

고분자 전해질 연료전지에서 sPEEK 막을 이용한 전극과 막 합체(MEA)의 열화에 관한 연구

이혜리 · 이세훈 · 황병찬 · 나일채* · 이정훈* · 오성준* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
57922 전남 순천시 중앙로 255
*(주)CNL Energy
57922 전남 순천시 중앙로 255

(2016년 1월 22일 접수, 2016년 2월 11일 수정본 접수, 2016년 2월 12일 채택)

Study on the Degradation of MEA Using Sulfonated Poly(ether ether ketone) Membrane in Proton Exchange Membrane Fuel Cells

Hye-Ri Lee, Se-Hoon Lee, Byung-Chan Hwang, Il-Chai Na*, Jung-Hun Lee*, Sung-June Oh* and Kwon-Pil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 255, Jungang-Ro, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea

*CNL Energy Co, 255, Jungang-Ro, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea

(Received 22 January 2016; Received 11 February 2016; accepted 12 February 2016)

요 약

최근에 저가의 고분자 전해질 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC)용 비불소계 전해질 막 연구 개발이 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 sulfonated Poly (ether ether ketone) (sPEEK) MEA 내구성을 시험하기 위해 열화 가속화 기법을 이용하여 막과 전극이 동시에 열화되는 MEA 열화 실험을 진행하였다. 열화 전과 후에 I-V 분극곡선, 수소투과도, 전극 활성 면적, 막 저항과 부하 전달 저항을 측정하여 열화 전과 후를 비교하였다. sPEEK 막의 수소 투과도는 낮았지만, 저가습 OCV 조건에서 발생하는 라디칼에 Nafion과 같은 불소계막보다 sPEEK 막이 약했다. MEA 열화 실험 결과 144시간 후와 271시간 후 성능이 각각 15%와 65% 감소하였다. 144이후 급격한 성능감소의 주요인은 막에 발생한 핀홀의 Pt/C 입자에 의한 shorting 현상이라고 본다.

Abstract – Recently, there are many efforts focused on development of more economical non-fluorinated membranes for PEMFCs (Proton Exchange Membrane Fuel Cells). In this study, to test the durability of sPEEK MEA (Membrane and Electrode Assembly), ADT (Accelerated Degradation Test) of MEA degradation was done at the condition that membrane and electrode were degraded simultaneously. Before and after degradation, I-V polarization curve, hydrogen crossover, electrochemical surface area, membrane resistance and charge transfer resistance were measured. Although the permeability of hydrogen through sPEEK membrane was low, sPEEK membrane was weaker to radical evolved at low humidity and OCV condition than fluorinated membrane such as Nafion. Performance after MEA degradation for 144 hours and 271 hours were reduced by 15% and 65%, respectively. It was showed that the main cause of rapid decrease of performance after 144 hours was shorting due to Pt/C particles in the pinholes.

Key words: PEMFC, sPEEK, MEA Degradation, Accelerated stress test, Durability

1. 서 론

연료전지는 효율이 높고 공해물질 배출이 없는 청정에너지의 특성을 가지고 있어 문제가 되고 있는 에너지 및 환경문제를 동시에 해결할 수 있는 대체에너지로서 최근 국내외에서 상용화를 위한 연

구개발이 활발히 진행되고 있다. 특히 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 고체고분자막을 이용하여 운전 온도가 비교적 낮고 효율이 높기 때문에 수송용 및 정치용으로 사용하기에 적합하다는 장점이 있지만, 가격이 비싸고 수명이 짧다는 문제점으로 인해 상용화에 걸림돌이 되고 있다[1,2]. PEMFC가 고가인 이유는 전극과 고분자막의 가격이 비싸기 때문인데, 고분자막은 제작 단가가 높은 불소계막을 이용하기 때문이다. PEMFC의 가격을 낮추기 위해 가격이 비싼 불소계막 대신 비교적 저렴한 탄화수소계막을 이용하는 연구가 진행되고 있다.

상용화를 위해서 정치형 PEMFC는 40,000시간, 수송용 PEMFC

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

는 5,000시간의 수명이 요구되고 있으나[3], 낮은 온도의 운전 조건임에도 불구하고 아직 목표 수명을 달성하지 못한 상태다. 특히 수송용으로 사용되는 PEMFC는 빈번한 On/Off 반복과 진동 등의 열악한 운전 조건으로 인해 그 수명은 더욱 짧을 수밖에 없다[4-9]. 수명이 짧아지게 하는 열화 원인은 PEMFC를 구성하고 있는 여러 요소들에 모두 존재하지만, PEMFC의 핵심 요소인 고분자 전해질 막의 열화가 장시간 운전 후 PEMFC 성능저하에 많은 영향을 주고 있다. 고분자막의 열화원인은 크게 열에 의한 열화(thermal degradation), 수축 팽창 및 압력 등에 의한 물리적인 열화(mechanical degradation)와 이온오염, 라디칼에 의한 전기화학적 열화를 포함한 화학적인 열화(chemical degradation)로 분류할 수 있다[3]. 이들 고분자막의 열화에 의해 막이 얇아지거나 뚫려 양쪽 전극이 전기적으로 연결되면 shorting 현상에 의해 MEA 수명이 다하게 된다. 위와 같은 열화에 의한 성능저하는 불소계고분자막이나 탄화수소계고분자 막 모두에 적용되는데, 일반적으로 탄화수소막이 불소계막에 비해 내구성이 약해 이를 보완하고자 많은 연구들이 진행되고 있다[8].

본 연구에서는 탄화수소계막인 sPEEK 막에 전극을 접착시킨 막 전극합체(MEA)를 제조하여 막 열화와 MEA 열화에 대한 실험을 진행하였다. 고분자 전해질 막으로 sPEEK 막의 제조 및 성질에 대한 연구들[10-14]이 있으나, PEMFC 운전조건에서 sPEEK MEA의 열화 및 내구성 평가에 대해 연구한 내용은 거의 없다. 본 연구에서는 sPEEK MEA를 열화 가속화 기법을 이용하여 막 열화와 MEA 열화에 대해 실험하였다.

2. 실험

2-1. sPEEK 막 제조 및 MEA 제조

sPEEK (sulfonated Poly(ether-ether-ketone)는 Poly(ether-ether-ketone) (PEEK, Victrex, 450PF)와 진한 황산(SAMCHUN Chemical, 95 wt%)을 1 g : 25 ml의 비율로 원형 플라스크에 넣어 대기압, 25 °C 항온조 하에 60시간 동안 상부교반기를 이용하여 술폰화시킨 후, 상부교반 중인 얼음물이 담긴 수조에 교반기 중심부에 용액을 부어 고체화된 sPEEK 고분자를 얻었다. 그 후, pH 5~6 사이가 될 때 까지 증류수 세척을 진행하고, 80 °C 오븐에서 하루 정도 건조시켜 제조하였다[15].

sPEEK 막은 앞서 제조된 sPEEK와 Dimethylacetamide (DMAc, SAMCHUN Chemical, 99.5 wt%)를 sPEEK와 DMAc의 질량 기준 비율을 1:9로 하여 바이알에 넣고[16], 4~50 °C 핫플레이트에서 2~3시간 교반하여 모두 용해시킨 다음 유리판에 200 μm의 두께로 캐스팅한 뒤, 50 °C 오븐에서 4~6시간 건조 후 유리판에서 떼어내어 제조하였다.

두께가 20 μm인 sPEEK 막 양면에 데칼 방법에 의해 Pt/C 전극 입자를 코팅해 anode와 cathode 모두 Pt 함량이 0.4 mg/cm² 인 MEA를 제조하였다. 이 때, 전극 접착 온도는 120 °C 이었으며, 촉매와 막 사이의 접착제 역할을 하는 바인더는 불소계 바인더인 Nafion ionomer (5 wt% Nafion perfluorinated resin solution, Aldrich)를 이용하였다.

2-2. sPEEK MEA의 성능 및 전기화학적 특성 측정

MEA의 성능 및 특성은 I-V 분극곡선, 수소투과전류밀도(Hydrogen crossover current density, HCCD), 전기화학적 표면적(Electrochemical

surface area, ECSA), 막 저항(High frequency resistance, HFR) 및 부하전달 저항(Charge transfer resistance, CTR)을 측정하여 비교하였다.

I-V 분극곡선은 anode와 cathode에 각각 수소(1.5 Stoi)와 공기(2.0 Stoi)를 공급하고, 전류 변화에 따른 전압을 Loader로 측정하였다.

HCCD는 Potentiostat (Solatron, SI 1287)을 이용한 LSV (Linear sweep voltammetry) 방법으로 수소투과 전류(Hydrogen crossover current)를 측정해 비교하였다. LSV는 anode와 cathode에 각각 수소(40 ml/min)와 질소(200 ml/min)를 공급하고, 실험조건을 다르게 하여 scan rate 1 mV/sec로 0~0.4 V 범위에서 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다.

ECSA는 Potentiostat를 이용한 Cyclo voltammetry (CV)로 측정하였다. CV는 anode와 cathode에 각각 수소(40 ml/min)와 질소(200 ml/min)를 공급하고, 실험조건을 다르게 하여 Scan rate 30 mV/sec로 전압을 변화시키면서 전류를 측정하는데, 14 cycle 후 측정된 값을 택했다.

막 저항 및 부하전달 저항은 Impedance analyser (Solatron, SI 1287)를 이용해 측정하였다. 임피던스 측정은 anode와 cathode에 각각 수소(93 ml/min)와 공기(296 ml/min)를 공급하고, 실험조건을 다르게 하여 DC current 1A, AC amplitude 100 mA, Frequency 100,000 Hz ~0.1 Hz 범위에서 측정하였다.

이 때, 위의 모든 측정은 단위 전지 온도 70 °C, 상대습도 100%에서 측정하였다.

2-3. 열화 실험

전기화학적 전해질 막 열화 실험은 다음과 같이 실시하였다. 전극 면적이 9 cm²인 MEA를 단위 전지에 체결하고 단위 전지 온도, 유량, 상대습도(RH) 등을 Station (CNL Energy Co., Korea)을 이용하여 제어하였다. sPEEK MEA를 열화시키기 위해 OCV 상태, 단위 전지 온도 80 °C, anode RH 0%, cathode RH 60% 조건에서 144시간 운전하였다. 이후 OCV 변화, I-V 분극곡선, HCCD, ECSA를 측정하여 막 열화 전후의 변화를 비교하였다.

막과 전극을 동시에 열화시키는 MEA 열화 실험은 다음과 같이 실시하였다.

MEA의 열화 가속 운전은 단위 전지 온도 80 °C, anode RH 30%, cathode RH 100%에서 OCV (30 sec) - 0.6 V (10 sec) 사이클을 144시간까지 반복하였고, 144시간 이후 271시간까지는 양극 모두 RH를 100%로 하고 다른 조건은 동일하게 진행하였다. 이후 OCV 변화, I-V 분극곡선, HCCD, ECSA를 측정하여 MEA 열화 전후의 변화를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. sPEEK 막의 열화

전기화학적으로 라디칼이 많이 발생하는 OCV, 저 가습 조건에서 막 열화 실험을 진행하여 sPEEK 막의 내구성을 검토하였다. 80 °C, anode RH 0%, cathode RH 60% 조건으로 144시간 열화 가속 실험하였다. 가속 실험 전후 I-V 성능을 비교해 Fig. 1에 나타냈다. 144시간 후 0.6 V에서 성능이 약 16% 감소하였다. 같은 조건에서 20% 이상 I-V 성능이 감소한 불소계막에 비해 성능감소가 작다[17]. 이와 같은 결과는 일반적으로 탄화수소막이 불소계막보다 내구성이

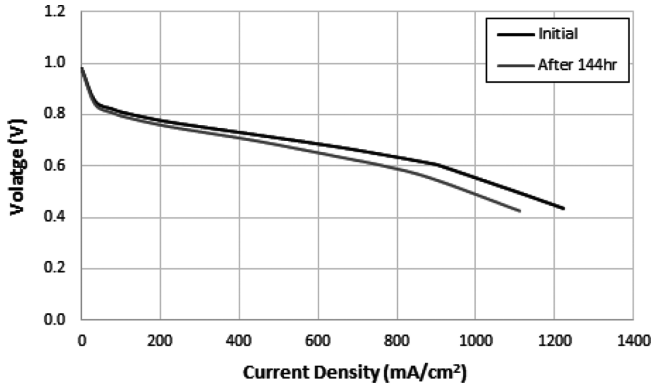


Fig. 1. I-V polarization curve of sPEEK MEA after membrane degradation.

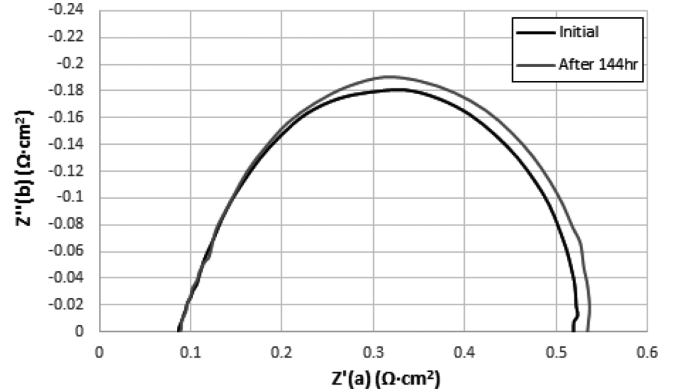


Fig. 3. Impedance analysis of sPEEK MEA after membrane degradation.

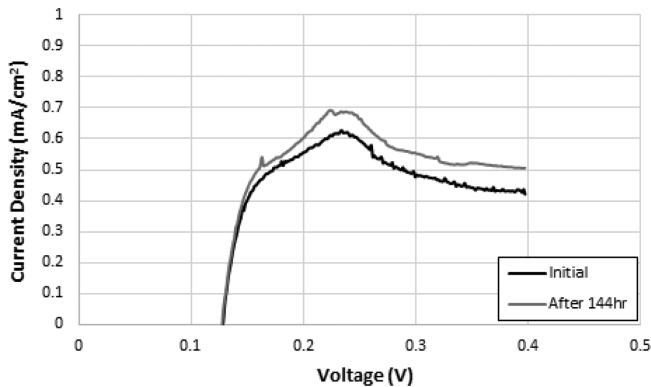


Fig. 2. Hydrogen crossover current density of sPEEK membrane after membrane degradation.

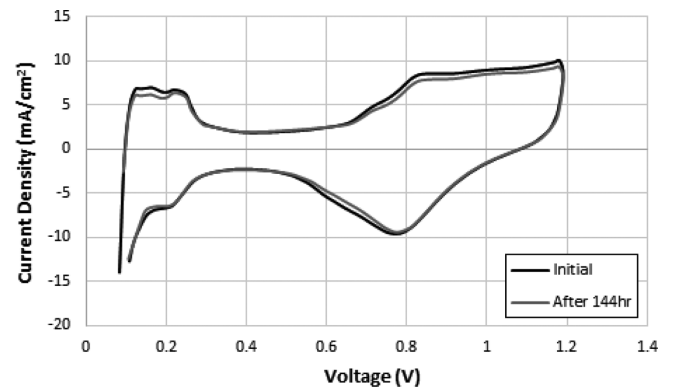


Fig. 4. Cyclo voltammetry of sPEEK MEA after membrane degradation.

약하다고 알려져 있는 것과 상반된다. PEMFC에서 저 기습 OCV 조건에서는 불소계막의 경우 라디칼이 많이 발생해 막 열화 속도가 큰 데 같은 조건에서 sPEEK 막 MEA의 라디칼 발생량이 작기 때문이라고 생각된다.

막 열화 전후 LSV 방법에 의해 수소 투과 전류밀도를 측정해 Fig. 2에 나타냈다. 열화 전 수소 투과 전류밀도가 0.3 V에서 0.5 mA/cm²로 불소계막(1.8 mA/cm²)의 1/3도 안 된다[17]. 막을 열화시키는 라디칼은 백금 촉매 상에서 수소와 산소가 만나서 발생하는데 가스 투과도가 낮으면 그만큼 라디칼 발생속도가 늦어져 sPEEK막의 열화 속도가 느린 이유가 된다. 그러나 144시간 열화 후 수소 투과도는 약 16% 증가하였는데 같은 조건에서 불소계막은 12% 증가하였다[17]. 이것은 sPEEK 막이 수소 투과도가 작아 라디칼 발생속도가 작지만 sPEEK 막이 불소계막에 비해 라디칼에 약하기 때문에 나타난 결과라고 본다.

막 열화 전후 임피던스를 측정해 Fig. 3에 나타냈다. 막 저항 및 막과 전극 접촉저항을 나타내는 HFR (High Frequency Resistance)이 0.087 Ω·cm²에서 0.09 Ω·cm²로 약 3% 증가했다. 수소 투과도가 16% 증가한 것에 비해 HFR 증가폭은 작다. 핀홀 형성 등에 의해 수소 투과도가 증가해도 막 저항과 막과 전극의 접촉 저항에 큰 영향을 주지 않음을 확인한 것이다. 임피던스에서 전극의 활성을 나타내는 CTR은 0.515 Ω·cm²에서 0.535 Ω·cm²로 약 4% 증가하였다. 전극 촉매인 백금 입자의 성장에 의한 활성 면적 감소에 따른 것으로 Fig. 4의 CV에서 보다 정확히 확인할 수 있다. 막 열화 전후 ECSA가 32.6 m²/g에서 28.1 m²/g으로 약 14% 감소했다. 막 열화 과정에서 전극 열화도

진행되었음을 보인 것이고, 전극 열화에 의해 수소 투과 전류밀도가 실제보다 더 작은 값을 나타냈음을 알 수 있다[17].

3-2. sPEEK MEA의 열화

막과 전극을 동시에 열화시키는 가속시험을 이용하여 sPEEK 막으로 만든 MEA의 내구성을 평가하는 실험을 하였다. 가속시험 방법은 anode RH 30%, chthode RH 100%에서 OCV (30 sec) - 0.6 V (10 sec) 사이클을 144시간까지 반복하였고, 144시간 이후 271시간까지는 양극 모두 RH를 100%로 하였다. 막 열화 조건과 전극 열화 조건을 합한 조건으로, OCV와 anode 저 기습 조건은 막 열화 조건이고, 0.6 V에서 OCV까지 전압변화와 cathode RH 100% 조건은 전극 열화 조건이다. 그리고 OCV에서 체류시간을 길게 하고 0.6 V에서 체류시간을 10초로 짧게 하였는데 0.6 V에서 체류시간은 전극이나 막 열화에 영향을 주지 않고, OCV에서는 막 열화에 영향을 주기 때문에 시간을 길게 하여 실험하였다.

열화 가속시간 144시간, 271시간 후 I-V 분극곡선을 Fig. 5에 나타냈다. 144시간까지는 OCV 감소가 없었으나, 271시간 후 OCV가 0.979 V에서 0.826 V로 16% 감소하였다. 144시간에서 271시간 사이의 급격한 OCV감소는 shorting 현상에 의한 것으로 보인다. 0.6 V에서 전류밀도 감소가 144시간까지 15%, 271시간까지 65% 감소하였다. 144시간 이후의 급격한 성능 감소 또한 shorting 현상에 의한 것이라는 것을 Fig. 6의 LSV 그래프에서 확인할 수 있다. 271시간에서 shorting 저항 값이 20 Ω·cm²로 감소해 처음의 1/100도 되지 않은 것을 LSV 기울기로 알 수 있다. 이와 같은 shorting은 상대 습

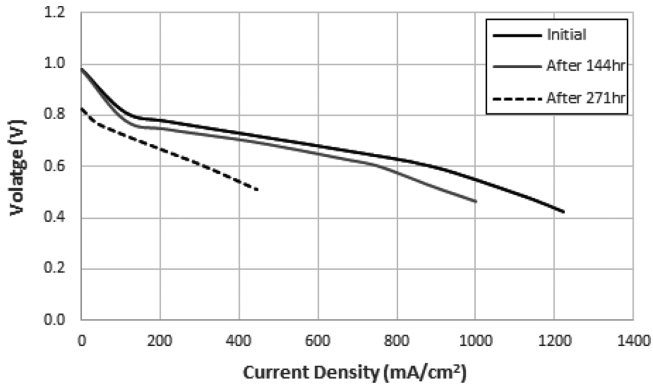


Fig. 5. I-V polarization curve of sPEEK MEA after MEA degradation.

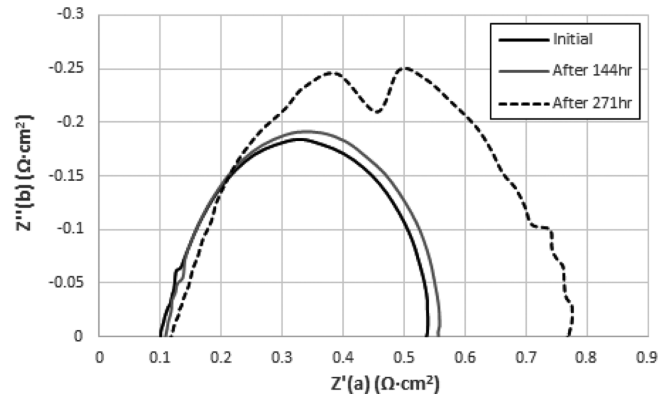


Fig. 7. Impedance analysis of sPEEK MEA after MEA degradation.

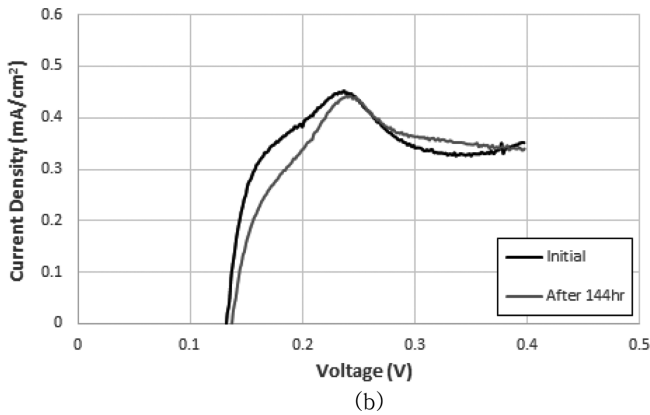
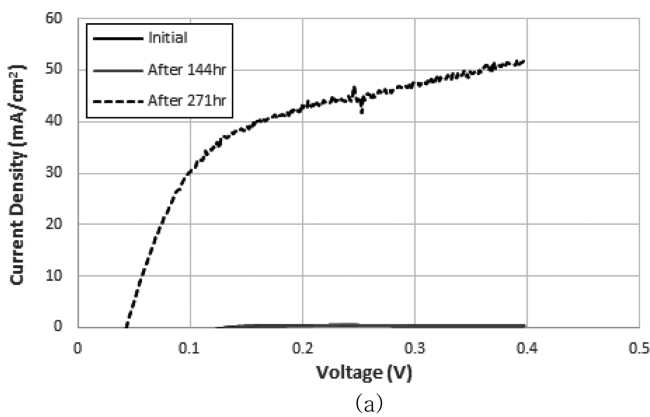


Fig. 6. Hydrogen crossover current density of sPEEK MEA after MEA degradation (a) Initial, After 144 hr and 271 hr, (b) Initial and After 144 hr.

도가 높을 때 접착제 역할을 하는 ionomer가 탄화수소계가 아닌 불소계 Nafion ionomer이기 때문에 접착력이 약해져서 막에 형성된 핀홀로 Pt/C입자가 이동해 들어가 anode와 cathode를 연결해서 발생한 것으로 생각된다. 271시간의 LSV를 보면 수소투과 전류밀도도 30 mA/cm^2 이상이어서 핀홀 형성 등에 의한 막 열화도 많이 발생했음을 볼 수 있고, 144시간까지는 수소 투과 전류밀도가 0.4 mA/cm^2 도 안 되어 막 열화가 이 시간까지는 크지 않았다. 그러나 핀홀이 형성되어 수소 투과도가 커지면서 라디칼 생성 속도가 증가하고 [18], 라디칼에 의한 탄화수소막의 열화 속도가 급격히 증가해 271 시간에는 수소투과도가 30 mA/cm^2 이상이 된 것이다. 그러므로 sPEEK MEA의 내구성을 향상시키기 위해서는 sPEEK막과 잘 맞는

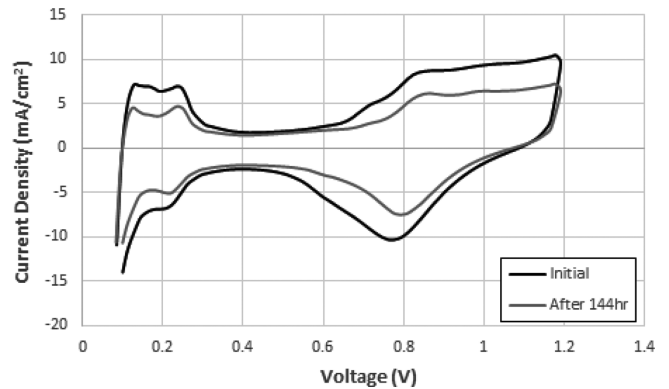


Fig. 8. Cyclo voltammetry of sPEEK MEA after MEA degradation.

탄화수소계 ionomer 바인더가 개발되어야 한다.

전극열화는 얼마나 되었는지 파악하기 위해 CV를 측정된 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 144시간까지 전극활성 면적 감소는 46.9%로 전극열화속도도 컸다. 271시간 경과 후의 CV는 shorting 현상 때문에 측정하지 못하였으나 백금 입자 성장에 의한 활성 면적 감소가 계속 진행되어 전극활성 면적감소가 더 많이 진행되었음을 임피던스의 CTR 값의 증가에 의해 확인할 수 있다(Fig. 8).

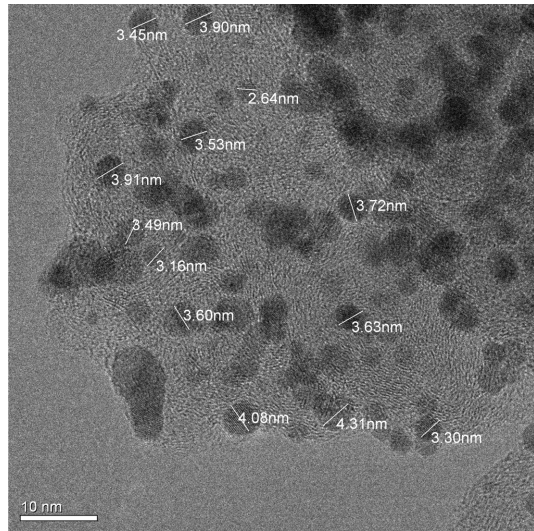
백금 입자 성장을 확인하기 위해 271시간 가속 시험 후 셀을 해체하고 MEA에서 전극을 분리하여 TEM을 이용하여 백금 입자 크기를 분석하였다(Fig. 9). 가속시험 전 백금 입자 크기가 3~4 nm 정도였으나 가속시험 후 큰 입자는 10 nm 이상으로 성장하였다. 입자 성장에 의한 활성 면적 감소를 직접 TEM 사진으로 직접 확인하였다.

4. 결 론

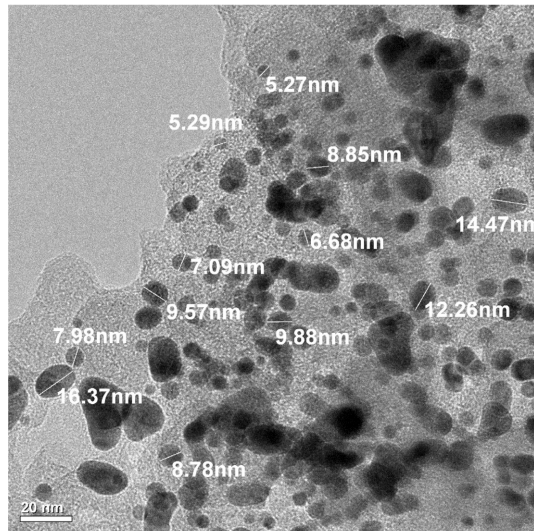
sPEEK 막으로 제조한 MEA를 PEMFC 단위 운전조건에서 막과 MEA 열화 가속실험에 대한 결과를 정리하면 다음과 같다.

sPEEK 막의 라디칼 발생에 의한 전기화학적 열화가속 실험을 수행한 결과, sPEEK 막의 수소 투과도가 불소계막의 약 1/3로 낮았지만 가속시험 후 수소 투과 전류밀도는 불소계막보다 더 높았다. 즉 sPEEK 막이 작은 양의 수소 투과에 의한 작은 양의 라디칼에 의해서도 막의 열화가 불소계막보다 심하게 발생함을 확인하였다.

막만 sPEEK 막으로 교체하였지만 막과 접촉하고 있는 전극도 영향을 받으므로 sPEEK MEA 전체의 내구성에 대해서 실험하였다.



(a)



(b)

Fig. 9. TEM images of Pt particle on surface of sPEEK MEA after MEA degradation for 271 hr (a) Initial, (b) After MEA degradation for 271 hr.

막과 전극 동시 열화 가속시험 144시간까지는 anode를 저가속도로 하고 실험하였는데 sPEEK MEA가 불소계 MEA와 비슷하게 열화되었다. 144시간 이후 271시간 까지 anode와 cathode 모두 상대습도를 100% 조건에서 가속 시험하였을 때 shorting 현상에 의해 급속하게 sPEEK MEA가 열화하였다. MEA 제조시 탄화수소계 sPEEK 막과 잘 맞지 않는 불소계 Nafion ionomer를 사용해서 상대습도가 높을 때 Pt/C입자와 막의 결합력이 약해서 일어난 현상이라고 판단된다.

References

- Williams, M. C., Strakey, J. P. and Surdoval, W. A., "The U. S. Department of Energy, Office of Fossil Energy Stationary Fuel cell Program," *J. Power Sources*, **143**(1-2), 191-196(2005).
- Perry, M. L. and Fuller, T. F., "A historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century," *J. Electrochem. Soc.*, **149**(7), S59-S67(2002).
- Wilkinson, D. P. and St-Pierre, J., in: W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.). *Handbook of Fuel Cell: Fundamentals Technology and Applications*, Vol. 3, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 611-612(2003).
- Wilson, M. S., Garzon, F. H., Sickafus, K. E. and Gottesfeld, S., "Surface Area Loss of Supported Platinum in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.* **140**, 2872-2877(1993).
- Knights, S. D., Colbow, K. M., St-Pierre, J. and Wilkinson, D. P., "Aging Mechanism and Lifetime of PEFC and DMFC," *J. Power Sources*, **127**, 127-134(2004).
- Luo, Z., Li, D., Tang, H., Pan, M. and Ruan, R., "Degradation Behavior of Membrane-electrode-assembly Materials in 10-cell PEMFC Stack," *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**, 1838-1854(2006).
- Pozio, A., Silva, R. F., Francesco, M. D. and Giorgi, L., "Nafion Degradation in PEFCs from End Plate Iron Contamination," *Electrochim. Acta*, **48**, 1543-1548(2003).
- Park, C. H., Lee, C. H., Guiver, M. D., Lee, Y. M., "Sulfonated Hydrocarbon Membranes for Medium-temperature and Low-humidity Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs)," *Progress in Polymer Science*, **36**, 1443-1498(2011).
- Jeong, J. J., Shin, Y. C., Lee, M. S., Lee, D. H., Na, I. C. I., Lee, H. and Park, K. P., "Characteristics of Poly(arylene ether sulfone) Membrane for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(5), 556-560(2013).
- Gil, M., Ji, X., Li, X., Nab, H., Hampsey, J. E., Lu, Y., "Direct Synthesis of Sulfonated Aromatic Poly(ether ether ketone) Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications," *Journal of Membrane Science*, **234**, 75-81(2004).
- Zhong, S., Liu, C., Dou, Z., Xi, L., Zhao, C., Fu, T., Na, H., "Synthesis and Properties of Sulfonated Poly(ether ether ketone) Containing Tert-butyl Groups as Proton Exchange Membrane Materials," *Journal of Membrane Science*, **285**, 404-411(2006).
- Peixiang, X., Gilles, P., Michael, D., Serguei, D., Wang, K. and Serge, K., "Synthesis and Characterization of Sulfonated poly(ether ether ketone) for Proton Exchange Membranes," *Journal of Membrane Science*, **229**, 950106(2004).
- Lawrence, J. and Yamaguchia, T., "The Degradation Mechanism of Sulfonated Poly(arylene ether sulfone)s in An Oxidative Environment," *J. Memb. Sci.*, **325**, 633-640(2008).
- Colicchio, I., Wen, F., Keul, H., Simon, U., Moeller, M., "Sulfonated Poly(ether ether ketone)-silica Membranes Doped with Phosphotungstic Acid. Morphology and Proton Conductivity," *Journal of Membrane Science*, **326**, 45-57(2009).
- Zhao, C., Li, X., Wang, Z., Dou, Z., Zhong, S., Na, H., "Synthesis of the block sulfonated poly(ether ether ketone)s (S-PEEKs) materials for proton exchange membrane," *Journal of Membrane Science*, **280**, 643-650(2006).
- Paik, Y. K., Chae, S. A., Han, O. H., Hwang, S. Y. and Ha, H., "Influence of Water and Degree of Sulfonation on the Structure and Dynamics of SPEEK Studied by Solid-state ^{13}C and ^1H NMR," *Polymer*, **50**, 2664-2673(2009).
- Song, J. H., Kim, S. H., Ahn, B. K., Ko, J. J. and Park, K. P., "Effect of Electrode Degradation on the Membrane Degradation in PEMFC," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(1), 68-72(2013).
- Lee, H., Kim, T. H., Sim, W. J., Kim, S. H., Ahn, B. K., Lim, T. W. and Park, K. P., "Pinhole Formation in PEMFC Membrane After Electrochemical Degradation and Wet/dry Cycling Test," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 487-491(2011).