE 대비 도입된 SGO의 wt% 함량)을 제조하여 DMFC적용에 적합한 복합 막을 개발하고자 하였다(Fig. 6)[92]. GO 표면에 도입된 알킬 술폰산기의 효과를 확인하기 위해 HBSPE/SGO 막의 대조군으로서 개질 반응을 하지 않은 GO가 도입된 HBSPE/GO 막을 준비하였다. 같은 함량의 SGO 및 GO가 첨가된 두 복합 막의 단면을 주사 전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 통해 확인한 결과, 고분자 지지체인 HBSPE 내에서 SGO의 분산도가 뭉침 없이 더 균일한 것을 확인할 수 있었다. 이는 SGO 표면에 존재하는 알킬 술폰산기가 HBSPE의 술폰산기와 계면에서 강한 상호작용을 통해

더 강한 수소결합이 형성되기 때문이다[93]. 두 복합 막의 함수율과 체적 변화율을 HBSPE 단일 막과 비교해 본 결과, 먼저 HBSPE/GO 막의 경우 GO로 인한 HBSPE의 자유 부피 감소가 물분자 흡수를 제한하여 GO의 함량이 증가할수록 HBSPE 단일 막에 비해 낮은 함수율과 체적변화율을 가졌다. 반면, HBSPE/SGO 막은 SGO의 친수성 작용기인 술폰산기 존재로 인해 소량(≤ 0.75 wt%)의 SGO만을 사용하더라도 HBSPE 단일 막에 비해 더 높은 함수율을 나타냈다. HBSPE/SGO 막은 HBSPE단일 막 대비 증가한 IEC와 높은 함수율로 인해 높은 체적변화율을 가졌지만, 첨가제 함량에 따른 증가율이 GO가 포함되었을 때보다 작았는데, 이는SGO의 유연한 알킬 술폰산 작용기와 고분자 주쇄 사이에 효과적인 얽힘 구조를 형성하기 때문이다[94-96]. 또한 HBSPE와 내에서의 SGO의 계면에서의 높은 상호작용은 기계적 물성 측정을 통해서도 확인할 수 있었는데, HBSPE/GO 막에 비해 HBSPE/SGO 막은 동일 함량에서 더 높은 인장강도 및 파단 신도를 나타내었다. 이는 앞서 기술한 개질된 SGO의 우수한 분산성으로 인해 HBSPE와 증가된 수소결합 및 얽힘 구조 형성과 관련이 있다[97]. HBSPE/SGO 막에서의 증가된 함수율과 증가된 수소결합으로 인해 80°C, 100% RH 조건에서 수소이온 전도도를 측정한 결과 HBSPE/SGO 0.75 막($385 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)이 HBSPE 단일 막($313 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)에 비해 높은 이온 전도도를 나타내었다. 상온, 10 M 메탄올 조건에서의 메탄올 투과율에 있어서는 SGO가 복합 막의 체적 변화를 효과적으로 감소시키고, 이는 메탄올 투

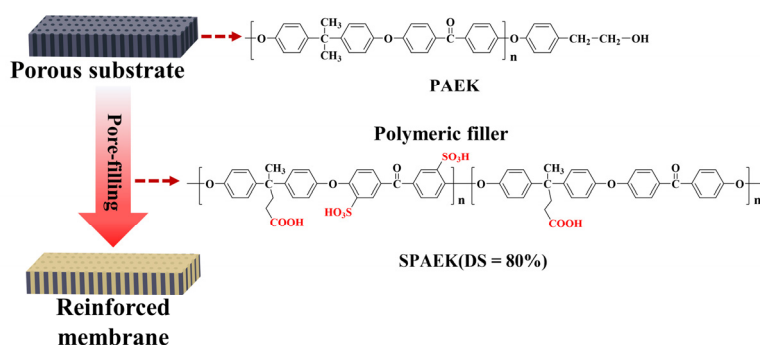


Fig. 7. Schematic illustration of reinforced composite membrane using pore-filling concept. Polymers used in porous substrate and filling material are included.

과를 위한 이온 전달 채널의 팽창을 효과적으로 제어하기 때문에 HBSPE/SGO 막이 같은 함량의 첨가제를 포함한 HBSPE/GO 막과 HBSPE 단일 막보다 낮은 수치를 나타냈다. 결과적으로 향상된 수소이온 전도 특성과 낮은 메탄올 투과율을 고려하여 HBSPE/SGO 0.5 막을 60 °C 조건에서 DMFC 단일-셀 성능 평가를 진행하였을 때 최대 전력밀도는 82 mW cm⁻²의 값을 나타내었으며 HBSPE/GO 막(53 mW cm⁻²)과 HBSPE 단일 막(68 mW cm⁻²) 대비 향상된 수치를 나타내었다. 유/무기 복합화를 통한 PEM의 물성 강화 및 수소이온 전도 특성의 보완 전략 외에 이온 전도성이 우수한 이오노머를 전해질 막으로 활용하기 위해, 내화특성과 치수 안정성 및 기계적 물성이 우수한 소재를 다공성 지지체로 활용하여 다공-충진(pore-filling) 컨셉의 강화 복합 막을 개발하는 연구가 보고되고 있다[98,99]. 다공성 지지체를 활용한 강화 복합 막 개발은 이오노머가 갖고 있는 우수한 수소이온 전도 특성과 다공성 지지체 도입에 의한 향상된 치수 안정성 및 낮은 메탄올 투과도 효과를 동시에 가질 수 있는 장점을 갖고 있다[100,101]. PFSA 이오노머를 활용하여 제조된 대표적인 강화 복합 막으로는 고어(Gore)사의 GORE-SELECT[®]가 있다. GORE-SELECT[®]는 팽창된 PTFE (expanded-polytetrafluoroethylene, e-PTFE)를 다공성 지지체로 활용하고, 당량(equivalent weight (g/ec, EW)이 Nafion[®] (EW = 1100)에 비해 작은 750~850의 범위의 PFSA 이오노머를 다공-충진하여 제조한 강화 복합 막이다. 수소이온 전도 특성이 매우 우수한 PFSA 이오노머를 전해질 막으로 활용하기 위해 강화 복합 막 컨셉을 도입함으로써, PFSA 단일 막 제조에 필요한 이오노머의 양을 현저히 줄일 수 있어 가격 절감이 가능하였고, e-PTFE에 의한

물성 강화 효과로 인해 막의 두께를 현저히 감소시키면서도 물리화학적 안정성을 유지할 수 있게 되어 실제 연료전지 구동시에 발생하는 PEM의 두께 방향 저항 감소로 인해 큰 폭의 성능 향상을 가능하게 하였다[102,103]. SH-PEM 개발에 있어서도 다양한 종류의 이오노머를 실제 PEM으로 활용 가능하도록 탄화수소계 고분자와 계면 접합 특성이 우수하며 물성 보완 효과가 뛰어나 다공성 지지체를 개발하는 관련 연구들이 진행되고 있으며, 이를 통해 제조된 강화 복합 막들에 대해 DMFC에 응용한 연구들이 보고되고 있다[104-106].

대표적으로 Mong 등은 말단이 -OH인 PAEK-OH와 L-락타이드(L-lactide, LA)를 사용하여 블록 공중합체(PAEK-*b*-PLA)를 합성한 후, 이를 친수성 용매에 침지하여 친수성인 PLA를 제거하여 기공을 만드는 방법을 통해 기공 크기 및 기공도 조절이 용이한 다공성 PAEK 지지체를 제조한 후 DMFC용 강화 복합 막 개발에 활용하였다(Fig. 7)[107]. 다공성 지지체의 기공 크기와 기공도는 PAEK-*b*-PLA 합성 시 공급되는 LA가 증가할수록 크고 적은 수의 기공이 형성되어 기공도가 감소하는 것을 SEM분석을 통해 확인하였으며, 지지체 합성에 사용한 LA의 비율을 전체 강화 복합 막 명명에 적용하였다(f = LA 비율). 본 연구에서는 LA의 비율이 5%인 PAEK (f = 5%) 지지체가 가장 낮은 기공 크기(50 nm)와 가장 높은 기공도를 갖고 있다는 것을 확인하였다. 강화 복합 막 개발을 위해 수소이온 전도 특성이 우수한 DS가 80%인 SPAEK를 충진 물질로 활용하였다. 제막 과정에서 다공성 PAEK 지지체와 SPAEK의 접합 특성을 향상시키기 위해 PAEK 지지체의 표면에 플라즈마 처리를 통해 친수성 작용기를 도입하는 과정을 추가적으로 진행하였다. 최종적으로 개발

Table 2. IEC, Methanol Permeability, Proton Conductivity of SH-PEMs on This Study

Samples	Membrane Type	IEC (meq. g ⁻¹)	Methanol permeability coefficient/ (10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹)	Proton conductivity (mS cm ⁻¹)	Ref.
SPAES-PSA 15	Branched	0.78 ^a	(10 M) 6.03	(100 RH%) 101 ^c	[41]
MTSPAEC-2.10	Branched	2.57 ^a	(10 M) 7.80	(100 RH%) 181 ^c	[44]
l-tSPP-co-PAEK 1.50	Branched	1.47 ^a	(2 M) 6.05	(100 RH%) 60 ^c	[51]
CSPI-AP-10	Cross-linked	2.29 ^a	(10 M) 4.59	208 ^c	[71]
C-SPEEK_1.0	Cross-linked	1.96 ^a	(3 M) 12.0	(100 RH%) 185 ^d	[72]
HBSPE/SGO 0.50	Composite	1.74 ^a	(10 M) 7.87	(100 RH%) 355 ^c	[89]
PAEK (f = 5%)	Pore-filled	1.47 ^a	(2 M) ~3.86	(90 RH%)~84 ^c	[104]

^a The theoretical IEC obtained from acid-base titration^b Measured at 25°C ^c Measured at 30°C ^d Measured at 60°C ^e Measured at 80°C

된 강화 복합 막은 PAEK (f = X%)-SPAEC라 명명하였으며, 강화 복합 막 모두 지지체의 기공 크기 및 기공도에 상관없이 SPAEC 단일 막에 비해 매우 우수한 기계적 강도와 산화 안정성을 나타내었다. 또한 강화 복합 막은 지지체의 기공도가 증가할수록 함수율이 증가되는 것을 확인하였으나, 단일 SPAEC 막보다 현격히 낮은 수치를 나타내었으며, 이 수치는 Nafion[®]117의 함수율과 유사하다는 것을 확인하였다. 강화 복합 막의 가장 큰 장점으로 소수성 PAEK지지체의 우수한 체적 안정성으로 인해 SPAEC 단일 막보다 훨씬 낮은 체적 변화율을 보였으며, 가장 낮은 체적 변화율을 보인 PAEK (f = 50%)-SPAEC 막의 경우 90°C 조건에서 SPAEC 단일 막 대비 약 8배, Nafion[®]117 대비 약 4배 작은 팽창율을 보였다. 수소이온 전도도의 경우 강화 복합 막은 기공도가 클수록 전도도가 증가하는 경향을 보였으나, 소수성 지지체인 PAEK의 도입으로 인해 개발된 강화 복합 막 모두 SPAEC 단일 막과 Nafion[®]117 보다 낮은 전도도 수치를 나타내었다. 하지만 PAEK (f = 50%)-SPAEC 강화 복합 막의 경우 지지체 도입으로 인한 팽창률의 저하와 이로 인해 감소된 메탄올 투과율 감소에 의해 SPAEC 단일 막과 Nafion[®]117보다 각각 7.5배 이상, 1.7배 향상된 메탄올 선택도를 보였다. PAEK (f = 5%)-SPAEC막과 Nafion[®] 117을 사용하여 MEA를 제작한 후 60°C 조건에서의 단일-셀 성능을 확인하였을 때 Nafion 바인더 사용으로 인해 Nafion[®] 117 보다 낮은 셀 성능을 나타내었는데 앞서 언급한 탄화수소계 PEM에 최적화된 MEA 제조에 관한 연구가 진행

될 경우 셀 성능을 향상시킬 수 있다[73-75]. 본 연구 외에도 강화 복합 막의 경우 PEM 구동조건에서 우수한 물리화학적 안정성을 나타내는 지지체의 개발 연구와 충전 물질로 활용 가능한 수소이온 전도성이 우수한 이오노머 합성 및 막 제조 과정에서 지지체와 이오노머의 접합 특성을 향상시킬 수 있는 연구 등 다양한 연구들이 진행되고 있다[108-111].

일반적으로 DMFC는 PEMFC 대비 높은 연료(메탄올) 투과율로 인한 낮은 개방회로전압(open circuit voltage, OCV), 상대적으로 느린 촉매의 반응 속도, 다량의 수소이온을 발생시켜야 하는 DMFC의 초기 구동상의 특징으로 인해 상대적으로 PEMFC보다 낮은 에너지 밀도를 나타낸다[112,113]. 하지만, 본 총설에서 소개된 가지형 공중합체를 활용한 상분리 구조를 갖는 전해질 막의 사용 혹은 기능성 복합소재를 활용한 다양한 종류의 복합 막 개발을 통해 DMFC의 성능 개선과 관련된 연구들이 꾸준히 보고되고 있다. 이러한 연구들 외에 추가적인 상분리 구조의 블록 공중합체 기반의 전해질 막 개발, 전극과 전해질 막의 계면 특성을 개선시켜 MEA내에서의 접합 저항(interfacial resistance)을 줄이는 기술 및 공정 개발뿐만 아니라, 고농도의 메탄올을 연료로 사용할 수 있도록 안정성이 크게 향상된 가교 막 및 강화 복합 막이 지속적으로 개발된다면 PEMFC 대비 낮은 성능 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 예상된다[114-116]. 본 총설에서 소개된 DMFC에 응용한 대표적인 SH-PEM에 대해서는 2에 몇 가지 주요 물성에 대해 Table 2에 요약하였다.

3. 결 론

현재 DMFC에 적용되고 있는 Nafion® 등의 과불소 화합물 PEM은 높은 화학적 내구성과 치수 안정성 및 수소이온 전도도를 나타내지만, 높은 메탄올 투과율 및 생산 단계와 분해 시 발생하는 환경오염 물질의 문제점이 DMFC의 저변 확대에 걸림돌로 작용되고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 탄화수소계 고분자 전해질 막(SH-PEM)을 제조하여 DMFC에 응용하는 연구들이 보고되고 있다. 먼저 친수성 영역과 소수성 영역 사이의 뚜렷한 미세 상 분리 구조를 유도할 수 있는 가지형 공중합체를 활용하여 SH-PEM을 제조하는 연구는 높은 수소이온 전도도 특성 및 상분리 효과에 의한 낮은 메탄올 투과성률을 확인할 수 있었다. 다음으로 막 제조 과정에서 다양한 화학반응을 통해 가교구조가 도입된 SH-PEM을 제조하는 연구는 가교 구조 도입으로 인한 향상된 치수안정성 및 화학적 안정성으로 인해 메탄올 투과율을 효과적으로 저하시켜 메탄올 선택도가 우수한 막 개발을 가능하게 하였다. 마지막으로 다양한 작용기 및 고분자가 도입된 유/무기 첨가제의 개발은 고분자 기지체 내에서의 분산성을 향상시키고 기지체의 다양한 물성을 보완하여 DMFC 응용에 적합한 SH-PEM 개발이 가능하다는 것을 확인시켜 주었다. 또한 물리화학적으로 안정한 다공성 기지체에 수소이온 전도 특성이 우수한 이오노머를 증진한 강화 복합 막은 다양한 지지체와 이오노머의 조합된 막을 DMFC에 응용할 수 있게 하였고, 메탄올 투과율과 팽창율을 효과적으로 제어하여 우수한 메탄올 선택도를 나타내는 SH-PEM 개발이 가능하다는 것을 보여주고 있다. DMFC에 응용할 수 있는 SH-PEM 개발과 관련하여 합성 및 전해질 막 제조 과정에서 상기 소개한 연구들이 지속될 경우 소형 전자기기를 넘어선 다양한 에너지 분야에 고성능/장수명 DMFC 시스템이 적용될 수 있을 것이라 확신한다.

감 사

이 연구는 2023년도 정부의 재원으로 한국연구재단 사업 (NRF-2022M3J7A1062940, NRF-2020R1A6A1A03038697, NRF-2022R1F1A1072548)의 지원을 받아 수행되었습니다.

Reference

1. M. K. Singla, P. Nijhawan, and A. S. Oberoi, "Hydrogen fuel and fuel cell technology for cleaner future: A review", *Environ Sci Pollut Res Int*, **28**, 15607-15626 (2021).
2. W. J. Choi, J. B. Seo, S. Y. Jang, J. H. Jung, and K. J. Oh, "Removal characteristics of CO₂ using aqueous MEA/AMP solutions in the absorption and regeneration process", *J Environ Sci (China)*, **21**, 907-913 (2009).
3. T. Wilberforce, Z. El-Hassan, F. N. Khatib, A. Al Makky, A. Baroutaji, J. G. Carton, and A. G. Olabi, "Developments of electric cars and fuel cell hydrogen electric cars", *Int. J. Hydrog. Energy*, **42**, 25695-25734 (2017).
4. J. Hansen, D. Johnson, A. Lacis, S. Lebedeff, P. Lee, D. Rind, and G. Russell, "Climate impact of increasing atmospheric carbon dioxide", *Science*, **213**, 957-966 (1981).
5. R. A. Barreto, "Fossil fuels, alternative energy and economic growth", *Economic Modelling*, **75**, 196-220 (2018).
6. P. A. Owusu and S. Asumadu-Sarkodie, "A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation", *Cogent Eng.*, **3**, 1167990 (2016).
7. R. Falkner, "The Paris Agreement and the new logic of international climate politics", *Int. Aff.*, **92**, 1107-1125 (2016).
8. J. Yuk, S. Lee, T.-H. Yang, and B. 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**, 75-80 (2015).
9. F. M. Guangul and G. T. Chala, "A comparative study between the seven types of fuel cells", *Appl. Sci. Eng. Prog.*, **13**, 185-194 (2020).
10. K. Sopian and W. R. W. Daud, "Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells", *Renew. Energy*, **31**, 719-727 (2006).

11. A. Kraytsberg and Y. Ein-Eli, "Review of advanced materials for proton exchange membrane fuel cells", *Energy Fuels*, **28**, 7303-7330 (2014).
12. O. Ijaodola, Z. El-Hassan, E. Ogungbemi, F. Khatib, T. Wilberforce, J. Thompson, and A. Olabi, "Energy efficiency improvements by investigating the water flooding management on proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)", *Energy*, **179**, 246-267 (2019).
13. Y. W. Lee and T. H. Shin, "Catalyst enhanced by controlling structure and shape of nanocrystals, support materials, and hybrid system in DMFCs", *Ceramist*, **22**, 189-197 (2019).
14. W. Huang, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, P. N. Duchesne, D. Muir, P. Zhang, N. Han, F. Zhao, and M. Zeng, "Highly active and durable methanol oxidation electrocatalyst based on the synergy of platinum-nickel hydroxide-graphene", *Nature communications*, **6**, 10035 (2015).
15. M. Mansor, S. N. Timmiati, A. M. Zainoodin, K. M. Pa'ad, and K. L. Lim, "Investigation of palladium-mesostructured silica nanoparticles (Pd-MSN) as anode electrocatalyst for alkaline direct methanol fuel cell", *Chem. Phys. Lett.*, **785**, 139125 (2021).
16. S. K. Kamarudin, F. Achmad, and W. R. W. Daud, "Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices", *Int. J. Hydrog. Energy*, **34**, 6902-6916 (2009).
17. Y. Z. Fu and A. Manthiram, "Synthesis and characterization of sulfonated polysulfone membranes for direct methanol fuel cells", *J. Power Sources*, **157**, 222-225 (2006).
18. B. Jung, B. Kim, and J. M. Yang, "Transport of methanol and protons through partially sulfonated polymer blend membranes for direct methanol fuel cell", *J. Membr. Sci.*, **245**, 61-69 (2004).
19. S. Y. So, Y. J. Yoon, T.-H. Kim, K. Yoon, and Y. T. Hong, "Sulfonated poly(arylene ether sulfone)/functionalized silicate hybrid proton conductors for high-temperature proton exchange membrane fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **381**, 204-210 (2011).
20. K. A. Mauritz and R. B. Moore, "State of understanding of Nafion", *Chem. Rev.*, **104**, 4535-4586 (2004).
21. H. Lee, M. Han, Y.-W. Choi, and B. Bae, "Hydrocarbon-based polymer electrolyte cerium composite membranes for improved proton exchange membrane fuel cell durability", *J. Power Sources*, **295**, 221-227 (2015).
22. K. Kreuer, "On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **185**, 29-39 (2001).
23. F. M. Hekster, R. W. Laane, and P. De Voogt, "Environmental and toxicity effects of perfluoroalkylated substances", *Rev Environ Contam Toxicol REV ENVIRON CONTAM T*, 99-121 (2003).
24. W. Bernhart, S. Riederle, M. Yoon, and W. G. Aulbur, "Fuel cells—A realistic alternative for zero emission?", *Auto Tech Review*, **3**, 18-23 (2014).
25. H. Mohammed, A. Al-Othman, P. Nancarrow, M. Tawalbeh, and M. E. H. Assad, "Direct hydrocarbon fuel cells: A promising technology for improving energy efficiency", *Energy*, **172**, 207-219 (2019).
26. C. H. Lee, C. H. Park, and Y. M. Lee, "Sulfonated polyimide membranes grafted with sulfoalkylated side chains for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) applications", *J. Membr. Sci.*, **313**, 199-206 (2008).
27. F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, and E. Passalacqua, "Sulfonated polysulfone as promising membranes for polymer electrolyte fuel cells", *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1250-1256 (2000).
28. T. Holmes, T. J. G. Skalski, M. Adamski, and S. Holdcroft, "Stability of hydrocarbon fuel cell membranes: Reaction of hydroxyl radicals with sulfonated phenylated polyphenylenes", *Chem. Mater.*, **31**, 1441-1449 (2019).
29. M. Adamski, N. Peressin, and S. Holdcroft, "On the evolution of sulfonated polyphenylenes as pro-

- ton exchange membranes for fuel cells”, *Mater. Adv.*, **2**, 4966-5005 (2021).
30. A. Pokprasert and S. Chirachanchai, “Proton conductivity and dimensional stability of proton exchange membrane: A dilemma solved by chitosan aerogel framework”, *Electrochim. Acta*, **441**, 141764 (2023).
 31. C. Iojoiu, M. Maréchal, F. Chabert, and J. Y. Sanchez, “Mastering Sulfonation of aromatic polysulfones: Crucial for membranes for fuel cell application”, *Fuel Cells*, **5**, 344-354 (2005).
 32. K. Miyatake, Y. Chikashige, and M. Watanabe, “Novel sulfonated poly (arylene ether): a proton conductive polymer electrolyte designed for fuel cells”, *Macromolecules*, **36**, 9691-9693 (2003).
 33. T. Ko, K. Kim, B.-K. Jung, S.-H. Cha, S.-K. Kim, and J.-C. Lee, “Cross-linked sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes formed by in situ casting and click reaction for applications in fuel cells”, *Macromolecules*, **48**, 1104-1114 (2015).
 34. J. Y. Lee, D. M. Yu, T.-H. Kim, S. J. Yoon, and Y. T. Hong, “Multi-block copolymers based on poly (p-phenylene) s with excellent durability and fuel cell performance”, *J. Membr. Sci.*, **492**, 209-219 (2015).
 35. S. D. Mikhailenko, F. Celso, and S. Kaliaguine, “Properties of SPEEK based membranes modified with a free radical scavenger”, *J. Membr. Sci.*, **345**, 315-322 (2009).
 36. A. Roy, X. Yu, S. Dunn, and J. E. McGrath, “Influence of microstructure and chemical composition on proton exchange membrane properties of sulfonated-fluorinated, hydrophilic-hydrophobic multiblock copolymers”, *J. Membr. Sci.*, **327**, 118-124 (2009).
 37. D. W. Shin, M. D. Guiver, and Y. M. Lee, “Hydrocarbon-based polymer electrolyte membranes: Importance of morphology on ion transport and membrane stability”, *Chem. Rev.*, **117**, 4759-4805 (2017).
 38. D. S. Kim, Y. S. Kim, M. D. Guiver, J. Ding, and B. S. Pivovar, “Highly fluorinated comb-shaped copolymer as proton exchange membranes (PEMs): Fuel cell performance”, *J. Power Sources*, **182**, 100-105 (2008).
 39. Y. Chang, A. D. Mohanty, S. B. Smedley, K. Abu-Hakmeh, Y. H. Lee, J. E. Morgan, M. A. Hickner, S. S. Jang, C. Y. Ryu, and C. Bae, “Effect of superacidic side chain structures on high conductivity aromatic polymer fuel cell membranes”, *Macromolecules*, **48**, 7117-7126 (2015).
 40. N. Endo, Y. Ogawa, K. Ukai, Y. Kakihana, and M. Higa, “DMFC performance of polymer electrolyte membranes prepared from a graft-copolymer consisting of a polysulfone main chain and styrene sulfonic acid side chains”, *Energies*, **9**, 658 (2016).
 41. C. Liu, X. Wang, J. Xu, C. Wang, H. Chen, W. Liu, Z. Chen, X. Du, S. Wang, and Z. Wang, “PEMs with high proton conductivity and excellent methanol resistance based on sulfonated poly (aryl ether ketone sulfone) containing comb-shaped structures for DMFCs applications”, *Int. J. Hydrog. Energy*, **45**, 945-957 (2020).
 42. C. E. Tsai and B. J. Hwang, “Intermolecular interactions between methanol/water molecules and NafionTM membrane: An infrared spectroscopy study”, *Fuel Cells*, **7**, 408-416 (2007).
 43. A. Heinzl and V. Barragan, “A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells”, *J. Power Sources*, **84**, 70-74 (1999).
 44. X. Li, F. Bu, H. Zhang, and C. Zhao, “Facile synthesis of poly (arylene ether ketone)s containing flexible sulfoalkyl groups with enhanced oxidative stability for DMFCs”, *Int. J. Hydrog. Energy*, **45**, 27632-27643 (2020).
 45. E. Eastwood, S. Viswanathan, C. O'brien, D. Kumar, and M. D. Dadmun, “Methods to improve the properties of polymer mixtures: optimizing intermolecular interactions and compatibilization”, *Polymer*, **46**, 3957-3970 (2005).
 46. M. Guenza, “Many chain correlated dynamics in polymer fluids”, *J. Chem. Phys.*, **110**, 7574-7588 (1999).

47. D. Zhao, J. Li, M. K. Song, B. Yi, H. Zhang, and M. Liu, "A durable alternative for proton-exchange membranes: Sulfonated poly(benzoxazole thioether sulfone)s", *Adv. Energy Mater.*, **1**, 203-211 (2011).
48. X. Hu, Y. Ao, Y. Gao, B. Liu, and C. Zhao, "Facile preparation of triazole-functionalized poly(arylene perfluorophenyl) high temperature proton exchange membranes via para-fluoro-thiol click reaction with high radical resistance", *J. Membr. Sci.*, **687**, 122102 (2023).
49. K. Miyatake, Y. Chikashige, E. Higuchi, and M. Watanabe, "Tuned polymer electrolyte membranes based on aromatic polyethers for fuel cell applications", *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3879-3887 (2007).
50. D. Liu, Y. Xie, Z. Zhao, J. Li, J. Pang, and Z. Jiang, "Structural optimization and performance trade-off strategies for semi-crystalline sulfonated poly(arylene ether ketone) membranes in high-concentration direct methanol fuel cells", *J. Energy Chem.*, **85**, 67-75 (2023).
51. J. Zheng, W. Bi, X. Dong, J. Zhu, H. Mao, S. Li, and S. Zhang, "High performance tetra-sulfonated poly(p-phenylene-co-aryl ether ketone) membranes with microblock moieties for passive direct methanol fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **517**, 47-56 (2016).
52. M. M. Goma, A. Sánchez-Ramos, N. Ureña, M. T. Pérez-Prior, B. Levenfeld, P. A. García-Salaberri, and M. R. M. Elsharkawy, "Characterization and modeling of free volume and ionic conduction in multiblock copolymer proton exchange membranes", *Polymers*, **14**, 1688 (2022).
53. K. Miyatake, B. Bae, and M. Watanabe, "Fluorene-containing cardo polymers as ion conductive membranes for fuel cells", *Polym. Chem.*, **2**, 1919-1929 (2011).
54. Y. S. Kim and B. S. Pivovar, "Moving beyond mass-based parameters for conductivity analysis of sulfonated polymers", *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, **1**, 123-48 (2010).
55. Y. Zhang, J. Li, L. Ma, W. Cai, and H. Cheng, "Recent developments on alternative proton exchange membranes: Strategies for systematic performance improvement", *Energy Technol.*, **3**, 675-691 (2015).
56. J. Pang, H. Zhang, X. Li, and Z. Jiang, "Novel wholly aromatic sulfonated poly (arylene ether) copolymers containing sulfonic acid groups on the pendants for proton exchange membrane materials", *Macromolecules*, **40**, 9435-9442 (2007).
57. S. Y. Lee, N. R. Kang, D. W. Shin, C. H. Lee, K.-S. Lee, M. D. Guiver, N. Li, and Y. M. Lee, "Morphological transformation during cross-linking of a highly sulfonated poly(phenylene sulfide nitrile) random copolymer", *Energy Environ. Sci.*, **5**, 9795-9802 (2012).
58. M. Song, X. Lu, Z. Li, G. Liu, X. Yin, and Y. Wang, "Compatible ionic crosslinking composite membranes based on SPEEK and PBI for high temperature proton exchange membranes", *Int. J. Hydrog. Energy*, **41**, 12069-12081 (2016).
59. Z. Yue, Y.-B. Cai, and S. Xu, "Proton conducting sulfonated poly (imide-benzimidazole) with tunable density of covalent/ionic cross-linking for fuel cell membranes", *J. Power Sources*, **286**, 571-579 (2015).
60. C.-H. Shen and S. L.-c. Hsu, "Synthesis of novel cross-linked polybenzimidazole membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **443**, 138-143 (2013).
61. S. C. Gil, J. C. Kim, D. Ahn, J.-S. Jang, H. Kim, J. C. Jung, S. Lim, D.-H. Jung, and W. Lee, "Thermally crosslinked sulfonated polyethersulfone proton exchange membranes for direct methanol fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **417**, 2-9 (2012).
62. J. Yu, C. Dong, J. Liu, C. Li, J. Fang, and R. Guan, "Crosslinked sulfonated poly (bis-A)- sulfones as proton exchange membrane for PEM fuel cell application", *J. Mater. Sci.*, **45**, 1017-1024 (2010).
63. K. Kim, P. Heo, W. Hwang, J.-H. Baik, Y.-E. Sung, and J.-C. Lee, "Cross-linked sulfonated poly (arylene ether sulfone) containing a flexible and hydrophobic bishydroxy perfluoropolyether cross-linker for high-performance proton exchange membrane", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 21788-

- 21793 (2018).
64. G. Li, C. Ru, F. Cheng, D. Qi, S. Zhou, and Y. Li, "Silane cross-linked network and concentrated flexible sulfoalkyl groups for forming a novel C-SPAEEK membrane with enhanced methanol resistance and proton conductivity for DMFC applications", *Int. J. Hydrog. Energy*, **50**, 1267-1278 (2023).
 65. Y. Yagizatli, A. Sahin, and I. Ar, "Effect of thermal crosslinking process on membrane structure and PEM fuel cell applications performed with SPEEK-PVA blend membranes", *Int. J. Hydrog. Energy*, **47**, 40445-40461 (2022).
 66. J. Yang, Q. Li, L. N. Cleemann, J. O. Jensen, C. Pan, N. J. Bjerrum, and R. He, "Crosslinked hexafluoropropylidene polybenzimidazole membranes with chloromethyl polysulfone for fuel cell applications", *Adv. Energy Mater.*, **3**, 622-630 (2013).
 67. K.-S. Lee, M.-H. Jeong, J.-P. Lee, and J.-S. Lee, "End-group cross-linked poly (arylene ether) for proton exchange membranes", *Macromolecules*, **42**, 584-590 (2009).
 68. Y. Zhang, Y. Wan, G. Zhang, K. Shao, C. Zhao, H. Li, and H. Na, "Preparation and properties of novel cross-linked sulfonated poly(arylene ether ketone) for direct methanol fuel cell application", *J. Membr. Sci.*, **348**, 353-359 (2010).
 69. B. Zhang, J. Ni, X. Xiang, L. Wang, and Y. Chen, "Synthesis and properties of reprocessible sulfonated polyimides cross-linked via acid stimulation for use as proton exchange membranes", *J. Power Sources*, **337**, 110-117 (2017).
 70. H. Nagar, V. Aniya, and P. Mondal, "High proton conductivity dual modified ionic crosslink membrane for fuel cell application at low humidity condition with molecular dynamics simulations", *Renew. Energy*, **160**, 1036-1047 (2020).
 71. T. Xie, Y. Pang, H. Fan, S. Zhu, C. Zhao, S. Guan, and H. Yao, "Controlling the microphase morphology and performance of cross-linked highly sulfonated polyimide membranes by varying the molecular structure and volume of the hydrophobic cross-linkable diamine monomers", *J. Membr. Sci.*, **666**, 121177 (2023).
 72. J. Han, K. Kim, S. Kim, H. Lee, J. Kim, T. Ko, J. Bae, W. J. Choi, Y.-E. Sung, and J.-C. Lee, "Cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone) membranes formed by poly(2,5-benzimidazole)-grafted graphene oxide as a novel cross-linker for direct methanol fuel cell applications", *J. Power Sources*, **448**, 227427 (2020).
 73. K. Kim, P. Heo, W. Hwang, J.-H. Baik, Y.-E. Sung, and J.-C. Lee, "Cross-linked sulfonated poly (arylene ether sulfone) containing a flexible and hydrophobic bishydroxy perfluoropolyether cross-linker for high-performance proton exchange membrane", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 21788-21793 (2018).
 74. C. H. Lee, S. Y. Lee, Y. M. Lee, S. Y. Lee, J. W. Rhim, O. Lane, and J. E. McGrath, "Surface-fluorinated proton-exchange membrane with high electrochemical durability for direct methanol fuel cells", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 1113-1121 (2009).
 75. M. Sankir, Y. S. Kim, B. S. Pivovarov, and J. E. McGrath, "Proton exchange membrane for DMFC and H₂/air fuel cells: Synthesis and characterization of partially fluorinated disulfonated poly (arylene ether benzonitrile) copolymers", *J. Membr. Sci.*, **299**, 8-18 (2007).
 76. D. Han, S. I. Hossain, B. Son, D. H. Lee, and S. Shanmugam, "Pyrochlore zirconium gadolinium oxide nanorods composite membrane for suppressing the formation of free radical in pem fuel cell operating under dry condition", *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**, 16889-16899 (2019).
 77. S. Hwang, H. Lee, Y. G. Jeong, C. Choi, I. Hwang, S. Song, S. Y. Nam, J. H. Lee, and K. Kim, "Polymer electrolyte membranes containing functionalized organic/inorganic composite for polymer electrolyte membrane fuel cell applications", *Int. J. Mol. Sci.*, **23**, 14252 (2022).
 78. T. Ko, K. Kim, S.-K. Kim, and J.-C. Lee, "Organic/inorganic composite membranes compris-

- ing of sulfonated Poly(arylene ether sulfone) and core-shell silica particles having acidic and basic polymer shells”, *Polymer*, **71**, 70-81 (2015).
79. X. Sun, S. C. Simonsen, T. Norby, and A. Chatzitakis, “Composite membranes for high temperature PEM fuel cells and electrolyzers: A critical review”, *Membranes (Basel)*, **9**, 83 (2019).
80. T. Kim, Y.-W. Choi, C.-S. Kim, T.-H. Yang, and M.-N. Kim, “Sulfonated poly(arylene ether sulfone) membrane containing sulfated zirconia for high-temperature operation of PEMFCs”, *J. Mater. Chem.*, **21**, 7612-7621 (2011).
81. B. P. Tripathi and V. K. Shahi, “Organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications”, *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 945-979 (2011).
82. M. I. Ahmad, S. M. J. Zaidi, and S. Ahmed, “Proton conducting composites of heteropolyacids loaded onto MCM-41”, *J. Power Sources*, **157**, 35-44 (2006).
83. V. S. Silva, B. Ruffmann, H. Silva, Y. A. Gallego, A. Mendes, L. M. Madeira, and S. P. Nunes, “Proton electrolyte membrane properties and direct methanol fuel cell performance”, *J. Power Sources*, **140**, 34-40 (2005).
84. N. Shaari and S. K. Kamarudin, “Performance of crosslinked sodium alginate/sulfonated graphene oxide as polymer electrolyte membrane in DMFC application: RSM optimization approach”, *Int. J. Hydrog. Energy*, **43**, 22986-23003 (2018).
85. K. Xu, S. Pei, W. Zhang, Z. Han, G. Liu, X. Xu, J. Ma, Y. Zhang, F. Liu, and Y. Zhang, “Chemical stability of proton exchange membranes synergistically promoted by organic antioxidant and inorganic radical scavengers”, *J. Membr. Sci.*, **655**, 120594 (2022).
86. R. Deng, W. Han, and K. L. Yeung, “Confined PFSA/MOF composite membranes in fuel cells for promoted water management and performance”, *Catal. Today*, **331**, 12-17 (2019).
87. B. G. Choi, Y. S. Huh, Y. C. Park, D. H. Jung, W. H. Hong, and H. Park, “Enhanced transport properties in polymer electrolyte composite membranes with graphene oxide sheets”, *Carbon*, **50**, 5395-5402 (2012).
88. S. Zaidi, S. D. Mikhailenko, G. Robertson, M. Guiver, and S. Kaliaguine, “Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications”, *J. Membr. Sci.*, **173**, 17-34 (2000).
89. B. P. Tripathi and V. K. Shahi, “Functionalized organic-inorganic nanostructured N-p-carboxy benzyl chitosan-silica-PVA hybrid polyelectrolyte complex as proton exchange membrane for DMFC applications”, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 15678-15690 (2008).
90. T. Yuan, L. Pu, Q. Huang, H. Zhang, X. Li, and H. Yang, “An effective methanol-blocking membrane modified with graphene oxide nanosheets for passive direct methanol fuel cells”, *Electrochim. Acta*, **117**, 393-397 (2014).
91. U. R. Farooqui, A. L. Ahmad, and N. Hamid, “Graphene oxide: A promising membrane material for fuel cells”, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **82**, 714-733 (2018).
92. D. Liu, J. Peng, Z. Li, B. Liu, and L. Wang, “Improvement in the mechanical properties, proton conductivity, and methanol resistance of highly branched sulfonated poly(arylene ether)/graphene oxide grafted with flexible alkylsulfonated side chains nanocomposite membranes”, *J. Power Sources*, **378**, 451-459 (2018).
93. K. Kim, J. Bae, M.-Y. Lim, P. Heo, S.-W. Choi, H.-H. Kwon, and J.-C. Lee, “Enhanced physical stability and chemical durability of sulfonated poly(arylene ether sulfone) composite membranes having antioxidant grafted graphene oxide for polymer electrolyte membrane fuel cell applications”, *J. Membr. Sci.*, **525**, 125-134 (2017).
94. D. Liu, D. Tao, J. Ni, X. Xiang, L. Wang, and J. Xi, “Synthesis and properties of highly branched sulfonated poly(arylene ether)s with flexible alkylsulfonated side chains as proton exchange membranes”, *J. Mater. Chem. C*, **4**, 1326-1335 (2016).

95. H. Xie, D. Wang, D. Tao, and L. Wang, "Synthesis of highly branched sulfonated polymers and the effects of degree of branching on properties of branched sulfonated polymers as proton exchange membranes", *J. Power Sources*, **262**, 328-337 (2014).
96. Y. Yang, N. Sun, and L. Zheng, "Effect of grafting density of the side chain on the microstructure and properties of proton exchange membranes based on polyvinyl alcohol and poly (ionic liquid)", *RSC Adv.*, **6**, 58890-58897 (2016).
97. J. Miyake, R. Taki, T. Mochizuki, R. Shimizu, R. Akiyama, M. Uchida, and K. Miyatake, "Design of flexible polyphenylene proton-conducting membrane for next-generation fuel cells", *Sci. Adv.*, **3**, eaao0476 (2017).
98. S. Ryu, B. Lee, J. H. Kim, C. Pak, and S. H. Moon, "High-temperature operation of PEMFC using pore-filling PTFE/Nafion composite membrane treated with electric field", *Int. J. Energy Res.*, **45**, 19136-19146 (2021).
99. K. Kim, S.-K. Kim, J. O. Park, S.-W. Choi, K.-H. Kim, T. Ko, C. Pak, and J.-C. Lee, "Highly reinforced pore-filling membranes based on sulfonated poly (arylene ether sulfone) s for high-temperature/low-humidity polymer electrolyte membrane fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **537**, 11-21 (2017).
100. A. Yamauchi, T. Ito, and T. Yamaguchi, "Low methanol crossover and high performance of DMFCs achieved with a pore-filling polymer electrolyte membrane", *J. Power Sources*, **174**, 170-175 (2007).
101. C. Bi, H. Zhang, S. Xiao, Y. Zhang, Z. Mai, and X. Li, "Grafted porous PTFE/partially fluorinated sulfonated poly(arylene ether ketone) composite membrane for PEMFC applications", *J. Membr. Sci.*, **376**, 170-178 (2011).
102. C. D'Urso, C. Oldani, V. Baglio, L. Merlo, and A. Aricò, "Fuel cell performance and durability investigation of bimetallic radical scavengers in Aquivion® perfluorosulfonic acid membranes", *Int. J. Hydrog. Energy.*, **42**, 27987-27994 (2017).
103. S. Oh, D. H. Lim, D. Lee, and K. Park, "Effect of support on the performance and electrochemical durability of membrane in PEMFC", *Korean Chem. Eng. Res.*, **58**, 524-529 (2020).
104. Y. Oshiba, J. Tomatsu, and T. Yamaguchi, "Thin pore-filling membrane with highly packed-acid structure for high temperature and low humidity operating polymer electrolyte fuel cells", *J. Power Sources*, **394**, 67-73 (2018).
105. R. Gloukhovski, V. Freger, and Y. Tsur, "Understanding methods of preparation and characterization of pore-filling polymer composites for proton exchange membranes: A beginner's guide", *Rev. Chem. Eng.*, **34**, 455-479 (2018).
106. M.-S. Lee, T. Kim, S.-H. Park, C.-S. Kim, and Y.-W. Choi, "A highly durable cross-linked hydroxide ion conducting pore-filling membrane", *J. Mater. Chem.*, **22**, 13928-13931 (2012).
107. A. Le Mong, S. Yang, and D. Kim, "Pore-filling polymer electrolyte membrane based on poly (arylene ether ketone) for enhanced dimensional stability and reduced methanol permeability", *J. Membr. Sci.*, **543**, 133-142 (2017).
108. Z. Long and K. Miyatake, "ePTFE reinforced, sulfonated aromatic polymer membranes enable durable, high-temperature operable PEMFCs", *Iscience*, **24**, 102962 (2021).
109. C. Bi, H. Zhang, S. Xiao, Y. Zhang, Z. Mai, and X. Li, "Grafted porous PTFE/partially fluorinated sulfonated poly (arylene ether ketone) composite membrane for PEMFC applications", *J. Membr. Sci.*, **376**, 170-178 (2011).
110. S. J. Hong, H. Y. Jung, S. J. Yoon, K.-H. Oh, S.-G. Oh, Y. T. Hong, D. M. Yu, and S. So, "Constrained hydrocarbon-based ionomers in porous Poly (tetrafluoroethylene) supports for enhanced durability of polymer electrolyte membrane fuel cells and water electrolyzers", *J. Power Sources*, **551**, 232221 (2022).
111. R. Gloukhovski, Y. Tsur, and V. Freger, "A Nafion-filled polycarbonate track-etched composite

- membrane with enhanced selectivity for direct methanol fuel cells”, *Fuel Cells*, **17**, 56-66 (2017).
112. S. S. Munjewar, S. B. Thombre, and R. K. Mallick, “Approaches to overcome the barrier issues of passive direct methanol fuel cell-Review”, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **67**, 1087-1104 (2017).
113. T. V. Reshetenko, H.-T. Kim, H. Lee, M. Jang, and H.-J. Kweon, “Performance of a direct methanol fuel cell (DMFC) at low temperature: Cathode optimization”, *J. Power Sources*, **160**, 925-932 (2006).
114. N. Rajalakshmi and K. Dhathathreyan, “Catalyst layer in PEMFC electrodes—Fabrication, characterisation and analysis”, *Chem. Eng. J.*, **129**, 31-40 (2007).
115. Yao, X. Yan, Y. Ding, Z. Lu, D. Dong, H. Ishida, M. Litt, and L. Zhu, “Synthesis of sulfonic acid-containing polybenzoxazine for proton exchange membrane in direct methanol fuel cells”, *Macromolecules*, **47**, 1039-1045 (2014).
116. J. S. Lee, C. H. Jung, S. Y. Jo, J. H. Choi, I. T. Hwang, Y. C. Nho, Y. M. Lee, and J. S. Lee, “Preparation of sulfonated crosslinked poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) membranes for direct methanol fuel cells by using electron beam irradiation”, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **48**, 2725-2731 (2010).