

Nafion/Poly(ether(amino sulfone)) 산-염기 블렌드 전해질막을 이용한 디메틸 에테르 직접연료전지 특성연구

박선미^{†,††} · 최원준^{††} · 남승은^{††} · 이규호^{††} · 오세용^{†††} · 이창진[†] · 강영구^{†,*}

[†]한국화학연구원 화학소재연구단

^{††}한국화학연구원 신화학연구단

^{†††}서강대학교 화공생명공학과

(2006년 5월 4일 접수 : 2006년 5월 12일 채택)

Characterization of Nafion/Poly(ether(amino sulfone)) Acid-base Blend Polymer Electrolyte Membranes for Direct Dimethyl Ether Fuel Cell

Sunmi Park^{†,††}, Won-Choon Choi^{††}, Seung-Eun Nam^{††}, Kew-Ho Lee^{††},
Se-Young Oh^{†††}, Changjin Lee[†], and Yongku Kang^{†,*}

[†]Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon, 305-600, Korea

^{††}New Chemistry Research Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon, 305-600, Korea

^{†††}Dept. of Chem. Engineering, Sogang University, Seoul, 121-742, Korea

(Received May 4, 2006 : Accepted May 12, 2006)

초 록

Nafion/poly(ether(amino sulfone)) acid-base 블렌드 고분자 전해질 막을 제조하여 이온전도도, 디메틸 에테르(DME) 투과도를 측정하였으며 이를 이용하여 직접 DME 연료전지 특성을 연구하였다. Poly(ether(amino sulfone)) (PEAS)는 아민기의 치환도가 0.6~2.0인 것을 합성하였다. Nafion/PEAS 블렌드 전해질 막은 Nafion과 PEAS를 DMF에 용해시켜서 캐스팅하는 방법으로 제조하였다. 블렌드 전해질막은 100°C 이상에서도 이온전도도가 계속 증가하였다. Nafion/PEAS-0.6(85:15) 블렌드 전해질막은 50°C 이상에서의 수소 이온전도도가 recast Nafion보다 더 높게 나타났으며 120°C에서의 수소 이온전도도는 1.42×10^{-1} S/cm로 측정되었다. PEAS의 아민기가 많이 치환될수록 블렌드 전해질막의 DME 투과도와 이온전도도는 비례적으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 100°C 이상 가압 조건에서 Nafion/PEAS 블렌드 전해질막을 사용한 직접 DME 연료전지(DDMEFC)의 최대 전력밀도가 같은 조건에서 Nafion 115를 사용한 것보다 약 50% 증가하였다. 이와 같은 DDMEFC의 성능 향상은 블렌드 전해질막이 Nafion과 비교하여 고온에서의 이온전도도가 향상되었고 DME 투과도가 감소하였기 때문인 것으로 해석된다.

Abstract : Nafion/poly(ether(amino sulfone)) acid-base blend polymer electrolyte membranes were prepared and their proton conductivity and dimethyl ether permeability were investigated. Characteristics of direct dimethyl ether fuel cell (DDMEFC) performance using prepared blend membrane were studied. The increase of amine groups in the base polymer in composite membranes resulted in the decrease in dimethyl ether permeability. The proton conductivity of the blend membranes gradually increased as increasing temperature. The conductivity of Nafion/PEAS-0.6 (85:15) blend membranes was measured to be 1.42×10^{-2} S/cm at 120°C which was higher than that of the recast Nafion. The performance of direct dimethyl ether fuel cell (DDMEFC) using the Nafion/PEAS blend membranes was higher than that using Nafion[®]115 membrane. Enhanced performance of direct dimethyl ether fuel cells using Nafion/PEAS blend membrane was explained by reducing dimethyl ether (DME) crossover through the electrolyte membrane and maintenance of the proton conductivity at high temperature.

Keywords: Poly(ether(amino sulfone)), Blend polymer electrolyte membranes, Proton conductivity, DME permeability, Direct dimethyl ether fuel cell.

*E-mail: ykang@kriect.re.kr

1. 서 론

수소이온 전해질막을 사용하는 고분자 연료전지는 저온에서 작동하며 소형으로 제작이 가능하여 이동형 전원이나 리튬전지를 대체하는 휴대용 전원으로 개발하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁾ 특히 개질기를 거치지 않고 연료를 직접 사용하는 직접 메탄올 연료전지(DMFC)를 노트북 컴퓨터나 휴대폰 등의 휴대용 전자기기의 전원으로 개발하기 위한 연구가 진행 중이다. 그러나 메탄올은 독성이 매우 높고, 발화 위험성이 있는 고농도의 메탄올이 전해질막을 투과하여 연료전지의 성능을 감소시킨다는 단점을 가지고 있다.²⁾ 이러한 DMFC의 단점을 극복할 수 있는 방안으로 최근에는 메탄올보다 안전한 새로운 연료로 디메틸에테르(dimethyl ether, DME)를 직접 사용하는 연료전지 연구가 시도되고 있다.^{2,3)}

DME는 대기압에서의 끓는점이 -25.1°C 이며, 약 5기압의 가압조건에서 액체로 존재한다. 기상과 액상에서 매우 안정하므로 수소보다 저장이나 수송이 간편하고, 발화점이 235°C 로 매우 높기 때문에 폭발의 위험성이 적다. 그리고 독성과 부식성이 거의 없다는 장점을 가지고 있다.³⁾ 또한 전해질의 투과도 측면에서 DME는 메탄올보다 작고, 연료의 휴대가 용이하여 이동형 연료전지의 연료로 사용하는 직접 DME 연료전지(DDMEFC)가 연구되어지고 있다.

그러나 DME가 50°C 이하에서는 전기화학적 산화 특성이 메탄올 보다는 매우 낮아 DMFC보다는 DDMEFC가 낮은 전력밀도를 나타내지만 최근 연구결과에 따르면 온도에 따른 DME의 반응성이 메탄올 보다는 크므로 고온에서는 DDMEFC의 연료전지 성능과 전력밀도가 DMFC보다는 높은 것으로 보고되고 있다.⁴⁾

고분자 연료전지에 많이 쓰이는 전해질로는 과불소화된 이오노머막(perfluorinated ionomer membrane)인 Nafion이 널리 사용되고 있다.⁵⁾ 이러한 perfluorinated ionomer 전해질 막은 화학적 안정성과 수소 이온전도도가 우수하고 높은 운전 효율을 보이는 장점을 지니지만 고가이며 복잡한 제조공정이 필요하고 높은 연료 투과로 인하여 양극 전위가 감소하며 전지전압의 손실이 발생하게 되는 것이 중요한 장애요인으로 인식되고 있다.^{6,7)}

연료의 투과도를 줄이기 위해서 Nafion 표면 위에 얇은 베리어 물질을 코팅하는 연구도 시행되었으며^{8,9)} 연료의 투과도가 낮은 방향족 주쇄를 가진 고분자를 이용하는 연구가 진행되었다. 방향족 주쇄를 가지는 고분자 전해질 막 소재로는 polysulfone,^{10,11)} poly(ether ether ketone),¹²⁾ polyimide,^{13,14)} polybenzimidazole,¹⁵⁾ poly(phenylene oxide),¹⁶⁾ polyphosphazene¹⁷⁾ 등이 연구되었다.

또한 연료전지용으로 새로운 고분자 전해질막 소재에 대한 연구는 복합막으로 그 성능을 개선시키고자 하는 방향으로 진행되고 있다. 연료의 투과도를 방지하고 고온에서 치수안정성을 유지하기 위해서 유-무기 복합막을 제조하거나 비활성, 불용성 고분자 매트릭스에 수용성 이오노머를 도입한 블렌드 막을 제조하거나^{18,19)} 또는 이온결합으로 가교되어진 acid-base 블렌드된 고분자 전해질 막에 대한 연구가 진행되고 있다.^{20,21)}

Acid-base 블렌드는 고분자와 고분자의 이온결합으로 인하여 연료의 투과도를 감소시켜주며 이온전도도가 감소하는 폭보다 연료의 투과도가 감소하는 폭이 더 큰 것으로 나타났으며 전해질 막이 수화되는 것을 막아준다. 또한 acid-base 블렌드 전해질막은 가교되지 않은 전해질 막이나 공유결합으로 가교된 이

오노머 전해질 막보다 고온에서의 이온전도도를 떨어트리는 요인이 되는 탈수현상이 적고 유연한 전해질 막을 얻을 수 있는 것으로 보고되었다.²²⁻²⁴⁾

본 연구에서는 직접 디메틸 에테르 연료전지의 성능저하의 원인 중의 하나인 연료의 투과를 방지하고 고온에서 치수안정성, 전도도 및 기계적 물성을 향상시키기 위해 poly(ether(amino sulfone))과 Nafion을 acid-base 결합에 의한 블렌드 막을 제조하였다. 각각의 다른 아민기의 치환 정도를 가지는 poly(ether(amino sulfone))과 Nafion의 산-염기 블렌드 전해질막의 이온전도도 및 디메틸 에테르 투과도 특성을 측정하였다. 또한 블렌드 전해질 막을 100°C 이상에서 동작하는 DDMEFC에 적용하여 압력과 온도에 따른 연료전지의 성능을 평가하였다.

2. 실험

2.1. 시 약

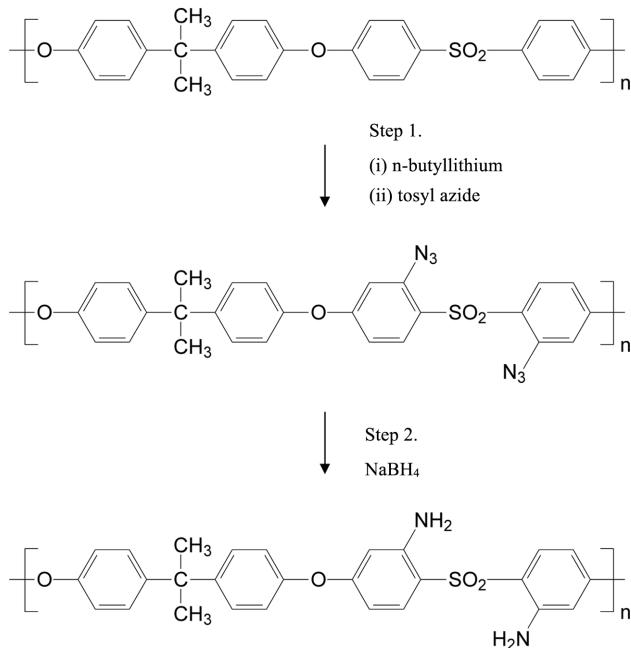
Polysulfone(PSF, Udel P-3500, Amoco)은 클로로포름(Chloroform, Aldrich)에 녹인 후 메탄올에 재침전하여 정제하고, 60°C 의 진공오븐에서 24시간 이상 건조하여 사용하였다. Polysulfone의 아민화 반응에는 N-butyllithium(2.5 M in hexane, Aldrich)과 sodium borohydride(NaBH_4 , 99% Aldrich)를 정제하지 않고 사용하였으며, tosyl azide는 문헌에 알려진 방법대로 p-toluenesulfonyl chloride(98% Aldrich)와 sodium azide(NaN_3 , Aldrich)를 사용하여 합성하였다.^{25,26)} Nafion(5 wt% 용액, equivalent weight=1100, Aldrich)은 용매를 감압하에서 건조시켜 사용하였다. 합성 및 고분자 정제에 사용한 유기 용매는 1,2-dichloroethene(DCE, 99% Aldrich), tetrahydrofuran(THF, anhydrous Aldrich), dimethyl sulfoxide(DMSO, 99% Aldrich), 2-propanol(IPA, 99.9% Aldrich), ethanol(95%, 삼천화학) 및 메탄올은 일반적인 방법으로 정제하여 사용하였다. 블렌드된 Nafion/PEAS의 캐스팅(casting) 용매로는 dimethylformamide (DMF, 99% Aldrich)를 사용하였다.

2.2. Poly(ether(amino sulfone)) (PEAS)의 합성

Poly(ether(amino sulfone)) (PEAS)의 합성은 Scheme 1에 나타낸 바와 같은 경로로 문헌에 알려진 방법으로 합성하였다.²⁷⁾ 합성된 PEAS는 에탄올:물(10:1, 220 ml)에 재침전 한 후에 에탄올과 뜨거운 물로 여러 번 세척해준 후에 60°C 의 진공오븐에서 하룻동안 건조하여 사용하였다. PEAS의 아민화 정도는 $^1\text{H-NMR}$ 를 이용하여 5.8~6.1 ppm과 7.1~7.4 ppm의 peak의 면적비로 결정하였다. 합성된 PEAS의 아민기의 치환도는 0.6~2.0 이었다.

2.3. 수소이온 전도도막의 제조

먼저 Nafion과 poly(ether(amino sulfone)) (PEAS)의 조성비를 85:15의 중량비로 DMFC에 용해시켜서 15 wt% 고분자 용액을 제조하였다. 이렇게 제조된 고분자 전해질 용액은 멤브레인 필터($1\ \mu\text{m}$)로 여과 후 유리판 위에 casting하여 40°C 의 열풍 오븐에서 1차 건조하였다. 대부분의 용매가 증발한 후 잔류 용매를 제거하기 위해 80°C 의 진공오븐에서 24시간 이상 진공 건조하였다. 그런 후 150°C 의 오븐에서 1시간 동안 건조시켰다.²⁸⁾ 이렇게 제조된 고분자 전해질 막은 18시간 이상 0.5 M 황산수용액에 끓인 후 6시간에 한번씩 초순수를 갈아주면서 하룻동안 보관한 후에 사용하였다.²⁹⁾



Scheme 1. Synthetic scheme of poly(ether(amino sulfone)) (PEAS).

2.4. 이온전도도(Ion Conductivity) 측정

이온전도도를 측정하기 위한 장치는 Fig. 1과 같이 제작하였다. 준비된 막을 셀 중앙에 위치시키고 측정하였다. 이 전도도 셀을 고온 이온전도도 측정용 항온 장치(Conductivity Test System, P&P Energytech.)에 넣고 일정한 온도에 도달하게 한 후 수소 이온전도도를 측정하였다. 수소 이온전도도 측정 실험은 30~120°C의 온도 범위에서 실시하였다.

실험에 사용된 전극은 Pt이며 임피던스 분석기(Impedance/Gain-Phase Analyser 4194, Hewlett Packard)를 사용하여 이온전도도를 측정하였고 주파수 10~10⁶ Hz 사이에서의 전기저항을 측정하였다.⁹⁾ 이렇게 구한 막의 저항값을 이용하여 아래의 식 (1)으로부터 이온전도도(κ)를 구하였다.

$$\kappa = \frac{l}{RS} \quad (1)$$

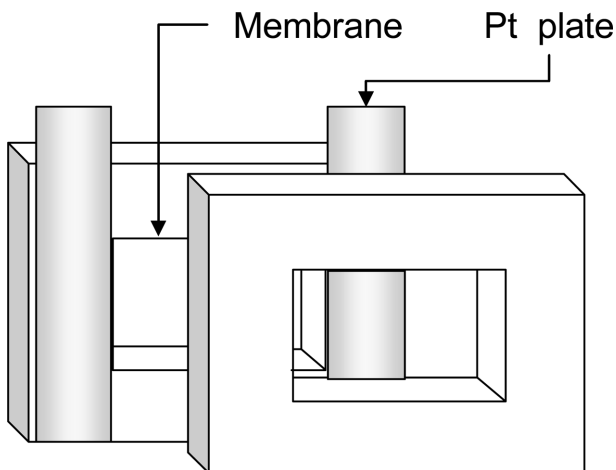


Fig. 1. Schematic diagram of ionic conductivity measurement cell.

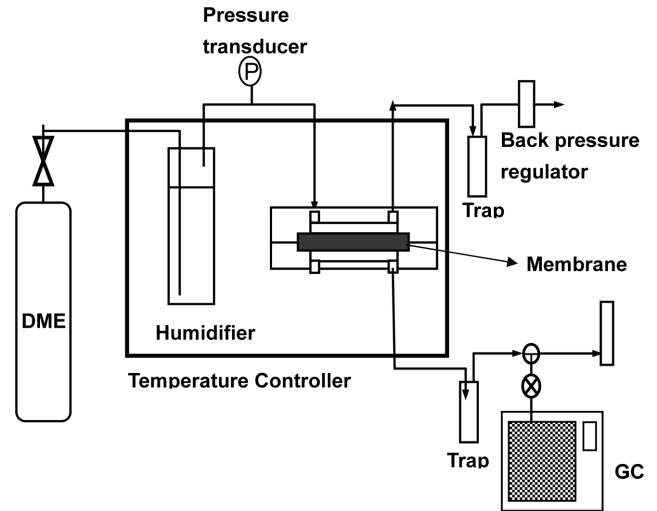


Fig. 2. Schematic diagram of DME permeability measurement.

여기서, κ 는 이온전도도, l 은 전극간의 거리, R 은 막의 전기저항이고 S 는 막의 유효면적이다.

2.5. Dimethyl ether (DME) 투과도 측정

DME투과도 측정에 사용한 장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 각각 준비된 블렌드 막을 DME 투과도 측정셀의 중앙에 위치하도록 하였다. 투과도 셀은 스테인레스 스틸로 이루어져 있으며 막 유효면적이 3.14 cm²이다. 막은 셀 내부에 기공성 스테인레스 스틸판과 여과지에 의해 지지되어 장착이 되며 이중 O-ring에 의해서 leaking을 최소화하였다.

투과셀은 온도 조절 장치가 부착된 오븐 안에 설치하였으며 DME투과도 실험은 30~80°C 온도 범위에서 수행하였다. 공급 기체는 기습기를 통과하여 막의 상단부로 유입시켰으며 막의 하단부의 압력은 항상 대기압으로 유지하였다. 이때 막을 투과하는 DME기체의 투과량을 측정하기 위해 트랩에 의해 수분을 제거시킨 후 질량흐름측정기(mass flow meter, MFM)를 사용하였다. 이렇게 구한 DME 기체 투과량을 이용하여 아래의 식 (2)으로부터 DME투과도, P 값을 구하였다.

$$P = \frac{F \cdot l}{\Delta P \cdot A} \quad (2)$$

P 는 DME 투과도, F 는 DME의 기체의 투과량, l 은 전해질막의 두께, ΔP 는 막 양단간의 압력차이고 A 는 막의 유효면적이다.

2.6. Direct dimethyl ether fuel cell (DDMEFC) single cell test

DDMEFC 측정에 사용한 장치의 개략도를 Fig. 3에 나타내었다. Anode 촉매로는 Pt-Ru black(Johnson Matthey, Hispec 6000)을, cathode 촉매로는 Pt black(Johnson Matthey, Hispec 1000)을 사용하였고 5 wt% Nafion 수용액과 일정량의 용매(물, IPA)를 첨가한 후 초음파 교반기에 잘 혼합하여 촉매 잉크로 만든 후, 각각을 polyimide film에 골고루 뿌려 촉매층을 형성시켰다. 제조된 anode 및 cathode 전극을 전해질 양쪽에 놓고 125°C에서 2300 psi의 압력으로 3분간 열 압착하여 전해질-전극 어셈블리(MEA)를 제작하였다. 각 전극에서의 촉매 담지량은 4 ± 0.3 mg/cm²이었다. 제조된 MEA와 PTFE 개스킷을 그래파이

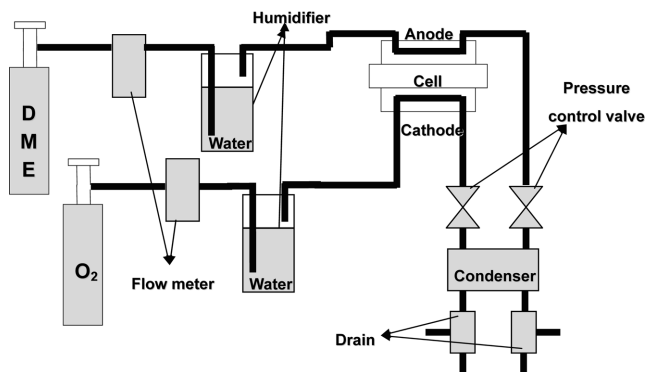


Fig. 3. Schematic diagram of direct dimethyl ether fuel cell.

트 channel 전지들에 장착하여 성능 측정을 하였다. 이때 전극의 유효 면적은 4 cm^2 이었다. 제작된 연료전지는 물로 수 시간 수화한 후에 연료를 주입하여 그 특성을 관찰하였다. Anode 및 cathode에는 가습된 DME(200 ml/min)와 산소(500 ml/min)를 각각 공급하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 이온전도도

Fig. 4는 각각 아민기가 0.6, 1.0, 2.0 치환된 poly(ether(amino sulfone)) PEAS-0.6, PEAS-1, PEAS-2와 Nafion의 조성비를 15:85 중량비로 블렌드한 고분자 전해질막의 온도에 따른 수소 이온전도도를 도시하였다. 50°C 이하에서는 블렌드한 고분자 전해질 막의 수소 이온전도도는 recast Nafion보다는 낮은 이온전도도를 나타내었다. 그러나 50°C 이상에서는 Nafion/PEAS-0.6 (85:15) 블렌드 전해질막이 recast Nafion과 비교하여 더 높은 수소 이온전도도를 나타내었다. 이는 recast Nafion의 경우는 높은 온도에서 dehydration 현상이 나타나지만³⁰⁾ 블렌드 전해질막의 경우 rigid한 고분자인 polysulfone을 사용함으로써 이러한 고온에서의 dehydration 현상을 감소시켜주었기 때문이라고 추정된다. 또한 아민기가 많이 치환될수록 더 낮은 이온전도도를 나타냈는데 이것은 아민기가 많이 치환될수록 Nafion과 PEAS의 이온결합에 의한 가교도가 증가하여 수소 이온 전도에 방해

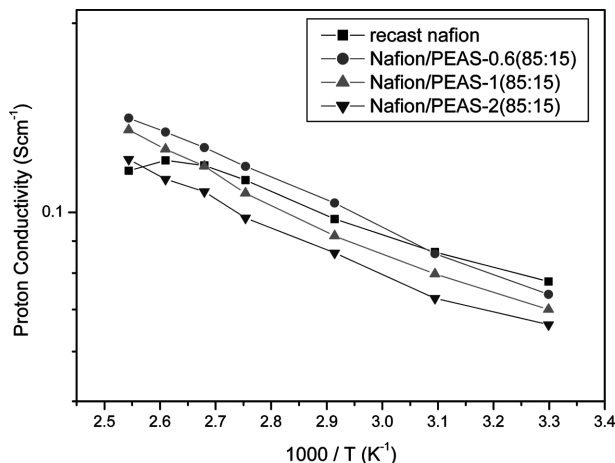


Fig. 4. Temperature dependence of proton conductivity of Nafion/PEAS (85:15) blend membranes and recast Nafion.

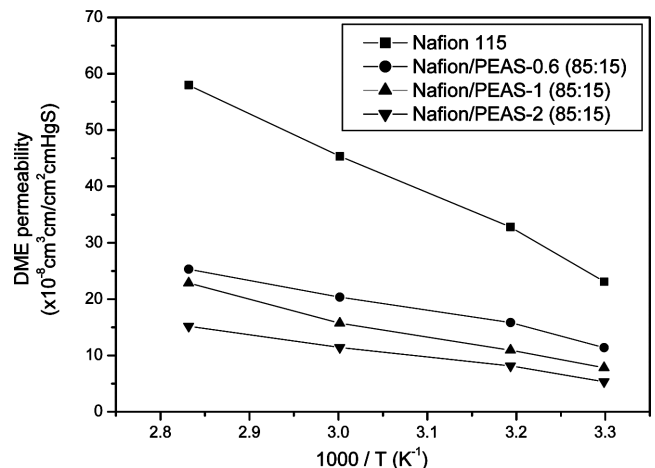


Fig. 5. Temperature dependence of DME permeability of Nafion/PEAS (85:15) blend membranes and Nafion 115.

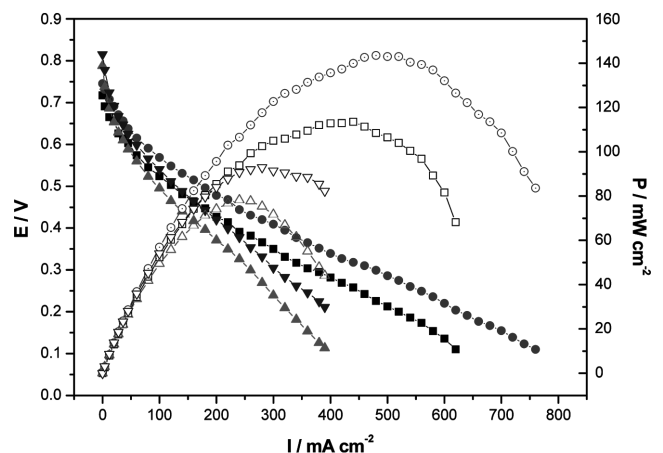
가 되었기 때문이라고 판단된다.²²⁾

3.2. DME 투과도

Fig. 5는 블렌드한 고분자 전해질막과 Nafion 115의 DME투과도를 나타내었다. Nafion/PEAS (85:15) 블렌드한 고분자 전해질막이 Nafion 115보다 약 1/5 이하의 낮은 DME 투과도 값을 나타내었다. 이온결합으로 가교되어진 acid-base 결합으로 인하여 ionic channel의 크기가 작아짐으로써 DME투과도를 줄여주었고 rigid한 고분자인 polysulfone을 이용하여 블렌드함으로써 기체투과특성이 감소한 것으로 보인다.²²⁾ 또한 아민기가 많이 치환될수록 낮은 DME투과도를 나타내었는데 아민기가 많이 치환될수록 이온결합이 더 많이 이루어지면서 블렌드가 더 잘 되어 DME투과에 방해가 되었기 때문이라고 판단된다.

3.3. 단위 전지의 전압-전류 및 전력 특성

Fig. 6은 전해질로서 Nafion/PEAS-0.6 (85:15) acid-base 블렌드 전해질막과 Nafion 115막을 각각의 압력과 온도에 따라 DDMEFC 단위전지의 전압-전류 및 전력 특성을 도시하였다.

Fig. 6. Polarization curve and power density of DDMEFC using Nafion/PEAS-0.6 (85:15) blend membrane and Nafion 115 : (■) Nafion/PEAS-0.6 (1bar, 100°C), (●) Nafion/PEAS-0.6 (1bar, 110°C), (▲) Nafion 115 (1bar, 100°C) and (▼) Nafion 115 (1bar, 110°C).

같은 압력에서 Nafion 115와 블렌드된 고분자 전해질 막의 경우 온도가 증가할수록 단위전지의 출력밀도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 같은 온도에서 압력이 증가할수록 단위전지의 성능이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. Nafion/PEAS-0.6 (85:15)과 Nafion 115의 최대전력밀도는 1bar, 100°C에서 각각 113 mW/cm², 78 mW/cm², 그리고 1bar, 110°C에서는 143 mW/cm², 93 mW/cm²을 나타내었다. 블렌드 전해질 막을 사용할 경우 최대 전력 밀도가 Nafion 115를 사용하였을 경우보다 약 1.5배 증가하였다. 이는 블렌드 전해질막을 사용할 경우 고온에서의 전도도가 Nafion막을 사용하였을 경우보다 높았으며 연료의 투과도를 낮추어 주었기 때문이라고 사료된다.

Fig. 7은 2bar의 압력에서 온도에 따른 DDMEFC 성능을 도시화 하였다. 블렌드 고분자 전해질막을 사용한 DDMEFC는 작동 온도가 120°C까지 증가하여도 최대 전력밀도는 지속적으로 증가하였다. 이는 일반적으로 알려진 것과 같이 온도가 증가할수록 연료의 electrooxidation onset potential이 낮아지기 때문이다. Nafion을 사용하는 연료전지의 경우에는 고온에서의 탈수

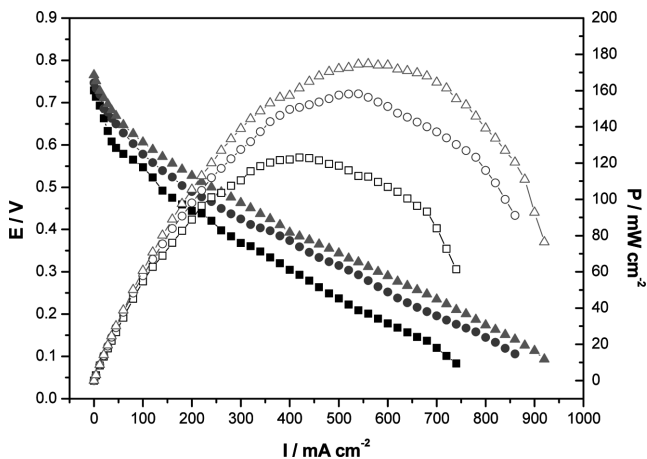


Fig. 7. Temperature dependence of DDMEFC performance using Nafion/PEAS-0.6 (85:15) blend membrane : (■) Nafion/PEAS-0.6 (2bar, 100°C), (●) Nafion/PEAS-0.6 (2bar, 110°C), (▲) Nafion/PEAS-0.6 (2bar, 120°C).

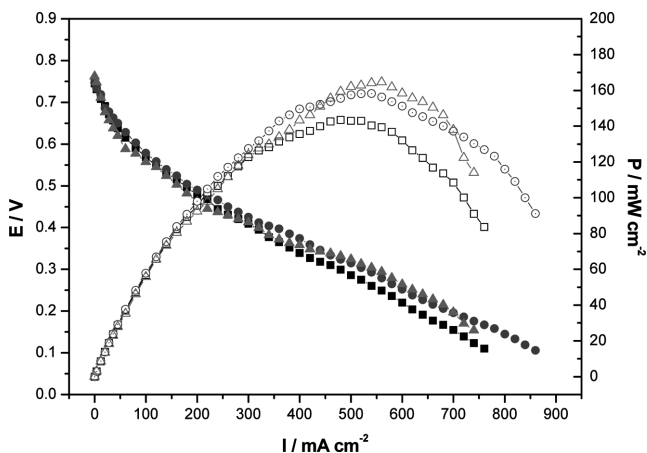


Fig. 8. Pressure dependence of DDMEFC performance using Nafion/PEAS-0.6 (85:15) MEA: (■) Nafion/PEAS-0.6 (1bar, 110°C), (●) Nafion/PEAS-0.6 (2bar, 110°C), (▲) Nafion/PEAS-0.6 (3bar, 110°C).

현상으로 인하여 전도도가 감소하기 때문에 Nafion/PEAS-0.6 (85:15) 블렌드 전해질 막보다 낮은 출력밀도를 나타내었다.

Fig. 8은 110°C에서 각각 1bar, 2bar, 3bar에서의 Nafion/PEAS-0.6 (85:15)의 복합 전해질 막의 전압-전류 및 전력밀도를 도시하였다. 압력이 증가함에 따라 전력밀도는 증가하였으며 110°C, 1bar에서는 143 mW/cm², 2bar에서는 158 mW/cm²와 3bar에서는 164 mW/cm²의 최대 전력밀도를 나타내었다. 같은 온도에서 압력이 높아질수록 전력밀도가 증가한 것은 압력이 높아지면서 반응할 수 있는 연료인 DME가 전극표면에 흡착하는 양이 증가하여 DME의 전기화학적 산화를 촉진시켰기 때문이다.³¹⁾

4. 결 론

Nafion과 아민기가 0.6~2.0 치환된 poly(ether(amino sulfone)) (PEAS)를 사용하여 블렌드된 고분자 전해질 막을 제조하였다. 블렌드된 전해질 막은 상온에서는 recast Nafion보다 낮은 이온전도도를 가지지만 50°C 이상에서는 recast Nafion보다 더 높은 수소 이온전도도를 나타내었다. 블렌드된 전해질 막의 경우 순수한 나피온과 비교하여 DME투과도가 약 1/10 정도로 감소하였다. 블렌드 전해질막을 사용하여 100°C 이상에서 직접DME 연료전지의 성능을 측정하였다. 블렌드된 전해질 막과 Nafion 115의 경우 압력과 온도가 증가할수록 전력밀도가 증가하였다. 1bar, 2bar의 압력하에서 블렌드된 전해질 막이 Nafion 115보다는 단위전지 운전에서 모두 약 50% 이상의 높은 최대전력밀도를 나타내는 결과를 보였다. 본 연구에서 합성된 Nafion/PEAS블렌드된 전해질 막은 100°C 이상에서 Nafion보다 우수한 성능을 가지는 직접 디메틸 에테르 연료전지 성능을 보였다. 위에서 언급한 바와 같이 DME를 고 전력밀도의 연료전지 연료로 사용하기 위해서는 100°C 이상의 셀 온도 및 가습 분위기를 유지하여야 하는데, 이를 위해서는 고온에서의 높은 이온전도특성을 갖는 전해질 개발이 매우 중요하다. 본 연구와 같은 고온 이온전도성 전해질 개발을 통해 DME와 같이 보다 안전한 연료를 연료전지에 적용할 수 있었다. 또한 이러한 연구접근법은, 탄화수소 개질기에서 수소와 함께 발생하는 미량 일산화탄소로 인해 고온의 스택 운전과 humidity조절이 요구되는 PEMFC에도 적용될 수 있으리라 판단된다.

감사의 글

본 연구는 산자부 연료전지 핵심원천 기술개발사업(과제번호:10022715)에 의하여 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, and James E. McGrath, "Alternative polymer system for proton exchange membranes (PEMs)", *Chem. Rev.*, **104**, 4587 (2004).
2. M. M. Mench, H. M. Chance, and C. Y. Wang, "Direct dimethyl ether polymer electrolyte fuel cells for portable applications", *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A144 (2004).
3. J. T. Muller, P. M. Urban, W. F. Holedrich, K. M. Colbow, J. Zhang and D. P. Wilkinson, "Electro-oxidation of dimethyl ether in a polymer-electrolyte-membrane fuel cell", *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4058 (2000).

4. R. Wycisk, J. Chisholm, J. Lee, J. Lin, P. N. Pintauro, "Direct methanol fuel cell membranes from Nafion-polybenzimidazole blends", *J. Power Sources*, web released (2005).
5. M. Doyle and G. Rajendran in "Handbook of Fuel Cells", Eds. by W. Vielstich, A. Lamm and H. A. Gasteiger, John Wiley & Sons, West Sussex, Vol. 3, p352 (2003).
6. V. Tricoli, "Proton and methanol transport in poly(perfluorosulfonate) membranes containing Cs^+ and H^+ cations", *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3798 (1998).
7. A. Kuver, I. Vogel, and W. Vielstich, "Distinct performance evaluation of a direct methanol SPE fuel cell", *J. Power Sources*, **52**, 77 (1994).
8. J. Won, S. W. Choi, Y. S. Kang, H. Y. Ha, I.-H. Oh, H. S. Kim, K. T. Kim, and W. H. Jo, "Structural characterization and surface modification of sulfonated polystyrene-(ethylene-butylene)-styrene triblock proton exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **214**, 245 (2003).
9. L. J. Hobson, H. Ozu, M. Yamaguchi, and S. Hayase, "Modified Nafion 117 as an improved polymer electrolyte membrane for direct methanol fuel cells", *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1185 (2001).
10. C. Manea and M. Mulder, "Characterization of polymer blends of polyethersulfone/sulfonated polysulfone and polyethersulfone/sulfonated polyetheretherketone for direct methanol fuel cell applications", *J. Membr. Sci.*, **206**, 443 (2003).
11. F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, "Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers", *J. Membr. Sci.*, **197**, 231 (2002).
12. L. Li, J. Zhang, and Y. Wang, "Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell", *J. Membr. Sci.*, **226**, 159 (2003).
13. J. Fang, X. Guo, S. Harada, T. Watari, K. Tanaka, H. Kita, and K.-I. Okamoto, "Novel sulfonated polyimides as polyelectrolytes for fuel cell application", *Macromolecules*, **35**, 9022 (2002).
14. K. Miyatake, H. Zhou, H. Uchida, and M. Watanabe, "Highly proton conductive polyimide electrolytes containing fluorenyl groups", *Chem. Commun.*, 368 (2003).
15. D. J. Jones and J. Roziere, "Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications", *J. Membr. Sci.*, **185**, 41 (2001).
16. B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, "Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **225**, 63 (2003).
17. Q. Guo, P. N. Pintauro, H. Tang, and S. O'Connor, "Sulfonated and crosslinked polyphosphazene-based proton-exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **154**, 175 (1999).
18. K. M. Nouel and P. S. Fedkiw, "Nafion-based composite polymer electrolyte membranes", *Electrochim. Acta*, **43**, 2381 (1998).
19. J.-S. Jiang, D. B. Greenberg, and J. R. Fird, "Preparation of a Nafion composite membrane using a porous Teflon support", *J. Membr. Sci.*, **132**, 273 (1997).
20. M. Walker, K.-M. Baumgartner, M. Kaiser, J. Kerres, A. Ullrich, and E. Rauchle, "Proton-conducting polymer with reduced methanol permeation", *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 67 (1999).
21. J. Kerres, A. Ullrich, F. Meier, and T. Haring, "Synthesis and characterization of novel acid-base polymer blends for application in membrane fuel cells", *Solid State Ionics*, **125**, 243 (1999).
22. J. A. Kerres, "Development of ionomer membranes for fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **185**, 3 (2001).
23. J. A. Kerres, "Blended and cross-linked ionomer membranes for application in membrane fuel cells", *Fuel cells*, **5**, 230 (2005).
24. L. Jorissen, V. Gogel, J. Kerres, and J. Garche, "New membranes for direct methanol fuel cells", *J. Power Sources*, **105**, 267 (2002).
25. M. D. Guiver and G. P. Robertson, "Chemical modification of polysulfones II", *Macromolecules*, **28**, 294 (1995).
26. "Reagent for organic synthesis" by John Wiley & Sons, **1**, 1178 (1967).
27. M. D. Guiver, G. P. Robertson, and S. Foley, "Chemical modification of polysulfones", *Macromolecules*, **28**, 7612 (1995).
28. R. B. Moore and C. R. Martin, "Procedure for preparing solution-cast perfluorosulfonate ionomer films and membranes", *Anal. Chem.*, **58**, 2570 (1986).
29. R. F. Silva, M. D. Francesco, and A. Pozio, "Solution-cast Nafion ionomer membranes", *Electrochim. Acta*, **49**, 3211 (2004).
30. K. Miyatake and M. Watanabe, "Recent progress in proton conducting membranes for PEFCs", *Electrochemistry*, **73**, 12 (2005).
31. I. Mizutani, Y. Liu, S. Mitsushima, K. -I. Ota, and N. Kamiya, "Anode reaction mechanism and crossover in direct dimethyl ether fuel cell", *J. Power Sources*, web released (2005).