

고분자 전해질 연료전지(PEFC)용 poly(arylene ether sulfone)/ SiO₂ 복합막의 제조 및 특성분석

신 문 식* · 김 다 은** · 박 진 수*,**,*†

*상명대학교 공과대학 환경공학과, **상명대학교 공과대학 그린화학공학과
(2017년 4월 25일 접수, 2017년 4월 28일 수정, 2017년 4월 28일 채택)

Preparation and Characterizations of poly(arylene ether sulfone)/ SiO₂ Composite Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cell

Mun-Sik Shin*, Da-Eun Kim**, and Jin-Soo Park*,**,*†

*Department of Environmental Engineering, College of Engineering, Sangmyung
University, 31 Sanmyungdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan, Chungnam 31066, Republic of Korea

**Department of Green Chemical Engineering, College of Engineering, Sangmyung
University, 31 Sanmyungdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan, Chungnam 31066, Republic of Korea

(Received April 25, 2017, Revised April 28, 2017, Accepted April 28, 2017)

요약: 본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지(PEFC)의 전해질막의 화학적 안정성의 향상을 위하여 3-mercaptopropyl silica gel (3MPTSG)과 poly(arylene ether sulfone)(SPAES)을 이용하여 복합막을 제조하였다. 일반적으로 방향족 탄화수소계 고분자막은 전극 부분에서 발생한 라디칼에 의한 고분자 산화가 일어나 내구성이 감소하게 되는데 이는 대부분 주쇄에 포함된 에테르 기 부분의 취약성으로 발생한다. 본 연구에서는 이러한 라디칼에 의한 고분자 주쇄의 산화를 방지하기 위해 친수성의 무기물 입자를 도입하여 이온전도도 감소율을 최소화하고 산화안정성을 높이고자 하였다. 복합막들의 물성 및 전기화학적 특성을 평가하기 위해 접촉각, FT-IR, 이온전도도, 이온교환용량(IEC), 함수율, 열안정성 등을 수행하였다. 실리카의 함량이 0에서 0.5%까지 증가함에 따라 이온전도도 및 함수율은 각각 10% 감소한 0.076 S cm⁻¹ 및 16% 감소한 24.6 wt%이었으나, 산화안정성은 10% 향상되었다.

Abstract: Sulfonated poly(arylene ether sulfone) (SPAES)-3-mercaptopropyl silica gel (3MPTSG) composite membranes with improved oxidative stability were prepared for polymer electrolyte fuel cell application. It has been reported that ether part of main chain of aromatic hydrocarbon based membranes were weak to radical attack to decrease membrane durability. In this study, the hydrophilic inorganic particles were introduced by minimizing a decrease in ion conductivity and increasing an oxidative stability. The composite membranes were investigated in terms of ionic conductivity, ion exchange capacity (IEC), FT-IR, TGA and contact angle, etc. As a result, increasing amount of the 3MPTSG resulted in decrease in proton conductivities and water uptakes at 100% R.H. but enhanced thermal and oxidative stabilities.

Keywords: Fuel cell, proton exchange membrane, SiO₂/SPAES composite membrane, proton conductivity, Fenton test

1. 서 론

고분자 전해질막 연료전지(polymer electrolyte fuel cell, PEFC)는 연료가 가지고 있는 에너지를 고분자막

을 전해질로 사용하여 화학반응에 의해 전기에너지와 열에너지로 변환 가능한 높은 효율의 친환경적인 신재생 에너지 기술이다. 현재 PEFC는 단순한 시스템과 저온작동 등의 장점으로 휴대용 및 수송용의 대체 에너지

†Corresponding author(e-mail: energy@smu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0003-4487-946X>)

로 각광받고 있다.

PEFC에서 성능 및 내구성을 좌우하는 막-전극 접합체(Membrane electrode assembly, MEA)는 고분자 전해질막(PEM)과 전극(Anode, Cathode)으로 구성되어 있고, 상용화에 있어서 이의 높은 가격과 짧은 수명이 이슈가 되고 있다. 이 중 고분자 전해질은 PEFC의 핵심 구성요소로 수소이온을 산화극에서 환원극으로 이동시키는 역할을 하며, 우수한 성능을 내기 위해서는 높은 이온전도도, 화학적·기계적·치수 안정성 및 낮은 연료투과도 등의 조건을 만족하여야 한다[1-6].

현재 PEFC용 전해질막으로 가장 일반적으로 활용되고 있는 대표적인 전해질막은 듀폰사에서 제조한 Nafion[®] 막과 Solvay사의 Aquivion[®] 막이며, perfluorosulfonic acid (PFSA)를 골격자로 갖는 불소계 고분자 전해질막이다. 하지만, 높은 가격, 낮은 유리전이온도 및 장기안정성이 문제점으로 지적되고 있다. 또한 100도 이상의 고온, 50% 이하의 낮은 습조건에서는 기계적, 열적 안정성과 수소이온전도도 등의 물성이 급격히 감소하여 연료전지의 심각한 성능저하를 초래한다. 이러한 불소계 고분자 전해질막의 대안으로 생산단가가 저렴하고, 높은 열화학적 안정성 및 수소이온전도성을 갖는 술폰화된 poly(ether ether ketone), polybenzimidazole, polysulfone 등과 같은 탄화수소계 전해질막이 보고되고 있다[7-9].

새로운 전해질막에 대한 연구와 더불어 최근 전해질막의 내구성 및 열화에 대한 연구가 새로운 이슈로 주목받고 있으며, 전해질막의 열화는 열에 의한 열화(thermal defradation), 수축과 팽창에 의한 물리적인 열화(mechanical degradation)와 PEFC의 공기극에서 발생하는 과산화수소와 하이드록시 라디칼이 전해질막 사슬의 말단 또는 술폰산그룹을 공격하는 화학적인 열화(chemical degradarion) 등이 보고되고 있다[7,10].

이에 고온/저습 조건에서 발생하는 전해질막의 건조를 방지하고, 기계적 안정성 및 열적 안정성을 높일 수 있는 수분을 잘 흡수할 수 있는 ZrO₂, SiO₂, TiO₂ 또는 ZeO₂/SO₄ 등의 무기입자를 첨가한 유-무기 복합 전해질막(Organic-inorganic composite membrane) 개발에 대한 연구가 진행되고 있다. 이 연구들의 결과 고온 및 저습의 조건에서 이온전도도 및 함수율의 증가된 효과가 보고되었다[11-15].

본 연구에서는 thiol기가 도입되어 있는 SiO₂인 3-mercaptopropyl silica gel (3MPTSG)을 무기 충전제로 사용하여 poly(arylene ether sulfone) (SPAES)막에

도입하였으며, 화학적 열화의 영향을 확인하기 위해 fenton's test를 실시하였다. 3MPTSG는 기존 SiO₂보다 고분자 내에서 물의 채널을 효과적으로 형성시켜준다고 보고되었다[14]. 이에 SiO₂의 함량을 변화하여 다양한 SiO₂/SPAES 복합막을 제조하여 특성을 분석하였다. SiO₂/SPAES 복합막의 물리적, 화학적 물성을 적외선분광법(Fourier transform infrared spectrometry, FT-IR), 접촉각(Contact angle) 등을 통해 측정하였고, 또한, 복합막의 함수율, 이온교환용량 및 수소이온전도도를 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1. Poly(arylene ether sulfone)/SiO₂ 복합막의 제조

본 연구에서 복합막을 제조하기 위해 술폰화된 탄화수소계 고분자로 SPES50 (Poly(arylene ether sulfone))을 사용하였고, Fig. 1과 같은 구조를 가지며 다음의 합성방법[14]으로 제조하여 사용하였다. SPAE50 고분자를 NMP (N-methyl- 2-pyrrolidone, Sigma aldrich, USA)에 용해하여 10 wt% 농도의 고분자 용액을 제조하였다. 3-mercaptopropyl silica gel (3MPTSG, TCI, Japan, surface area : 500 m² g⁻¹, thiol funtional group : 0.5~0.8 mmol g⁻¹)을 정제과정 없이 사용하였다. 준비된 SPAES 용액과 3MPTSG를 혼합하여, 고분자 혼합용액을 준비한다. 그 후, 24시간 동안 교반 및 sonification 과정을 통하여 3MPTSG를 분산 시켜 혼합용액을 제조한다. 이렇게 제조한 혼합용액을 유리 패트리 디쉬에 부어 용액 캐스팅 방법으로 복합막을 얻기 위해 진공오븐에서 80°C에서 12시간, 120°C에서 12시간의 열처리 과정을 거쳐 복합 전해질막을 얻었다(Fig. 2). 복합 전해질막을 제조하는 함량은 Table 1과 같다.

2.2. Poly(arylene ether sulfone)/SiO₂ 복합막의 특성 분석

제조한 SiO₂/SPAES 50 복합막의 화학적 구조는 적외선분광법(Fourier transform infrared spectrometry, FT-IR, FS 66/S, BRUKER OPTIK GMBH)을 통해 분석하였다.

열적 안정성의 평가를 위하여 열중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA)을 수행하였으며, 조건은 실온부터 600°C까지 10 °C/min의 속도로 TGA 2050 Ins-

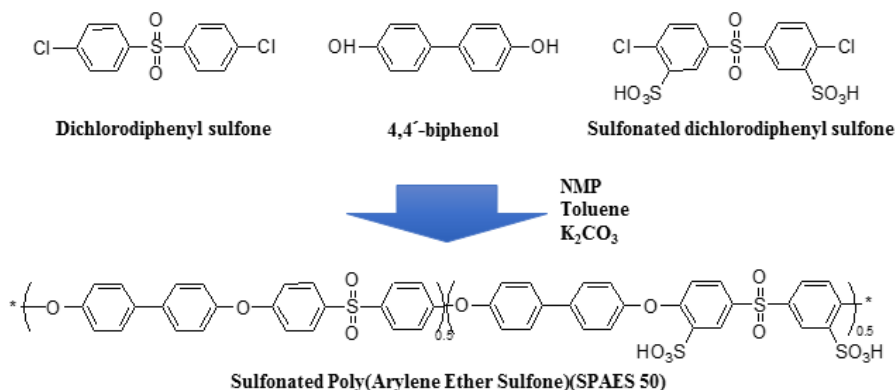


Fig. 1. Scheme for the preparation of the SPAES 50.

Table 1. Contents of the SiO₂/SPAES Composite Membranes

Sample name	SPAES (g)	NMP (g)	3-mercaptopropyl silica gel (g)
SiO ₂ /SPEAS 0%	1	9	0
SiO ₂ /SPEAS 0.2%	1	9	0.001
SiO ₂ /SPEAS 0.3%	1	9	0.003
SiO ₂ /SPEAS 0.5%	1	9	0.005

trument (TA instruments)을 통해 실시하였다.

제조된 복합막의 표면 친수성을 평가하기 위해 접촉각(Contact angle, Contact angle analyzer, Surface Electro Optics)을 측정하였으며, 물을 떨어뜨린 직후와 2분 후를 관찰하여 표면 특성을 분석하였다.

복합막의 수소이온전도도는 임피던스 측정기(Impedance spectroscopy, SP-150, Bio-Logic Science Instruments, France)를 사용하여, 4전극 시스템에서 0.1~10⁵ Hz의 주파수 범위, 5 mV의 전압세기를 가지는 교류전원에서 측정하였다. 이온전도도를 측정하기 전 막은 2.0 M HCl에 12시간 이상 담구어 막의 기능기의 말단을 Na⁺을 H⁺ 폼으로 바꾸어 준 뒤 측정하였다. 이렇게 구한 고분자 전해질막의 impedance R 값을 아래의 식을 이용해 수소이온전도도 σ 값을 구하였다.

$$\sigma = \frac{L}{RWd} \tag{1}$$

여기서, σ 는 수소이온전도도, L 은 전압 측정을 위한

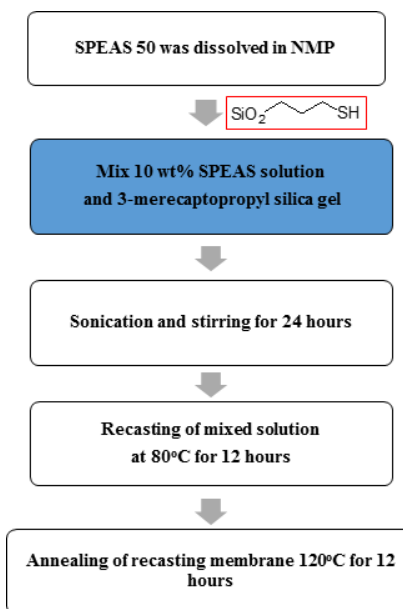


Fig. 2. Schematic diagram for the preparation of the SiO₂/SPAES composite membranes.

전극 사이의 거리, R 은 고분자 전해질막의 impedance, W 는 막의 너비, 그리고 d 는 막의 두께이다.

함수율(Water uptake, WU)은 샘플막의 젖은 무게와 건조 무게의 차이를 측정하여 결정하였으며, 이온교환 용량(Ion-exchange capacity, IEC)은 산-염기적정을 통해 측정하였다. 전해질막 샘플을 12시간 동안 상온에서 1 M의 NaCl 용액에 담지한 후 이 용액을 0.01 N의 수산화나트륨 용액으로 848 Titrino plus을 이용하여 적정하여 아래의 식을 이용하여 IEC 값을 구하였다.

$$IEC = \frac{V \times M}{m} \tag{2}$$

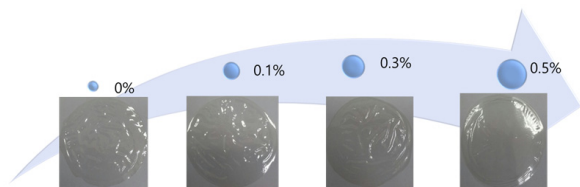


Fig. 3. Photographs of SiO₂/SPAES composite membranes.

여기서 IEC 는 이온교환능(meq g^{-1})이고, V 는 적정용액의 부피(mL), M 은 적정용액의 노르말 농도, m 은 건조상태의 전해질막 샘플의 무게(g)이다[15].

복합막의 산화안정성 실험을 위해 Fenton's test를 시행하였으며, 고분자 전해질 복합막을 $2 \times 3 \text{ cm}^2$ 크기로 잘라, 실온에서 15 ppm FeSO₄가 첨가된 3 wt% 과산화수소에 50시간 동안 노출을 시키며, 복합막의 무게 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에는 무기입자인 3MPTSG의 함량에 따른 SPAES막의 영향을 확인하기 위해 다양한 복합 전해질막을 제조 실험을 진행하였다. 현재 보고된 연구들의 결과 무기물의 입경의 사이즈 및 표면적 등이 분산도와 물리적 안정성 및 이온 채널형성에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되었고, 특히 기존 실리카에 thiol기가 기능기로 첨가되었을 시 높은 표면적 및 분산도를 보이는 결과가 보고되었다. 이에 thiol기가 첨가된 실리카인 3MPTSG를 기존 실리카 대신 사용을 하였다. 3MPTSG 분산을 최대화 시켜 균일한 복합막을 제조하기 위하여 sonification과 교반을 동시에 실시하였으나, 3MPTSG의 함량이 고분자 대비 1 wt% 이상일 경우 막의 캐스팅 후 크랙 등이 발생하였다. 이에 실리카를 용매에 분산시킨 뒤 고분자용액에 도입을 하였으며, 균일한 분산도 및 혼합을 유지하기 위하여 1 wt% 이하의 비율을 이용하여 복합막을 제조하였다. Fig. 3에서는 실제 제조된 복합막의 사진을 보여주며, SiO₂의 함량이 높아짐에 따라 막의 표면이 거칠어짐을 확인하였다. 또한 고분자 대비 1 wt% 이하의 무기입자를 첨가하여 막은 유연하였다.

Fig. 4에서는 SiO₂의 함유량에 따른 복합막의 FT-IR 결과를 보여주며, 1027, 1195 cm^{-1} 부근의 피크는 SPAES의 술폰화 그룹의 특성피크들을 보여주며, 3465

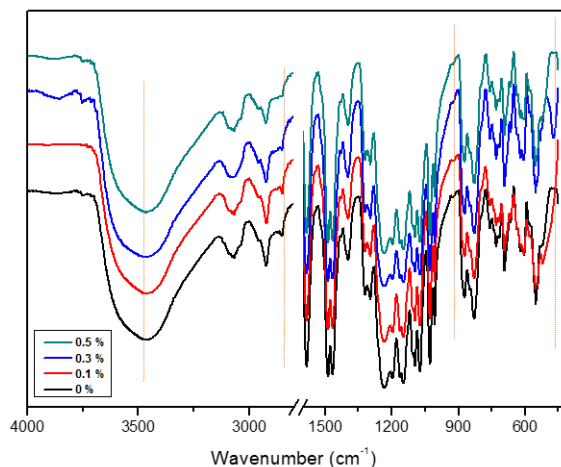


Fig. 4. FT-IR spectra of the SiO₂/SPAES composite membranes.

cm^{-1} 의 피크는 술폰산 그룹 및 Si-OH 또는 hydroxyl (-OH)의 stretching 피크이다. SiO₂의 Si-O-Si bending vibration, Si-OH stretching로 인해 450 및 960 cm^{-1} 의 피크가 관찰되었다. 또한 3450 cm^{-1} 부근의 피크가 실리카가 도입됨에 따라 피크의 강도가 감소됨을 확인할 수 있었다[16].

Fig. 5에서는 제조된 복합막의 표면 친수성 특성을 평가하기 위해 접촉각을 측정하였으며, Fig. 5. (a)에서는 실제 측정된 사진을 보여주며, 물을 떨어뜨린 후 그리고 2분 후의 접촉각을 측정하였다. Fig. 5. (b)에서는 물을 떨어뜨린 후 막의 표면에서 물을 흡수 후 접촉각을 나타내었다. 이 결과 실리카의 함량이 증가할수록 접촉각이 증가하였음을 보였고, 실제 Fig. 6의 결과와 같이 흡수량이 감소함을 확인하였다. 이는 3MPTSG는 각기 말단에 소수성의 thiol기와 친수성의 SiO₂가 같이 존재하며, 3MPTSG 무기물의 함량이 증가함에 따라 접촉각이 증가하는 이유는 두 가지로 보여지게 된다. 첫째로는 3MPTSG의 말단의 소수성기인 thiol (-SH)가 복합막의 표면에 노출되어 있어 표면상의 물을 복합막의 내부의 SO₃H 까지 흡수가 되지 않는 현상이며, 다른 이유는 실제 복합막의 내부에서 실리카와 SO₃H와 Si-OH기 등이 이온 결합 등이 일어나 3MPTSG의 함유가 증가함에 따라 표면이 기존 SPAES막에 비해 소수성을 나타나는 것으로 사료된다.

Fig. 6에서는 SiO₂/SPAES 복합막의 이온전도도, 이온교환용량 및 흡수율의 관계를 그래프로 나타내었다. 이온교환용량은 SiO₂의 도입 후 26%로 약 0.37 meq

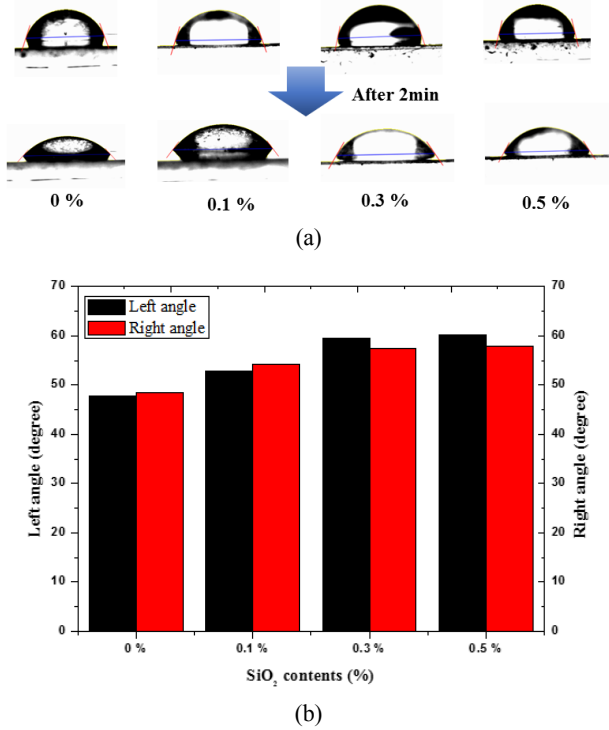


Fig. 5. Contact angle of the SiO₂/SPAES composite membranes.

g⁻¹의 감소를 보였으며, 추가의 도입 후에는 약 1%의 변화를 보였다. 또한, 함수율은 실리카의 함유량이 증가함에 감소세를 보여주었고, 이에 이온전도도가 감소됨을 확인할 수 있었다. 이는 앞에서 언급하였듯이 3MPTSG는 각기 말단에 소수성의 thiol기와 친수성의 SiO₂가 같이 존재하며, 실온에서는 이 소수성 thiol기로 인하여 표면에서 고분자 매트릭스 사이로의 물의 이온 채널형성을 막아주는 역할을 때문에 자유체적이 줄어들어 물의 함수량의 감소를 보여준다. 기존 탄화수소계 막의 친수성 채널은 나뉘은 대비 좁으면서 가지가 많은 특성을 보이며, 이는 보다 많은 친수성과 소수성의 계면을 형성하게 되어 친수성과 소수성의 영역의 분리가 크지 않게 된다. 이는 높은 온도 및 저가습 시 함수량의 큰 손실을 야기하며, 실제 이온전도도의 감소를 보이게 된다. 실온 및 R.H. 100%의 환경에서는 복합막의 표면 소수성 및 내부의 SO₃H와 Si-OH기 등이 이온 결합 등으로 인하여, 실제 보고된 것과 같은 함수량의 증가를 확인하지 못했다. 하지만 기존 SiO₂이 첨가된 연구의 결과들은 실온의 환경보다 고온에서 적은 swelling에도 불구하고 높은 함수량이 보이며, 저가습의 환경에서도

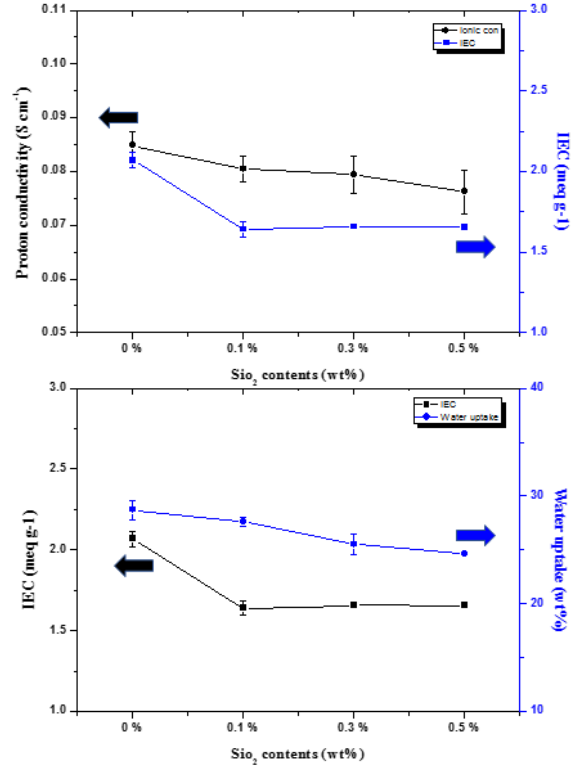


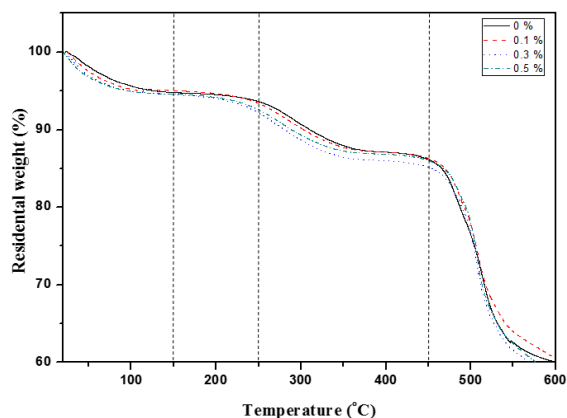
Fig. 6. Ionic conductivity, IEC and water uptake of the SiO₂/SPAES composite membranes.

높은 이온전도도를 보였다. 이는 높은 온도에서 표면의 소수성이 감소되며, 실제 물이 복합막의 안까지 함수되어 SiO₂의 화학적 물의 흡착을 보이고, 고온 저가습의 환경에서도 SPAES의 막보다는 함수량을 유지함을 보여주는 결과이다[14-18]. Table 2에 본 복합막의 물성들을 나타내었다.

Fig. 7에서는 제조한 SiO₂/SPAES 복합막의 열적 안정성을 확인하기 위해 진행한 열중량분석(TGA) 결과이며, 150°C까지는 일차적으로 물리적으로 흡착된 물의 증발 일어나며, 150°C 이상 250°C 이하의 물의 증발되는 현상은 SiO₂의 화학적 함수부분으로 보고 있다. 250-450°C에서의 질량 감소는 술폰기(sulfone group)의 분해를 보여주며, 450-600°C에서의 고분자 사슬이 분해되면서 발생한 것으로 판단할 수 있었다. 그래프의 결과 물리적 물의 흡착 피크에서는 표면의 소수성기인 thiol기로 인하여 빠른 물의 증발이 일어남을 보이지만, SiO₂이 흡착한 물의 증발량은 기존 SPAES보다 약 2% 정도 더 많은 것을 보여준다. 또한 450°C 이후의 무게 감소량을 보면 무기물인 3MPTSG의 영향으로 고분자

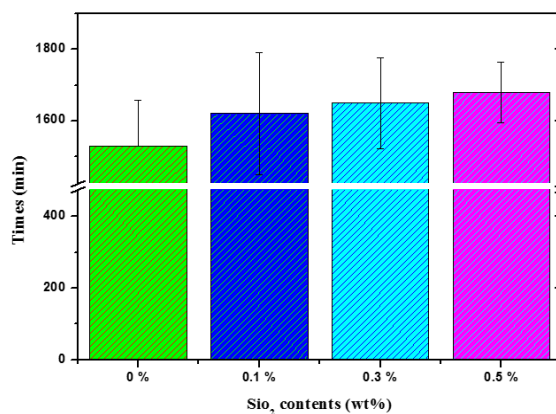
Table 2. Properties of the SiO₂/SPAES Composite Membranes

Contents of SiO ₂ (%)	Proton conductivity (S cm ⁻¹)	Ion exchange capacity (meq g ⁻¹)	Water uptake (wt%)	Contact angles (degree)	
				Left	Right
0	0.085 ± 0.003	2.07 ± 0.05	28.7 ± 0.9	47.8	48.5
0.1	0.08 ± 0.002	1.64 ± 0.05	27.6 ± 0.4	52.7	54.1
0.3	0.079 ± 0.003	1.66 ± 0.007	25.5 ± 0.9	59.58	57.4
0.5	0.076 ± 0.004	1.66 ± 0.006	24.6 ± 0.04	60.13	57.88

**Fig. 7.** TGA thermograms of the SiO₂/SPAES composite membranes.

주쇄의 분해속도가 감소됨을 확인하였다. 이 결과 고분자 주쇄의 열안정성은 SiO₂의 도입으로 인해 주쇄사슬의 열안정성이 향상됨을 확인하였다[14,17,18].

Fig. 8은 제조된 복합막의 내구성을 확인하기 위하여 산화안정성 평가를 진행하였다. 전해질막의 화학안정성은 내구성과 직결되는 문제로 과불소계의 막의 경우에도 C-F 본드의 안정한 구조임에도 불구하고 큰 문제로 해결해야 하는 과제로 남아있다. 공기극의 촉매에서 발생하는 과산화수소와 하이드록시 라디칼(HO· and HOO·)이 고분자 내부에 침투하여 공격하게 되면 고분자의 산화 또는 응집을 하여 고분자 주쇄를 깨트리게 되며, 이는 성능저하를 야기하게 되어 내구성의 저하를 일으킨다. SiO₂에 의해 도입된 Si-OH기가 고분자 주쇄의 말단부분의 사슬과 수소결합을 하게 되고, 이로 인하여 자유 라디칼에 의해 공격받는 것을 막아주는 것으로 보고되고 있다. 실제 Fig. 8의 결과를 확인하며, SiO₂의 함유량이 증가함에 따라 실제 산화안정성이 증가함을 확인할 수 있었다.

**Fig. 8.** Time variation at 10% weight loss as a function of the SiO₂ contents in SPAES membranes during Fenton tests.

4. 결 론

본 연구에서는 SiO₂ 무기입자를 SPAES 고분자에 첨가하여 복합막을 제조하였다. SiO₂ 무기입자함량을 0~0.5%의 다양한 막을 제조하였으며, 제조된 SiO₂/SPAES 복합막은 무기입자의 함량이 높아질수록 산화안정성에 효과를 확인하였다. 100% 상대습도의 환경에서 SiO₂는 고분자 매트릭스안의 물 클러스터 형성을 제한함으로써 흡수율과 이온전도도의 감소를 보였다. SiO₂의 도입으로 주쇄의 열적 안정성을 확보할 수 있었다. 향후 본 연구의 결과를 활용한 연구가 지속되면 기존 SPAES 막의 문제점이었던 열 및 화학적 열화 등에 의한 성능저하 등의 문제를 해결하여 수 있을 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원(No. 20153010031920)을 받아 수행한 연구과제입니다.

Reference

1. A. Kraytsberg and E. E. Yair, "Review of advanced materials for proton exchange membrane fuel cells", *Energy. Fuel.*, **12**, 7303 (2014).
2. E. Bakangura, L. Wu, L. Ge, Z. Yang, and T. Xu, "Mixed matrix proton exchange membranes for fuel cells: State of the art and perspectives", *Prog. Polym. Sci.*, **57**, 103 (2016).
3. H. Zhang and P. K. Shen, "Recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells", *Chem. Rev.*, **12**, 2780 (2012).
4. L. Zhang, S.-R. Chae, Z. Hendren, J.-S. Park, and M. R. Wiesner, "Recent advances in proton exchange membranes for fuel cell applications", *Chem. Eng. J.*, **204**, 87 (2012).
5. K. Sopian and W. R. Wan Daud, "Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells", *Renew. Energ.*, **31**, 719 (2006).
6. V. S. Bagotsky, "Proton-Exchange Membrane Fuel Cells", pp. 41-69, John Wiley & Sons, New York, NY (2012).
7. H. J. Lee, Y.-W. Choi, T.-H. Yang, and B. C. Bae, "Hydrocarbon composite membranes with improved oxidative stability for PEMFC", *J. Korean Electrochem. Soc.*, **17**, 44 (2014).
8. J. O. Yuk, S. J. Lee, T.-H. Yang, and B. C. 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 (2015).
9. S. Y. Lee, H. J. Kim, S. Y. Nam, and C. H. Park, "Synthetic strategies for high performance hydrocarbon polymer electrolyte membranes (PEMs) for fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **26**, 1 (2016).
10. J.-J. Jeong, Y.-C. Shin, M.-S. Lee, D.-H. Lee, I.-C. Na, H. Lee, and K.-P. Park, "Characteristics of Poly(arylene ether sulfone) membrane for proton exchange membrane fuel cells", *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 5 (2013).
11. C. Lee, S. M. Jo, J. Choi, K. Y. Baek, Y. B. Truong, I. L. Kyrtziz, and Y. G. Shul, "SiO₂/ sulfonated poly ether ether ketone (SPEEK) composite nanofiber mat supported proton exchange membranes for fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **10**, 3665 (2013).
12. K. Pourzare, Y. Mansourpanah, and S. Farhadi, "Advanced nanocomposite membranes for fuel cell applications: a comprehensive review", *Biofuel Res. J.*, **3**, 496 (2016).
13. C. Wang, S. Wang, L. Peng, J. Zhang, Z. Shao, J. Huang, C. Sun, M. Ouyang, and X. He, "Recent progress on the key materials and components for proton exchange membrane fuel cells in vehicle applications", *Energies*, **9**, 603 (2016).
14. S.-M. Park, Y.-W. Choi, T.-H. Yang, J.-S. Park, and S.-H. Kim, "A study on sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes containing two different types of SiO₂ for a high temperature and low-humidified polymer electrolyte fuel cell", *Korean J. Chem. Eng.*, **30**, 87 (2013).
15. M.-S. Shin, G.-H. Oh, and J.-S. Park, "Preparation and characterizations of ferroxane-nafion composite membranes for PEMFC", *Membr. J.*, **26**, 135 (2016).
16. J. Ren, S. Zhang, Y. Liu, Y. Wang, J. Pang, Q. Wang, and G. Wang, "A novel crosslinking organic-inorganic hybrid proton exchange membrane based on sulfonated poly(arylene ether sulfone) with 4-amino-phenyl pendant group for fuel cell application", *J. Membr. Sci.*, **434**, 161 (2013).
17. S. Y. So, Y. J. Yoon, T.-H. Kim, K. S. 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 (2011).
18. C. H. Lee, K. A. Min, H. B. Park, Y. T. Hong, B. O. Jung, and Y. M. Lee, "Sulfonated poly(arylene ether sulfone)-silica nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell (DMFC)", *J. Membr. Sci.*, **303**, 258 (2007).