Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society
Vol. 17, No. 1 pp. 433-440, 2016

http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2016.17.1.433
ISSN 1975-4701 / eISSN 2288-4688

물리적 가교결합을 이용한 sPEEK 전해질막의 특성에 관한 연구

오세중[1*]
[1]선문대학교 생명화학공학과

A Study on the Properties of sPEEK Electrolytic Membranes using Physical Crosslinking

Sae-Joong Oh[1*]
[1]**Department of Chemical and Biochemical Engineering, Sun-Moon University**

요 약 설폰화시킨 poly(etheretherketone)(sPEEK)막의 전해질 특성을 향상시키기 위하여 sPEEK에 imidazole과 무기물인 phosphotungstic acid(PWA)를 첨가하고 용액주조법을 이용하여 복합막을 제조하였다. TGA분석을 통하여 산-염기 상호작용에 의한 물리적 가교결합이 복합막의 설폰산그룹 분해에 대한 열저항성을 향상시키고 PWA의 첨가는 복합막의 열분해에 대한 저항성을 향상시키는 것을 확인할 수 있었다. 산-염기 상호작용은 sPEEK/imidazole 복합막의 함수율과 양이온전도도 및 메탄올 투과도를 감소시켰는데 이것은 물리적 가교결합이 복합막을 견고하게 만들기 때문이다. PWA는 sPEEK/imidazole/PWA 복합막의 함수율과 메탄올 투과도는 감소시켰지만 양이온전도를 향상시켰다. 따라서 PWA는 복합막의 선택도를 향상시키는 효과를 나타내었다.

Abstract Composite membranes were prepared by the solution casting method from sulfonated poly(etheretherketone)(sPEEK) and imidazole and phosphotungstic acid(PWA) to enhance the electrolytic properties of the membrane. TGA measurements showed that physical crosslinking due to acid-base interactions improved the thermal resistance to the desulfonation of sulfonic acid groups of the composite membrane and the addition of PWA enhanced the resistance to thermal decomposition of the composite membrane. The acid-base interaction decreased the water uptake, proton conductivity and methanol permeability of the sPEEK/imidazole composite membranes. The addition of PWA increased the proton conductivities while it decreased the water uptake and methanol permeability of sPEEK/imidazole/PWA composite membranes. Therefore, the selectivity of the composite membranes was enhanced by the addition of PWA.

Keywords : physical crosslinking, electrolyte, composite membrane, imidazole, sPEEK

1. 서론

국제기후협약은 지구온난화를 방지하기 위하여 모든 국가들이 이산화탄소 배출을 점진적으로 축소시킬 것을 요구하고 있다. 이산화탄소 배출을 줄이는 방법은 기존의 화석연료 사용을 줄이거나 화석연료를 대체할 수 있는 청정, 대체에너지를 개발하여 사용하는 것이다. 화석연료를 대체할 에너지원으로는 수소, 태양에너지, 풍력에너지 등을 들 수 있다. 연료전지는 수소를 에너지원으로 사용하고 산소와 반응시켜 전기에너지를 생산하는 1차전지이며 반응과정 중에 오염물질을 배출시키지 않는다. 고분자막을 전해질로 사용하는 고분자전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 수송용 차량이나 휴대용 기기의 에너지원으로 사용이 가

본 연구는 2013년도 선문대학교 교내연구비의 지원으로 수행되었습니다.
*Corresponding Author : Sae-Joong Oh(Sun-Moon University)
Tel: +82-41-530-2374 email: sjoh@sunmoon.ac.kr
Received October 19, 2015 Revised (1st December 10, 2015, 2nd December 24, 2015, 3rd December 30, 2015)
Accepted January 5, 2016 Published January 31, 2016

능하기 때문에 그동안 많은 관심을 받아왔다[1-3].

PEMFC의 전해질막으로는 Nafion이 주로 이용되어 왔다. Nafion은 불소계 고분자로서 열적, 화학적 안정성이 뛰어나고 수소이온전도도(proton conductivity)가 우수한 특성을 가지고 있다. 그러나 Nafion은 가격이 비싸고 물 및 메탄올에 대한 투과도가 크기 때문에 직접메탄올연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC)에 이용할 경우 전지의 효율이 떨어지게 된다[4,5]. 또한 Nafion막은 80℃ 이상의 온도에서는 수소이온전도도가 급격히 감소하는 문제점을 가지고 있다. 이러한 Nafion막을 대체하기 위하여 poly (etheretherketone)(PEEK), polybenzimidazole (PBI) 등의 탄화소계 고분자막 및 복합막에 대한 연구가 많이 진행되어 왔다[6-9]. 이들 비불소계 고분자막들은 상대적으로 낮은 이온전도도를 높이기 위하여 막의 설폰화(sulfonation)를 필요로 한다. 일반적으로 설폰화 정도가 높을수록 이온전도도는 증가하지만 설폰화는 막의 흡수성을 증가시키기 때문에 막의 기계적 강도를 떨어뜨리고 막의 변형을 초래할 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로는 가교결합(crosslinking)을 이용하여 막의 기계적 강도를 증대시키는 방법이 많이 사용된다. 공유결합(covalent bonding)을 이용한 가교결합[10]은 막의 기계적 강도 및 안정성을 효과적으로 증대시킬 수 있으나 가교에 의한 막의 유연성(flexibility)이 크게 감소하기 때문에 막의 파손 및 변형이 일어나게 되고 따라서 막의 효율적인 이용에 제약을 받게 된다. 이에 반하여 이온결합(ionic bonding)이나 수소결합(hydrogen bonding)을 이용하는 물리적 가교결합(physical crosslinking)[11,12]은 막의 유연성(flexibility)을 크게 감소시키지 않으면서도 막의 기계적 강도를 증대시킬 수 있다. 예를 들면 산성(acidic)을 띈 고분자와 염기성(basic)을 띈 고분자를 혼합하면 이온결합을 유도할 수 있다 – 이것을 산-염기 상호작용(acid-base interaction)이라고도 한다. Kerres등[9]은 sPEEK와 PBI를 블렌딩하여 전해질막을 제조하였다. sPEEK의 설폰산(sulfonic acid) 작용기(-SO_3H)는 산성이고 PBI의 -NH 작용기는 염기성을 나타낸다. 두 고분자를 블렌딩하면 이온결합에 의한 가교가 일어나 막의 기계적강도를 증가시키게 된다.

본 연구에서는 가격이 저렴하고 화학적 안정성이 뛰어난 PEEK를 전해질막의 기본물질로 사용하고 막의 전해질 특성을 향상시키기 위하여 PEEK에 유기물 및 무기물을 첨가하여 복합막을 제조하고자 한다. 유기물로는 염기성을 가진 imidazole을 사용하여 sPEEK와 이온결합에 의한 가교결합을 유도하며, 무기물로는 이온전도도가 높은 phosphotungstic acid(PWA)를 사용하여 복합막을 제조하고자 한다. 그리고 제조한 복합막의 수분함수율, 열분해특성, 메탄올 투과도, 이온전도도등의 특성을 조사하여 막의 전기적, 물리화학적 특성을 향상시키고자 한다.

2. 실험

2.1 실험재료

본 연구를 수행하기 위하여 PEEK 450PF (Victrex, 분자량 39,200), imidazole($C_3H_4N_2$, 99%), PWA($H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$, 99%, Aldrich), 황산($H_2SO_4$, 98%, 대정화학)등을 사용하였으며 용매로는 dimethylsulfoxide (DMSO, $(CH_3)_2SO$, 99.5%, 대정화학)을 사용하였다. PEEK와 PWA는 사용 전에 70℃에서 12시간동안 건조시켜 사용하였으며 다른 화합물들은 전처리 없이 바로 사용하였다.

2.2 PEEK의 설폰화

PEEK의 설폰화는 Zaidi[13]에 의해 제안된 방법과 유사한 방법을 사용하였다. 먼저 PEEK분말을 80℃에서 12시간동안 건조시킨 다음 황산에 용해시켜 1% 용액을 만들고 40℃에서 2-4시간 동안 설폰화반응을 수행하였다. 설폰화도는 반응시간을 이용하여 조절하였다. 설폰화반응을 마친 고분자용액은 즉시 다량의 얼음물로 여과시킨 다음 탈이온수를 이용하여 여과과정을 반복하여 PH가 7이 될 때까지 세척하였다. 설폰화시킨 PEEK(sPEEK)는 진공오븐을 이용하여 70℃에서 24시간동안 건조시킨 다음 상온에서 보관하였다. sPEEK의 설폰화도(DS, degree of sulfonation)는 적정(titration)을 이용하여 측정하였다. 먼저 sPEEK를 0.5M 수산화나트륨(NaOH) 용액에 24시간동안 녹인 다음 0.5M 염산(HCl) 용액을 이용하여 적정을 수행하였다.

2.3 복합막의 제조

복합막을 제조하기 위하여 용액주조법(solution casting method)을 이용하였다. 먼저 sPEEK를 DMSO에 용해시켜 10시간 이상 교반시켜 5-10% 용액을 만든다. 그리고

imidazole과 PWA도 각각 DMSO에 용해시켜 각각 10% 용액을 만든 다음 일정량을 sPEEK 용액과 혼합하여 6시간 동안 교반시켰다. 다음에 이 혼합용액을 유리판(5×5cm) 위에 일정량 도포시키고 50℃ 진공오븐에서 24시간동안 건조시킨 다음 온도를 시간당 5℃씩 150℃까지 올려가면서 진공 건조시켜 복합막 내부의 용매를 완전히 제거하였다. 건조를 마친 복합막은 오븐에서 꺼내어 desiccator에 보관하였다.

2.4 복합막의 특성조사

① 열중량분석

복합막의 열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA)은 열중량분석기(SDT 2960, TA Instruments)를 이용하였으며 질소분위기에서 상온에서부터 10℃/min의 속도로 700℃까지 가열하면서 시료의 무게변화를 측정하였다.

② 함수율

복합막의 수분흡수능력을 조사하기 위하여 복합막을 50℃에서 24시간 동안 증류수에 넣고 유지시킨 다음 꺼내어 헝겊으로 막의 표면 수분을 제거한 다음 곧바로 무게(W_{wet})를 측정하였다. 그리고 복합막을 오븐에서 24시간 건조시킨 다음 막의 무게(W_{dry})를 측정하였다. 그리고 무게변화로부터 다음과 같이 함수율(water uptake), W를 계산하였다.

$$W = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \quad (1)$$

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

③ 양이온전도도

복합막의 양이온전도도(proton conductivity) 는 연료전지테스트장치(fuel cell test station, Model P1004, P&P Energy Tech, Korea)을 이용하여 측정하였다. 이온전도도 셀(cell)은 4개의 백금선(platinum wire) 전극으로 이루어져 있으며 (각 전극 사이의 거리는 1cm) 전극사이에 복합막 시료를 설치하여 이온전도도를 측정하였다. 복합막 시료(3cm×3cm)는 사용하기 전에 24시간 동안 증류수에 담근 다음 사용하였다. AC 임피던스 측정은 42Hz-2MHz 범위에서 수행(amplitude of 1v 전압)하여 막의 저항을 측정하였다. 그리고 복합막의 이온전도도는 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$\sigma = \frac{L}{rA} \quad (2)$$

단, σ는 막의 이온전도도, L은 막의 두께, r은 막의 저항, A는 막의 단면적을 나타낸다.

④ 메탄올 투과도

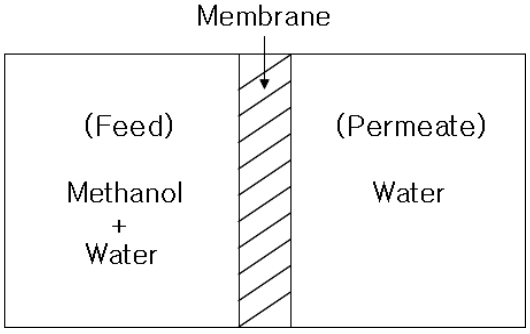

Fig. 1. Schematic diagram of the methanol permeation system

복합막을 통한 메탄올의 투과도는 Fig. 1과 같은 간단한 확산셀(diffusion cell)을 이용하여 측정하였다. 막은 cell의 공급부(feed side)와 투과부(permeation side)사이에 설치하여 클램프로 고정시켰으며, 막의 투과면적은 3.19cm^{2}이고 투과부의 부피는 약 40cm^{3}로 하였다. 실험방법은 cell에 막을 설치한 다음 공급부에는 30℃로 유지시킨 2M 농도의 메탄올 수용액을 채우고 투과부에는 순수한 증류수를 채운다. 그리고 확산셀을 항온조에 설치하여 30℃로 일정하게 유지시킨 다음 투과실험을 시작하였다. 투과과정에서 투과부의 메탄올 농도변화는 PORAPAK Q 컬럼 및 TCD(thermal conductivity)가 장착된 GC (gas chromatography)를 이용하여 주기적으로 측정하였으며 메탄올의 투과도(permeability)는 측정한 메탄올의 농도기울기로부터 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$P = \frac{1}{A}\frac{C_2(t)}{C_1(t-t_o)}V_2 l \quad (3)$$

단, A는 단면적, C_1은 공급부의 농도, V_2는 투과부의 부피, l은 막의 두께이며, $C_2(t)/(t-t_o)$ 는 농도기울기를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TGA

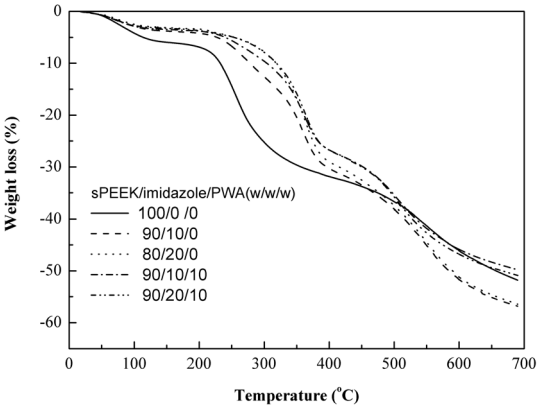

Fig. 2. TGA curves of sPEEK/imidazole and sPEEK/imidazole/PWA composite membranes

복합막의 열안정성을 조사하기 위하여 열중량분석법을 이용하였으며 이결과를 Fig. 2에 나타내었다. 여기서 w/w/w는 질량비를 나타낸다. 복합막 제조를 위하여 사용한 sPEEK의 설폰화도(DS)는 70-75%이며 본 연구를 위하여 사용한 모든 sPEEK는 특별한 언급이 없는 한 DS 70-75%의 것을 사용하였다. Fig. 2의 TGA curve에서 100℃ 전후의 미소한 무게 감소는 수분증발에 의한 감소이며 그 이외에 2가지의 중요한 무게변화를 관찰할 수 있었다. 첫 번째 무게 감소는 250℃-400℃ 사이에서 일어나며 이것은 sPEEK의 설폰산그룹(-SO_3H)의 분해에 의하여 일어난 것이다. 두 번째 무게 감소는 450℃-650℃ 사이에서 일어나는데 이것은 고분자사슬의 열분해에 기인하는 것으로 알려져 있다[8]. Fig. 2에서 설폰산그룹의 분해에 의한 무게감소(250℃-400℃ 사이)는 sPEEK/imidazole 복합막과 sPEEK/ imidazole/ PWA 복합막에서 imidazole의 비율 또는 PWA의 비율이 증가할수록 줄어드는 것을 알 수 있다. sPEEK/imidazole 복합막에서는 sPEEK의 설폰산그룹과 imidazole 사이의 산-염기 상호작용(interaction)에 의한 가교결합이 설폰산그룹의 분해를 지연시키기 때문이며, sPEEK/ imidazole/PWA 복합막에서는 산-염기 상호작용과 더불어 sPEEK와 PWA 사이의 수소결합에 의한 interaction이 복합막의 분해를 지연시키는 것으로 생각된다[14]. Fig. 3에 산-염기 interaction 메커니즘을 나타내었다. 그림에서 sPEEK의 설폰산그룹의 산소원자에는 (-)이온, imidazole의 질소 원자에는 (+)이온이 형성되고 두 이온 사이에 이온결합이 형성되는 것을 나타내고 있다.

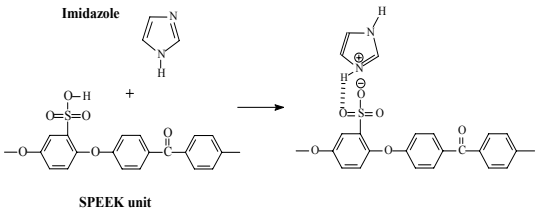

Fig. 3. Schematic representation of acid-base interaction between sPEEK and imidazole

Fig. 2에서 450℃-650℃ 사이에서 일어나는 열분해에 의한 무게손실은 sPEEK/imidazole 복합막이 sPEEK/imidazole/PWA 복합막보다 증가하는 경향을 나타내었다. sPEEK/imidazole 복합막에서는 유기물인 imidazole이 이 온도 범위에서 빠르게 분해되기 때문에 무게감소가 증가되는 것으로 생각된다. 그러나 sPEEK/imidazole/ PWA 복합막에서는 무기물인 PWA가 복합막의 분해를 억제하기 때문에 무게손실이 감소하는 것으로 생각된다. 즉 sPEEK/imidazole/PWA 복합막의 고온 열안정성은 sPEEK/imidazole 복합막보다 우수하였다. PWA($H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$)는 heteropolyacid의 일종으로서 결정성을 가진 무기화합물이고 구조식에서 보는 바와 같이 물 분자를 포함하고 있는 친수성 물질이며 무기물 중에서 이온전도도가 높은 물질로 알려져 있다. 그리고 sPEEK/PWA 복합막의 FE- SEM 분석을 통하여 PWA입자들이 sPEEK 고분자 속에서 응집되지 않고 균일하게 분포되어 존재하는 것을 확인한 바 있다[14]. 또한 sPEEK /imidazole 복합체의 FT-IR 분석을 통하여 산-염기 interaction이 설폰산그룹 peak의 shifting이나 변화를 일으키지 않는 것을 확인한 바 있다[15].

3.2 함수율

전해질막의 함수율은 막의 이온전도도 및 기계적 강

도에 많은 영향을 미치기 때문에 함수율은 고분자전해질 연료전지에서 중요한 역할을 한다. 일반적으로 막의 함수율이 높을수록 이온전도도는 증가하는 경향을 나타낸다. 그러나 막의 함수율이 증가할수록 막의 swelling이 증가하기 때문에 막의 강도가 떨어지게 된다. 따라서 높은 이온전도도와 기계적강도를 유지하기 위해서는 최적의 함수율을 유지하여야 한다. sPEEK복합막의 함수율을 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 PWA 옆의 괄호 안의 숫자는 PWA의 질량%를 나타낸다. Fig. 4에서 sPEEK/imidazole 복합막의 함수율은 imidazole의 비율이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 산-염기 ineraction 은 복합막을 견고하게 만들고 수분과 수소결합을 형성할 수 있는 (자유로운) 설폰산그룹의 비율을 감소시키기 때문에 imidazole의 비율이 증가함에 따라 함수율이 감소하게 된다. Fig. 4에서 sPEEK/imidazole/PWA 복합막의 함수율도 유사한 경향을 나타내었다. 그런데 imidazole의 비율이 일정한 경우에는 PWA 비율이 증가할수록 함수율이 감소하였는데 이것은 무기물인 PWA가 복합막을 보다 견고하게 만들기 때문에 함수율이 감소하는 것으로 생각된다.

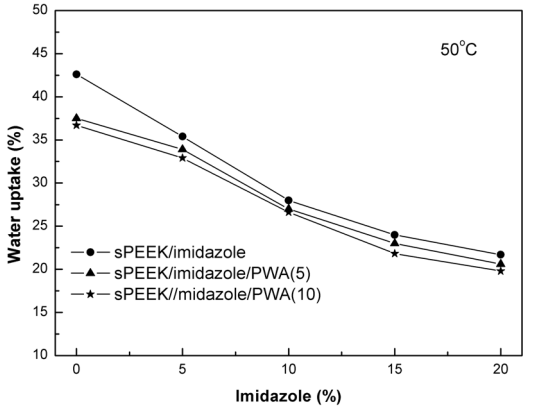

Fig. 4. The water uptakes of sPEEK/imidazole and sPEEK/imidazole/PWA composite membranes

3.3 이온전도도

sPEEK 복합막의 양이온전도도를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 sPEEK/imidazole 복합막의 이온전도도는 imidazole의 비율이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 산-염기 interaction이 sPEEK의 설폰산그룹의 유동성을 억제시키기 때문에 이온전도도가 감소하는 것으로 생각된다. Fig. 5에서 sPEEK/imidazole/PWA 복합막의 이온전도도도 유사한 경향을 나타내었으나 imidazole의 비율이 일정한 경우에는 PWA 비율이 증가할수록 이온전도도가 증가하는 경향을 나타내었다. Fig. 4에서 함수율은 PWA의 비율이 증가할수록 감소하였다. 일반적으로 이온전도도는 함수율과 비례하는 경향을 나타내지만 여기서는 반대의 경향을 나타내었다. 이것은 PWA 자체의 이온전도도 (상온에서 100mS/cm)가 크기 때문에[16] 복합막의 이온전도도를 향상시키는 것으로 생각된다.

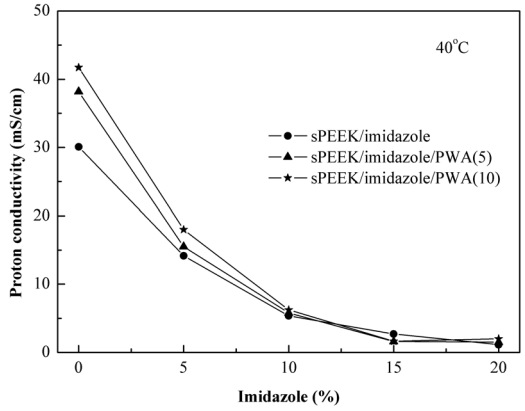

Fig. 5. The proton conductivity of sPEEK/imidazole and sPEEK/imidazole/PWA composite membranes

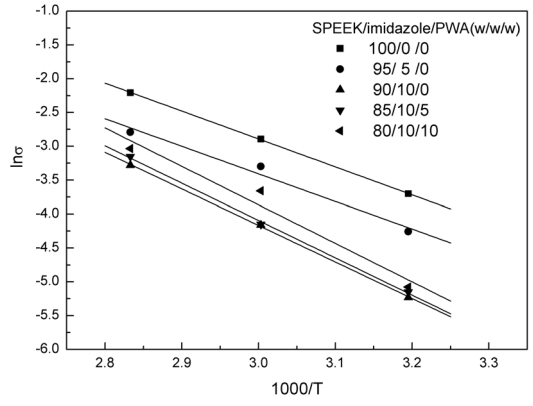

Fig. 6. Arrhenius plots of proton conductivity for sPEEK/imidazole and sPEEK/imidazole/PWA composite membranes

Fig. 6은 복합막의 이온전도도의 온도의존성을 Arrhenius plot으로 나타낸 것이다. 고분자막의 이온전도도는 온도

에 따라 증가하는데 이것은 자유부피모델(free volume model)로 설명할 수 있다. 즉, 온도가 증가할수록 고분자 사슬의 유연성이 증대되고 따라서 고분자의 자유부피도 증가하기 때문에 이 공간을 통하여 이온이 더 빠르게 이동하게 된다. 즉 이것은 이온전도도의 증가를 의미한다. 복합막을 통한 이온의 이동에 필요한 활성화에너지(activation energy) E_a는 다음과 같은 Arrhenius 식에 의하여 나타낼 수 있다.

$$\sigma = \sigma_o \exp(\frac{-E_a}{RT}) \qquad (4)$$

단, σ는 이온전도도. σ_o는 preexponential 인자, T는 Kelvin 온도를 나타낸다. Table 1은 복합막의 이온전도도에 대한 활성화에너지를 나타낸 것이다. 여기서 E_a값은 선형회기법(linear regression)을 이용하여 Fig. 6의 Arrhenius plot의 기울기로부터 계산하였다. Table 1에서 활성화에너지는 이온전도도가 낮은 시료일수록 큰 값을 나나내었지만 그 차이는 그렇게 크지 않았다.

Table 1. The activation energy for proton conductivity of sPEEK/imidazole and sPEEK/imidazole/PWA composite membranes

sPEEK/imidazole/PWA	E_a [KJ/mol]
100 / 0 / 0	34.3
95 / 5 / 0	33.8
90 /10 / 0	44.8
85 /10 / 5	45.8
80 /10 /10	47.2

3.4 메탄올 투과도

sPEEK복합막의 메탄올투과도를 Fig. 7에 나타내었다. 메탄올 투과속도는 30℃에서 측정하였다. Fig. 7에서 sPEEK/imidazole 복합막의 메탄올 투과도는 imidazole의 비율이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 산성고분자와 염기성 imidazole사이의 물리적 가교결합 때문에 메탄올의 투과속도가 감소하기 때문이다. 메탄올투과도는 Fig. 4의 함수율과 유사한 경향성을 나타내었다. Fig. 7에서 sPEEK/imidazole/PWA 복합막의 메탄올투과도도 유사한 경향성을 나타내었지만 imidazole의 농도가 높을수록 PWA 비율의 증가에 따른 투과도 감소폭이 확대되었다. 이것은 PWA가 sPEEK 뿐만 아니라 imidazole과도 interaction을 만들어 메탄올 투과를 효과적으로 억제시키기 때문으로 생각된다. 따라서 메탄올 투과도를 최소화시키기 위해서는 무기물인 PWA의 첨가가 효과적인 것으로 확인되었다.

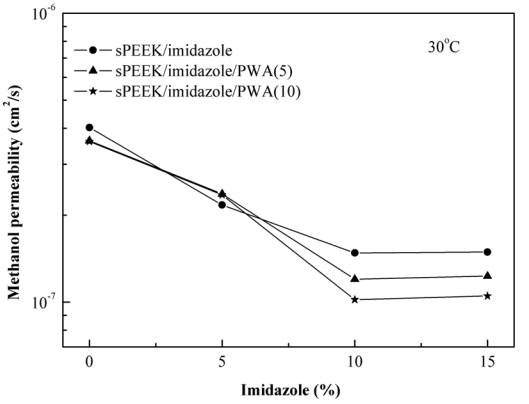

Fig. 7. The methanol permeability of sPEEK/ imidazole and sPEEK/imidazole/PWA composite membranes

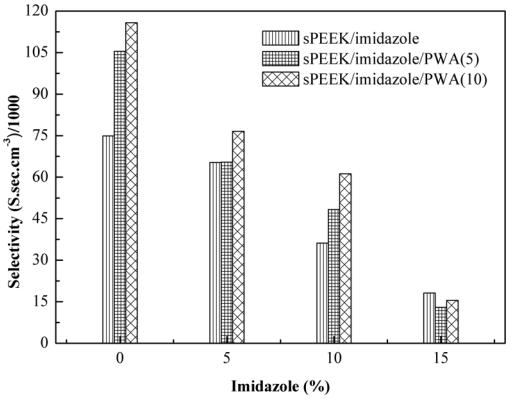

Fig. 8. The selectivity for sPEEK/imidazole and sPEEK/imidazole/PWA composite membranes

3.5 선택도

복합막의 선택도(selectivity)를 Fig. 8에 나타내었다. 여기서 선택도는 메탄올투과도에 대한 이온전도도의 비로서 정의된다. Fig. 8에서 sPEEK/imidazole 복합막의 선택도는 imidazole의 비율이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. imidazole의 비율이 증가할수록 산-염기 interaction은 강해지며 이에 따른 메탄올투과도의 감소보다 이온전도도의 감소폭이 더 커지기 때문에 선택도가 감소하는 것으로 생각된다. 그리고 Fig. 8에서 복합막의 선택도는 imidazole의 농도에 관계없이 PWA의 비율이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 PWA

가 복합막의 이온전도도를 증가시키고 메탄올투과도는 감소시키기 때문이다. 즉 PWA는 본 복합막의 성능을 향상시키는데 중요한 역할을 하는 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 sPEEK막의 전해질 특성을 향상시키키 위하여 sPEEK 용액에 유기물 및 무기물을 첨가하여 복합막을 제조하고 이 막의 특성을 조사하였다. 먼저 TGA 분석을 통하여 산-염기 interaction이 복합막의 설폰산그룹 분해에 대한 열저항을 향상시키고 PWA의 첨가는 복합막의 열분해에 대한 저항성을 향상시키는 것을 확인할 수 있었다. sPEEK/imidazole 복합막의 함수율, 이온전도도 그리고 메탄올 투과도 모두 imidazole의 비율이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었는데 이것은 sPEEK와 imidazole 사이의 물리적 가교결합이 복합막을 견교하게 만들고 설폰산그룹의 유동성을 억제시키기 때문이다. sPEEK/imidazole/PWA 복합막도 유사한 경향성을 나타내었으나 PWA의 비율이 증가할수록 함수율과 이온전도도는 반대의 경향을 나타내었다. 이것은 무기물인 PWA가 복합막의 함수율은 감소시키지만 PWA 자체의 이온전도도가 크기 때문에 복합막의 이온전도도를 증가시키는 것으로 생각된다. 그리고 PWA는 메탄올 투과도를 억제시키는데 큰 효과를 나타내었다. 따라서 본 복합막은 메탄올을 연료로 사용하는 직접메탄올연료전지에 이용이 가능할 것으로 생각된다.

References

[1] G. Tongzhai and S.J. Oh,“PVA/SSA/HPA Composite Membranes on the Application to Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell”, Membrane J., 16, p.9-15, 2006.

[2] Dinh Xuan Luu and Dukjoon Kim,“Strontium Cross-Linked sPEEK Proton Exchange Membranes for Fuel Cell", Solid State Ionics, 192, p.627-631, 2011.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2010.05.007

[3] B. Smitha, S. Sridhar and A.A. Kim,“Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications", J. Membr. Sci., 259, p.10, 2005.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2005.01.035

[4] Z.Q. Ma, P. Cheng and T.S. Zhao,"A Palladium- Alloy Deposited Nafion Membrane for Direct Methanol Fuel Cells", J. Membr. Sci., 215, p.327-336, 2003.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00026-7

[5] J. Lin, H. Wang and K. Chan,"Nafion- Polyfurfuryl Alcohol Nanocomposite Mem- branes for Direct Methanol Fuel Cells", J. Membr. Sci., 246, p.95-101, 2005.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2004.08.016

[6] M. Jil, X. Ji, X. Li and H. Na,“Direct Synthesis of Sulfonated Aromatic Poly (etheretherketone) Proton Exchange Membranes For Fuel Cell Applications”, J. Membr. Sci., 234, p.75-81, 2004.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2003.12.021

[7] X. Li, Z. Wang, H. Lu, C. Zhao and H. Na,“ Electrochemical Properties of Sulfonated PEEK Used For Ion Exchange Membranes”, J. Membr. Sci., 254, p.147-155, 2005.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2004.12.051

[8] P. Xing, G.P. Robertson, M.D. Guiver, S.D. Mikhailenko, K. Wang and S. Kaliaguine,“ Synthesis and Characterization of Sulfonated Poly(etheretherketone) for Proton Exchange Membranes”, J. Membr. Sci., 229, p.95-106, 2004.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2003.09.019

[9] J. Kerres, A. Ulrich and M. Frank,“Synthesis and Characterization of Novel Acid-Base Polymer Blends for Application in Membrane Fuel Cells”, Solid State Ionics, 125, p.243-249, 1999.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00181-2

[10] J.A. Kerres,“Development of Ionomer Membranes for Fuel Cells”, J. Membr. Sci., 185, p.3-27, 2001.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00631-1

[11] M. Guo, B. Liu, Z. Liu, L. Wang and Z. Jiang,“ Novel Acid-Base Molecules-Enhanced Blends/ Copolymers for Fuel Cell Applications”, Journal of Power Sources, 189, p.894-901, 2009.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.137

[12] D.H. Kang and D. Kim,“Modification of Nafion Membranes by Incorporation of Cationic Polymer for Reduction of Methanol Permeability”, Korean J. Chem. Eng., 24, p.1001-1105, 2007.
DOI: http://dx.doi.org/10.1007/s11814-007-0128-1

[13] S.M.J. Jaidi, S.D. Mikhailenko, G.P. Robertson, M.D. Guiver and S. Kaliaguine,“Proton Conducting Composite Membranes from Poly (etheretherketone) and Heteropoly acids for Fuel Cell Applications”, J. Membr. Sci., 173, p.17-34, 2000.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00345-8

[14] S.J. Oh,“A Study on the Electrochemical Properties of SPEEK/PWA/Silica Composite Membranes”, J. Korean Academia-Industrial Cooperation Society, 14, p.2529-2535, 2013.
DOI: http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2013.14.5.2529

[15] B.S. Kandel, T. Gao and S.J. Oh,“The Effect of Acid-Base Interaction on the Thermal and Transport Properties of Poly(etheretherketone) Based Composite Membranes”, Korean. J. Chem. Eng., 27, p.1581-1591, 2010.
DOI: http://dx.doi.org/10.1007/s11814-010-0244-1

[16] A.M. Herring,“Inorganic-Polymer Composite Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells“, J. Macromol. Sci. Part C: Polymer Reviews, 46, p.245-296, 2006.
DOI: http://dx.doi.org/10.1080/00222340600796322

오 세 중(Sae-Joong Oh) **[정회원]**

- 1984년 2월 : 서울대학교 대학원 화학공학과(공학석사)
- 1993년 5월 : Polytechnic Univ.(미) 화학공학과(공학박사)
- 1985년 5월 ~ 1988년 7월 : KIST 반응공학 연구실 연구원
- 1994년 3월 ~ 현재 : 선문대학교 생명화학공학과 교수

<관심분야>
수처리, 연료전지, 태양전지