

## 직접 메탄올 연료전지용 술폰화 폴리아릴에테르술폰 이중층 고분자 전해질 막의 제조 및 특성

고 하 나<sup>\*\*\*</sup> · 박 지 영<sup>\*</sup> · 최 준 규<sup>\*</sup> · 김 상 언<sup>\*,\*\*\*</sup> · 김 형 중<sup>\*\*</sup> · 홍 영 택<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>한국화학연구원 에너지소재연구센터, <sup>\*\*</sup>공주대학교 신소재공학과, <sup>\*\*\*</sup>경상대학교 신소재공학과  
(2009년 12월 3일 접수, 2009년 12월 18일 수정, 2009년 12월 21일 채택)

### Double-layered Polymer Electrolyte Membrane based on Sulfonated Poly(aryl ether sulfone)s for Direct Methanol Fuel Cells

Ha-na Ko<sup>\*\*\*</sup>, Ji-young Park<sup>\*</sup>, Jun-kyu Choi<sup>\*</sup>, Sang Un Kim<sup>\*,\*\*\*</sup>, Hyung Joong Kim<sup>\*\*</sup>, and Young Taik Hong<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>Energy Materials Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Daejeon 305-600, Korea

<sup>\*\*</sup>Department of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Cheonan 331-240, Korea

<sup>\*\*\*</sup>School of Nano and Advanced Materials Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received December 3, 2009, Revised December 18, 2009, Accepted December 21, 2009)

**요약:** 친전자성 치환반응을 통하여 제조된 술폰화 단량체와 비(非)술폰화 단량체의 직접 중합법을 통하여 서로 다른 술폰화도를 나타내는 술폰화 폴리아릴에테르술폰 공중합체를 합성하고, 이들로부터 직접 메탄올 연료전지용 이중층(層) 고분자 전해질 막을 제조하였다. 우수한 이온 전도특성을 나타내는 술폰화도 50%의 공중합체를 사용하여 전해질 막의 모체(母體) 전도층을 제조하고, 이들의 한쪽 표면에 술폰화도 10%의 공중합체를 도포한 후 건조하여 낮은 메탄올 투과 특성의 코팅층을 형성시켰다. 도포되는 공중합체의 질량비를 5~20%로 조절함으로써 코팅 층 두께에 따른 전해질 막의 특성 변화를 고찰하였으며, 형성된 코팅 층을 막-전극 집합체의 음극 면에 접합시켜 운전 시 메탄올 연료와 직접 접촉하도록 하였다. 이중층 형성 공정을 통하여, 단일 전해질 막과 동등한 수준의 이온 전도 특성을 유지하면서도, 전해질 막을 통한 메탄올 투과 특성이 현저히 개선된 우수한 효율의 고분자 전해질 막 제조가 가능하였다. 작동 온도 60°C, 2 M의 메탄올 공급 환경에서 수행된 연료 전지 성능 평가 결과, 막-전극 집합체 출력 밀도는 5%의 질량비에서 최대 134.01 mW/cm<sup>2</sup>였으며, 이로부터 상용 나피온 115 대비 105.5%의 향상된 성능 효율을 확인할 수 있었다.

**Abstract:** Double-layered polymer electrolyte membranes were prepared from two different sulfonated poly(aryl ether sulfone) copolymers by the two-step solution casting method for direct methanol fuel cells (DMFC). Sulfonation degrees were adjusted 10% (SPAES-10) and 50% (SPAES-50) by controlling monomer ratios, and the weight ratios of SPAES-10 copolymer were varied in the range of 5~20% to investigate the effect of thickness of coating layers on the membranes. Proton conducting layers were fabricated from SPAES-50 solutions of N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) by a solution casting technique, and coating layers formed on the semiliquid surface of the conducting layer by pouring of SPAES-10-NMP solutions onto. It was found that double-layered polymer electrolyte membrane could significantly reduce the methanol cross-over through the membrane and maintain high proton conductivities being comparable to single-layered SPAES-50 membrane. The maximum power density of membrane-electrolyte assembly (MEA) at the condition of 60°C and 2 M methanol-air was 134.01 mW/cm<sup>2</sup> for the membrane prepared in the 5 wt-% of SPAES-10 copolymer, and it was corresponding to the 105.5% of the performance of the commercial Nafion 115 membrane.

**Keywords:** proton electrolyte membrane, sulfonate poly(aryl ether sulfone), double-layer, DMFC

<sup>†</sup>주저자(e-mail : ythong@kRICT.re.kr)

## 1. 서 론

최근 노트북 컴퓨터, 스마트 폰과 같은 휴대용 전자기기의 개발 및 보급이 급속히 확대되고, 휴대전화, PDA 등의 기존 휴대 기기 또한 소비자의 욕구 변화에 따라 직접화, 다기능화됨에 따라 휴대용 전자기기의 적용이 용이하면서도 높은 전류밀도를 나타낼 수 있는 직접 메탄올 연료전지(DMFC; Direct Methanol Fuel Cell)에 대한 관심이 증가되고 있다. DMFC는 전해질로써 이온 전도성 고분자 막을 사용하는 고분자 전해질형 연료전지(PEMFC; Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)의 일종인데, 이러한 연료전지 시스템의 경우 전해질 막으로 사용되는 수소 이온 교환막(PEM; Proton Exchange Membrane)이 시스템의 일차적인 성능 및 효율을 결정한다[1-3].

높은 이온 전도성, 우수한 화학적 안정성 및 기계적 특성 등을 바탕으로 현재까지 대부분의 DMFC용 전해질 막으로 채용되어 온 나피온(Nafion<sup>TM</sup>) 등의 과불소계 전해질 막들은[4], 복잡한 제조 공정에 따른 높은 제조비용 및 고온에서의 이온 전도도 감소 등의 문제로 점차 사용이 제한되고 있으며, 이들의 대체를 위하여 저가형, 장수명의 탄화수소계 전해질 막 개발에 관심이 집중되고 있는데, 술폰기가 도입된 폴리술폰(PS, polysulfone)계 및 폴리에테르술폰(PES; polyethersulfone)계[5-9], 폴리에테르케톤(PEK; polyetherketone)계 및 폴리에테르에테르케톤(PEEK; polyetheretherketone)계[10,11], 폴리아미드(PI; polyimide)계[12] 고분자 전해질 막 개발 등이 관련 연구 분야의 대표적인 예이다[13-19].

상기 탄화수소계 고분자 전해질 막들은 제조 및 구조제어가 용이하고 높은 이온 전도도를 나타낸다는 장점을 가지고 있으나, 기계적 특성 및 내구성이 상대적으로 낮고, 흡수율이 높아 막을 통한 메탄올의 투과(methanol crossover)가 크다는 문제점도 함께 지닌다[20-23]. 탄화수소계 전해질 막의 성능 향상을 위하여, 다관능성(multi-functional) 작용기에 의한 공유가교(covalent cross-linking)[24], 산-염기성 고분자의 이온가교(ionic cross-linking)[25] 등의 연구가 시도되었으나, 이들은 이온의 전달 통로를 제한하고 이온 교환 그룹의 유효 농도를 감소시킴으로써 막의 이온 전도도 감소를 야기하였다. 또한, 블록 공중합(block copolymerization)에 의한 친수성과 소수성 그룹 간의 미세 상 분리(phase separation) 현상을 통하여 전도도 향상 및 투과도 감소를 함께 이

를 수 있음이 보고되었으나[26,27], 블록 공중합에 참여하는 소중합체(oligomer)들의 낮은 반응성으로 충분한 기계적 안정성 확보에 필요한 고점도의 공중합체 제조가 어려웠다. 일반적으로, DMFC용 전해질 막의 메탄올 투과도 감소 및 기계적 특성 향상을 위한 상기 대부분의 조작들은, 전해질 막의 급격한 이온 전도도 감소를 수반할 뿐만 아니라, 세부 공정의 복잡성에 비하여 막을 통한 메탄올 투과 특성 감소 및 기계적 특성 향상의 효과가 상대적으로 크지 않다.

따라서 본 연구에서는 친핵성 치환반응에 기초한 직접 중합법(direct polymerization)[28]을 통하여 술폰화도가 각각 10% 및 50%인 탄화수소계 술폰화 폴리아릴에테르술폰[SPAES-XX; sulfonated poly(aryl ether sulfone)] 공중합체를 합성한 후, 합성된 SPAES-50 공중합체로부터 전해질 막의 모체 전도층(conducting layer)을 제조하고, 다시 제조된 막의 표면에 SPAES-10 공중합체를 일정 두께로 코팅함으로써 메탄올 투과 특성이 현저히 개선된 DMFC용 이중층(double-layered) 고분자 전해질 막을 제조하였다. 코팅 층(coating layer) 두께에 따른 막의 특성 변화를 고찰하기 위하여 SPAES-10 공중합체의 질량비를 5~20% 범위에서 변화시켰으며, 막-전극 접합체(MEA; Membrane Electrolyte Assembly) 제조 시 막의 코팅 층을 음극(anode)에 배치함으로써 연료전지 운전 시의 메탄올 투과를 최소화하였다. 최종적으로, 제조된 각 고분자 전해질 막과 이들이 채용된 DMFC 운전 시의 물리·화학적 특성 및 기계적 안정성을 고찰함으로써 최적의 이중층 전해질 막 제조조건을 도출하고자 하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 시약

단량체로 사용된 바이페닐술폰(BP; 4,4-biphenyl sulfone)과 디클로로디페닐술폰(DCDPS; 4,4'-dichlorodiphenylsulfone)은 TCI사(Tokyo Chemical Industry, Japan)로부터 공급되었으며, 사용에 앞서 에탄올로부터 재결정한 후 감압 건조하여 사용하였다. 반응 및 혼합용매로 사용된 NMP (Junsei Chemical, Japan)는 수소화칼슘(CaH<sub>2</sub>; calcium hydride) 하에서 감압 증류한 후 건조 질소 분위기에서 사용 시까지 보관하였다. 알드리치사(Aldrich Chemistry, USA)의 탄산칼륨(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, potassium carbonate)은 250°C의 불활성 분위기(inert atmos-

phere)에서 48시간 이상 구워(baking)졌으며, 동일 제조사의 무수 톨루엔(toluene, anhydrous) 및 발연황산(fuming sulfuric acid, 65% free SO<sub>3</sub>) 등 기타 시약들은 더 이상의 정제 없이 사용되었다.

MEA 제조 시 사용된 백금(Pt) 및 백금-루테늄(Pt-Ru) 촉매는 존슨 매티(Johnson Matthey, 미국)사의 Hi-SPEC1000과 6000이 각각 사용되었으며, 가스 확산층(GDL; gas diffusion layer)으로는 테플론 처리된 탄소 섬유(LT1400W, E-TEK division, Inc., USA)가 채용되었다.

## 2.2. 술폰화 단량체(SDCDPS; disulfonated DCDPS) 합성

냉각기(condenser)와 기계적 교반기(mechanical stirrer)가 장착된 유리 소재의 3구 플라스크를 건조된 질소(N<sub>2</sub>)가스로 충분히 퍼징(purging)한 후 DCDPS와 65% 발연황산을 1:3.3의 몰 비율로 넣고 120°C에서 6시간 이상 반응시켰다. 이 반응용액을 물-얼음 혼합물에 붓고 과량의 NaCl을 첨가하여 침전시킨 후 감압 건조함으로써 백색 침상의 고체 분말을 얻을 수 있었다. 이 생성물을 탈(脫) 이온수(deionized water)에 다시 용해시키고 2 N 수산화나트륨 수용액으로 중화한 후 상기의 침전-여과-건조 과정을 거치면 나트륨 염 형태의 SDCDPS 단량체가 생성된다[29]. 제조된 SDCDPS 단량체의 최종 수율은 91.6%였다.

## 2.3. 직접 중합법에 의한 SPAES-XX 공중합

질소 가스 주입구(gas sparge tube), 온도계, 딘-스타크(Dean-Stark) 트랩과 냉각기(condenser)가 설치된 100 ml 용량의 가지 달린 플라스크에 DCDPS (2.994 g, 10.4 mmol), 나트륨 염 형태의 SDCDPS (5.122 g, 10.4 mmol), BP (3.883 g, 20.9 mmol) 및 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3.488 g, 25.2 mmol)을 넣은 후 48 ml의 NMP와 32 ml의 톨루엔(NMP/톨루엔 = 3/2, v/v)을 투입하여 100°C에서 1시간 동안 교반시키면서 단량체를 용해시켰다. 용해가 완료되면 반응용액의 온도를 150°C까지 높이고 톨루엔을 4시간 동안 환류(reflux)시켜 부산물인 물을 제거한다. 이후 최종 반응온도인 190°C에서 16시간 동안 반응시켜, 술폰화도가 50%인 높은 분자량의 SPAES-50 고분자 용액을 얻었다. 반응이 종료되면 용액의 온도를 상온까지 냉각시킨 후, 증류수에 부어 반응용액 내의 공중합체를 팽윤된 섬유형태로 침전시킨다. 세척 및 여과를 통하여 공중합체를 분리한 후, 120°C에서 24시간 이상 감

압 건조하여 얻은 최종 중합체의 수율은 92.0%였다. 또한, 상기와 동일한 공정을 적용하되, 술폰화 및 비술폰화 단량체의 초기 혼합 비율만을 적절히 변화시킴으로써 술폰화도가 10%인 SPAES-10 공중합체를 94.5%의 수율로 제조하였다.

## 2.4. 이중층 고분자 전해질 막 제조

나트륨 염 형태로 제조된 SPAES-50 공중합체를 수분이 완전 제거된 NMP에 10.0 w/v-%로 용해시킨 후 깨끗한 유리판에 붓고 질소 분위기 하에서 적외선램프로 가열하여 초기 용액 부피의 40~50% 감소가 있을 때까지 서서히 건조시켰다. 여기에, 동일 농도로 조제된 나트륨 염 형태의 SPAES-10-NMP 용액을 최종 전해질 막의 전체 질량에 대하여 5~20%의 질량비로 붓고, 질소 분위기 하에서 다시 가열하여 잔류 용매를 모두 제거하였다. 과도한 용매 증발로 인한 핀-홀(pin-hole) 등의 내부 손상 억제를 위하여 초기 12시간 동안 유리판의 온도를 약 60°C로 유지하여 용매의 증발속도를 최소화하였으며, 이후 약 12시간에 걸쳐 120°C까지 서서히 온도를 높였다. 제조된 막들을 0.5 M의 황산 수용액에 넣고 80°C에서 2시간 이상 반응시키면 나트륨 염 형태의 -SO<sub>3</sub>Na 그룹이 -SO<sub>3</sub>H 그룹의 산(acid) 형태로 전환된다. 제조된 최종 전해질 막의 평균 두께는 100 ± 5 μm로 측정되었다. 단일 전해질 막과의 특성 비교를 목적으로, SPAES-10 및 SPAES-50 전해질 막의 제조실험도 동일하게 수행하였으며, 다만 이들의 경우 상기 이중층 고분자 전해질 막 제조과정의 두 번째 공정만을 따랐다.

## 2.5. 막-전극 접합체 제조

백금 및 백금-루테늄 합금촉매를 나피온 이오노머(ionomer)와 1/1 v/v의 비율로 혼합한 후 초음파 교반기 상에서 90초간 균일 분산시킴으로써 일정 농도의 촉매 잉크를 제조하고, 산 처리가 완료된 이중층 고분자 전해질 막의 연료극 및 공기극(양극)에 직접 도포(brushing)함으로써 직접 메탄올 연료전지용 MEA를 제조하였다. 이때, 전극에 담지된 촉매의 양과 해당 전극의 면적은 각각 4 mg/cm<sup>2</sup> 및 5 cm<sup>2</sup>로 고정되었으며, 전극 및 가스 확산층 접합 시 앞서 제조된 이중층 고분자 전해질 막의 SPAES-10 코팅 층을 연료극(음극)에 위치시켜 막을 통한 메탄올 투과를 효과적으로 차단하고자 하였다.

## 2.6. 분석 및 평가

### 2.6.1. 공중합체 특성 분석

모세관 점도계에 의한 고유점도(IV; inherent viscosity) 측정을 통하여 SPAES-XX 공중합체의 상대적인 분자량을 확인하고자 하였다. 이를 위하여 정제된 NMP에 0.5 w/v-% 농도로 용해시킨 고분자 용액을 제조하였으며, 25°C로 고정된 모세관 점도계 내에서의 순수 용매 및 대상 고분자 용액의 유출시간(efflux time)을 비교함으로써 고유점도를 산출하였다. 한편, 단량체 및 공중합체의 성공적인 합성여부를 확인하기 위하여 단량체 및 공중합체에 대한 양성자 핵자기공명( $^1\text{H NMR}$ ; nuclear magnetic resonance) 분석도 함께 실시하였다.

### 2.6.2. 전해질 막 단면 및 표면 특성 분석

이중층 전해질 막을 에폭시수지(epoxy resin) 상에서 서서히 경화시킨 후, 극저온(-195°C)의 액체 질소 질소 분위기에서 강재 절단(microtoming)함으로써 SPAES-10 코팅 층과 SPAES-50 전도층의 두께 및 형상을 분석하고자 하였는데, 이를 위하여 FSM-670F (JEOL Ltd., Japan) 주사전자현미경(SEM; Scanning Electron Microscope)이 활용되었다.

한편, 이중층 고분자 전해질 막의 표면 특성 분석을 위해서 각 전해질 막의 양쪽 표면을 대상으로 X-선 광전자분광법(XPS; X-ray photoelectron spectroscopy)이 시행되었다. 분석에 활용된 장비는 단색화(monochromatic)된  $Al-K\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV) 광원 및 15 kV의 가속전압에서 작동되는 AXIS NoVA (Kratos Analytical Ltd., UK)이었으며, 탄소(C) 원소를 대상으로 1s 코어(core) 수준에서의 상태 분석(high resolution analysis)이 시행되었다.

### 2.6.3. 이온 전도도(Proton Conductivity)

전해질 막을 측정 셀(cell)에 고정한 후 Solatron-1260 impedance/gain-phase analyzer를 이용, 측정 온도 25~80°C, 상대 습도 100% 및 주파수 10~10,000 Hz에서 4-단자법(4-probe method)을 통한 수소 이온 전도도 측정이 시행되었다. 산술식은 다음의 식 (1)과 같다.

$$\text{Proton conductivity (S/cm)} = (1/R) \times (L/A) \quad (1)$$

여기서,  $R$ 은 측정 저항(ohm),  $L$ 은 측정 전극 사이의 길이(cm),  $A$ 는 측정에 사용된 고분자 전해질 막의 단면적

( $\text{cm}^2$ )이다.

### 2.6.4. 메탄올 투과도(Methanol Permeability)

물 및 메탄올 유체의 유효 투과 면적이  $6.15 \text{ cm}^2$ 이며 독립된 두 개의 용기(container)로 구성된 측정 용기의 전단면에 고분자 전해질 막을  $5 \times 5 \text{ cm}$ 로 잘라 장착하고, 양쪽 용기에 각각 2 M의 메탄올 수용액과 증류수를 넣은 후 25°C로 고정된 항온조에 위치시켰다. 영린기기(Young Lin Instrument, Korea)의 Acme HPLC용 RI detector와 Autochro-3000 데이터 시스템을 통하여 일정 시간 동안 전해질 막 투과를 통하여 변화된 메탄올의 농도를 측정 후, 다음의 식 (2)에 의하여 메탄올 투과 계수를 산출하였다.

$$\text{Methanol permeability (cm}^2/\text{s)} \quad (2)$$

여기서,  $S$ 는 시간-농도 그래프에서의 기울기(slope)이고,  $V_B$ 는 투과된 메탄올의 부피( $\text{cm}^3$ ),  $L$ 은 사용된 전해질 막의 두께(cm),  $A$ 는 전해질 막의 유효 투과 면적( $\text{cm}^2$ ), 그리고  $C_A$ 는 사용된 메탄올의 농도이다. 한편, SPAES-10 코팅 층이 이중층 고분자 전해질 막의 메탄올 투과 특성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여, 용기에 장착되는 이중층 전해질 막의 코팅 층 위치를 물 및 메탄올 수용액 방향으로 전환하면서, 각 전해질 막에 대하여 최소 2회 이상의 측정 실험을 반복하였다.

### 2.6.5. 물 흡수율(Water Uptake) 및

#### 치수안정성(Dimensional Stability)

고분자 전해질 막의 물 흡수율 및 치수 안정성은 건조 전·후의 막 질량( $W$ ; weight) 및 부피( $V$ ; volume) 변화를 기초하여 다음의 식 (3)과 식 (4)으로부터 산출되며, 산술식에 사용된  $dry$  및  $wet$ 의 첨자는 각각 완전 건조된 상태 및 100% 팽윤(swelling)된 상태에서의 측정값을 의미한다.

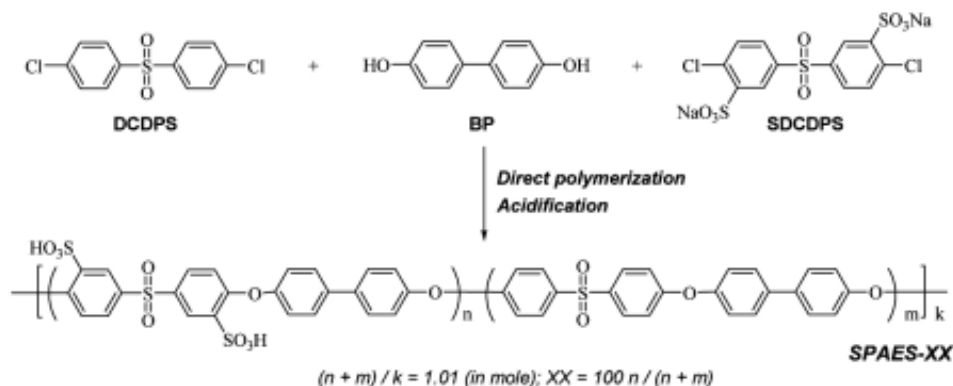
$$\text{Water uptake (\%)} = (W_{wet} - W_{dry}) / W_{dry} \times 100 \quad (3)$$

#### Dimensional stability (%)

$$= (V_{wet} - V_{dry}) / V_{dry} \times 100 \quad (4)$$

### 2.6.6. 단위전지 운전성능 평가

직병렬(series parallel) 유로(流路)의 그래파이트(graphite)와 금(Au) 코팅된 황동(brass) 소재의 앤드플레이



Scheme 1. Synthesis of a sulfonated poly(aryl ether sulfone) copolymer (SPAES-XX).

트(end plate)로 구성된 셀 프레임(cell frame)에 이중층 전해질 막으로부터 제조된 MEA를 장착한 후, 2 M의 메탄올 수용액을 분당 1.8 ml 유량으로 연료극에 주입하는 동시에, 분당 466 ml의 혼합공기를 공기극으로 유입시켜, 운전 온도 60°C에서의 DMFC용 단위전지 성능 평가 실험을 수행하였다. 전자기록계(electronic loader)를 통하여 0.8~0.2 V의 전압 범위에서 측정된 전류 변화를 기록함으로써 전압-전류 분극곡선(I-V polarization curve)을 도시하고, 이로부터 해당 인가 전압에서의 전류 밀도 및 전력 밀도를 산출하였다.

또한, 동일 조건에서의 단위 전지 운전 조작 중, 혼합 공기 대신 동일한 유량의 비활성 질소를 공기극에 유입시키면서 0.1~0.8 V 범위에서 생성되는 전류 값을 일정 간격으로 측정함으로써, 단위 전지 운전 시 전해질 막을 통하여 투과되는 메탄올의 상대적인 양을 비교하고자 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 술폰화 단량체 제조 및 공중합체 합성

친핵성 친환반응에 기초하는 직접 공중합 반응을 통하여 SPAES-XX 공중합체를 제조하는 과정을 Scheme 1에 개략적으로 나타내었다. 직접 공중합 반응에서는 술폰화 단량체의 순도가 전체 반응의 최종 중합도(degree of polymerization)에 큰 영향을 미치는데, 이는 단량체 내 존재하는 -SO<sub>3</sub>Na 벌크(bulky) 치환그룹에 의한 입체장애(steric hinderance)로 SDCDPS의 반응성이 상대적으로 낮을 뿐 아니라, 단량체 제조과정에서 사용된 NaCl 등이 불순물로 잔류함에 따라 반응 양론비(stoichiometric balance)를 일정하게 유지할 수 없기 때

문이다. 결국, 높은 중합도의 공중합체 합성을 위해서는 무엇보다도 술폰화 단량체의 제조 및 정제과정에 깊은 주의가 요구되며, 이러한 선행 조건이 만족되지 못하는 경우 연료전지용 고분자 전해질 막으로의 적용에 요구되는 최소 강도 이상의 기계적 특성 확보가 어렵다[30].

최종 공중합체의 술폰화도는 BP의 단위 몰수에 대한 DCDPS와 SDCDPS의 전체 혼합 몰수를 일정하게 고정하고, DCDPS에 대한 SDCDPS의 상대적인 비율만을 변화시킴으로써 조절되었다. Fig. 1에 SPAES-10 및 50 공중합체의 <sup>1</sup>H NMR 분석결과를 도시하고, 아래의 산술식 (5)를 토대로 각 공중합체의 술폰화도를 산출하여 Table 1에 나타내었다[31].

$$\text{Degree of sulfonation (\%)} = (A/2) / (A/2 + G/4) \times 100 \tag{5}$$

여기서, A와 G는 Fig. 1의 <sup>1</sup>H NMR 분석 결과로부터 산출된 각 대상 피크의 적분 값이다.

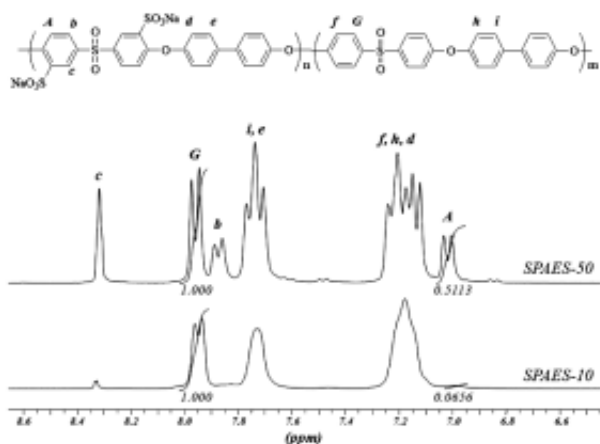
Table 1에서 알 수 있는 바와 같이, 제조된 공중합체의 술폰화도는 반응물의 초기 혼합비로부터 예측된 값들과 잘 일치하였다. 함께 나타낸 각 공중합체의 고유점도 측정값들이 최소 2.0 이상의 높은 수준임을 감안할 때, 선행된 술폰화 단량체의 합성 및 정제과정 모두 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있다.

#### 3.2. 이중층 전해질 막의 기본 특성

SPAES-50 공중합체로부터 상대적으로 높은 이온 전도 특성의 전도층(conducting layer)을 성형한 후, 이러한 전도층 표면에 낮은 메탄올 투과특성의 SPAES-10 공중합체를 5%의 질량 비율로 도포함으로써, 완전 건조

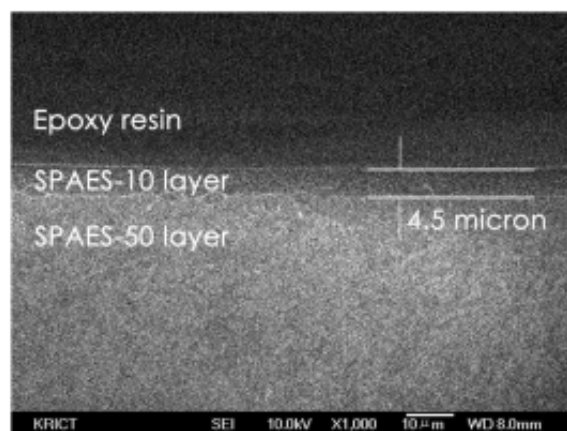
**Table 1.** Principal Properties of the SPAES-XX Copolymers

Sample code (SPAES-XX)	Monomer mixing ratio (mole)			Degree of sulfonation (%)	Inherent viscosity (dl/g, 25°C-NMP)
	BP	DCDPS	SDCDPS		
SPAES-10	1	0.9	0.1	11.59	2.70
SPAES-50	1	0.5	0.5	50.55	2.53

**Fig. 1.**  $^1\text{H}$  NMR Spectra of sulfonated poly(aryl ether sulfone) copolymers (SPAES-10 and 50).

된 최종 전해질 막의 코팅 층(coating layer) 두께가 약  $5\ \mu\text{m}$ 에 이르는 이중층 고분자 전해질 막(D-SPAES-05)을 제조하였다. 초기 전도층 형성시 잔류 용매가 혼합 질량의 40~50%에 이를 때까지 서서히 건조한 후, 반 건조된 이 전도층 표면에 액상의 SPAES-10 코팅 용액을 붓고 재건조함으로써, 코팅 층과 전도층 사이에서 야기될 수 있는 계면 상의 접촉 저항을 최소화하고자 하였다.

Fig. 2에 상기 공정을 통하여 제조된 D-SPAES-05의 단면 SEM 분석결과를 나타내었다. 일반적으로 SPAES-10과 같이 낮은 술폰화도를 나타내는 공중합체의 경우, 단위 부피당 존재하는 이온 교환 그룹의 농도가 SPAES-50과 같은 높은 술폰화도의 공중합체에 비하여 현저히 적으므로, 성형 시 상대적으로 높은 강도의 전해질 막을 형성하게 된다. 따라서 광학현미경이나 전자주사현미경 등에 의한 형상 분석 시, 부드러운 영역에 비하여 한층 어두운 형태로 표현됨이 타당하며, 이로부터 Fig. 2에서 관찰되는 어둡고 얇은 상부 층은 SPAES-10 공중합체로부터 형성되었음이 명백하다. 그림으로부터, SPAES-50 전도층 표면에 일정한 두께의 SPAES-10 코팅 층이 균일하게 형성되었음을 확인할 수 있었으며, 동일한 분석 과정을 거쳐 SPAES-10의 질량비가 5~20%로 변화함에 따라 코팅 층의 두께도  $5\sim 20\ \mu\text{m}$  범위에서 선형적으

**Fig. 2.** Cross sectional view of the D-SPAES-05 double-layered polymer membrane by a SEM analysis.

로 증가됨을 알 수 있었다. 본 연구에서 제조된 이중층 고분자 전해질 막의 기본 특성을 Table 2에 나타내었다.

코팅 층에 관한 상기 기술을 뒷받침하기 위하여, Fig. 2에 나타난 전해질 막의 상부 표면 및 하부 표면에 대하여 탄소 원소를 대상으로 하는 X-선 광전자분광법을 시행하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림으로부터, 상부 표면의 경우 S-O의 결합 에너지에 대응되는 피크의 세기가 하부 표면에서의 결과보다 작음을 알 수 있는데, 이는 상부 코팅 층에 존재하는 이온 교환 그룹, 즉  $-\text{SO}_3\text{H}$ 의 농도가 하부 전도층에 비하여 상대적으로 낮음을 의미하는 것이며, Fig. 2의 SEM 분석을 통하여 확인된 어둡고 얇은 형태의 상부 층이 SPAES-10으로부터 형성된 ‘코팅 층’임을 기술한 상기의 결과와 잘 부합된다. 같은 맥락으로, Fig. 2의 하부 층은 SPAES-50 공중합체로부터 형성된 이중층 전해질 막의 ‘전도층’임이 명백하다.

### 3.3. 이중층 전해질 막의 물리·화학적 특성

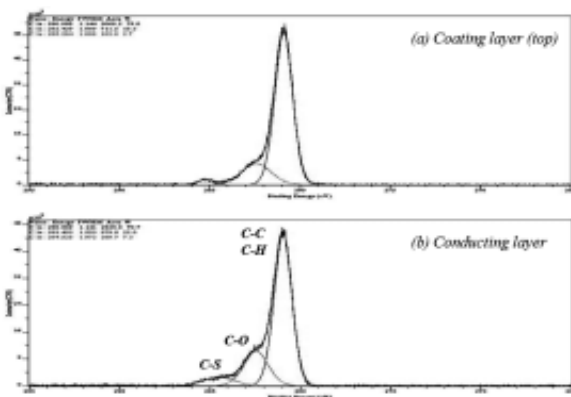
#### 3.3.1. 물 흡수율 및 치수 안정성

직접 메탄올 연료전지용 고분자 전해질 막 개발과 관련된 최근의 이슈(issue)는 전해질 막의 이온 전도도 향상보다는 막을 통한 메탄올 투과특성 저감에 집중되어

**Table 2.** Fabrication Conditions of the Double-layered Polymer Membranes

Sample code (Polymer-XX)	Solid content (w/v-%)	Polymer ratio (wt-%)		Thickness ( $\mu\text{m}$ )	
		SPAES-10	SPAES-50	Membrane	Coating layer*
Nafion 115	-	-	-	121.5	-
SPAES-10	10.0	100	0	101.2	-
SPAES-50	10.0	0	100	103.6	-
D-SPAES-05	10.0	5	95	102.8	4.5
D-SPAES-10	10.0	10	90	104.5	10.3
D-SPAES-20	10.0	20	80	104.0	19.1

\* Determined by SEM analysis

**Fig. 3.** XPS carbon 1s core level spectra of (a) coating (top) layer and (b) conducting (bottom) layer of the D-SPAES-05 double-layered polymer membrane.

있다[32]. 이러한 관점에서, 전해질 막의 물 흡수율 및 치수 안정성은 해당 전해질 막이 채용된 MEA 운전 시의 메탄올 투과 특성을 결정짓는 중요한 물리적 요소 가운데 하나이며, 연료전지의 내구성 및 장기 운전 안정성에도 큰 영향을 미친다. 서로 다른 조성으로 제조된 이중층 전해질 막들과, 이들 전해질 막의 코팅 층 및 전도층 원료로 사용된 SPAES-10 및 50 단일 전해질 막, 상용 나피온 115 막을 대상으로 시행된 물 흡수율 및 치수 안정성 평가 결과를 Table 3에 함께 나타내었다. 모든 이중층 전해질 막에서, 전도층 원료 물질인 SPAES-50 단일 전해질 막과 비교하여 상대적으로 낮은 물 흡수율과 한층 우수한 치수 안정성이 확인되었는데, 이는 코팅 층으로 사용된 SPAES-10 공중합체의 우수한 기계적 물성이 전체 전해질 막의 특성을 변화시켰기 때문으로 생각된다. Table 3에서 코팅층 형성에 사용된 SPAES-10의 질량비 증가에 따라 해당 이중층 전해질 막의 물 흡수율 감소 및 치수 안정성 향상 폭도 함께 증가되고

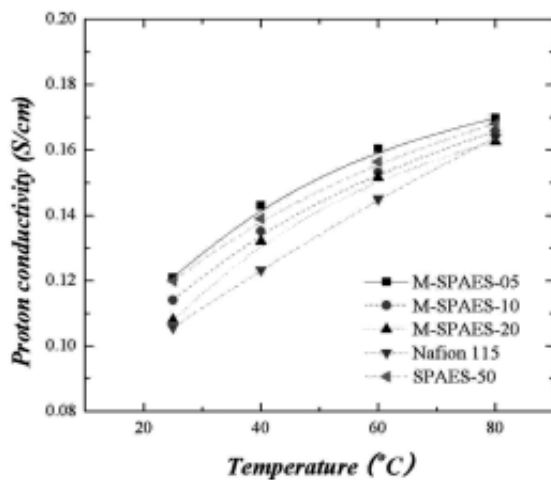
있음이 확인되며, 이는 이중층 전해질 막의 기계적 물성 개선에 기여하는 SPAES-10 코팅 층의 역할을 뒷받침하여 설명하고 있다.

### 3.3.2. 메탄올 투과도 및 이온 전도도

상기 언급된 Table 3에 25°C에서 측정된 각 전해질 막의 이온 전도도와 메탄올 투과도를 함께 나타내었다. 일반적으로 고분자 전해질 막을 통한 메탄올 투과정도는 막의 밀도 및 형태, 친수성 그룹의 농도 및 유동성, 고분자 사슬의 결합형태 및 벌크 그룹의 존재 여부에 의하여 좌우된다[33,34]. 이중층 전해질 막의 전도층 형성 물질에 해당되는 SPAES-50의 경우, 상용 나피온을 능가하는 높은 이온 전도특성을 가지고 있으면서도 전해질 막을 통한 메탄올의 투과 정도가 지나치게 커서 단일 전해질 막으로의 사용이 제한되고 있다. 본 연구를 통하여 제조된 이중층 고분자 전해질 막은, 이러한 단일 전해질 막의 우수한 이온 전도 특성은 그대로 유지하면서도 막을 통한 메탄올 투과를 효과적으로 억제하며, 결과적으로 우수한 특성의 DMFC용 MEA 제조를 가능하게 한다. Table 3에서 쉽게 확인할 수 있듯이, 상대적으로 낮은 이온 전도 특성의 SPAES-10 공중합체의 함량 증가에 따라 이중층 전해질 막의 이온 전도도도 함께 감소하였다. 그러나 상용 나피온 전해질 막의 이온 전도도가 0.1 S/cm임을 감안할 때 이러한 이온 전도도 감소는 주목할 만한 수준이 아니며, SPAES-10 공중합체가 20 wt-%로 코팅된 D-SPAES-20 이중층 전해질 막에 대해서도 여전히  $1.08 \times 10^{-1}$  S/cm의 높은 값을 유지하였다. 4-단자법에 의한 이중층 전해질 막의 이온 전도도 측정에 있어서, 측정 전극이 접촉하는 표면, 즉 코팅 층 또는 전도층에 관계없이 동일한 이온 전도도를 나타내었는데, 이는 낮은 농도의 이온 교환그룹을 가지고 있는

**Table 3.** Principle Properties of the Double-layered Polymer Membranes

Sample code (Polymer-XX)	Water uptake (%)	Dimensional stability (%)	Conductivity (S/cm)	Methanol permeability (cm <sup>2</sup> /s)	
				Coating-side	Conducting-side
Nafion 115	38.8	69.2	$1.10 \times 10^{-1}$	-	$1.65 \times 10^{-6}$
SPAES-10	6.8	12.1	$9.14 \times 10^{-4}$	-	$3.16 \times 10^{-8}$
SPAES-50	100.6	162.6	$1.20 \times 10^{-1}$	-	$1.66 \times 10^{-6}$
D-SPAES-05	98.7	157.6	$1.21 \times 10^{-1}$	$9.72 \times 10^{-7}$	$1.08 \times 10^{-6}$
D-SPAES-10	89.4	134.3	$1.14 \times 10^{-1}$	$5.21 \times 10^{-7}$	$5.57 \times 10^{-7}$
D-SPAES-20	73.8	108.7	$1.08 \times 10^{-1}$	$4.16 \times 10^{-7}$	$4.36 \times 10^{-7}$

**Fig. 4.** Proton conductivities of M-SPAES-XX, SPAES-50 and Nafion 115 membranes at the range of 25~80°C (100%-RH).

SPAES-10 공중합체 코팅 층에 있어서도, 20  $\mu\text{m}$  이하의 얇은 두께에서는 수소 이온의 이동 및 전달에 큰 제한이 없음을 의미한다. 각 고분자 전해질 막의 수소 이온 전도도를 25~80°C 범위에서 측정된 후, 그 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 그림으로부터, SPAES-10 코팅 층의 질량비가 5%인 D-SPAES-05 이중층 전해질 막의 경우, 원료 물질에 대응되는 SPAES-50 단일 전해질 막보다도 오히려 우수한 이온 전도특성을 나타냄을 알 수 있었다.

상기의 수소 이온 전도 특성과는 달리, 메탄올 투과특성에 있어서는 코팅 층의 접촉 방향에 따라 미세한 특성 변화가 관찰되었다. Table 3으로부터, 코팅 층의 질량 비 혹은 코팅 두께가 증가함에 따라 이중층 전해질 막을 통한 메탄올의 투과량이 비례적으로 감소함을 알 수 있다. 이는 친수성이 작은 SPAES-10 코팅 층이 수용액 상에서 수화된 형태로 전달되는 메탄올 분자의 이동을 효과적으로 막아주기 때문이며, 코팅 층의 두께가

증가함에 따라 이러한 효과가 한층 증대될 것임이 확실하다. 다만, 메탄올 투과도 측정에 있어서, 전해질 막의 코팅 층이 측정 용기의 메탄올과 우선 접촉하는 경우보다 작은 값을 나타내었는데, 이는 SPAES-10 코팅 층이 막을 통한 메탄올의 초기 확산을 제한하여 전해질 막 내부의 메탄올 포화(saturation)를 억제하기 때문으로 판단된다. 반면, 측정 시 SPAES-50 전도층이 메탄올 수용액과 우선 접촉되는 경우, SPAES-50 전도층 내에 높은 농도로 존재하는 친수성 이온교환 그룹과의 상호작용으로 막 내부로의 메탄올 유입이 한층 빠르게 진행될 것이 명백하다. 그러나 막 내로 유입된 메탄올은 이중층 전해질 막 내부에서 만나게 되는 SPAES-10 코팅 층에 의하여 그 이동이 급격히 제한되면서 짧은 시간 내에 막 내의 메탄올 포화를 유발하는데, 이로 인한 전해질 막 내부의 농도 증가는 결과적으로는 SPAES-10 코팅 층을 통한 메탄올의 물질전달 속도를 상승시켜 상대적으로 높은 값의 메탄올 투과도를 나타내게 된다. 그럼에도 불구하고, Table 3으로부터, 가장 높은 메탄올 투과도를 나타낸 D-SPAES-05 이중층 전해질 막에 있어서도 그 값은 최대  $1.08 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s로서, 나피온 115의  $1.65 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s에 비하여 여전히 우수한 결과임이 확인되었다.

#### 3.4. DMFC 운전 특성

상용 나피온 115 및 각각의 이중층 고분자 전해질 막을 원료로 동일한 제조 공정을 거쳐 제조된 MEA의 DMFC 운전성능 평가결과를 Fig. 5에 도시하였다. 그림에서 쉽게 알 수 있는 바와 같이, SPAES-10 코팅 층의 질량비가 증가함에 따라 최대 출력밀도도 함께 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 앞서 예시된 이온 전도도의 미세한 감소 효과와 어느 정도 대응되는 것으로 생각되



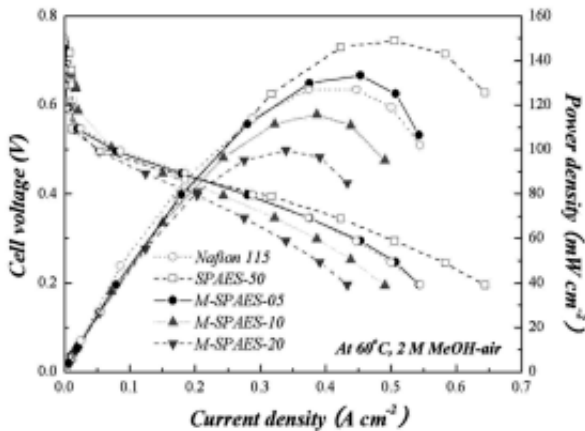


Fig. 5. DMFC single cell performances of the membranes at 60°C and 2 M MeOH-air.

나, 연료전지 운전 성능이 전해질 막의 특정 물성에 독립적으로 의존하지 않는다는 견해가 일반적이므로, 이에 대한 본 연구진의 주관적 해석은 아직까지 명확하지 않다. 다만, 그림으로부터 가장 낮은 성능을 나타낸 D-SPAES-20 전해질 막에 있어서도 최대 전력 밀도는 100 mW/cm<sup>2</sup> 이상의 높은 수준이었으며, D-SPAES-05의 경우 나피온 115보다도 한층 우수한 성능을 나타내고 있다는 사실만을 기초하더라도, 본 연구에서 제조된 이중층 전해질 막들이 가지는 상용 DMFC 전해질 막으로의 높은 대체 가능성을 확인할 수 있었다. 동일 조건에서 측정된 D-SPAES-05의 최대 전력 밀도는 134.01 mW/cm<sup>2</sup>였다.

연료전지 운전 시, MEA에 채용된 막 및 전극 전(全) 면적을 통하여 투과되는 실제 메탄올의 상대적인 양을 환원 전위법으로 측정하고, 그 결과를 Fig. 6에 함께 비교하여 나타내었다. 전술한 바와 같이, DMFC용 고분자 전해질 막 개발에 있어서는 메탄올 투과특성의 개선이 무엇보다 중요하며, 전해질 막의 성능 향상 연구에 있어서도 이온 전도도를 향상시키는 조작보다 메탄올의 투과를 감소시키는 조작이 한층 유효하다. 이와 관련하여, Table 3에 나타난 이중층 전해질 막의 주요 특성 분석 결과, 상대적으로 낮은 물 흡수율 및 메탄올 투과특성을 나타내는 SPAES-10 코팅 층의 질량 비율을 증가시키에 따라 이중층 전해질 막을 통한 메탄올 투과를 큰 폭으로 감소시킬 수 있음이 확인된 바 있다. Fig. 6으로부터, 연료전지 운전 시 이중층 고분자 전해질 막으로 구성된 MEA를 통과하는 메탄올의 상대적인 양이 상용 나피온 및 SPAES-50 단일 전해질 막에 비하여 현저히 작음을

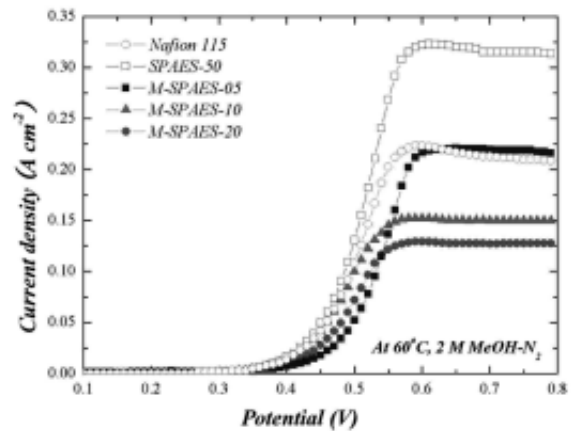


Fig. 6. Determination of cross-overed methanol through the membranes in a potential-driven cell.

확인하였으며, 이러한 결과는 앞서 예측된 이중층 전해질 막의 메탄올 투과도 측정결과와도 잘 부합된다. 그림으로부터, 이중층 전해질 막을 채용하여 제조된 MEA를 통하여 실제 연료전지 운전 조건 하에서 투과된 메탄올의 상대적인 양은, 상용 나피온 115에 대하여 약 50%, SPAES-50 단일 전해질 막에 대해서는 최대 30% 이하의 낮은 수준이었다.

#### 4. 결 론

직접 중합법에 기초한 친핵성 치환반응을 통하여 숄폰화도가 각각 10% 및 50%인 숄폰화 폴리아릴에테르숄폰 공중합체를 높은 중합도로 합성한 후, 이들로부터 높은 이온 전도도와 낮은 메탄올 투과특성을 함께 나타내는 직접 메탄올 연료전지(DMFC)용 이중층 고분자 전해질 막을 제조하였다. 이중층 전해질 막 내 코팅 층의 두께가 증가함에 따라 막의 기계적 물성 및 메탄올 투과특성도 함께 개선됨을 확인하였으며, 이러한 코팅 층의 두께는 초기 공중합체의 질량비를 적절히 변화시킴으로써 자유롭게 조절할 수 있었다. 낮은 이온 전도성의 코팅 층이 최대 20%의 높은 질량비로 형성된 이중층 전해질 막에 있어서도 큰 폭의 이온 전도도 감소는 관찰되지 않았으나, 막을 통한 메탄올 투과 특성은 현저한 폭으로 감소하였다. 동일 조건에서 실시된 막-전극 접합체(MEA) 운전 성능 평가 결과, 제조된 모든 이중층 전해질 막에서 최소 100 mW/cm<sup>2</sup> 이상의 높은 전력 생산이 가능하였으며, 최대 전력 밀도는 134.01 mW/cm<sup>2</sup>로서 나피온 115 전해질 막을 능가하였다. 본 연구에서

개발된 이중층 고분자 전해질 막은, 막의 이온 전도도를 높은 수준으로 유지하면서도 막을 통한 메탄올 투과를 효과적으로 제한함으로써, 상용 나피온 전해질 막을 대체하여 직접 메탄올 연료전지로의 직접 적용이 가능할 것으로 기대된다.

### 참 고 문 헌

1. 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*, **147**, 189 (2002).
2. M. J. Escudero, E. Hontanon, S. Schwartz, M. Boutonnet, and L. Daza, "Development and performance characterization of new electrocatalysts for PEMFC," *Journal of Power Sources*, **106**, 206 (2002).
3. Y. M. Lee and H. B. Park, "Development of Membrane Materials for Direct Methanol Fuel Cell," *Membrane Journal*, **10**, 103 (2000).
4. S. Gottesfeld and T. A. Zawodzinski, "In advances in electrochemical science and engineering," R. C. Alkire, H. Gerischer, D. M. Kolb, C. W. Tobias, Eds., 5, pp. 195, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1997).
5. J. Kerres, W. Cui, and S. Reichle, "New sulfonated engineering polymers via the Metalation, Route. 1.: Sulfonated Poly(ethersulfone) PSU Udel via Metalation-Sulfination-Oxidation," *J. Polymer Sci.: Part A Polymer Chemistry*, **1**, 2421 (1996).
6. M.-H. Chen, T.-C. Chiao, and T.-W. Tseng, "Preparation of sulfonated polysulfone/polysulfone and aminated polysulfone/polysulfone blend membranes," *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1205 (1996).
7. J. Kerres, W. Cui, R. Disson, and W. Neubrand, "Development and characterization of crosslinked ionomer membranes based upon sulfonated and sulfonated PSU Crosslinked PSU blend membranes by disproportionation of sulfinic acid groups," *J. Membr. Sci.*, **139**, 211 (1998).
8. C. Hasiotis, V. Deimede, and C. Kontoyannis, "New polymer electrolytes based on blends of sulfonated polysulfones with polybenzimidazole," *Electrochimica Acta*, **46**, 2401 (2001).
9. 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 (2000).
10. M. Rikukawa and K. Sanui, "Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers," *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1463 (2000).
11. T. Kobayashi, M. Rikukawa, K. Sanui, and N. Ogata, "Proton-conducting polymers derived from poly(ether-etherketone) and poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene)," *Solid State Ionics*, **106**, 219 (1998).
12. C. Geniesa, R. Merciera, B. Silliona, N. Cornetb, G. Gebelb, and M. Pineric, "Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membranes," *Polymer*, **42**, 359 (2001).
13. K. D. Kreuer, "On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells," *J. Membr. Sci.*, **185**, 29 (2001).
14. D. J. Jones and J. Rozière, "Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications," *J. Membr. Sci.*, **185**, 41 (2001).
15. B.-K. Park, S.-H. Kong, Y. J. Kim, and S. Y. Nam, "Organic/inorganic Hybrid Electrolytes for the Application of Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) - Preparation and Properties of Sulfonated SEBS (SSEBS)-clay Hybrid Membranes," *Membrane Journal*, **15**, 165 (2005).
16. M.-C. Yoo, B.-J. Chang, J.-H. Kim, S.-B. Lee, and Y.-T. Lee, "Sulfonated Perfluorocyclobutyl Biphenylene Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells," *Membrane Journal*, **15**, 355 (2005).
17. J.-H. Kim, J.-P. Shin, I.-J. Park, S.-B. Lee, and D.-H. Seo, "Sulfonated Polystyrene/PTFE Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cell," *Membrane Journal*, **14**, 173 (2004).
18. G. Inzelt, M. Pineri, J.W. Schultze, and M. A. Vorotyntsev, "Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects," *Electrochimica Acta*, **45**, 2403 (2000).

19. Y. M. Lee and S. Y. Lee, "Poly(vinyl alcohol) Membranes Containing Sulfonic Acid Groups for Direct Methanol Fuel Cell Application," *Membrane Journal*, **14**, 240 (2004).
20. S. Saga, H. Matsumoto, K. Saito, M. Minagawa, and A. Tanioka, "Polyelectrolyte membranes based on hydrocarbon polymer containing fullerene," *J. Power Sources*, **176**, 16 (2008).
21. M. Rikukawa, D. Inagaki, K. Kaneko, Y. Takeoka, I. Ito, Y. Kanzaki, and K. Sanui, "Proton conductivity of smart membranes based on hydrocarbon polymers having phosphoric acid groups," *Journal of Molecular Structure*, **739**, 153 (2005).
22. M. Kawahara, M. Rikukawa, and K. Sanui, "Relationship between Absorbed Water and Proton Conductivity in Sulfopropylated Poly(benzimidazole)," *Polym. Adv. Technol.*, **11**, 544 (2000).
23. M. Kawahara, M. Rikukawa, K. Sanui, and N. Ogata, "Synthesis and proton conductivity of sulfopropylated poly(benzimidazole) films," *Solid State Ionics*, **136**, 1193 (2000).
24. R.-Q. Fu, J.-J. Woo, S.-J. Seo, J.-S. Lee, and S.-H. Moon, "Sulfonated polystyrene/polyvinyl chloride composite membranes for PEMFC applications," *J. Membr. Sci.*, **309**, 156 (2008).
25. J. A. Kerres, "Development of ionomer membranes for fuel cells," *J. Membr. Sci.*, **185**, 3 (2001).
26. W. L. Harrion, M. A. Hickner, Y. S. Kim, and J. E. McGrath, "Poly(arylene ether sulfone) copolymers and related systems from disulfonated monomer building block: synthesis, characterization, and performance - A topical review," *Fuel Cells*, **5**, 201 (2005).
27. J. Meier-Haack, A. Taeger, C. Vogel, K. Schlenstedt, W. Lenk, and D. Lehmann, "Membranes from sulfonated block copolymers for use in fuel cells," *Sep. Purif. Technol.*, **41**, 207 (2005).
28. Y. Chen, Y. Meng, S. Wang, S. Tian, Y. Chena, and A. S. Hay, "Sulfonated poly(fluorenyl ether ketone) membrane prepared via direct polymerization for PEM fuel cell application," *J. Membr. Sci.*, **280**, 433 (2006).
29. M. Sankir, V. A. Bhanu, W. L. Harrison, H. Ghassemi, K. B. Wiles, T. E. Glass, A. E. Brink, M. H. Brink, and J. E. McGrath, "Synthesis and characterization of 3,3'-disulfonated-4,4'-dichlorodiphenyl sulfone (SDCDPS) monomer for proton exchange membranes (PEM) in fuel cell applications," *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 4595 (2006).
30. J.-Y. Park, J.-K. Choi, K.-J. Choi, T. S. Hwang, H. J. Kim, and Y. T. Hong, "Effects of Mixed Casting Solvents on Morphology and Characteristics of Sulfonated Poly(aryl ether sulfone) Membranes for DMFC Applications," *Membrane Journal*, **18**, 282 (2008).
31. P. J. James, T. J. McMaster, J. M. Newton, and M. J. Miles, "In situ rehydration of perfluorosulfonate ion-exchange membrane studied by AFM," *Polymer*, **41**, 4223 (2000).
32. A. Casalegno and R. Marchesi, "DMFC performance and methanol cross-over: Experimental analysis and model validation," *J. Power Sources*, **185**, 318 (2008).
33. F. Liu and C.-Y. Wang, "Water and methanol crossover in direct methanol fuel cells - Effect of anode diffusion media," *Electrochem. Acta*, **53**, 5517 (2008).
34. S. Eccarius, B. Lee Garcia, C. Hebling, and J. W. Weidner, "Experimental validation of a methanol crossover model in DMFC applications," *J. Power Sources*, **179**, 723 (2008).