

# 저 가습에서 유리한 고분자 전해질 연료전지용 자가 가습 전극 개발

김은영<sup>1)</sup> · 임성대<sup>1)</sup> · 배병찬<sup>1)</sup> · 양태현<sup>1)</sup> · 박석희<sup>1)\*</sup> · 최호석<sup>2)</sup>

## Self-Humidifying Electrodes at Low Humidity for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFCs)

Eunyoung Kim<sup>1)</sup> · Sungdae Yim<sup>1)</sup> · Byungchan Bae<sup>1)</sup> · Taehyun Yang<sup>1)</sup> · Seokhee Park<sup>1)\*</sup> · Hosuk Choi<sup>2)</sup>

Received 23 September 2015 Revised 5 October 2015 Accepted 12 October 2015

**ABSTRACT** Excessive humidity within polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) interrupts the flow of reactant gases, ultimately leading to substantial reduced performance. Also, low levels of water in the electrode result in an increased ohmic resistance due to membrane drying at low humidity levels. In this study, a self-humidifying electrode was prepared by adding a hydrophilic polymer, polyvinyl alcohol (PVA), to the catalyst layer. Glutaraldehyde (GA) was employed as a crosslinking agent to prevent washing of PVA during cell operation. Non-crosslinked hydroxyl groups of PVA assist in the retention of water from the reactant gas. Improvement of the initial performance and durability is predicted at low humidity levels. Due to their water-absorbing characteristics, the novel electrodes are appropriate for applications to self-humidifying MEA.

**Key words** Polymer electrolyte membrane fuel cells(고분자 전해질 연료전지), Self-humidifying membrane electrode assembly (자가 가습 막 전극 접합체), Low humidity(저가습 운전), Poly vinyl alcohol(PVA)

### Nomenclature

$S$  : degree of swelling

$\Delta W$  : water uptake

### 1. 서론

고분자 전해질 연료전지(Polymer electrolyte membrane

fuel cells, PEMFCs)는 최근 청정에너지에 대한 관심이 커지면서 차세대 에너지 대안으로 주목받고 있다.<sup>[1]</sup> 연료전지는 수소와 산소를 반응시켜 얻어진 화학에너지를 전기에너지로 변환시켜 물만 생성되는 친환경적인 대체 에너지이다. 그러나 고분자 전해질 연료전지의 기술은 높은 가격, 낮은 내구성 등의 여러 문제점을 아직 해결하지 못하고 있기 때문에 시장 진입에 어려움을 갖고 있다. 외부 가습기를 통해 수분을 공급하는 일반적인 고분자 전해질 연료전지 시스템에서 물 관리는 전체 시스템에서 중요한 역할을 하고 있는데, 너무 많은 물이 반응 gas와 함께 전극으로 들어오게 되면 전극의 기공을 막아 반응 연료의 이동통로를 방해하여 성능 저하의 원인이 되고, 너무 작은 양의 물이 전극으로 들어오게 되면 막이 건조해지면서 저항 증가로 인한 성능손실

1) Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Energy Research  
E-mail: skipark@kier.re.kr  
Tel: +82-42-860-3048 Fax: +82-42-860-3104

2) Department of Chemical Engineering, Chungnam National University

이 발생하게 된다.<sup>[2]</sup> 연료전지의 핵심 재료인 Nafion 막은 이온전도도를 유지하기 위해 물을 필요로 하는데,<sup>[3]</sup> 수분을 막에 공급하기 위해 연료전지 시스템은 셀에 들어가기 직전 가슴기를 통과하는 복잡한 구조를 가지게 된다. 이러한 이유 등으로 최근에는 가슴기를 없애기 위한 자가 가슴 membrane electrode assembly(self-humidifying MEA)의 개발에 많은 관심이 쏠리고 있다.

친수성 물질을 이용한 자가 가슴 MEA 연구는 활발히 진행되어 지고 있다.<sup>[4-8]</sup> 이전의 연구에서는 친수성 무기물을 전극이나 가스 확산 층(Gas diffusion layer, GDL)에 첨가하였으나 최근 자가 가슴 MEA 연구에서는 친수성 무기물이 실험 중에 씻겨나가는 문제점이 야기되어, 내구성 향상의 방법으로 친수성 유기 고분자를 사용하는 연구가 발표되었다.<sup>[9-11]</sup> Liang 등의 논문에서는 자가 가슴 MEA를 친수성 유기 고분자인 poly vinyl alcohol(PVA)를 MEA의 애노드 전극 층에 첨가하였다. 상대습도 34%, 0.6V 조건에서 60시간동안 정전압 실험을 통해 PVA를 5wt% 첨가한 PVA5 MEA가 가장 좋은 안정성과 높은 성능을 나타내었음을 확인하였다.<sup>[9]</sup>

본 실험에서는, 성능향상과 내구성을 동시에 꾀하기 위한 연료전지 MEA용 자가 가슴 전극 개발을 위한 실험을 진행하였다. Liang 등의 연구에 따르면 전극에 첨가된 소량의 PVA는 전도성 변화에 큰 영향을 끼치지 않으며 전극과 이오노머 사이의 바인더 역할을 수행하는 것을 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 PVA의 높은 친수성으로 인해 운전 중 PVA가 씻겨나가는 것을 방지하기 위해 가교제인 glutaraldehyde (GA)를 PVA와 함께 애노드 전극 층에 첨가하여 가교시켰다. 가교된 PVA의 친수성을 유지하면서 물에 잘 용해되지 않는 특성을 이용하려 하였고 저 가슴에서의 성능과 내구성을 개선해 줄 것이라고 예상하였다. Fig. 1에 PVA와 GA

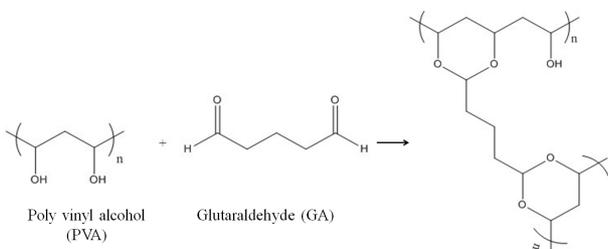


Fig. 1. Chemical reaction of PVA with GA

의 화학적 가교의 모식도를 도시하였다.<sup>[12]</sup>

## 2. 실험 방법

### 2.1 PVA와 가교된 PVA의 특성 비교

PVA(polyvinyl alcohol, 360627, Sigma Aldrich, Mw 9000, 80% hydrolyzed, USA)와 GA(Glutaraldehyde, Sigma Aldrich, 50% in water, USA)를 이용해 순수한 PVA 막과 가교된 PVA막을 제조하였다. 가교된 PVA가 PVA와 GA의 무게 비는 1.6:1로, 이는 실제 가교반응에서 PVA의 하이드록시 그룹과 GA의 카복시 그룹의 반응이 2:1 몰비로 일어나기 때문에 이를 고려하여 무게비로 계산한 값이다. 이는 정량적인 값을 설정하기 위해 계산된 값으로 Kumeta 등의 실험에서 PVA의 가교가 PVA와 가교제는 여러 가지 조건에 따라 가교도가 달라짐을 확인하였고(예를 들어 산도, 온도, 시간 등), 전극 상에서 조건 변화가 어려운 점을 고려하여 가교가 100% 일어나지 않을 것을 예상하였다.<sup>[13]</sup> 막의 제조 공정은 Fig. 2에 나타내었다. 제막할 물질을 물에 첨가 한 후, 유리판에 고르게 코팅하여 상온에서 제막 한 후에 80°C hot plate 위에서 1시간 정도 열처리시켜 순수한 PVA와 가교된 PVA를 막 형태로 제작하였다.

PVA와 가교된 PVA의 팽창성과 용해성을 비교하기 위해서, 막을 80°C 물에 2시간 동안 함침 시킨 후 건조된 막과 팽창된 막의 무게 변화를 관찰하였다. 막의 팽창정도는 식 (1)에 의해 계산하였다. 건조된 막은 50°C 오븐에서 수분 제거 후 측정하였고, 팽창된 막의 무게는 표면의 물기 제거 후에 측정 하였다. 막은 50°C 오븐에서 건조되었다. 또

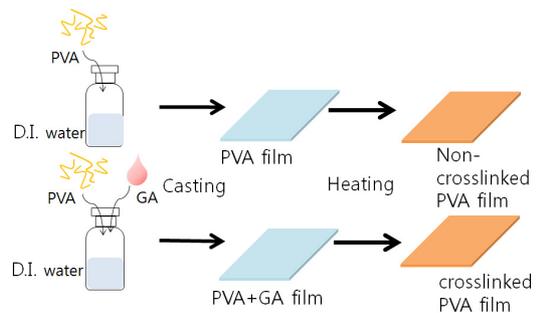


Fig. 2. Preparation of PVA and crosslinked PVA films

한 용해성을 확인하기 위해 팽창된 막을 24시간 동안 50°C 오븐에 건조 시킨 후 감소된 무게를 측정하였다.

$$S = \frac{\text{weight of swollen films}}{\text{weight of dry films}} \quad (1)$$

### 2.2 자가 가습 전극 제조 및 분석

실제 연료전지 MEA 형태에서 PVA와 가교된 PVA의 영향을 확인하기 위해서 전극 층을 제조하였다. 전극 슬러리는 탄소에 백금이 담지 된 촉매(40wt% Pt, Johnson Matthey, USA), 나피온 이오노머를 첨가하여 기본 전극 슬러리를 만들었고, 자가 가습 전극 층에 사용되어질 전극 슬러리는 고정된 PVA 함량 1wt%와 GA를 각각 0.31, 0.62, 1.22wt% 첨가하여 제조하였다. 이오노머는 전체 고형물질의 30wt%가 되도록 첨가하였다. 각 PVA와 GA의 함량과 전극에 대한 명명은 Table 1에 나타내었다.

가교된 PVA가 첨가된 전극의 젖음 특성을 확인하기 위해서 각 전극의 접촉각과 함수율을 측정하였다. 전극 층만의 분석을 위해 전극 층은 디스크 모양의 펠렛을 제조하여 측정하였다. 펠렛 제조 공정은 Fig. 3에 나타내었다. 펠렛을 제조 할 때, MEA 제조에 많이 사용되는 공정인 데칼 기법을 고려하여 MEA 제조와 동일한 압력을 가해 실제 연료전지에서 운전되어질 MEA의 전극 층과 비슷한 기공 형성을 모사하였다.

제조된 펠렛은 PVA와 GA의 가교를 위해 80°C에서 4시간 동안 열처리를 해주었다. 접촉각 측정은 가교가 끝난 각 펠렛 표면에 물방울을 떨어뜨려서 확인하였는데 이미지 분석으로 각 전극 표면의 친수성을 확인하였다. 또한 전극의

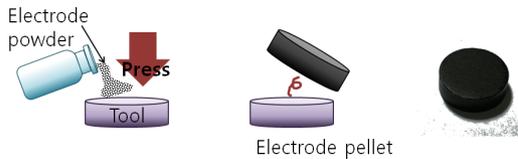


Fig. 3. Preparation of PVA and crosslinked PVA electrode pellets

함수율을 통해 표면뿐만 아니라 저 가습에서 전극 층의 물 함유를 예측하였다. 전극의 함수율은 다음과 같은 식 (2)에 의해 계산 하였다.

$$\Delta W = \left( \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

$W_{wet}$ 은 펠렛의 물에 의한 팽창 무게이고,  $W_{dry}$ 는 건조된 펠렛의 무게로 실험은 50°C 오븐에서 건조된 펠렛의 무게( $W_{dry}$ )를 측정 한 후 상온의 물에 24시간 동안 침수시킨 펠렛의 무게( $W_{wet}$ )를 측정 하여 계산하였다.

실제 MEA를 제조하여 전극 표면의 특성을 확인할 수도 있지만 이 경우, 전해질막이 수분으로 인해 팽창이 일어나 젖음성과 함수율의 정확한 측정이 어렵다.

### 3. 실험 결과

#### 3.1 PVA와 가교된 PVA의 물 특성 분석

Fig. 4에서는 가교되지 않은 PVA와 가교된 PVA 막의 용해 정도를 보여준다. 그림과 같이 순수한 PVA막은 99% 용해되어 연료전지의 작동 온도인 80°C에서 PVA가 운전 중 씻겨갈 수 있다는 가능성을 제기하였고, 가교된 PVA막

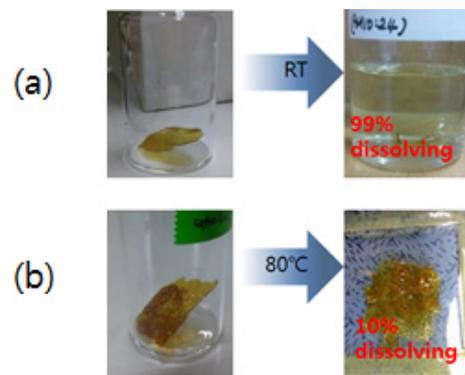


Fig. 4. Dissolution test of PVA (a) and crosslinked PVA (b) films in water

Table 1. Electrodes with different crosslinked PVA contents

Electrode Name	PVA0GA0	PVA1GA0	PVA1GA0.5	PVA1GA1	PVA1GA2
contents	Pt/C, Nafion	Pt/C, Nafion, PVA 1wt%	Pt/C, Nafion, PVA 1wt%, GA 0.31 wt%	Pt/C, Nafion, PVA 1wt%, GA 0.61 wt%	Pt/C, Nafion, PVA 1wt%, GA 1.22 wt%

의 경우에는 10% 정도 용해되어 순수한 PVA에 비해 용해성이 많이 낮음을 확인할 수 있었다. 또한 순수한 PVA의 경우에는 막이 전부 용해되어 팽창정도를 확인할 수 없었고, 가교된 PVA의 경우에는 팽창도인 S 값이 약 4.21로 약 4배정도의 물을 함유할 수 있음을 확인하였다. 팽창도 실험 결과를 통해 너무 많은 PVA가 전극 층에 들어가게 되면 PVA의 높은 팽창도에 의해 전극층의 기공이 막혀 연료의 흐름을 방해할 수 있을 것으로 예측되어 진다.

실험의 결과로 가교된 PVA는 낮은 용해성과 높은 팽창성을 가지는 것을 확인하였다. Fig. 1의 가교 모식도와 같이 PVA의 하이드록시 그룹과 GA의 카보닐 그룹이 가교를 형성하는데 넣어준 가교제 양을 고려하면 PVA의 모든 하이드록시 기가 가교가 되어야 하지만 실제로는 100% 가교되지 않고 미반응된 하이드록시 기가 남기 때문에 친수성을 가지면서 용해도는 낮은 특성을 가질 수 있는 것이다. 이를 연료전지용 전극에 적용하면 본 실험 목적에 맞는 결과가 예측 가능할 것이다.

### 3.2 자가 가슴 전극의 특성.

MEA에 적용되었을 때의 물 관리를 예측하기 위해 자가 가슴 전극의 접촉각과 흡수율 측정 실험을 진행하였다. Fig. 5는 PVA와 GA 함량에 따른 자가 가슴 전극의 접촉각 결과이다.

Fig. 5의 결과에 나타난 값과 같이, PVA는 전극의 친수성을 증가 시켜 주고 GA 함량이 늘어남에 따라 친수성질이 감소하여 전극 층의 접촉각이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 GA의 함량이 증가할수록 PVA의 친수성을 담당하는 하이드록시 그룹이 GA의 카보닐 기와 더 많은 가교를 형성하고, 이로 인해서 GA 함량에 따른 친수성의 변화가 생기게 된 결과이다. GA가 들어가지 않은 PVA1GA0 전극은 가장

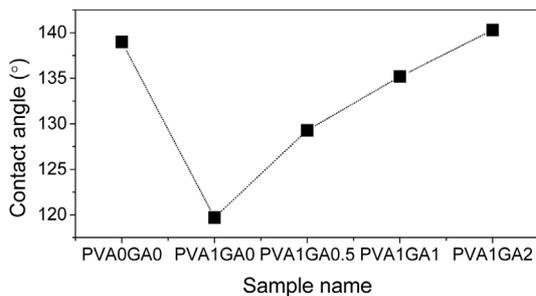


Fig. 5. Contact angles of water droplet on the various electrode pellets

낮은 접촉각을 가지고, 가장 많은 GA가 첨가된 PVA1GA2 샘플의 경우에는 아무것도 첨가하지 않은 PVA0GA0 샘플과 비슷한 값을 갖게 되는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 가교가 너무 많이 진행되면 PVA의 효과를 확인할 수 없게 되어 본 실험에서 목표로 하는 저 가슴에서의 성능향상은 기대하기 힘들 것으로 예상되어 진다

이와 비슷한 결과로 예상되는 함수율의 결과는 Fig. 6에 각 함량 별 펠렛의 결과 값을 계산하여 그래프로 나타내었다. 각 펠렛의 함수율 결과는 접촉각과 같은 이유로 비슷한 결과가 예상되어 지며, 전극 층 사이에 존재하는 친수성 물질이 외부에 존재하는 물을 끌어들이어 전극 층의 기공을 통해 물이 함침 된다. 때문에 친수성이 강할수록 높은 함수율을 갖게 되고 소수성이 강할수록(가교가 많이 진행될수록) 낮은 함수율을 갖게 된다.

가교된 PVA가 첨가된 자가 가슴 전극을 MEA에 적용하여 자가 가슴 MEA를 제조하게 된다면, 연료전지 성능을 측정할 때 가슴기를 통해 공급되는 수분과 반응 후 생성되는 수분을 전극 층 안의 친수 물질들이 끌어당겨 이오노머와 막에 물을 보충해줄 것이다. 특히 연료극에만 적용할 경우 더 효과적이며 역확산을 통해 공기극의 플러딩을 막아 주고 연료극의 수분을 공급해 줄 수 있다.

열처리를 통한 PVA와 GA의 가교 여부를 확인하기 위해 전극을 KBr(Potassium bromide) 파우더와 함께 갈아 펠렛을 제조 후 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)분석을 이용한 열처리 전 후의 스펙트럼을 비교하였다. FT-IR의 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 가장 큰 변화 스펙트럼으로 PVA의 하이드록시 그룹과 GA의 카보닐 그룹을 찾을 수 있다. Fig. 1의 PVA와 GA의 가교 모식도를

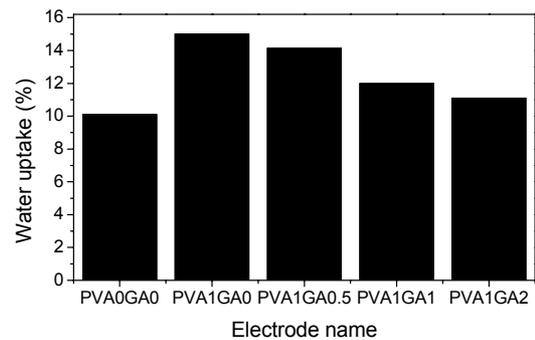


Fig. 6. Water uptake levels of the pellets with varying PVA and GA contents

참고하여 FT-IR 분석 결과를 확인한다면 PVA의 가교 여부를 확인할 수 있다. 가장 큰 변화를 보이는 스펙트럼 3550-3200  $cm^{-1}$ 과 1750-1735  $cm^{-1}$  부위는 각각 PVA의 하이드록시 그룹(O-H), 카보닐 그룹(C=O)를 나타내는데 가교 전에 비해 피크의 크기가 확연히 줄어들어 열처리를 통한 PVA와 GA의 가교 형성을 확인할 수 있었다.

가교되지 않은 PVA와 가교된 PVA가 전극 층에 형성된 모습을 확인하기 위해 scanning electron microscope(SEM) 이미지 분석을 Fig. 8에 나타내었다. (a)의 경우 PVA1GA0 전극의 SEM 이미지로, 전체적으로 고분자가 전극 사이사이에 붙어서 전극 층을 형성하고 있는 것을 확인할 수 있었다. (b)는 PVA1GA1 전극의 이미지로, (a)의 형상과 거의 비슷하나 (a)에 비해 고분자 덩어리들이 촉매를 약간 뭉치게 하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 이미지를 통해 연료 전지의 성능 평가에서 기대할 수 있는 점은 PVA1GA0 전극의 경우, 고분자가 고르게 분포되어 있어 저 가습에서의 초기 성능에서 높은 성능을 나타낼 수 있겠으나 장기 운전 하에 될 시, 전극 층의 기공을 통해 들어온 물에 의해 고분자가 씻겨 연료와 함께 흘러 나가 내구성이 저하될 수 있다고 예상할 수 있다. 반면에 가교된 PVA가 들어간 전극의 경우 촉매 층이 일부 뭉쳐져 삼상계면 형성에 약간 불리할 수는 있겠으나 친수성질에 의해 저 가습에서 성능 향상과 내구성 개선에 도움을 줄 것이라고 예상되어진다.

수소이온이 애노드에서 캐소드로 이동하게 될 때, 극성물

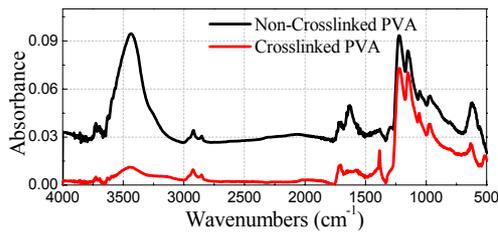


Fig. 7. FT-IR spectra from PVA and crosslinked PVA

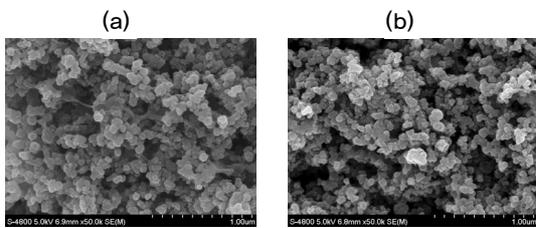


Fig. 8. SEM images of (a) PVA1GA0 and (b) PVA1GA1 electrodes

질인 물이 함께 흘러가는 현상을 전기 삼투 항력(electro-osmotic drag) 이라고 하는데 저 가습 조건에서 애노드 전극 층은 점점 메마르게 되고 캐소드는 생성된 물과 더불어 수소이온과 함께 이동한 물에 의해 플러딩에 의한 성능 감소를 초래할 수 있다.<sup>[2]</sup> 그렇기 때문에 대부분의 자가 가습 MEA 연구에서 친수성 물질을 애노드 전극 층에 첨가한다. 본 실험에서 분석한 전극 층에서의 친수성 물질의 특성을 통해 우리는 다음과 같은 MEA의 물 제어 현상을 예상할 수 있게 된다. MEA 상에서 가교된 PVA가 첨가된 자가 가습 전극에 기대할 수 있는 역할은 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서와 같이 애노드 전극 층의 PVA가 연료와 함께 공급되어지는 물을 표면에서 잡아서 이온노머가 필요로 하는 수분을 보충해 주어 전극 층의 이온전도도를 향상시켜주고, 전극 층의 높은 함수율로 인해 캐소드 전극 층에서 생성되어지는 물을 애노드 전극 층이 역확산으로 끌어들여, 전극이 메마르는 것을 방지 할 수 있게 된다. 역확산으로 인해 애노드 전극 층으로 끌어들여진 물은 생성된 이온과 결합하여 하이드로늄(hydronium) 등의 이온 형태로 전해질을 통과하여 이온전도도 향상에 도움을 준다. 역확산으로 인해 애노드 전극 층으로 끌어들여진 물은 생성된 이온과 결합하여 하이드로늄(hydronium) 등의 이온 형태로 전해질을 통과하여 이온전도도 향상에 도움을 준다. 향후 여기에서 개발한 전극을 이용하여 실제 MEA를 제조하여 성능 및 내구성을 평가할 예정이다.

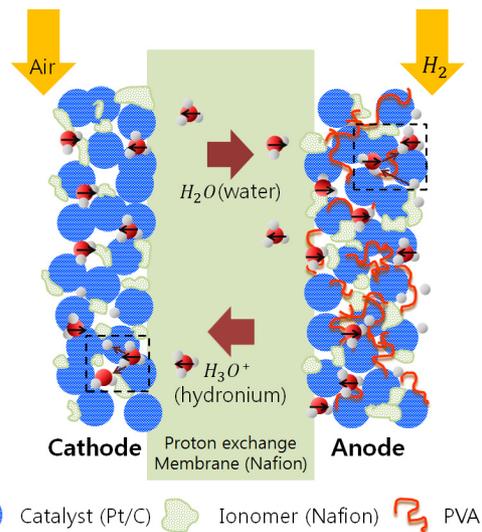


Fig. 9. The schematic of the self-humidifying MEAs with crosslinked PVA in anode catalyst layer

## 4. 결론

본 실험에서는 자가 가습 MEA에 적용할 PVA의 물 특성 분석을 통해 저 가습 조건에서 운전될 연료전지에 적용할 물 제어에 초점을 맞춘 연구를 진행하였다. 이에 새롭게 사용된 물질로 친수성 고분자인 PVA를 전극 층에서 가교시킴으로 저 가습에서의 성능향상을 꾀하였고, 가교구조를 통한 내구성 향상까지도 기대할 수 있게 되었다.

그러나 전극의 물 특성 분석을 통해 가교가 너무 많이 된 PVA를 첨가할 시 PVA의 친수성을 잃게 되어 저 가습에서의 성능향상 기대가 어려워질 것과, 막의 팽창도 실험을 통해 너무 많은 PVA가 전극 층에 첨가되면 높은 팽창도에 의해 전극 층의 기공을 막아 연료의 이동과 이오노머의 이온전도 유로를 막게 되는 점 등이 예상되어 진다. 향후 연료전지용 MEA 개발을 위해서는 이러한 물 특성 분석들을 고려하여 최적의 전극 조건을 찾아 MEA를 설계해야 할 것이다.

## 감사의 글

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업으로 수행되었습니다(B4-2423-01).

## References

- [1] Ryan O'Hayre, suk-won Cha, 2009, "Fuel cell fundamentals", 2nd ed, America.
- [2] K. Jiao, X. Li, 2011, "Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells", *Progress in Energy and Combustion Science*, 37(3), 221-291.
- [3] S.D. Yim, Y.J. Sohn, SH Park, 2011, "Fabrication of microstructure controlled cathode catalyst layers and their effect on water management in polymer electrolyte fuel cells", *Electrochemical Acta*, 56(25), 9064-9073.
- [4] L. Wang, S.G Advani, A.K. Prasad, 2012, "Ionic Liquid-based composite membrane for PEMFCs operations", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 15(4), B44-B47.
- [5] G.G. Kumar, A.R. Kim, K.S. Nahm, 2009, "Nafion membrane modified with silica sulfuric acid for the elevated temperature and lower humidity operation of PEMFC", *International J. of Hydrogen Energy*, 34(24), 9788-9794.
- [6] M. Amjadi, S. Rowshanzamir, S.J. Peighambaroust, Hosseini, 2010, "Investigation of physical properties and cell performance of Nafion/TiO<sub>2</sub> nanocomposite membranes for high temperature PEM fuel cells", *International J. of Hydrogen Energy*, 35(17), 9252-9260.
- [7] E. Endoh, S. Terazono, H. Widjaja, Y. Takimoto, 2004, "Degradation Study of MEA for PEMFCs under Low Humidity Conditions", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7, A209-A211.
- [8] Y. Lee, B. Kim, Y. Kim, 2009, "Effects of self-humidification on the dynamic behavior of polymer electrolyte fuel cells", *International J. of Hydrogen Energy*, 34(4), 1999-2007.
- [9] H. Liang, L. Zheng, S. Liao, 2012, "Self-humidifying membrane electrode assembly prepared by adding PVA as hygroscopic agent in anode catalyst layer", *International J. of Hydrogen Energy*, 37(17), 12860-12867.
- [10] S. Hou, S. Liao, D. Dang, H. Zou, T. Shu, L. Du, 2014, "Self-humidifying membrane electrode assembly prepared by adding microcrystalline cellulose in anode catalyst layer as preserve moisture", *International J. of Hydrogen Energy*, 39(24), 12842-12848.
- [11] S. Hou, S. Liao, Z. Xiong, H. Zou, D. Dang, R. Zheng, T. Shu, Z. Liang, X. Li, Y. Li, 2015, "Improvement of proton exchange membrane fuel cell performance in low-humidity conditions by adding hygroscopic agarose powder to the catalyst layer", *Journal of power sources*, 273, 168-173.
- [12] H.S. Mansur, C.M. Sandahira, A.N. Souza, 2008, FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde, *Materials Science and Engineering*, C 28, 539-548.
- [13] J.W. Rhim, H.B. Park, C.S. Lee, J.H. Jun, D.S. Kim, Y.M. Lee, 2009, Crosslinked poly (vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes, *Journal of Membrane Science*, 238(1-2), 143-151.