

PEMFC에 사용되는 강화막과 비강화막의 Fenton 반응에 의한 열화 비교

오소형 · 유동근 · 이미화 · 박지상 · 박권필[†]

순천대학교 화학공학과
57922 전남 순천시 매곡동 315
(2021년 7월 16일 접수, 2021년 8월 13일 수정본 접수, 2021년 8월 30일 채택)

Comparison of Degradation due to Fenton Reaction between Reinforced and Non-reinforced Membranes Used in PEMFC

Sohyeong Oh, Donggeun Yoo, Mihwa Lee, Jisang Park and Kwon-Pil Park[†]

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea
(Received 16 July 2021; Received in revised from 13 August 2021; Accepted 30 August 2021)

요 약

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 내구성을 향상시키기 위해서는 필수적으로 고분자막의 내구성이 향상되어야 한다. 고분자막의 내구성을 향상시키기 위해서 e-PTFE 지지체와 라디칼 제거제(Radical Scavenger)가 첨가된다. 본 연구에서는 e-PTFE 지지체가 들어간 강화막(Reinforced Membrane)과 비강화막(Non-reinforced Membrane)의 화학적 내구성을 Fenton 반응에 의해 비교하고자 하였다. 라디칼 제거제가 첨가되지 않은 고분자막의 Fenton 실험에서는 작게 절단한 시편의 단면을 통한 과산화수소 용액과 철이온의 흡수율이 강화막에서 더 높아 불소유출농도가 더 높게 나타났다. 라디칼 제거제의 종류와 첨가량에 따라 강화막의 불소유출농도가 3배 이상의 큰 차이가 발생해서 라디칼 제거제의 영향이 지지체의 영향보다 강한 것을 알 수 있었다.

Abstract – In order to improve the durability of a proton exchange membrane fuel cells (PEMFC), it is essential to improve the durability of the polymer membrane. In order to improve the durability of the membrane, an e-PTFE support and a radical scavenger are added. In this study, the chemical durability of the reinforced membrane with e-PTFE support and the non-reinforced membrane was compared by Fenton reaction. In the Fenton experiment of the polymer membrane without the addition of a radical scavenger, the absorption rate of hydrogen peroxide solution and iron ions through the cross section of the specimen cut into small pieces was higher in the reinforced membrane, so that the fluorine outflow concentration was higher. According to the type and amount of radical scavenger added, the fluorine outflow concentration of the reinforced membrane has a large difference of more than 3 times, indicating that the effect of the radical scavenger was stronger than that of the support.

Key words: PEMFC, Reinforced membrane, e-PTFE, Fenton reaction, Chemical degradation

1. 서 론

최근 국내외에서 수소에너지 시대를 맞이하여 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 실용화 및 시장 확대에 박차를 가하고 있다[1-5]. PEMFC의 핵심 요소인 고분자 막은 이온전도체, 양쪽 전극의 가스 차단, 양쪽 전극 간 직접 전하이동 저지 등의 역할을 한다. PEMFC의 고분자막의 연구개발 동향은 고분자막의 두께를 얇게 하고 내구성을

을 향상시키는 방향으로 진행되고 있다.

PEMFC 고분자막의 내구성을 향상시키기 위해 e-PTFE 지지체가 들어간 강화막이 사용되고 있고, 또한 라디칼로부터 막을 보호하기 위해 라디칼 제거제(Scavenger)가 막의 화학적 안정성을 높이고 있다. 지지체가 기계적 강도를 증가시킴으로써 얇은 막이 가능하게 되었고, e-PTFE가 고분자막의 내구성을 향상시켜 수명을 연장시킴을 많은 연구에서 보였다[6-10]. 강화막은 지지체가 들어 있지 않은 단일막에 비해 가습/건조 과정에서 평면 치수 안정성이 우수하다[11,12]. PEMFC는 가습/건조 사이클에서 고분자막의 팽창/수축에 의한 기계적 스트레스가 고분자막의 기계적 열화의 주원인인데, 강화막의 평면 치수 안정성이 기계적 스트레스를 감소시킴으로써 내구성을 향상시킨다[11,13,14]. 본 연구에서는 기계적 내구성을 위해

[†]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.

e-PTFE가 들어간 강화막의 화학적 내구성을 측정해 보고자 하였다.

PEMFC 고분자막의 화학적 내구성을 빠르게 평가하는 방법으로 Fenton 실험이 많이 이용되고 있다. Fenton 실험은 장시간 진행되는 전기화학적 열화 방법(OCV holding)보다 Fenton 반응에서 생성된 라디칼(Radical)이 막을 공격하여 막을 빠르게 열화시켜 평가 시간이 단축되는 장점이 있다. 셀 외부에서 전극 없이 고분자막으로만 단시간에 막의 내구성을 평가할 수 있는 Fenton 반응은 막의 화학적 내구성을 평가하는 데 광범위하게 적용되어왔다[15-21]. 관련 연구에는 불소계 고분자막들의 화학적 내구성 평가에 대한 연구 [15-17], Fenton 반응에서 라디칼 제거제들에 의한 고분자막의 열화 감소에 대한 연구[18-20], 그리고 Fenton 반응에서 전기장의 영향에 대한 연구[21] 등이 있다.

본 연구에서는 강화막과 비강화막의 화학적 내구성 비교 및 강화막에서 라디칼 Scavenger의 화학적 내구성에 미치는 영향을 Fenton 실험을 통해서 연구하였다.

2. 실험

2-1. Fenton 반응에 의한 고분자막 열화 실험

실험에 사용된 고분자막은 세종류인데 첫째 종류는 지지체와 라디칼 스캐빈저(Radical Scavenger, RS)가 안 들어간 Nafion 211과 실험실에서 제작한 비강화막(Unreinforced Membrane)이고, 두 번째 종류는 RS가 안 들어가고 실험실에서 제작한 강화막(Reinforced Membrane), 세 번째 종류는 RS가 첨가된 강화막들로 Nafion XL, Nafion HP, 국내사에서 개발 중인 막으로 비교 막(Reference Membrane)이다. Fenton 반응은 개방된 유리 반응기에서 온도와 교반속도를 제어하면서 진행했다. Fenton 용액은 과산화수소(30% H_2O_2 in H_2O , Aldrich)에 황산제일철($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $\geq 99\%$, Aldrich)을 첨가하여 제조하였다. 고분자막이 접하지 않고 Fenton 용액과 모든 면에서 접촉할 수 있게 작은 크기(0.49 cm^2)의 정사각형으로 절단해 사용했다. 고분자막 시료가 Fenton 용액과 균일하게 접촉할 수 있게 마그네틱 바(5.0 cm)를 400 rpm으로 교반하면서 70°C 에서 반응시켰다.

고분자막의 물 흡수율(Water Uptake, WU)과 과산화수소 흡수율(H_2O_2 Uptake, HU)은 물과 과산화수소 각각의 흡수 전후 시료의 무게 변화를 측정해 산출했다.

2-2. 분석

Fenton 반응은 3시간 진행하였으며, 용액을 채취하여 불소유출농도를 TISAB(Total Ionic Strength Adjuster Buffer) 용액과 1:1 비율로 혼합한 후 ISE Meter(Ion Selective Electrode Meter, PH-250L, ISTEK, Inc.)로 분석하였다.

열화 전후 고분자막의 화학적인 구조 변화 측정을 위해 ATR(Attenuated Total Reflection)이 부착된 FT-IR (ABB Co., FTLA 2000)을 이용했다. Fenton 반응 후의 고분자막 표면 변화는 SEM(Scanning Electron Microscope, JSM-7100F, JEOL)을 이용하여 관찰하였으며 beam의 전위는 15~20 kV였다.

고분자막 내에서 Fe 이온 농도는 유도결합플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma Spectrometer, Perkin Elmer, D-Time, 3300DC)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 라디칼 제거제가 첨가되지 않은 막

라디칼 제거제(Radical Scavenger, RS)가 첨가되지 않은 막들의 Fenton 실험 후 불소유출농도를 Fig. 1에 비교하였다. 상용화된 Nafion 211과 실험실에서 제작한 고분자막들을 비교 실험했다. 실험실에서 e-PTFE 지지체가 들어가지 않은 이오노머만의 비강화막과 지지체가 들어간 강화막을 제작해 Fenton 실험한 결과 비강화막보다 강화막의 불소유출농도가 28% 높다. 지지체는 기계적 내구성 향상을 위한 것이고 화학적 내구성을 미미하게 증가시키는 것으로 보고 되었는데[22], Fenton 실험에서는 강화막의 화학적 내구가 더 낮은 것으로 나타나 이를 확인하고자 분석 및 실험을 진행하였다.

Fenton 반응 후에 비강화막과 강화막의 표면을 Fig. 2에 비교하였다. 불소유출농도에서 비강화막보다 강화막이 열화가 더 된 것을 정량적으로 나타냈는데 SEM 사진으로 분명하게 확인시켜준다. 비강화막의 표면은 많은 기포가 올라온 형태를 보이고 있고, 강화막에서 이 기포들이 합쳐져 큰 기포가 터지거나 찌그러진 형태를 보이고 있다. 비강화막에서는 기포 크기가 $50 \mu\text{m}$ 이하이지만 강화막에서는 $1,000 \mu\text{m}$ 이상으로 커졌다. 고분자막 내부에 Fenton 반응으로 과산화수소가 분해되어 수소와 산소가 발생해 막을 통과해 밖으로 빠져 나가는 과정에 기포 형태가 되고 더 많은 가스가 발생한 강화막은 표면이 터진 형태가 되어서 내부의 e-PTFE 지지체가 실처럼 보인 것이다.

Fig. 3에서는 비강화막과 강화막의 Fenton 반응 후 단면을 SEM 사진으로 보이고 있는데, 비강화막보다 강화막에서 표면과 동일하게 큰 변화가 일어났다. 더 크게 벌어진 단면을 통해서 수소와 산소가 많이 빠져나간 것을 볼 수 있다. e-PTFE가 늘어서 있고 위 아래 이오노머층이 붙어 있는 형태다. 이에 비해 비강화막의 벌어진 틈은 더 작고 지지체가 없는데도 훼손 정도가 작아서 막 내부에서 Fenton 반응속도가 강화막에 비해 작았음을 단면사진으로 확인할 수 있다. e-PTFE 지지체층에 이오노머가 충분히 함침되지 않아서 지지체와 이오노머 경계면 사이로 Fenton 용액이 침투해 들어가 강화막 내부에서 Fenton 반응이 더 활발히 진행되었다고 생각된다.

고분자막 내부에 Fenton 용액이 침투해 막 안에서 Fenton 반응이 일어났다고 판단되어, 이를 확인하기 위해 비강화막과 강화막의 물 흡

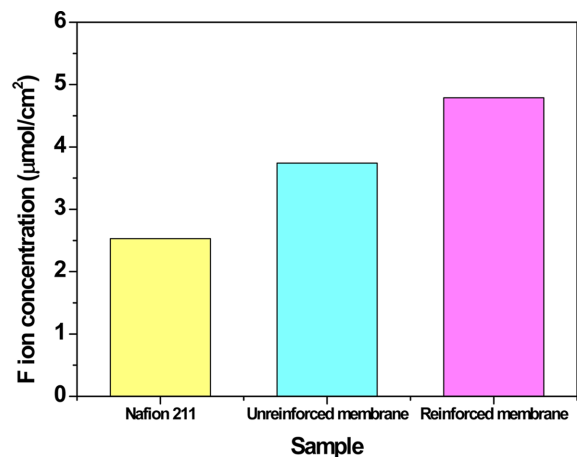


Fig. 1. Comparison of Fluor ion concentration after Fenton reaction with membranes having no radical scavenger.

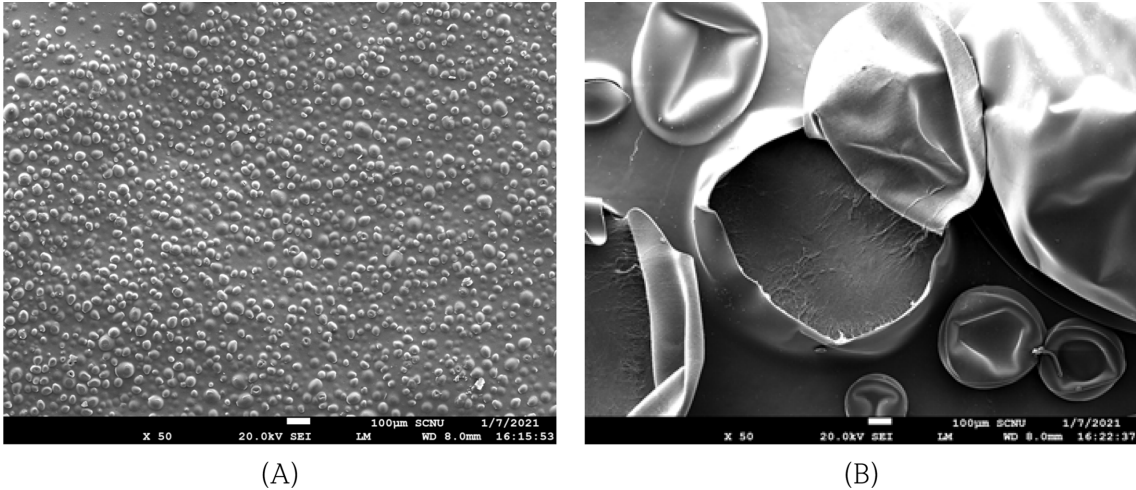


Fig. 2. SEM images of (A) surface of Unreinforced membrane (B) Reinforced membrane, after Fenton reaction.

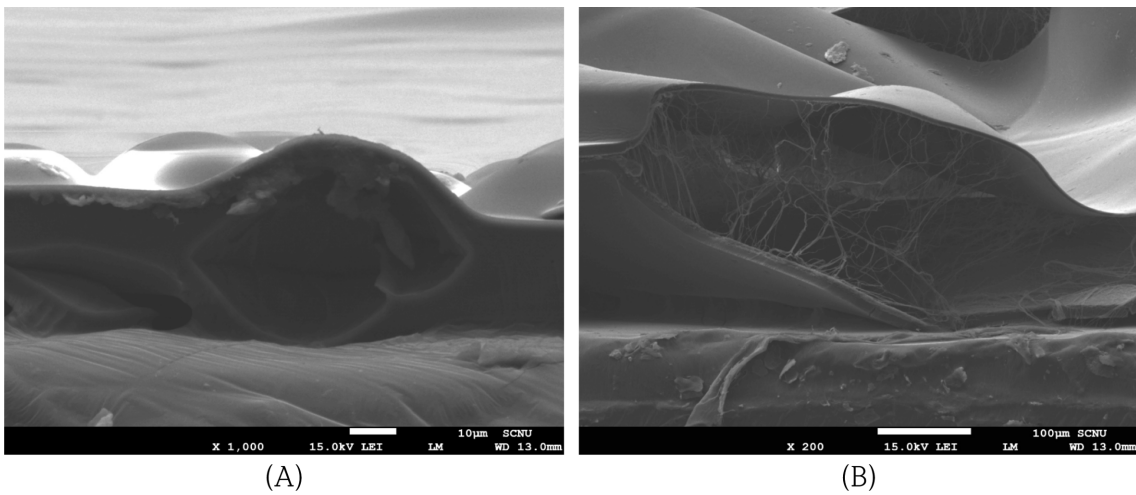


Fig. 3. SEM images of (A) cross-section of Unreinforced membrane (B) cross-section Reinforced membrane, after Fenton reaction.

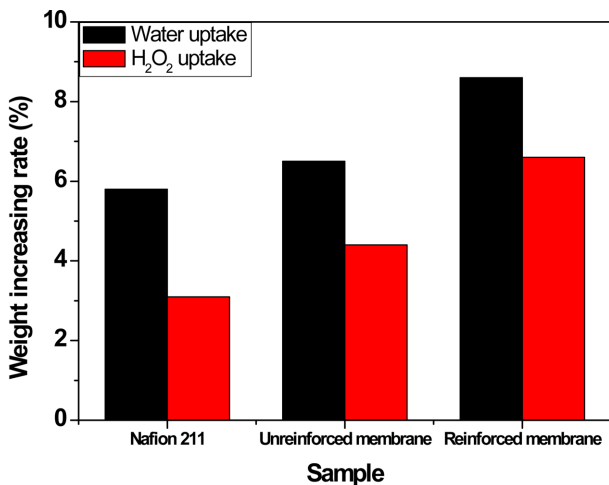


Fig. 4. Comparison of water uptake and H₂O₂ uptake after Fenton reaction with membranes having no radical scavenger.

수율(WU, Water Uptake)과 과산화수소 흡수율(HU, H₂O₂ Uptake)를 Fig. 4에 비교했다. RS가 미포함된 막들에서 강화막의 WU와 HU

가 모두 비강화막보다 높다. 강화막의 HU가 비강화막의 HU보다 32% 높아 Fig. 1에서 강화막의 불소유출농도가 28% 높은 것과 유사해 막 내부에서 Fenton 반응이 고분자막 열화의 주요 변수임을 알 수 있다. 강화막의 지지체층에서 이오노머 함침이 충분히 되지 않아서 기공(Pore)에 채워진 물과 과산화수소 때문에 WU와 HU가 모두 비강화막보다 높아졌다고 판단된다.

Fenton 반응이 진행되려면 금속이온이 있어야하므로 고분자막 내부로 Fe 이온의 흡수율(Fe Uptake, FU)을 측정된 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 전체적으로 수용액 함수량과 유사한 경향을 나타낼 수 있다. 보통 Fenton 반응의 철 이온 농도 약 5 ppm이면 매우 빠른 반응이 진행되므로 막 내부에서 철 이온 농도가 0.46~0.75 ppm이면 Fenton 반응이 충분히 일어날 수 있는 농도가 되었음을 나타냈다. 철이온은 촉매처럼 반응속도를 높일 뿐 소모되지 않으므로 철이온이 막 내부에서 지속적으로 막을 열화시키는데 기여했다고 생각된다. 강화막의 FU가 비강화막의 FU 보다 39.5% 높아 막 내부에서 Fenton 반응속도는 FU 보다는 HU에 의해 결정됨을 알 수 있다.

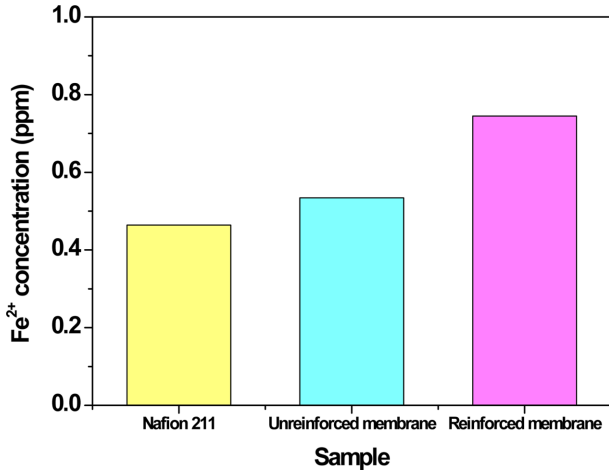


Fig. 5. Comparison of Fe ion uptake after Fenton reaction with membranes having no radical scavenger.

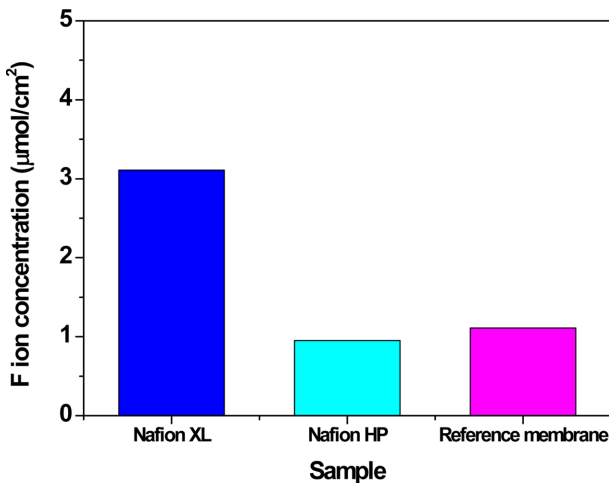


Fig. 6. Comparison of Fluor ion concentration after Fenton reaction with membranes having radical scavenger.

3-2. 라디칼 제거제가 첨가된 강화막 비교

라디칼 제거제(RS)가 첨가된 강화막의 Fenton 실험에서 불소유출농도를 Fig. 6에 나타냈다. 전체적으로 RS 첨가됨으로써 불소유출농도가 감소함을 Fig. 1과 비교해 알 수 있다. RS 첨가 강화막의 Fenton 실험결과는 지지체의 영향과 라디칼 제거제의 영향 모두를 고려해야한다. RS의 종류와 첨가량이 다른 강화막의 불소유출농도가 3배 이상의 큰 차이가 발생해서 RS의 영향이 지지체의 영향보다 강한 것을 알 수 있다.

Fenton 실험 전후 고분자막들의 FT-IR 분석결과를 Fig. 7에 비교했다. CF₂ 피크의 정량적인 감소는 각각 27.0, 12.6, 31.7%였다[23]. FT-IR 분석결과 Nafion XL보다 비교막(Reference Membrane)의 FT-IR 피크 감소가 더 큼을 볼 수 있다. 이것은 불소유출농도와 상반되는 의외의 결과여서 이를 확인하기 위한 분석을 진행했다. Fenton 실험 후 고분자막의 표면 SEM을 Fig. 8에 비교했다. Nafion XL에 비해 비교막의 표면 훼손이 심함을 볼 수 있다. 비교막은 내부에서 발생한 기포들이 표면을 부풀리고 찢어지게 한 결과라고 볼 수 있다. SEM 표면상태는 FT-IR 결과와 유사하다. FT-IR은 막 표면을 분석한 것인데, 표면의 열화가 심해서 FT-IR 피크 감소가 비

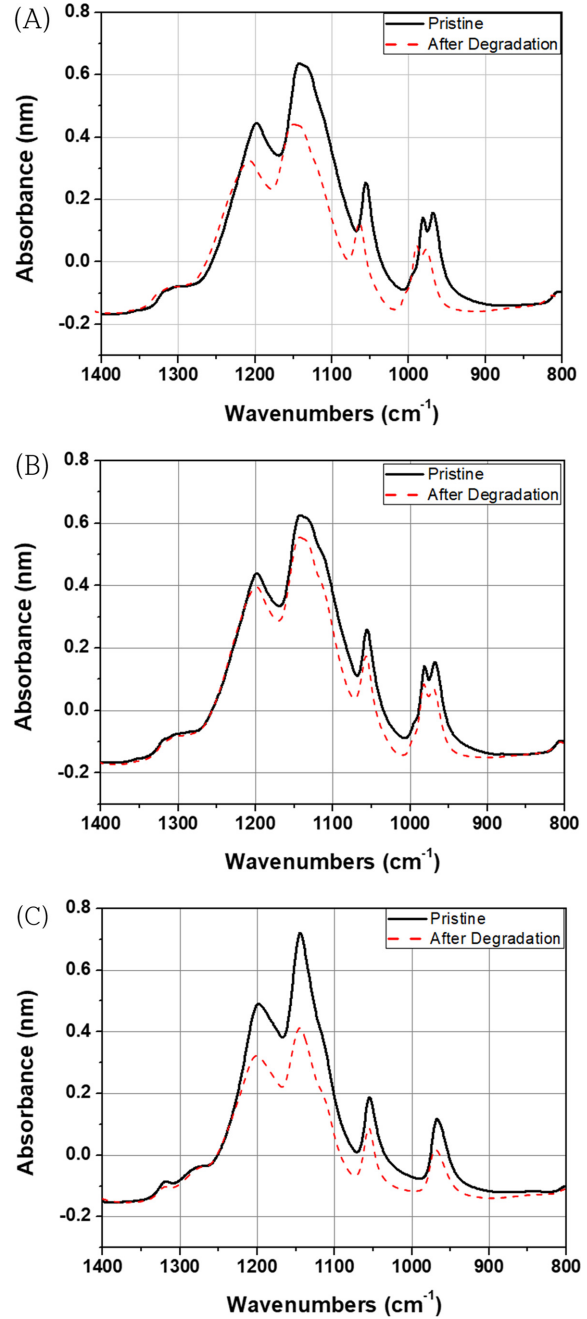


Fig. 7. Comparison of FT-IR before and after Fenton reaction (A) Nafion XL (B) Nafion HP (C) Reference Membrane.

교막이 더 심한 것으로 보인다. 이렇게 표면이 훼손된 것은 막 내부에서 발생한 Fenton 반응에 의한 것인데, 막 내부로 과산화수소와 Fe 이온이 침투한 후 반응한 결과다. 그래서 각 고분자막들의 과산화수소 용액과 Fe 흡수율(uptake)을 측정해 Fig. 9에 비교했다. 비교막의 과산화수소 함침량이 Nafion XL보다 약 2배 높고, Fe 이온 함침량은 3.5배 높다. 높은 H₂O₂와 Fe 이온 함침량 때문에 막 내부에서 반응이 심하게 진행됐고, 과도한 기포가 비교막의 표면을 훼손한 것이다. 그러나 비교막의 라디칼 제거제의 효과가 Nafion XL보다 뛰어나 발생한 라디칼을 효과적으로 제거해서 불소유출농도가 더 적게 발생한 것이라고 판단된다. Nafion XL의 RS는 Si가 주로 함유되어 있고[24], 비교막은 라디칼 제거효과가 뛰어난 Ce이

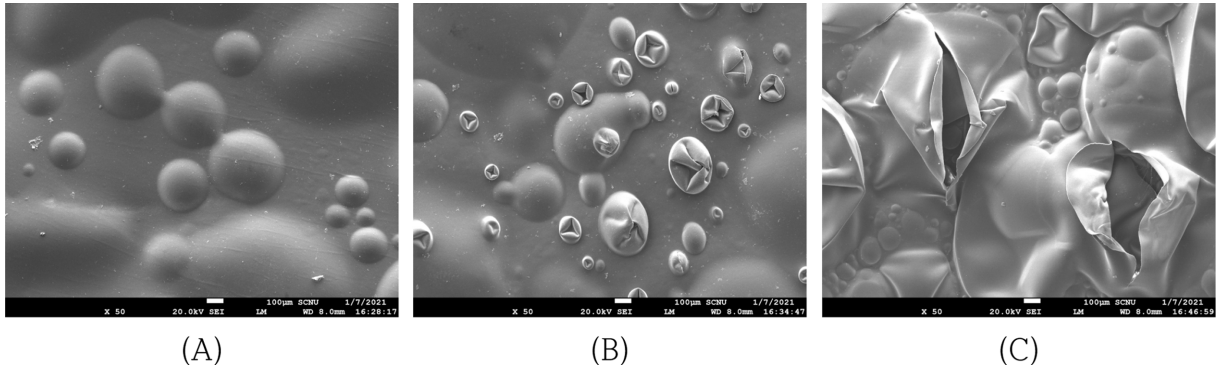


Fig. 8. Comparison of SEM image of surface after Fenton reaction (A) Nafion XL (B) Nafion HP (C) Reference Membrane.

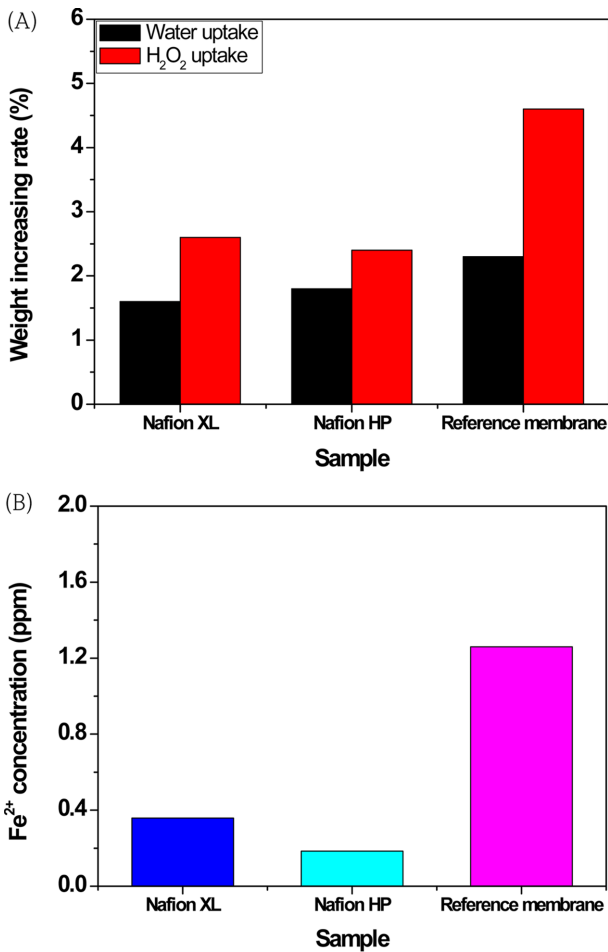


Fig. 9. Comparison of (A) water uptake and H₂O₂ uptake (B) Fe ion uptake, after Fenton reaction with membranes having radical scavenger.

많이 함유된 것으로 분석되었다. 비교막 표면의 FT-IR 피크 감소가 큰 것은 표면이 훼손된 상태에서 막 밖의 용액에서 발생한 라디칼과 막 내부에서 발생한 라디칼이 3차원적으로 표면 고분자를 열화시켰기 때문이고, Nafion XL은 막 내부에서 Fenton 반응이 약해서 표면 고분자의 열화는 주로 고분자막 밖 용액에서 발생한 라디칼에 의해서 이뤄졌기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

e-PTFE 지지체가 들어가지 않은 비강화막과 지지체가 들어간 강화막의 화학적 내구성을 파악하기 위해 Fenton 실험한 결과를 다음과 같이 정리할 수 있다.

라디칼 제거제가 들어가지 않은 비강화막과 강화막의 Fenton 실험한 결과 비강화막보다 강화막의 불소유출농도가 28% 높았다. Fenton 용액과 막 시편의 접촉을 일정하게 하기 위해 작게 절단한 막 시편의 단면을 통한 Fenton 용액 침투가 그 원인을 확인하였다. 강화막의 지지체 층이 이오노머로 충분히 함침되지 않아 비강화막보다 Fenton 용액이 쉽게 지지체 층의 단면을 통해 침투함으로써, 막 내부에서 Fenton 반응이 더 활발히 발생해 막을 열화시키기 때문이라고 파악되었다.

라디칼 제거제(RS)가 첨가된 강화막의 Fenton 실험결과는 지지체의 영향과 RS의 영향 모두를 고려해야 하는데, RS의 종류와 첨가량에 따라 강화막의 불소유출농도가 3배 이상의 큰 차이가 발생해서 RS의 영향이 지지체의 영향보다 강한 것을 알 수 있었다. 두 RS 강화막을 비교했을 때 과산화수소 흡수율이 더 높으면 더 높은 기포 발생에 의해 외관상 막의 손상이 더 커 보이지만, RS 효과가 더 크면 Fenton 반응 정도에 상관없이 라디칼로부터 고분자 사슬을 보호해 불소유출 속도가 감소함을 확인했다.

감 사

이 논문은 순천대학교 교연비 사업에 의하여 연구되었음.

References

1. Wang, G., Yu, Y., Liu, H., Gong, C., Wen, S., Wang, X. and Tu, Z., "Progress on Design and Development of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Systems for Vehicle Applications: A Review," *Fuel Processing Technology*, **179**, 203-228(2018).
2. Department of Energy, <https://www.energy.gov>(2016).
3. New Energy and Industrial Technology Development Organization, <http://www.nedo.go.jp/english/index.html>(2016).
4. Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform in the European Union, www.HFPEurope.org(2016).
5. Ministry of Science and Technology of the People's Republic of China, <http://en.most.gov.cn/eng/index.htm>(2016).

6. Lai, Y. H., Mittelsteadt, C. K., Gittleman, C. S. and Dillard, D. A., "Viscoelastic Stress Analysis of Constrained Proton Exchange Membranes Under Humidity Cycling," *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, **6**(2): 021002, <https://doi.org/10.1115/1.2971045>(2009).
7. Spornjak, D., Mukherjee, P. P., Mukundan, R., Davey, J., Hussey, D. S., Jobson, D. and Borup, R. L., "Measurement of Water Content in Polymer Electrolyte Membranes Using High Resolution Neutron Imaging," *ECS Trans.*, **33**(1), 1451-1456(2010).
8. MacKinnon, S. M., Fuller, C. M., Coms, F. D., Schoeneweiss, M. R., Gittleman, C. S., Lai, Y., Jiang, H. R. and Brenner, A. M., "Fuel Cells—proton Exchange Membrane Fuel Cells | Membranes: Design and Characterization," *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, Amsterdam, 2009, Pages 741-754.
9. Craig, S., Gittleman, C. S., Coms, F. D. and Lai, Y. H., "Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation-Chapter 2-Membrane Durability: Physical and Chemical Degradation," Academic Press, Boston, 2012, Pages 15-88.
10. Crum, M. and Liu, W., "Effective Testing Matrix for Studying Membrane Durability in PEM Fuel Cells: Part 2. Mechanical Durability and Combined Mechanical and Chemical Durability," *ECS Trans.*, **3**(1), 541-550(2006).
11. Tang, Y., Kusoglu, A., Karlsson, A. M., Santare, M. H., William, S. C. and Johnson, B., "Mechanical Properties of a Reinforced Composite Polymer Electrolyte Membrane and its Simulated Performance in PEM Fuel Cells," *J. Power Sources*, **175**(2), 817-825(2008).
12. Khattra, N. S., Lu, Z., Karlsson, A. M., Santare, M. H., Busby, F. C. and Schmiedel, T., "Time-dependent Mechanical Response of a Composite PFSA Membrane," *J. Power Sources*, **228**(15), 256-269(2013).
13. Kusoglu, A., Santare, M. H., Karlsson, A. M., Cleghorn, S. and Johnson, W. B., "Numerical Investigation of Mechanical Durability in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *ECS Trans.*, **157**(5), B705-B713(2010).
14. Kusoglu, A., Karlsson, A. M., Santare, M. H., Cleghorn, S. and Johnson, W. B., "Mechanical Behavior of Fuel Cell Membranes Under Humidity Cycles and Effect of Swelling Anisotropy on the Fatigue Stresses," *J. Power Sources*, **170**(2), 345-358(2007).
15. Wang, H. T., Pan, M. and Li, D., "Ex Situ Investigation of the Proton Exchange Membrane Chemical Decomposition," *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**(9), 2283-2288(2008).
16. Kinumoto, T., Inaba, M., Nakayama, Y., Ogata, K., Umebayashi, R. and Takaka, A., "Durability of Perfluorinated Ionomer Membrane Against Hydrogen Peroxide," *J. Power Sources*, **158**(2), 1222-1228(2006).
17. Kim, T. H., Lee, J. H., Cho, G. J. and Park, K. P., "Degradation of Nafion Membrane by Oxygen Radical," *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**(6), 597-601(2006).
18. Pearman, B. P., Mohajeri, N., Slattery, D. K., Hampton, M. D., Seal, S. and Cullen, D. A., "The Chemical Behavior and Degradation Mitigation Effect of Cerium Oxide Nanoparticles in Perfluorosulfonic Acid Polymer Electrolyte Membranes," *Polym. Degrad. Stab.*, **98**(9), 1766-1772(2013).
19. Hao, J., Jiang, Y., Gao, X., Xie, F., Shao, Z. and Yi, B., "Degradation Reduction of Polybenzimidazole Membrane Blended with CeO₂ as a Regenerative Free Radical Scavenger," *J. Membr. Sci.*, **522**(15), 23-30(2017).
20. Zhu, H., Pei, S., Tang, J., Li, H., Wang, L., Yuan, W. and Zhang, Y., "Enhanced Chemical Durability of Perfluorosulfonic Acid Membranes Through Incorporation of Terephthalic Acid as Radical Scavenger," *J. Membr. Sci.*, **432**(1), 66-72(2013).
21. Chang, Z., Yan, H., Tian, J., Pan, H. and Pu, H., "The Effect of Electric Field on the Oxidative Degradation of Polybenzimidazole Membranes Using Electro-fenton Test," *Polym. Degrad. Stab.*, **138**, 98-105(2017).
22. Oh, S. H., Lim, D. H., Lee, D. W. and Park, K. P., "Effect of Support on the Performance and Electrochemical Durability of Membrane in PEMFC," *Korean Chem. Eng. Res.*, **58**(4), 524-529(2020).
23. Hwang, B. C., Oh, S. H., Lee, M. S., Lee, D. H. and Park, K. P., "Decrease in Hydrogen Crossover through Membrane of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells at the Initial Stages of an Acceleration Stress Test," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**(11), 2290-2295(2018).
24. Shi, S., Weber, A. Z., Kusoglu, A., "Structure/property Relationship of Nafion XL composite membranes," *J. Membr. Sci.*, **516**(15), 123-134(2016).