

PVA/SSA/HPA 복합막의 고분자전해질 연료전지에의 응용연구

Gao Tongzhai · 오 세 중[†]

선문대학교 생명화학공학과
(2006년 1월 11일 접수, 2006년 2월 20일 채택)

PVA/SSA/HPA Composite Membranes on the Application to Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

Gao Tongzhai and Sae-Joong Oh[†]

Department of Chemical Engineering, Sun-Moon University, 100 Galsan-Ri, Tangjeong-Myun, Asan City, Chung Nam 336-840, Korea
(Received January 11, 2006, Accepted February 20, 2006)

요 약: Polyvinylalcohol (PVA)을 전해질 막으로 이용하기 위하여 가교제로서 sulfosuccinic acid (SSA)와 무기물 첨가제로 phosphotungstic acid (PWA), silicotungstic acid (SiWA) 등의 HPA (heteropolyacid)를 사용하여 PVA/SSA/HPA 복합막을 제조하였다. PVA/SSA/HPA 복합막은 HPA의 농도가 증가함에 따라 함수율은 감소하였으나 IEC값은 증가하는 경향을 나타내었다. PVA/SSA/HPA 복합막의 XRD 분석 결과 HPA의 농도가 증가함에 따라 HPA가 복합막 속으로 잘 분산되는 것을 확인할 수 있었으며 HPA로서 PWA보다 SiWA의 분산성이 우수하였다. TGA 분석결과 PVA/SSA 복합막은 가교결합으로 인하여 PVA 보다 열안정성이 우수하였으며 복합막의 HPA의 농도가 증가할수록 열안정성이 더욱 증대되는 것을 알 수 있었다. PVA/SSA/HPA 복합막의 메탄올 투과저항은 Nafion보다 현저히 우수하였으며 HPA의 농도가 증가할수록 메탄올의 투과도는 감소하였다.

Abstract: PVA/SSA/HPA composite membranes were prepared by the addition of SSA as a crosslinking agent and HPA such as PWA or SiWA. The water uptake decreased and the IEC increased as the HPA contents increased in PVA/SSA/HPA composite membranes. XRD results showed that HPA distributed well into the composite membranes as the HPA concentration increased, and SiWA dispersed better than PWA in the composite membranes. TGA results showed that PVA/SSA composite membranes were more heat-resistant than PVA due to the crosslinking of PVA, and the heat stability of the composite membranes improved much more as the concentration of HPA increased. The methanol barrier property of PVA/SSA/HPA composite membranes was superior to Nafion, and the methanol permeability of the composite membranes decreased as the concentration of HPA increased.

Keywords: PVA, composite membrane, heteropolyacid, permeability

1. 서 론

연료전지(fuel cell)는 수소(또는 수소원)와 산소를 반응시켜 전기에너지를 생산하고 부산물로서 물을 발생시키는 1차전지이며, 반응과정 중에 오염물질을 전혀 배출시키지 않기 때문에 대기오염에 의한 지구온난화를 방지할 수 있으며 또한 화석연료를 대체할 수 있는 새로운 에너지원으로 큰 주목을 받고 있다. 연료전지는 작동온도에 따라 고온형 연료전지와 저온형 연료

전지로 나누어진다. 고분자전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 저온형 연료전지로서 고분자막을 전해질로 사용한다. PEMFC는 연료로서 수소 또는 메탄올 등을 이용할 수 있는데 메탄올을 연료로 사용하는 것을 직접메탄올연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC)라고 하며 이것은 휴대폰, 시계, 컴퓨터 등의 소형 가전제품의 에너지원으로 적합한 전지이다[1].

PEMFC의 전해질 막으로는 미국의 Dow사에서 개발한 Nafion이 주로 이용되어 왔다. Nafion은 불소계

[†]주저자(e-mail : sjoh@sunmoon.ac.kr)

고분자로서 Nafion 분자내의 설펜산(SO_3H) 음이온그룹은 친수성을 지니며 과불소의 주쇄(perfluorinated backbone)는 소수성(hydrophobicity)을 지니는 고분자이다. Nafion은 열적 화학적 안정성이 뛰어나고 수소이온전도도(proton conductivity)가 우수하기 때문에 수소를 연료로 사용하는 고분자 전해질 연료전지의 막으로 많이 이용되어 왔다[2]. 그러나, Nafion은 가격이 비싸고 물 및 메탄올에 대한 투과도가 크기 때문에 이 막을 DMFC에 이용할 경우 메탄올이 연료전지의 음극(anode)으로부터 전해질 막을 투과하여 양극(cathode)으로 이동하게 되어 양극의 전위가 감소하고 전지전압의 손실이 발생하게 된다. 이러한 메탄올의 crossover 현상은 DMFC막의 상용화에 장애요인이 되고 있다[3,4]. 또한 최근의 저온형 연료전지는 일산화탄소에 의한 연료전지 촉매의 피독을 방지하기 위하여 100°C 이상의 온도에서 조업이 요구되는데, 이 온도에서 Nafion의 수소이온 전도도는 급격히 감소하는 경향을 나타낸다. 최근에는 가격이 저렴하면서 Nafion의 단점을 극복하기 위하여 Polyetheretherketone, Polysulfone, Polyimide 등의 탄화수소계 유리상 고분자 및 고분자-무기물 복합막 등을 전해질 막으로 이용한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 그러나 이들 탄화수소계 고분자는 수소이온전도도가 아직까지 만족스러운 결과를 보여주지 못하고 있다[5-7].

PVA는 친수성 고분자로서 메탄올에 대한 물의 선택투과도(permeability)가 크기 때문에 물/알코올 혼합물을 분리하는 투과증발막(pervaporation membrane)으로 많이 이용되어 왔다. 최근에는 PVA를 전해질 막으로 사용하기 위하여 PVA에 카르복실산(COOH)이나 설펜산(SO_3H) 등의 음이온그룹을 부가시켜 이온전도도를 향상시키고자 하는 연구결과가 다수 발표되었다[8-10]. 그러나 PVA는 친수성이 크기 때문에 수분에 장기간 노출될 경우 팽윤(swelling)현상이 증대되어 막의 기계적강도 및 화학적 안정성이 떨어지는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 Lim 등[9]은 PVA에 SSA를 첨가하여 PVA에 가교결합을 유도하고 설펜산(SO_3H)그룹을 부가시켜 이온전도도 및 메탄올의 투과저항을 증대시키고자 하였다. 그러나 이 막은 메탄올의 투과저항은 크게 향상되었으나 수소이온의 전도도가 그리 우수한 값을 나타내지 못하였다.

한편, 이온전도도가 떨어지는 탄화수소계 고분자의

문제점을 극복하기 위하여 고분자에 HPA (heteropolyacid) 같은 무기물을 첨가한 복합막을 이용하여 이온전도도를 향상시키는 연구결과도 많이 발표되어 왔다[7,8]. HPA는 결정성을 가진 무기화합물로서 여기에는 phosphotungstic acid (PWA), silicotungstic acid (SiWA) 등이 있다. PWA ($\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)의 분자구조를 예로 들면 한 가운데에 P (인)이 있고 그 주위에 각각의 W (텅스텐)이 5개의 O (산소)에 둘러싸인 octahedral 구조를 이루고 있으며 종류에 따라 6~12개의 물분자를 포함하고 있다. HPA는 고체 무기물중에서 이온전도도가 가장 높은 화합물로 알려져 있다[4].

본 연구에서는 가교제로서 설펜산그룹을 가진 SSA를 이용하여 PVA를 가교시키고 이 과정에서 HPA를 첨가하여 PVA/SSA/HPA 복합막을 제조하고, 이 막을 이용하여 SSA 및 HPA의 배합비율에 따른 수분흡수율, IEC, 메탄올 투과도 등의 변화를 조사하여 고분자 전해질 막으로의 이용 가능성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험시료

본 연구를 수행하기 위하여 PVA (molecular weight of 89,000~90,000, Aldrich), SSA (70 wt.% solution in water, Aldrich)와 HPA로서 PWA (99%, Aldrich)와 SiWA (99.9%, Aldrich)를 구입하여 사용하였으며, 투과도실험을 위하여 methanol (99.5%, 삼천화학)을 사용하였다.

2.2. 복합막의 제조

복합막을 제조하기 위하여 먼저 증류수에 PVA를 5% 혼합하고 90°C 에서 6시간 동안 교반시켜 수용액을 제조한다. 그리고 PVA 수용액에 일정량의 SSA를 첨가하여 상온에서 24시간동안 교반시킨 다음, 별도로 제조한 5%의 HPA 수용액을 일정량 혼합하고 상온에서 6시간 동안 교반시켰다. 다음에 이 용액을 유리판 위에 일정량 도포시키고 60°C 의 오븐에서 2시간 동안 건조시킨 다음 110°C 에서 일정시간 동안 열처리를 수행하여 PVA/SSA 및 PVA/SSA/HPA 복합막을 제조하였으며 제조한 막은 증류수에 넣어서 보관하였다.

2.3. 복합막의 구조분석

복합막의 열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA)은 열중량분석기를 이용하였으며, 질소분위기에서 상온에서부터 10°C/min의 속도로 700°C까지 가열하면서 무게변화를 측정하여 PVA의 조성변화에 따른 복합막의 열분해특성을 조사하였다. 또한, 복합막의 미세구조변화를 조사하기 위하여 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer)를 이용하여 회절각을 0에서 50°C 사이에서 변화시키면서 복합막의 구조변화를 관찰하였다.

2.4. 함수율

복합막의 수분흡수능력을 조사하기 위하여 복합막을 50°C에서 24시간 동안 증류수에 넣고 유지시킨 후 실험 전후의 무게변화로부터 다음과 같이 함수율(water uptake), W 를 측정하였다.

$$W = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}}$$

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

2.5. 이온교환능력

복합막의 이온교환능력(ion exchange capacity, IEC)은 적정법(titration method)을 이용하여 측정하였다. 먼저, 복합막을 1 M 농도의 염화나트륨(NaCl) 수용액에 담가서 24시간 동안 유지시켜 수소이온을 모두 나트륨이온으로 치환시킨다. 다음에 이 용액을 0.01 M의 수산화나트륨(NaOH) 수용액으로 적정하였다. IEC값은 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$IEC = \frac{n_{H^+}}{W_{dry}}$$

여기서 n_{H^+} 는 복합막에 존재하는 수소이온 자리(site)의 몰 개수(molar number)를 나타낸다.

2.6. 메탄올 투과도

막을 통한 메탄올의 투과도는 실험실에서 제작한 확산 cell (diffusion cell)을 이용하여 측정하였다. 막은 cell의 공급부(feed side)와 투과부(permeation side) 사

이에 설치하여 클램프로 고정시켰으며, 막의 투과면적은 3.19 cm²이고 투과부의 부피는 약 40 cm³로 하였다. 실험방법은 cell에 막을 설치한 다음 공급부에는 2 M 농도의 메탄올 수용액을 채우고 투과부에는 순수한 증류수를 채운다. 그러면 메탄올의 농도차이에 의하여 공급부에서 투과부로 투과가 일어나게 되며 이 과정에서 투과부의 메탄올 농도변화를 PORAPAK Q 컬럼 및 TCD (thermal conductivity detector)가 장착된 GC (gas chromatography)를 이용하여 주기적으로 측정하였으며, 메탄올의 투과도(permeability)는 측정한 메탄올의 농도기울기로부터 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$P = \frac{1}{A} \frac{C_2(t)}{C_1(t-t_0)} V_2 l$$

단, A 는 단면적, C_1 은 공급부의 농도, V_2 는 투과부의 부피, l 은 막의 두께이며, $C_2(t)/(t-t_0)$ 는 농도기울기를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 함수율

Fig. 1은 PVA/SSA복합막의 함수율의 변화를 SSA의 농도의 함수로 나타낸 것이다. PVA/SSA복합막은 열처리 과정에서 PVA의 OH와 SSA의 COOH 그룹 사이에 가교결합이 일어나기 때문에 SSA의 농도 및 열처리시간에 비례하여 가교밀도(crosslinking density)가 증가하게 된다. 따라서 Fig. 1에서 보는 바와 같이 SSA의 농도 및 열처리시간이 증가할수록 가교밀도의 증가로 인한 막의 견고성이 증가하기 때문에 물의 함수율이 낮아지게 됨을 알 수 있다. 그런데 Fig. 1에서 SSA의 농도가 25%일 경우에는 함수율이 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 그 이유는 SSA의 농도가 증가할수록 가교밀도의 증가와 함께 복합막의 설폰산(SO₃H) 그룹의 농도도 증가하게 되는데 설폰산은 친수성이기 때문에 설폰산그룹의 농도가 일정범위를 넘어서면 함수율이 다시 증가하는 것으로 생각된다. 이상의 결과는 Lim의 연구결과[9]와 일치하였다. 그리고 Fig. 1에서 함수율은 SSA의 농도에 관계없이 열처리시간이 4시간 이상 증가하면 함수율의 변화가 급격히 감소하는 것으로 보아 PVA/SSA의 가교시간은 110°C에서 4시간

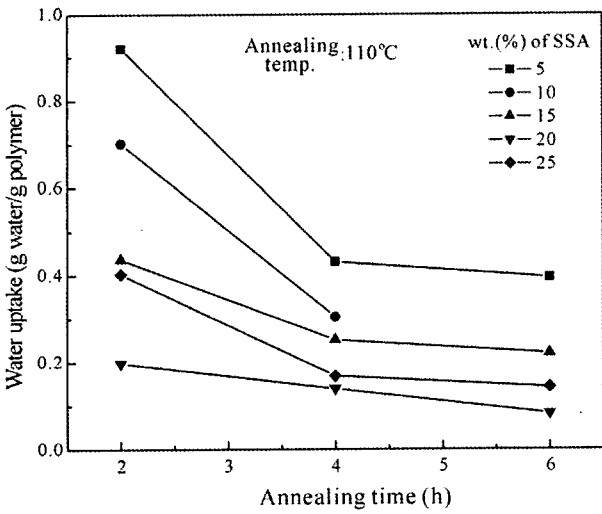


Fig. 1. Plot of the water uptake of PVA/SSA composite membranes.

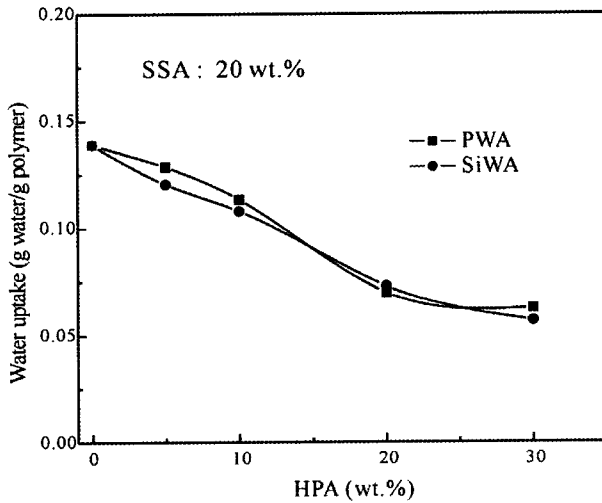


Fig. 2. Plot of the water uptake of PVA/SSA/PWA and PVA/SSA/SiWA composite membranes.

이면 충분하다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 2는 PVA/SSA/HPA 복합막의 함수율의 변화를 나타낸 것이다. 여기서 복합막의 SSA농도는 20 wt% 이고 열처리시간은 110°C에서 4시간으로 고정하였다. Fig. 2에서 복합막의 함수율은 HPA의 농도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었으며 HPA로서 PWA를 사용하였을 경우가 SiWA의 경우보다 함수율이 약간 높은 것을 알 수 있었다. HPA의 농도가 증가할수록 함수율이 감소하는 이유는 HPA가 친수성이지만 PVA와 HPA사이에 상호결합(interaction)이 형성되어 복합

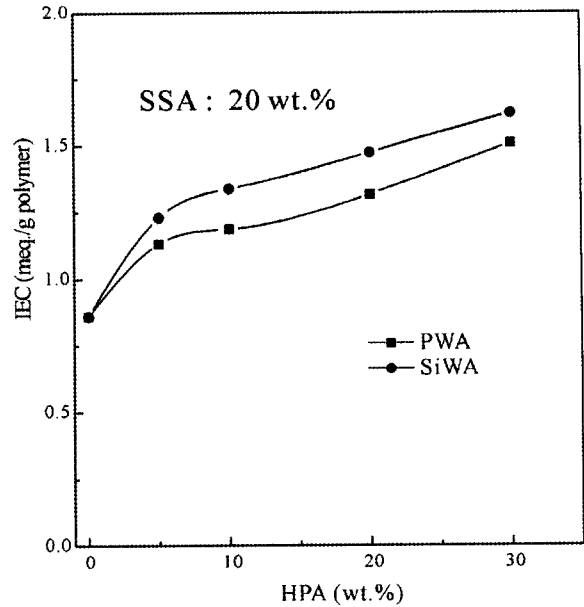


Fig. 3. Plot of the IEC value of PVA/SSA/PWA and PVA/SSA/SiWA composite membranes.

막이 보다 견고한 구조를 이루기 때문으로 생각된다. PVA와 HPA 사이의 결합은 PVA의 OH 그룹과 HPA의 O (산소) 사이의 수소결합에 의한 것으로 생각되며 [7], 부분적으로 복합막의 SO₃H 그룹과 HPA 사이의 결합도 함수율의 감소에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

Fig. 3은 HPA의 농도변화에 대한 PVA/SSA/HPA 복합막의 IEC값의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 복합막의 IEC값은 HPA의 농도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었으며 HPA로서 SiWA를 사용하였을 경우가 PWA의 경우보다 IEC값이 높은 것은 알 수 있다. HPA의 농도가 증가할수록 IEC값이 증가하는 것은 HPA가 수소이온의 제공자 역할을 하기 때문이다.

함수율과 IEC는 막의 수소이온 전도도에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. (액체전해질인) 수분의 증가는 이온의 유동성을 증대시키며, IEC값의 증가는 막의 전하밀도(charge density)를 증가시키기 때문에 이온의 전도도를 증가시킨다. 그런데 Fig. 2와 Fig. 3에서 PVA/SSA/HPA 복합막은 HPA의 농도에 따라 함수율과 IEC값이 서로 반대의 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 따라서 IEC의 증가에 따른 이온전도도의 증가와 함수율의 감소에 기인하는 이온전도도의 감소를 상쇄시킬 수 있는 적절한 HPA의 농도가 존재할 것으로 생각되며 이에 대한 연구는 현재 진행 중이다.

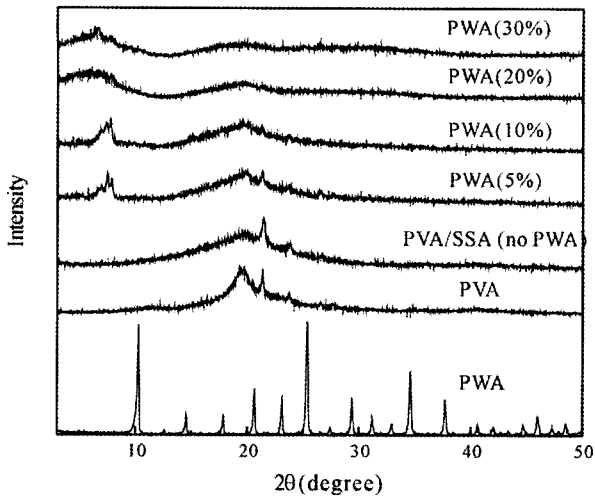


Fig. 4. XRD patterns of PVA/SSA/PWA composite membranes.

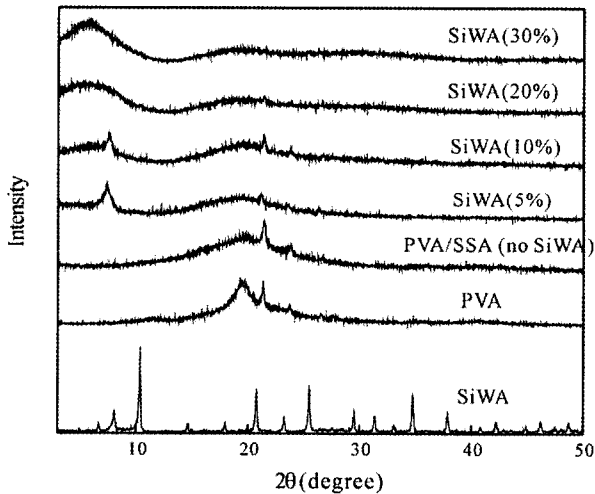


Fig. 5. XRD patterns of PVA/SSA/SiWA composite membranes.

Fig. 4와 Fig. 5는 PVA/SSA/PWA 및 PVA/SSA/SiWA 복합막의 XRD 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 PVA/SSA 복합막의 XRD 결과는 PVA의 주피크($2\theta = 20$ 부근)를 그대로 포함하고 있는 것으로 보아 PVA와 SSA사이의 가교결합 과정에서 PVA의 결정성(crystallinity)은 변하지 않는 것으로 판단된다. 그리고 $2\theta = 21.4$ 에서의 피크는 PVA에 포함된 불순물이나 결정의 비균일성에 의한 것으로 생각된다. Fig. 4에서 PVA/SSA/PWA 복합막의 XRD는 PWA의 비율이 낮을 경우에는(5~10% PWA), PVA의 주피크($2\theta = 20$ 부근)가 존재하고 2θ 값이 5~10 범위에서 피크가 형성되

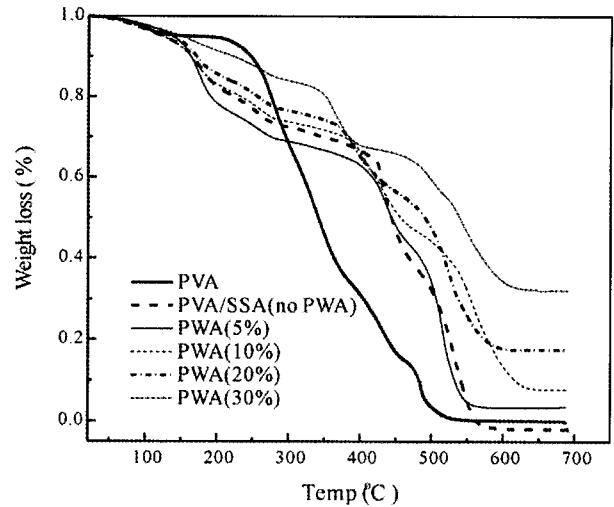


Fig. 6. The TGA curves for PVA and PVA/SSA/PWA composite membranes.

었으나 PWA의 비율이 증가함에 따라 이 피크들이 사라지면서 완전한 곡선의 형태를 보이는 것을 알 수 있다. 이것은 PWA의 비율이 증가할수록 PWA가 복합막속으로 균일하게 분산되기 때문으로 생각되며, PWA의 비율이 낮은 경우(5~10%)에는 PVA와 PWA의 결합과정에서 부분적인 규칙성 영역($2\theta = 5 \sim 10$ 부근)이 존재하는 것으로 생각된다. 그리고 PWA의 농도가 30%에 다다르면 5~10도의 범위에서 다시 피크가 형성되는 것을 알 수 있다. Fig. 5의 PVA/SSA/SiWA의 XRD결과도 Fig. 4와 유사한 경향을 나타내었으나 SiWA의 농도가 30%일 경우에도 XRD 결과가 완전한 곡선을 이루는 것으로 나타났다. 이것으로 판단해볼 때 PWA보다 SiWA가 복합막에서 분산성이 보다 우수한 것으로 생각된다.

Fig. 6과 Fig. 7은 PVA/SSA/PWA 및 PVA/SSA/SiWA 복합막의 TGA 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 순수한 PVA는 250~450°C 사이에서의 무게감소가 주로 일어나는데 이것은 PVA의 열분해에 기인하는 것이다. 그리고 PVA/SSA 복합막에서 나타나는 상온에서부터 200°C 사이의 무게감소는 복합막이 함유한 수분의 증발에 의한 무게감소이며, 250~400°C 사이의 무게감소는 실폰산그룹(SO_3H)의 분해에 의한 것으로 알려져 있다[11]. 그림에서 PVA/SSA 복합막은 PVA의 가교결합에 의한 견고성 때문에 PVA보다 열안정성이 우수한 것을 알 수 있다. Fig. 6에서 PVA/SSA/PWA 복합막은 PWA의 농도가 증가할수록 열안정성이 더욱

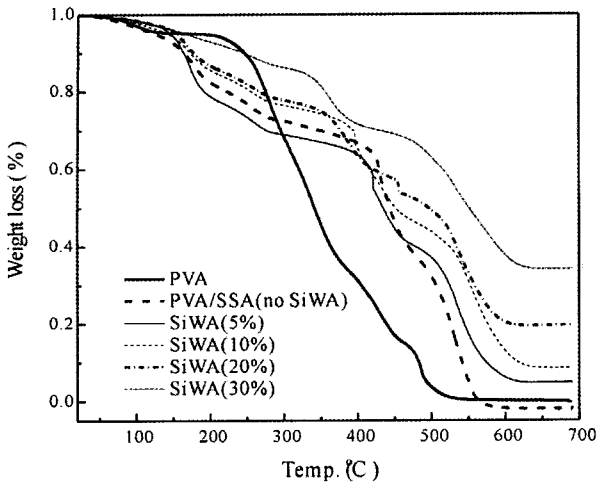


Fig. 7. The TGA curves for PVA and PVA/SSA/SiWA composite membranes.

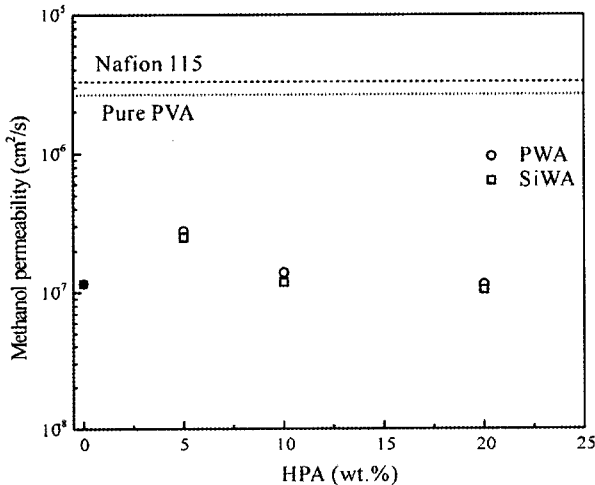


Fig. 8. The methanol permeability of PVA/SSA/HPA composite membranes. The closed symbols represent the data for PVA/SSA composite membranes with no HPA's.

증가하는 것을 알 수 있다. 그 이유는 무기물인 PWA가 PVA와 결합하여 복합막의 열저항을 증대시키기 때문으로 생각된다. 여기서 주목할 것은 PWA가 5%일 경우 PVA/SSA/PWA 복합막이 PWA가 포함되지 않은 PVA/SSA 복합막보다 100~400°C 사이에서의 무게 감소율이 더 크다는 것이다. 그 이유는 PWA의 농도가 낮을 경우에는 PVA와 SSA 사이의 가교결합이 우선적으로 일어나면서 PWA가 PVA와 결합할 수 있는 기회가 적어지기 때문이며 따라서 PVA와 결합하지 못한 PWA에 포함되어 있는 수분의 증발과 불안정한 PVC의 결합이 분해되면서 무게 감소율이 증가하는 것으로

생각된다. 그러나 PWA의 농도가 증가할수록 PVA와 SSA사이의 가교결합뿐만 아니라 PVA/PWA사이의 결합도 잘 이루어지기 때문에 우수한 열안정성을 나타내는 것으로 생각된다. Fig. 7에서 PVA/SSA/SiWA의 TGA 결과도 유사한 경향을 나타내었다. HPA의 농도가 증가할수록 HPA의 분산성 및 PVA/SSA/HPA 복합막의 균일성이 증가하는 것은 Fig. 4와 Fig. 5의 XRD 결과에서도 확인할 수 있었다.

Fig. 8은 복합막의 메탄올 투과도를 PVA 및 Nafion 115의 투과도와 비교하여 나타내었다. 실험을 통하여 측정된 Nafion 115의 투과도는 $3.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로서 Lim 등[8]의 연구결과($1.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) 보다 약간 높은 수치를 나타내었다. Fig. 8에서 PVA/SSA복합막의 메탄올 투과도는 PVA의 투과도보다 10배 이상 낮은 것을 알 수 있는데 이것은 PVA가 SSA와 가교결합을 이루면서 막이 견고한 구조를 이루기 때문이다. 그림에서 PVA/SSA/HPA 복합막의 메탄올 투과도는 HPA의 농도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었으며 HPA의 종류에는 거의 영향을 받지 않았다. HPA는 친수성이지만 복합막에서 HPA의 농도가 증가할수록 PVA와 HPA사이의 결합에 의한 복합막의 견고성이 증대되기 때문에 메탄올의 투과도가 감소하는 것으로 생각되며, HPA의 농도가 20%일 경우의 메탄올 투과도는 HPA가 포함되지 않은 PVA/SSA 복합막의 투과도와 거의 일치하였다. 그러나 HPA의 농도가 낮은 경우에는 Fig. 4 및 Fig. 5의 결과에서 보듯이 PVA와 HPA사이의 결합이 완전하게 이루어지지 않기 때문에 막의 자유부피가 증대되어 메탄올의 투과도가 증가하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 PVA/SSA/HPA 복합막을 제조하고 이 막의 특성을 조사하여 PEMFC 전해질 막으로서의 이용가능성을 조사하였다. PVA/SSA/HPA 복합막은 HPA의 농도가 증가함에 따라 함수율은 감소하고 IEC는 증가하는 경향을 나타내었으며 HPA로서 SiWA를 사용하였을 경우가 PWA를 사용하였을 경우보다 IEC 값이 우수하였다. PVA/SSA/HPA 복합막의 XRD분석을 통하여 HPA의 농도가 증가할수록 복합막에서의 분산성이 증대되었으며 SiWA가 PWA 보다 분산성이

더 우수한 것을 알 수 있었다. 복합막의 TGA 분석에서는 순수한 PVA보다 가교결합된 PVA/SSA 복합막이 열안정성이 우수하였으며 PVA/SSA/HPA 복합막은 HPA의 농도가 증가할수록 복합막의 열안정성이 보다 증대되는 것을 알 수 있었다. PVA/SSA/HPA 복합막은 Nafion보다 우수한 메탄올 투과저항을 나타내었으며 HPA의 농도가 증가할수록 메탄올의 투과도는 감소하는 경향을 나타내었다. 요약하면, PVA/SSA 복합막에 HPA를 첨가함으로써 PVA/SSA 복합막과 유사한 메탄올 투과저항을 가지면서 높은 IEC값을 나타내는 복합막을 제조할 수 있었다. 본 복합막의 이온전도도에 관한 연구는 현재 진행 중에 있다.

감 사

본 연구는 2003학년도 선문대학교 교내학술 연구비 지원 및 2004년도 교육인적자원부의 지원으로 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2004-2-66)을 받아 수행된 연구이며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Larminie and A. Dicks, "Fuel cell systems Explained", 2nd Ed., Wiley (2003).
2. V. Ramani, H. R. Kunz, and J. M. Fenton, "Investigation of Nafion/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation", *J. Membr. Sci.*, **232**, 31 (2004).
3. J. Lin, H. Wang, S. Cheng, and K. Chan, "Nafion-polyfurfuryl alcohol nanocomposite membranes for direct methanol fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **246**, 95 (2005).
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**, 327 (2003).
5. H. B. Park, H. S. Shin, Y. M. Lee, and J. W. Rhim, "Annealing effect of sulfonated polysulfone ionomer membranes on proton conductivity and methanol transport", *J. Membr. Sci.*, **247**, 103 (2005).
6. J. Kerres, C. M. Tang, and C. Graf, "Improvement of properties of polyetherketone ionomer membranes by blending and crosslinking", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 4571 (2004).
7. M. L. Ponce, L. Prado, B. Ruffmann, K. Richau, R. Mohr, and S. P. Nunes, "Reduction of Methanol permeability in polyetherketone-heteropolyacid membranes", *J. Membr. Sci.*, **217**, 5 (2003).
8. C. W. Lin, R. Thangamuthu, and C. J. Yang, "Proton-conducting membranes with high selectivity from phosphotungstic acid-doped polyvinylalcohol for DMFC applications", *J. Membr. Sci.*, **253**, 23 (2005).
9. J. W. Lim, H. B. Park, C. S. Lee, J. H. Jun, D. S. Kim, and Y. M. Lee, "Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes", *J. Membr. Sci.*, **238**, 143 (2004).
10. S. Y. Lee and Y. M. Lee, "Polyvinylalcohol membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cell application", *Membr. J.* **14**, 3, 240 (2004).
11. J. Qiao, T. Hamaya, and T. Okada, "New highly proton-conducting membrane poly(vinylpyrrolidone) modified poly(vinylalcohol)/2-acrylamino-2-methylpropanesulfonic acid(PVA-PAMPS) for low temperature direct methanol fuel cells (DMFCs)", *Polymer*, **46**, 10809 (2005).