

PSf-co-PPSS/HPA를 이용한 수소제조 수전해용 고체 고분자 전해질 복합 막의 제조

정윤교[†], 이혁재, 장인영, 황갑진*, 배기광*, 심규상*, 강안수

명지대학교 화학공학과
*한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터

Preparation of Solid Polymer Electrolytes of PSf-co-PPSS/Heteropolyacid (HPA) Composite Membrane for Hydrogen Production via Water Electrolysis

Yun-Kyo Jung[†], Hyuck-jae Lee, In-Young Jang, Gab-Jin Hwang*, Ki-Kwang Bae*,
Kyu-Sung Sim**, An-Soo Kang[†]*

Dep. of Chemical Engineering, Myongji Univ., San 38-2, Nam-dong, Yongin 449-728, Korea
*Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong,
Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

ABSTRACT

Proton conducting solid polymer electrolyte (SPE) membranes have been used in many energy technological applications such as water electrolysis, fuel cells, redox-flow battery, and other electrochemical devices. The availability of stable membranes with good electrochemical characteristics as proton conductivity at high temperatures above 80 °C and low cost are very important for its applications. However, the presently available perfluorinated ionomers are not applicable because of high manufacturing cost and high temperature use to the decrease in the proton conductivity and mechanical strength. In order to make up for the weak points, the block copolymer (BPSf) of polysulfone and poly (phenylene sulfide sulfone) were synthesized and sulfonated. The electrolyte membranes were prepared with phosphotungstic acid (HPA)/sulfonated BPSf via solution blending. This study would be desirable to investigate the interaction between the HPA and sulfonated polysulfone. The results showed that the characteristics of SPSf/HPA blend membrane was a better than Nafion at high temperature, 100 °C. These membranes proved to have a high proton conductivity, 6.29×10^{-2} S/cm, a water content, 23.9 %, and a ion exchange capacity, 1.97 meq/g dry membrane. Moreover, some of the membranes kept their high thermal and mechanical stability.

주요기술용어 : Sulfonated polysulfone(술폰화 폴리술폰), poly(phenylene sulfide sulfone)(폴리 페닐렌설파이드술폰), HPA(헤테로폴리엑시드), Water electrolysis(수전해), Proton conductivity(이온전도도), Ion exchanger(이온교환체)

[†] Corresponding author : kyocyo@mju.ac.kr

1. 서 론

전 세계적으로 화석연료의 사용이 증가됨으로써 환경오염 문제와 화석연료의 고갈에 따른 새로운 대체 에너지의 중요성이 높아지고 있다. 이 중 수소에너지는 CO₂, NO_x 등의 배출이 화석연료에 비해 거의 없으며 급속한 산업화로 인하여 Kyoto 조약과 같은 환경문제의 해결방안으로 큰 기대가 되어지고 있다. 수소의 제조방법 중 비용의 29 %를 차지하고 있는 고체 고분자 전해질을 이용한 수전해 방법은 에너지 효율이 90 % 정도로 높기 때문에 차세대 에너지원으로 각광을 받고 있다^{1,2)}. 또한 수전해법과 정반대의 과정을 보이는 연료전지는 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 시스템으로 차세대 동력원으로 크게 각광받고 있다. 일반적으로 고체 고분자 전해질 막에 요구되는 성질로는 전기저항이 작아야 하며, 우수한 수소이온 선택 투과성, 내산성, 내알칼리성 및 내약품성 등 물리, 화학적인 특성이 우수하고, 넓은 온도범위에서 사용이 가능한 열적 안정성이 필요하다. 초기의 고체 고분자 전해질 막은 Asahi Glass의 CMV 등과 같은 탄화수소계 막으로서 열가소성 고분자와 divinylbenzene을 중합시켜 제조 되었으며, 생산 공정이 쉽지만 내화학성, 열적 안정성 및 기계적 강도가 낮다는 문제점이 있었다³⁾. 또한 최근 널리 사용되고 있는 DuPont사의 Nafion막은 perfluoro계 이온 교환막으로서 고분자 모체에 불소기가 도입되어 화학적 안정성이 우수하지만 제조 공정이 복잡하며, 가격이 비싸고, 80 °C 이상의 고온에서 이온전도도 및 함수율 등 기능이 저하되는 단점을 가지고 있어 이런 단점을 개선한 새로운 고체 고분자 전해질 막을 제조하기 위한 연구가 활발히 진행되어지고 있다⁴⁾. Miyatake는 고분자 축합 반응을 통해서 제조된 polyimide를 술폰화 시켜 고체 고분자 전해질 막을 제조하였으며 120 °C의 고온에서 1.67×10^{-2} S/cm의 높은 이온전도도를 나타내었고^{5,6)}, Glipa는 polybenzimidazole을 술폰화 정도에 따라

이온전도도가 2×10^{-4} S/cm ~ 1×10^{-2} S/cm까지의 결과를 보고하였다⁷⁾, 최근에는 인산으로 도핑된 polybenzimidazole의 이온전도도가 130 °C에서 1×10^{-3} S/cm라고 보고하였다⁸⁾. 또한 polyetheretherketone을 황산에 용해시켜 고체 고분자 전해질 막을 제조한 Xing은 상온에서 3.9×10^{-2} S/cm의 이온전도도를 보고하였다⁹⁾. Jung은 polysulfone(PSf)을 이용하여 양 및 음이온 고체 고분자 전해질 막을 제조하여 bipolar 막을 제작하였고¹⁰⁾, 현재에도 다양한 고분자들을 이용하여 새로운 고체 고분자 전해질 막을 제조하는 연구가 진행되어지고 있다.

이 중 PSf는 내열성, 내약품성, 내유기용매성을 가지고 있으며 넓은 범위에서 사용할 수 있는 열가소성 수지이다. 가수분해와 산화에 잘 견디고 우수한 기계적 성질과 열 안정성을 가지고 있기 때문에 고체 고분자 전해질 막의 제조에 있어서 활발히 사용되어지고 있다¹¹⁾. 그러나 PSf는 술폰화도가 증가함에 따라 전기화학적 특성이 향상되지만, 가수분해에 따른 기계적인 물성이 감소하는 특징을 보였다¹²⁾.

본 연구에서는 이온교환기가 도입될 수 있는 PSf과 이온교환기가 도입되지 않기 때문에 물리적 성질을 그대로 유지할 수 있는 poly(phenylene sulfide sulfone)(PPSS)을 공중합시켜 제조된 block copolymer(BPSf)를 이용하여 술폰화시켜 양이온 고체 고분자 막을 제조하였지만 고온에서 가수분해, 물리적인 특성 및 이온전도도 등의 전기적인 특성에서도 성능이 저하되는 단점을 보였다⁹⁾. 이러한 문제점들을 보완하기 위해 술폰화 된 BPSf에 heteropolyacid(HPA)를 첨가하여 고온에서의 단점들을 보완하고자 하였으며, 면적저항, 이온교환용량, 함수율, 고정이온농도, 인장강도 및 열적 안정성 등이 우수한 특성을 나타내며 상용막에 비하여 비용이 저렴한 고체 고분자 전해질 막을 제조하였다.

2. 실험

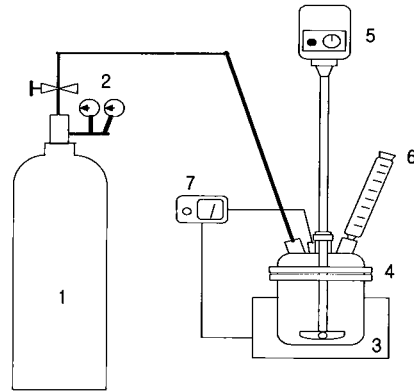
2.1. 고분자 전해질막의 제조

2.1.1. BFSf-co-PPSS의 제조

플라스크 내부에 18.9532 g의 4,4'-dichlorodiphenylsulfone(DCDPS, Fluka chem.)와 4.6824 g의 sodium sulfide hydrate($\text{Na}_2\text{S} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Janssen chem.) 및 촉매인 lithium acetate dihydrate ($\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Kanto chem.) 6.1212 g을 유기용매인 1-Methyl-2-pyrrolidinine (NMP, Lancaster) 120 ml에 혼합하여 용해시킨 후 질소분위기를 유지시켜주면서 동시에 26.5504 g의 PSf(polysulfone, Aldrich chem., $M_n=26,000$)를 혼합하였고, Fig. 1에 나타내었다. 160 °C까지 1시간 승온 시키면서 200 rpm의 속도로 교반하였고, 160 °C에서 3시간동안 250 rpm의 속도로 중합시킨다. 중합이 완료 된 후 반응기 내의 온도가 150 °C가 되는 순간에 반응정지제로 3-chloro-2-methyl-1-propene(TCI) 20 ml를 5분 동안 서서히 주입하였다. 반응정지제를 사용한 이유는 BPSf의 물비를 1.02 ~ 1.20으로 유지하기 위해서이며, 물비가 0.5이하이거나 1.5이상이면 저분자량이나 단독중합체가 얻어지기 때문이다. 반응이 정지 된 후 미 반응물과 과량의 반응정지제를 제거하기 위하여 증류수를 사용하여 여러 번 세척한다. 최종적으로 메탄올을 이용하여 두 번의 세척을 한 후 140 °C에서 60 mmHg로 감압하여 20시간 건조 시켜 블록공중합체(BPSf)를 얻었다.

2.1.2. SPSf-co-PPSS/HPA의 제조 및 막의 제조

제조된 BPSf 6.93 g(0.01 mol)을 1,1,2,2-tetrachloroethane(TCE, Samchun chem.)에 용해시킨 후 HPA의 첨가량을 0.1 g(1.4 wt%) ~ 2 g(22 wt%) 변화시켜 첨가하였다. HPA는 phosphotungstic acid($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, Fluka chem.)를 이용하였으며, HPA를 첨가시킨 BPSf를 플라스크에 넣은 후 chlorosulfonic acid(CSA, Aldrich chem.)의 물비를 BPSf/HPA에 1 : 3으로 하여 10분 동안 적하시키고 1시간동안 200 rpm의 교반속



1. Nitrogen tank 2. Regulator
3. Heating mantle 4. 4-Neck reactor
5. Mechanical stirrer 6. Condenser
7. Temperature controller

Fig. 1. Experimental apparatus for copolymerization.

도로 술apon화 시켰다. 이 때 반응기 내부에 CSA와 산소의 반응을 방지하기 위해 질소분위기를 유지 시켰다. 반응 종료 후 겔화된 내용물만을 취하여 메탄올로 여러 번 세척 후 90 °C에서 60 mmHg로 감압하여 5시간 이상 건조시켜 SPSf-co-PPSS/HPA를 제조하였다. 제조 된 SPSf-co-PPSS/HPA를 용매인 NMP에 용해시켜 casting 용액을 제조하였으며 coating machine (Sin il Eng.)을 사용하여 유리판에 일정한 두께로 SPSf-co-PPSS/HPA 막을 제조하였다.

2.2. 막의 특성 측정

2.2.1. 물리화학적 특성

제조된 고체 고분자 전해질 막중에 도입된 숄폰산기 및 HPA의 확인을 위하여 적외선 분광기 (FT-IR, model 2000, Perkin Elmer Co.)를 이용하여 분석하였다. 또한 막의 열적 안정성을 확인 하기 위하여 열질량 분석기(Thermo Gravimetric Analyzer, TS 2950, TA Instruments) 로 25 ~ 600 °C의 범위에서 승온 속도를 10 °C/min로 하여 분석하였고, 인장 강도를 알아보기 위해서 25 °C의 상온상태에서 Tensile strength machine(LR

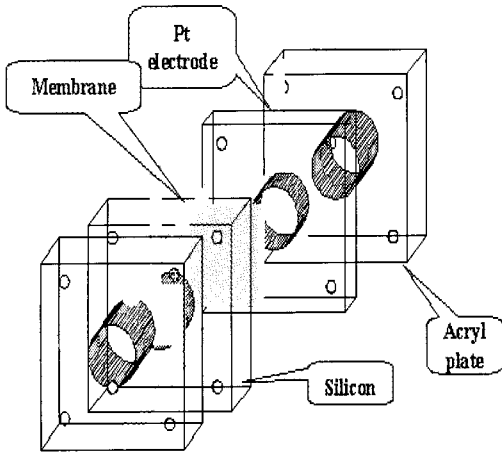


Fig. 2. Cell for measuring the ion conductivity of membrane.

5K, Lloyd)을 이용하여 ASTM D 882에 의거해 막의 연신율을 측정하였으며, 식 (1)을 이용하여 막의 인장강도[σ]를 계산하였다.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1)$$

여기서 F는 파단시 최대하중[N], A는 막의 단면적[mm²]이다.

2.2.2. 전기화학적 특성

Fig. 2는 이온전도도 측정셀이며 아크릴을 이용하여 제조하였다. 막저항 측정방법은 앞서 제조된 고체 고분자 전해질 막을 3 M KCl 수용액에 2일 이상 보관한 후 진공건조기를 이용하여 상온에서 막 기공 내의 공기를 제거하고, 측정셀의 중앙부에 고정시킨 후 측정하였다. 측정 셀의 양극은 백금전극을 사용하였고, 칼로멜 전극을 기준전극으로 사용하였다. 0.5 M의 황산수용액을 전해액으로 사용하여 25, 60 및 100 °C에서 impedance 분석기(Solatron, SI 1260)를 사용하여 각각의 저항과 아래 식 (2)을 이용하여 이온전도도를 구하였다.

$$\kappa = \frac{1}{A \cdot R} \times l \quad (2)$$

여기서 κ는 이온전도도[S/cm]이며 A.R.은 면적저항[Ω · cm²]이고 l은 막의 두께[cm]이다.

막의 이온교환용량(ion exchange capacity, A_R)은 습윤중량을 기준으로 이온교환용량을 측정하였으며, 습윤중량 기준은 습윤막 1 g 중에 포함된 이온교환기의 밀리당량[meq/g wet membrane]으로 나타낸다. 막의 습윤중량은 막 표면의 표면수를 제거한 후 측정하였다. 막의 이온교환용량(A_R)은 아래 식 (3)으로 계산하였다.

$$A_R = \frac{\text{meq. cation exchange capacity}}{\text{gram of wet H}^+ \text{ form}} \\ = \frac{(N_{NaOH} \times f_{NaOH} \times \frac{V_{NaOH}}{1000} - \frac{V_{NaOH}}{V_{sample}} \times N_{HCl} \times f_{HCl} \times \frac{V_{HCl}}{1000})}{g \text{ wet membrane}} \quad (3)$$

여기서 f는 factor, N은 노르말농도 및 V는 부피이다.

이온교환용량 측정은 먼저 전처리 과정으로 약 2 - 3 g의 막을 증류수로 충분히 세척한 후 비이커에 막과 증류수를 넣고 약 24시간 교반해주었다. 그 후 막을 1 N HCl 수용액에 넣고 3 ~ 4회 용액을 교환해 주면서 48시간 동안 교반하여 H⁺의 이온형태로 바꾼다. 막을 다시 증류수로 중성이 될 때까지 세척해준다. 이상의 전처리 과정이 끝나면 막을 0.01 N NaOH 수용액 100 ml에 넣고 밀폐시킨 후 8시간 고속으로 교반해주고, 교반 후 용액을 20 ml(V_{sample}) 채취하여 0.01 N HCl 수용액을 이용하여 역적정 하였다.

함수율은 48시간 동안 증류수에서 보관된 막의 표면에 수분을 여과지로 제거한 후 습윤중량을 측정하였고, 막을 완전 건조 시켜 건조중량을 측정하였으며 아래 식(4)로 함수율을 계산하였다¹³⁾.

$$W.C. = \frac{g \text{ wet membrane} - g \text{ dry membrane}}{g \text{ dry membrane}} \times 100 \quad (4)$$

고정이온농도는 이온교환용량(AR)과 함수율로부터 막 내의 물에 대한 고정이온농도 A_w [meq/g H₂O]를 아래 식 (5)로 계산하였다.

$$A_w = \frac{A_R}{W.C.} \quad (5)$$

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 고체 고분자 막 내에 HPA의 도입 및 숯산화 여부를 확인한 FT-IR 그래프이다. 980 cm⁻¹에서 P-O의 결합과 890~900 cm⁻¹에서 W-Oc-W 결합 및 795 cm⁻¹에서 W-Oe-W 결합을 확인함으로써 막에 HPA 도입 여부를 확인하였으며, 1026 cm⁻¹에서 SO₃기를 확인함으로써 SPSf/HPA막이 제조되었음을 확인하였다¹¹⁾.

또한 열적 안정성 확인하기 위한 TGA 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 약 450 °C까지 열적 안정성이 유지되어 실제 수전해를 통한 수소 제조

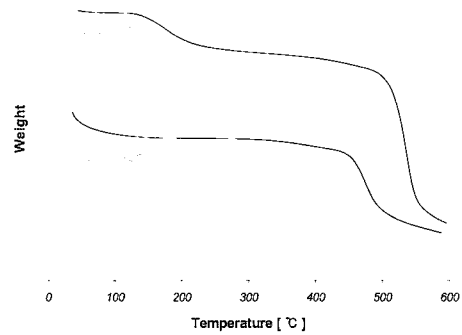


Fig. 4. TGA thermodiagrams of prepared membranes.

공정과 PEMFC의 작동온도 범위를 고려할 때 적용이 가능하다는 것을 확인하였다.

Fig. 5는 HPA의 첨가량 및 온도변화에 따른 이온전도도를 나타낸 그래프이다. HPA 첨가량이 0.3 g일 때 이온전도도가 25 °C에서 HPA를 첨가하지 않았을 경우의 이온전도도 1.04×10^{-2} S/cm보다 4.36×10^{-2} S/cm로 이온전도도가 증가 하였다. 또한 온도가 100 °C까지 증가함에 따라 HPA를 0.3 g 첨가한 막의 이온전도도가 100 °C에서 6.29×10^{-2} S/cm로 향상되었고 기존 HPA를 첨가하지 않았을 때 80 °C 이상에서는 막이 가수분해가 되어 이온전도도를 측정할 수가 없었다.

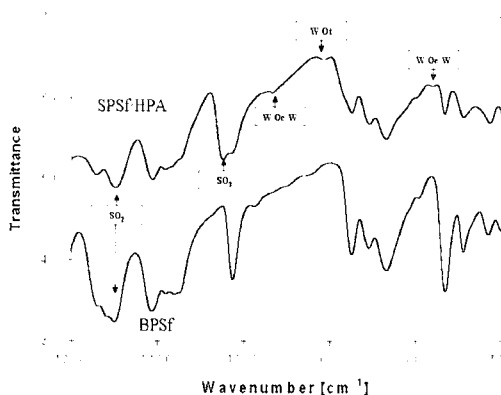


Fig. 3. FT-IR spectra of BPSf and SPSf/HPA Blends.

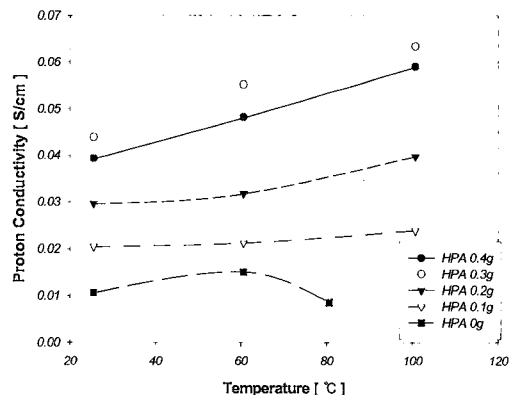


Fig. 5. Proton conductivity of membranes in 0.5M H₂SO₄ with variations of temperature.

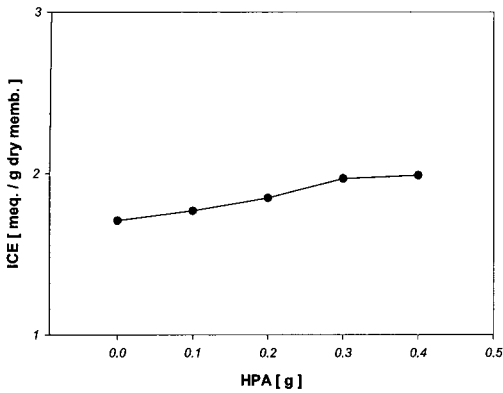


Fig. 6. Influence of HPA concentration on the ion exchange capacity.

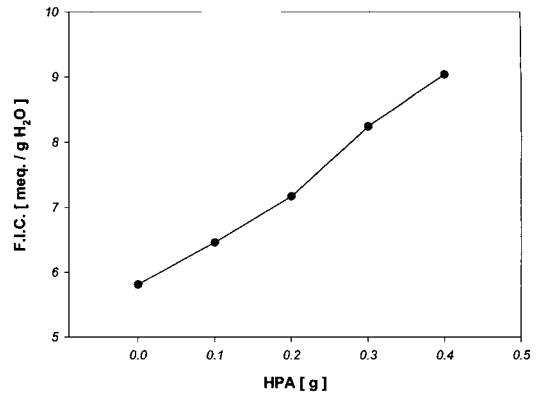


Fig. 8 Influence of HPA concentration on the load behavior at room temperature.

또한 현재 널리 상용되고 있는 Nafion 117의 25 °C에서 이온전도도인 8.3×10^{-2} S/cm와 비슷하거나 우수하진 않았지만 80 °C이상의 고온에서 이온전도도 등의 특성이 현저히 떨어지는 Nafion 117에 비하여 우수한 결과를 얻었다¹⁵⁾.

HPA는 무기 고체 전해질 중 가장 전도도가 높은 고체로, 극성용매에 용해하여 안정한 Keggin형 음이온을 형성하고 HPA가 친수성 고분자 모체와 blend되면 수화된 HPA는 composite막에 고분자 막의 기계적 물성치를 손상하지 않으면서 높은 양성자 전도도를 부여하기 때문에 SPSf에

HPA를 첨가한 막이 고온에서도 높은 이온전도도를 유지할 수 있었다¹⁴⁾.

Fig. 6에서는 HPA의 첨가에 따른 이온교환용량을 나타내었다. HPA의 첨가량이 증가할수록 이온교환용량은 증가하였다. HPA의 첨가량이 0.4 g 일때 1.99 meq./g dry memb.의 결과로 가장 높았으며 HPA를 0.3 g 첨가하였을 때도 거의 비슷한 결과를 나타내었다. Nafion 117과 비교하였을 때 HPA의 첨가량과 관계없이 모두 이온교환용량이 우수하였다¹⁶⁾.

Fig. 7에는 함수율에 대한 HPA의 영향을 나타

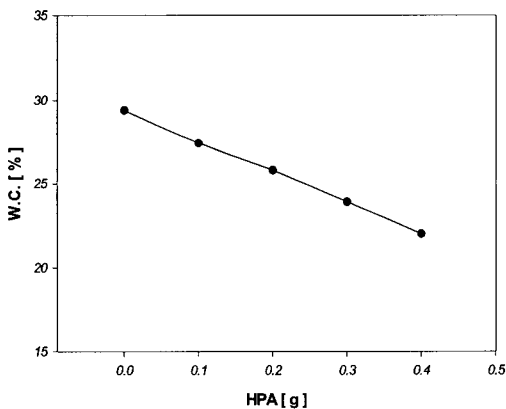


Fig. 7. Influence of HPA concentration on the water contents.

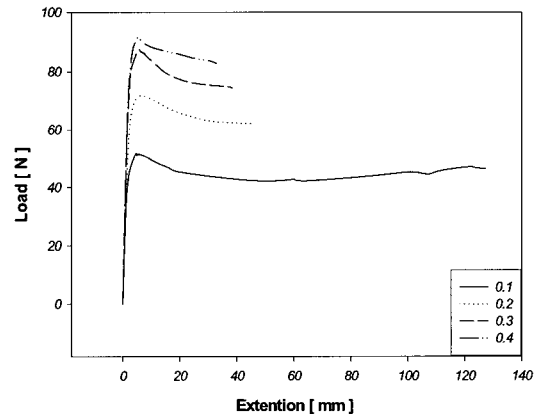


Fig. 9 Influence of HPA concentration on the fixed ion concentration.

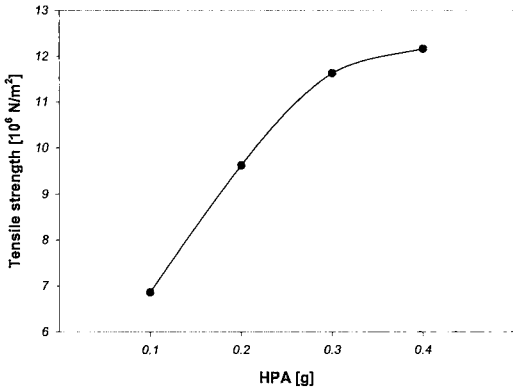


Fig. 10. Influence of HPA concentration on the tensile strength behavior at room temperature.

내었다. HPA를 0.3 g 첨가하였을 때 23.9 %로 수전해 제조 시스템에 적합한 결과를 얻었다. Kim¹⁴⁾은 HPA 첨가량이 증가할수록 술폰산기와 HPA의 강한 상호작용으로 막 내에 술폰산기와 물과의 결합력 보다 강하여 함수율이 낮아짐을 보고하였는데 본 실험에서도 HPA 첨가량이 증가할수록 함수율이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 기존에 HPA를 첨가하지 않았던 막에 비하여 고온에서도 가수분해되는 현상이 일어나지 않는 등 고온 특성이 향상된 막의 제조가 가능하였다.

Fig. 8에서는 HPA의 첨가에 따른 고정이온농도를 나타내었으며 HPA의 첨가량이 0.4 g에서 가장 높게 나타났다. 이는 HPA에 따른 이온교환용량의 증가율이 HPA를 0.3 g 첨가한 후 부터 증가량이 거의 없는 반면 함수율은 계속하여 감소하기 때문이다.

막의 연신율 및 인장강도를 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다. 막의 연신율은 HPA를 0.4 g 첨가하였을 때 가장 작았으며, 인장강도는 이와 반대로 HPA를 0.4 g 첨가하였을 때 가장 우수한 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 Fig. 7에서 언급한 바와 같이 HPA와 술폰산기가 결합하여 수분과 결합할 수 있는 site가 감소하여 인장강도가 증가한

다¹⁴⁾. 반대로 연신율에서는 HPA의 양이 적을수록 술폰산기가 많아져서 술폰산기의 친수성이 강하기 때문에 술폰산기의 양이 증가함에 따라서 막 내에 수분의 양이 증가하며 연신율이 좋아진다고 보고한 Genova의 결과에서 확인할 수 있었다¹⁷⁾. 전기화학적 특성이 가장 우수했던 HPA를 0.3 g 첨가한 막은 파단 시 38.28 mm 늘어나서 약 147 %의 연신율을 보였다. 인장강도는 $11.6 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ 으로 Nafion에 비해 1/4수준이지만 약 12.2 MPa압력까지 견딜 수 있어 수전해를 통한 수소제조 시스템에 적용가능 함을 확인하였다^{2,16)}. 본 실험에서는 수분보다 술폰산기와 결합력이 강한 HPA를 첨가함으로써 막 내의 수분량을 제어할 수 있었으며 HPA의 첨가량이 증가함에 따라서 인장강도가 좋아짐을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존 PSf와 기계적 강도를 높이기 위하여 공중합 시킨 PPSS의 공중합체인 BPSf를 합성한 다음 술폰화 과정을 통해서 제조된 막이 고온의 상태에서 가수분해 되는 단점을 보완하고자 SO₃와 강하게 결합하는 HPA를 첨가하여 80 °C 이상의 고온에서도 가수분해 되지 않았고, HPA를 0.3 g 첨가하였을 때 기존 BPSf만을 이용해 제조된 막보다 25 °C 에서 이온전도도 $4.36 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 이었으며, 100 °C에서 $6.29 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 로 고온에서 우수한 이온전도도를 나타내는 막을 제조하였다. 함수율은 23.9 %, 이온교환용량은 1.97 meq/g dry memb.로 Nafion 117보다 우수한 특성을 나타내었다. 인장강도는 $11.6 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ 으로 약 12.2 MPa압력까지 견딜 수 있어 새로운 고분자 전해질 막으로의 응용 가능성을 확인할 수 있었다.

후 기

이 논문은 2004년도 교효율 수소에너지 제조·저장·이용기술 개발 사업단 연구비 지원에 의하

여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) J. Larminie and A. Dicks : "Fuel cell system explained"; John Wiley & Sons, Ltd: New York, 2000
- 2) D. G. Baird, J. Huang, and J. E. McGrath: "Polymer electrolyte membrane fuel cell", Plastic Eng., Vol. 59, 2003, p. 46.
- 3) P. Zschocke and D. Quellmalz : "Novel ion exchange membrane based on an aromatic polyethersulfone", J. Memb. Sci., Vol. 22, 1985, p. 325.
- 4) J. M. Bae, I. Honma, M. Murata, T. Yamamoto, M. Rikukawa, and N. Ogata : "Properties of selected sulfonated polymers as proton-conducting electrolytes for polymer electrolyte fuel cells", Solid State Ionics, Vol. 147, 2002, p. 189.
- 5) K. Miyatake, H. Zhou, and M. Watanabe : "Proton conductive polyimide electrolytes containing fluorenyl groups: synthesis, properties and branching effect", Macromolecules, Vol. 37, 2004, p. 4956.
- 6) C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, N. Cornet, G. Gebel, and M. Pineri : "Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membrane", Polymer, Vol. 42, 2002, p. 359.
- 7) X. Glipa, M. E. Haddad, D. J. Jones, and J. Roziere : "Synthesis and characterisation of sulfonated polybenzimidazole : a highly conducting proton exchange polymer", Solid State Ion, Vol. 97, 1997, p. 323.
- 8) J. S. Wainright, J. T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell, and M. Litt: "Acid-Doped Polybenzimidazoles : A New Polymer Electrolyte", J. Electrochem. Soc., Vol. 142, 1995, p. L121.
- 9) P. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, K. Wang, and S. Kaliaguine : "Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes", J. Memb. Sci. Vol. 229, 2004, p. 95.
- 10) S. I. Jung, C. H. Ryo, A. S. Kang, and H. S. Lee : "Manufacture and Current/Voltage Characteristics of Bipolar Membrane with Polysulfone", J. Korea. Ind. Eng. Chem. Vol. 14(1), 2004, p. 95.
- 11) M. Mulder : "Basic principles of membrane technology", Kluwer academ. publishers, Boston, 1996
- 12) H. B. Park, and Y. M. Lee : "Polymer electrolyte membrane for fuel cell", J. Korea Ind. Eng. Chem, Vol. 13, No. 1, 2002, p. 1.
- 13) T. A. Zawodzinski Jr., T. E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, and S. Gottesfeld : "Water uptake by and transport through nafion 117 membranes", Vol. 140, 1993, p. 1041.
- 14) Y. S. Kim, F. Wang, M. Hickner, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath : "Fabrication and characterization of heteropolyacid/directly polymerized sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for higher temperature fuel cell applications", J. Memb. Sci., Vol. 212, 2003, p. 263.
- 15) P. C. Piek and N. E. Vanderborgh : "Temperature dependence of water content and proton conductivity in polyperfluorosulfonic acid membranes", J. Membr. Sci., Vol. 32, 1987, p. 313.
- 16) NAFION Product Bulletin, DuPont Company, www.Dupont.com
- 17) P. Genova-Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C. Poinson, and J.Y. Sanchez : "Ionomeric membranes for proton exchange membrane fuel cell: sulfonated polysulfone associated with phosphatoantimonic acid", J. Memb. Sci. Vol. 185, 2001, p. 59.