

sPEEK 막으로 제조한 고분자 전해질 연료전지(PEMFC) 막전극합체(MEA)의 특성

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

순천대학교 화학공학과
57922 전남 순천시 매곡동 315

*(주)CNL Energy

57922 전남 순천시 매곡동 315

(2015년 10월 9일 접수, 2015년 11월 6일 수정본 접수, 2015년 11월 10일 채택)

Characteristics of Proton Exchange Membrane Fuel Cells(PEMFC) Membrane and Electrode Assembly(MEA) Using Sulfonated Poly(ether ether ketone) Membrane

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, Sunchon National University, 315, Maegok-Dong, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea

*CNL Energy Co, 315, Maegok-Dong, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea

(Received 9 October 2015; Received in revised form 6 November 2015; accepted 10 November 2015)

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)막의 특성을 술폰화도, 상대 습도, 단위 전지 온도에 따라 PEMFC 운전 조건에서 비교하였다. I-V 분극곡선, 수소투과도, 전기화학적 표면적, 막 저항 및 부하 전달 저항 등을 측정·분석했다. 술폰화도와 온도, 상대습도가 높을수록 성능이 높았으며, 특히 낮은 술폰화도와 낮은 상대습도에서 이온 전도도 감소 때문에 성능이 큰 폭으로 감소함을 확인하였다.

Abstract – Recently, there are many efforts focused on development of more economical non-fluorinated membranes for use in PEMFCs (Proton Exchange Membrane Fuel Cells). In this study, characteristics of sulfonated Poly(ether ether ketone) (sPEEK) were compared according to degrees of sulfonation (DS), relative humidity, cell temperatures at PEMFC operation condition. I-V polarization curve, hydrogen crossover, electrochemical surface area, membrane resistance and charge transfer resistance were measured. sPEEK membrane showed high performance at high DS, high temperature and high relative humidity, in particular, performance of sPEEK membrane decreased largely due to low ionic conductivity at low DS and low relative humidity.

Key words: PEMFC, sPEEK, Performance, Degrees of sulfonation, Relative Humidity, Cell Temperatures, Ionic Conductivity

1. 서 론

고효율과 공해물질 배출이 없는 청정에너지의 특성을 지니고 있는 연료전지는 현재 대두되고 있는 에너지 및 환경문제를 동시에 해결할 수 있는 대체에너지로써 최근 국내외에서 상용화를 위한 연구개발이 진행되고 있다. 특히 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)같은 경우에는 비교적 낮은 운전온도에서 고체고분자막을 이용하여 높은 효율을 보임으로써 수송용 및 정지용으로 사용하기에 적합하지만, 가격이 비싸고 수명이 짧다는 문제점으로 인해 상용화에 걸림돌이 되고 있다[1,2]. PEMFC에서 전극과 전해질 막의 가격이 전체

가격의 큰 부분을 차지하는데, 그 중 전해질막이 고가인 이유는 불소계막을 사용하기 때문이므로 불소계막 대신 가격이 저렴한 탄화수소계막을 사용해 PEMFC의 가격을 낮추고자 하는 연구개발이 진행되고 있다.

정치형 PEMFC는 40,000시간, 수송용 PEMFC는 5,000시간의 수명이 요구되고 있으나[3], 낮은 온도의 운전 조건임에도 불구하고 이직 수명이 짧다는 문제점이 있다. 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 걸쳐 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 이온

†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.

오염, 라디칼에 의한 전기화학적 열화를 포함한 화학적 열화(chemical degradation)로 분류할 수 있다[3]. 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 탄화수소계 고분자인 sPEEK 막에 전극을 접착시킨 막전극합체(MEA)를 제조하여 그 특성을 연구하였다. 고분자 전해질막으로 sPEEK 막의 제조 및 성질에 대한 연구들[10-14]이 있으나, PEMFC 운전조건에서 sPEEK MEA 특성에 대해 연구한 내용이 많지 않아 술폰화도, 상대습도, 단위 전지 온도에 따른 sPEEK MEA의 특성에 대해 실험하였다.

2. 실험

2-1. sPEEK 제조 및 술폰화도(DS) 측정

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 각각 36, 48, 60시간 동안 상부교반기를 이용하여 술폰화시킨 후, 상부 교반 중인 열음물이 담긴 수조에 교반기 중심부에 용액을 부어 고체화 된 sPEEK 고분자를 얻었다. 그 후, pH 5~6 사이가 될 때 까지 증류수 세척을 진행하고, 80 °C 오븐에서 하루 정도 건조시켜 제조하였다[15]. 이 때, 막의 술폰화도(DS)는 제조된 sPEEK에서 10~20 mg을 취하여 DMSO-d6 1ml에 용해시킨 뒤, ¹H NMR(AVANCE 400 FT-NMR)을 측정하였으며(Fig. 1), 아래의 공식을 이용하여 제조된 sPEEK의 술폰화도(DS)를 계산하였다[16].

$$\frac{\text{peak area}(H_s)}{\Sigma \text{peak area}} = \frac{y}{12(1-y)+10y} = \frac{y}{(12-2y)}; (0 \leq y \leq 1) [y = DS]$$

2-2. sPEEK 막 제조 및 MEA 제조

sPEEK 막은 앞서 제조된 sPEEK와 Dimethylacetamide (DMAc, SAMCHUN Chemical, 99.5 wt%)를 sPEEK와 DMAc의 질량 기준 비율을 1:9로 하여 바이알에 넣고[17], 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. sPEEK 막은 두께 20 μm막을 사용했다.

sPEEK 막 양면에 데칼 방법에 의해 Pt/C 전극 입자를 코팅해 anode와 cathode 모두 Pt 함량 0.4 mg/cm² 인 MEA를 제조하였다. 술폰화도(DS), 상대습도(RH), 단위 전지 온도에 따른 sPEEK 막 MEA의 성능 및 특성을 비교하였다.

2-3. sPEEK MEA의 성능 및 전기화학적 특성 측정

전극면적이 9 cm²인 MEA를 단위 전지에 체결하고 단위 전지 온도, 유량, RH 등을 Station (CNL Energy Co, Korea)을 이용하여 제어하였다.

MEA의 성능 및 특성은 I-V 분극곡선, 수소투과도(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 로더로 측정하였다.

수소투과도는 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 0~0.5 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, 실험조건은 술폰화도에 대한 실험에서는 술폰화도가 0.44, 0.46, 0.51인 MEA를 이용하여 단위 전지 온도 70 °C, 상대습도 100%에서 실험하였고, 상대습도에 대한 실험에서는 술폰화도가 0.51인 MEA를 이용하여 단위 전지 온도 70 °C, 상대습도 50~100%에서 실험하였으며, 단위 전지 온도에 따른 실험에서는 술폰화도가 0.51인 MEA를 이용하여 셀 온도 25~80 °C, 상대습도 50~100%에서 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 단위 전지 성능에 미치는 술폰화도의 영향

교반 시간이 다른 각 sPEEK 샘플에 대해 ¹H NMR을 측정(Fig. 1)한 후, 술폰화도(DS)를 계산한 결과 교반 시간이 증가함에 따라 DS가 증가하였다(Fig. 2).

DS가 0.44, 0.46, 0.51인 sPEEK MEA에 대해 단위 전지 온도 70 °C, 상대습도 100%에서의 성능 및 전기화학적 특성을 측정하였다(Fig. 3~6, Table 1). 0.6 V에서 전류밀도가 DS 0.44인 경우 622.2 mA/cm²이었으나, DS가 0.51인 경우 922.2 mA/cm²로 DS가 증가할수록 성능이 증가하였다(Fig. 3). 이와 같은 현상은 DS가 높아질수록 sPEEK 막에 존재하는 술폰산기가 많아지는데, 이에 따른 이온전도도가 높아지기 때문이다. DS에 따른 전극의 활성면적(ECSA)(Fig. 4)는 경향성을 보이지 않으므로, DS에 따른 MEA의 성능은 ECSA와 관련이 없는 것으로 보인다.

Fig. 5는 DS에 따른 수소투과전류밀도를 나타냈는데, DS가 증가할수록 수소투과도가 증가하였다. DS 0.44에서는 0.13 mA/cm², DS 0.51에서는 0.35 mA/cm²로 나타났다. 불소계 막의 수소투과전류밀도가 1.9 mA/cm²인 것에 비해 적게는 약 1/15, 크게는 약 1/5에도 못 미친다[9]. 가스 투과도가 낮은 것은 탄화수소막의 일반적인 특징으로 내구성에 있어서 큰 장점이다[13].

임피던스 분석결과에서 DS가 증가함에 따라 HFR과 CTR 모두 감소함을 나타냈다(Fig. 6). HFR은 DS 0.44에서는 0.21 Ω·cm²이었으나 DS 0.51에서는 0.093 Ω·cm²로 약 50% 정도 감소하였으며, CTR은 DS 0.44에서는 0.77 Ω·cm²이었으나 DS 0.51에서는 0.52 Ω·cm²로 약 30% 정도 감소함을 보였다. HFR이 주로 성능에 영향을 미치며, DS가 증가함에 따라 막 저항과 접촉 저항이 감소하여 성능이

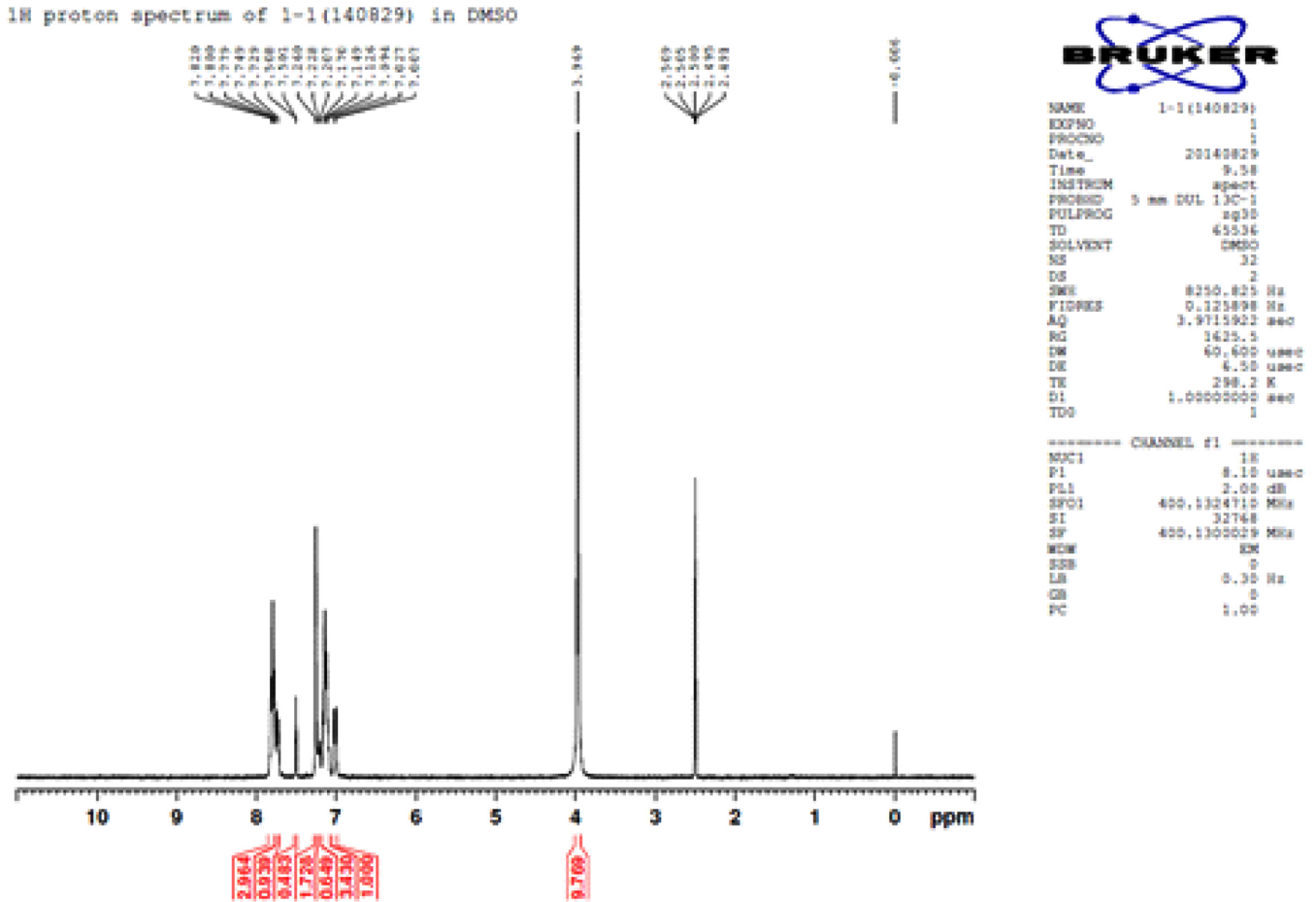
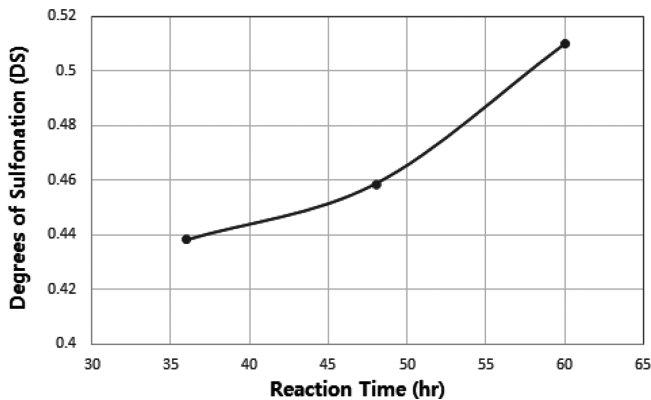
Fig. 1. ^1H NMR graph of sPEEK Sample.

Fig. 2. Degrees of sulfonation of sPEEK according to sulfonation times.

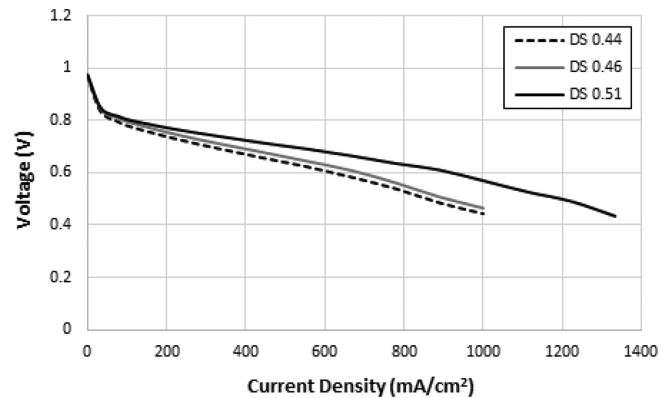


Fig. 3. I-V curves of sPEEK membrane MEA as a function of degree of sulfonations at 100% RH.

증가했음을 확인하였다.

3-2. 단위 전지 성능에 미치는 상대습도의 영향

DS 0.51인 sPEEK 막을 사용한 MEA를 단위 전지 온도 70 °C, 상대습도를 50~100%로 변화시키면서 단위 전지 성능 및 전기화학적 특성을 측정하였다(Fig. 7~10, Table 2). RH 50%에서는 0.6 V에서 277.8 mA/cm²이었으나 RH 100%에서는 전류밀도가 922.2 mA/cm²로 상대습도 증가에 따라 성능이 증가하였다(Fig. 7). 또 다른 탄화수소계 막인 PAES 막으로 제조한 MEA에서도 RH 80~90%까지

비교적 성능 감소폭이 작지만, 70% 이하에서는 성능 감소폭이 매우 큰 현상이 나타난다[9]. 이와 같은 현상은 sPEEK과 같은 탄화수소계 막은 상대습도에 따른 이온전도도 의존성이 강하기 때문이다[17]. DS와 마찬가지로 상대습도에 따른 전극의 ECSA는 경향성을 보이지 않았다(Fig. 8).

Fig. 9는 상대습도에 따른 수소투과전류밀도를 나타냈는데, 불소계 막에서처럼 상대습도가 감소할수록 수소투과도 또한 감소하였다[9]. 불소계막에 비해 수소투과도가 전체적으로 낮았는데, RH 100%에서 수소투과 전류밀도가 약 0.38 mA/cm²으로 Nafion계 막

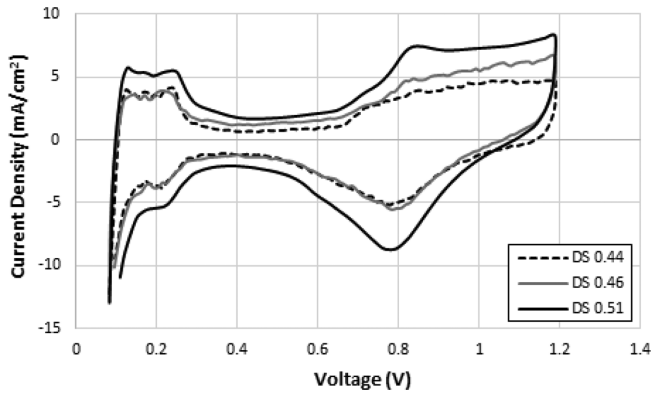


Fig. 4. Cyclic voltammograms of sPEEK membrane MEA as a function of degree of sulfonations at 100% RH.

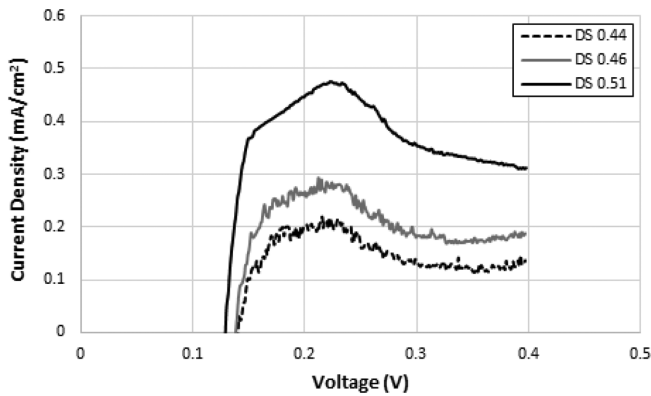


Fig. 5. Hydrogen crossover current of sPEEK membrane MEA as a function of degree of sulfonations at 100% RH.

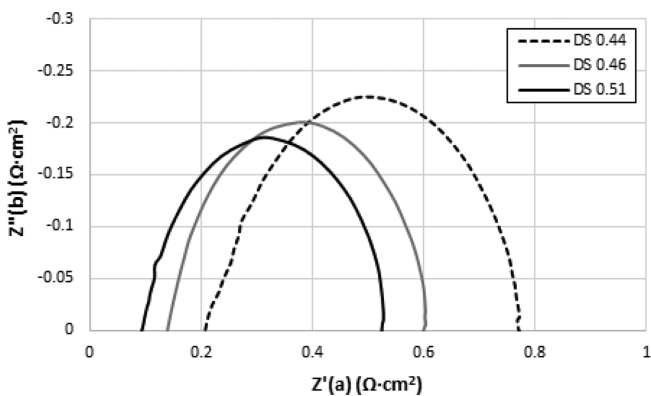


Fig. 6. Impedance analysis of sPEEK membrane MEA as a function of degree of sulfonations at 100% RH.

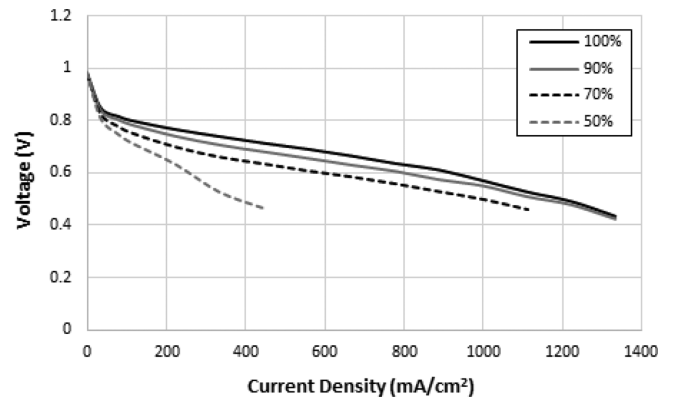


Fig. 7. I-V curves of sPEEK membrane MEA as a function of relative humidity at 70 °C.

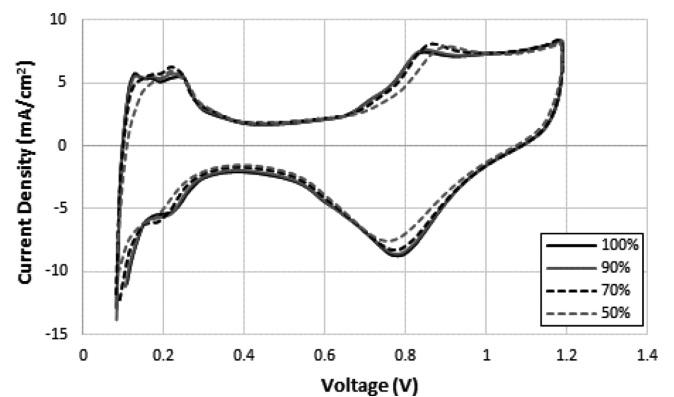


Fig. 8. Cyclic voltammograms of sPEEK membrane MEA as a function of relative humidity at 70 °C.

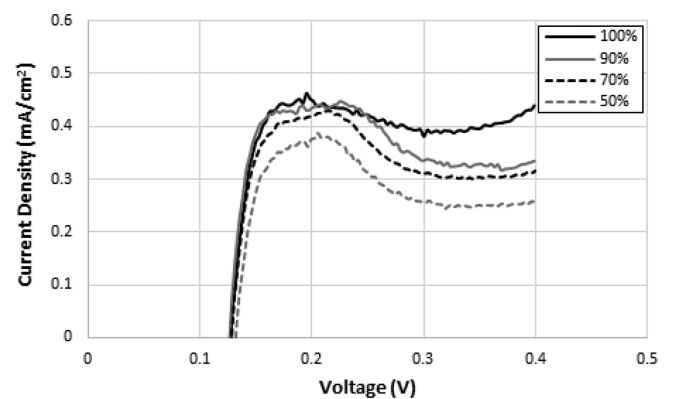


Fig. 9. Hydrogen crossover current of sPEEK membrane MEA as a function of relative humidity at 70 °C.

Table 1. Performance and electrochemical properties of sPEEK membrane MEA at various degrees of sulfonation

Degrees of Sulfonation	OCV (V)	Current density @0.6V (mA/cm ²)	HCCD @0.3V (mA/cm ²)	HFR (Ω·cm ²)	CTR (Ω·cm ²)
0.44	0.974	622.2	0.132	0.208	0.722
0.46	0.970	688.9	0.183	0.138	0.601
0.51	0.974	922.2	0.357	0.093	0.524

Table 2. Performance and electrochemical properties of sPEEK membrane MEA at various relative humidities

Relative Humidity (%)	OCV (V)	Current density @0.6V (mA/cm ²)	HCCD @0.3V (mA/cm ²)	HFR (Ω·cm ²)	CTR (Ω·cm ²)
50	0.984	277.8	0.176	0.815	1.520
70	0.979	588.9	0.181	0.259	0.855
90	0.975	800.0	0.194	0.107	0.280
100	0.974	922.2	0.357	0.093	0.524

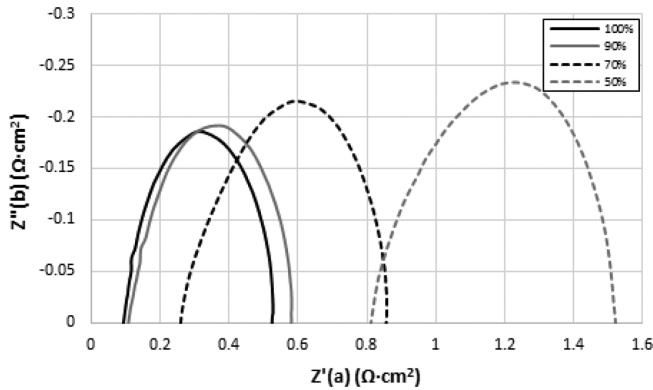


Fig. 10. Impedance analysis of sPEEK membrane MEA as a function of relative humidity at 70 °C.

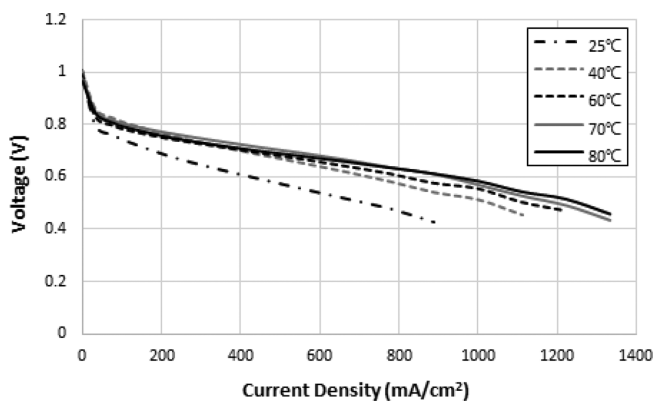


Fig. 11. I-V curves of sPEEK membrane MEA as a function of cell temperatures at 100% RH.

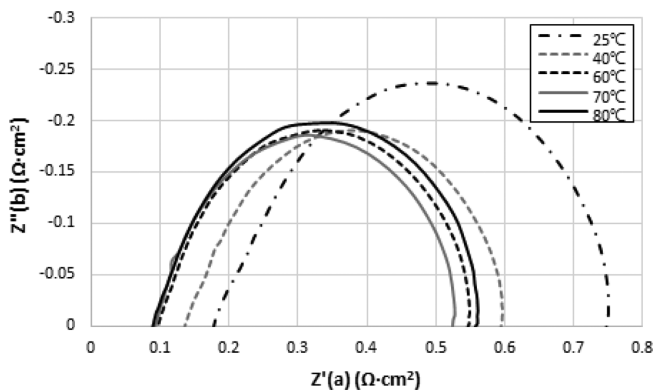


Fig. 12. Impedance analysis of sPEEK membrane MEA as a function of cell temperatures at 100% RH.

에 비해 약 1/5 정도의 수소투과전류밀도다[9]. PEMFC 고분자 전해질 막의 열화는 주로 라디칼에 의해서 발생하는데, 가스 투과도가 높으면 라디칼을 많이 발생하기 때문에 막열화의 주요 원인이 된다.

sPEEK와 같은 탄화수소계 막의 수소투과도가 낮은 점은 막 내구성 증가에 좋은 점이다. 상대습도가 낮아짐에 따라 수소투과도가 낮아짐으로써 상대습도가 낮은 상태에서 구동하면 성능은 감소하지만 내구성은 증가하는 장점이 있다는 것을 제시하고 있다[18,19].

임피던스 분석결과에서 HFR은 RH 100%에서는 $0.093 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이었으나 RH 50%에서는 $0.815 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 약 9배 증가하였다. HFR이 sPEEK MEA 성능에 주로 영향을 미치므로, 상대습도가 증가함에 따라 막 저항이 감소하여 성능이 증가했음을 확인한 것이다.

3-3. 단위 전지 성능에 미치는 단위 전지 온도의 영향

DS 0.51인 sPEEK 막을 사용한 MEA를 상대습도 100%에서 단위 전지 온도를 25~80 °C로 변화시키면서 sPEEK막 MEA의 성능 및 물성을 측정하였다(Fig. 11, 12, Table 3). Fig. 11은 온도에 따른 I-V 분극 곡선을 나타내고 있다. 온도가 상승하면서 OCV는 감소하였는데 이와 같은 경향은 이론적으로 OCV를 계산했을 때의 경향과 잘 일치한다. 25 °C에서는 0.6 V에서 전류밀도가 433.3 mA/cm^2 이었으나, 80 °C에서는 944.4 mA/cm^2 까지 증가하였다. 25~70 °C까지는 성능이 큰 폭으로 증가하였으나, 70~80 °C는 성능이 약간 증가함을 보였다(Table 3). 이와 같은 경향은 PAES막이나 불소계막과 유사하였으나, 불소계막 MEA는 70~75 °C에서 최고성능을 나타낸 것[9]과는 달리 sPEEK막 MEA의 성능은 80 °C에서 가장 높게 나타났다.

임피던스 분석결과에서 단위 전지 온도가 증가함에 따라 HFR과 CTR이 전체적으로 감소함을 보였다. 단위 전지 온도가 증가하면 막의 이온전도도가 증가하고 전극 촉매의 활성도 증가하여 HFR과 CTR이 감소한 것이고, 이에 따라 I-V 성능이 증가함을 확인하였다.

4. 결 론

sPEEK막으로 제조한 PEMFC MEA를 PEMFC 단위전지 운전조건에서 실험한 결과를 정리하면 다음과 같다.

sPEEK막의 술폰화도가 증가함에 따라 MEA의 성능이 증가했고, 수소투과전류밀도 또한 증가했으며, HFR이 감소함을 보였다. sPEEK막의 술폰화도가 높아졌을 때 MEA의 수소투과전류밀도가 증가한 것은 막의 내구성에 안 좋은 영향을 미치지만, 반면에 막 저항이 줄어들기 때문에 성능이 증가하는 이점을 보였다.

상대습도에 대한 실험에서 RH 50%에서의 성능이 RH 100%에서의 성능의 약 1/3정도로 나타나 상대습도가 낮아짐에 따라 성능이 큰 폭으로 감소했다. 또한, 상대습도가 증가함에 따라 수소투과전류밀도가 높아졌으며, HFR과 CTR은 감소하였다. RH 50%에서의 막 저항 값이 RH 100%에 비해 약 9배 증가하여 상대습도가 sPEEK 막 이온전도도에 큰 영향을 미침을 확인하였다.

단위 전지 온도가 증가하면 막의 이온전도도가 증가하고 전극 촉매의 활성도 증가하여 HFR과 CTR이 감소하였고, 이에 따라 I-V

Table 3. Performance and electrochemical properties of sPEEK membrane MEA at various temperatures

Cell Temperature (°C)	OCV (V)	Current density @0.6V (mA/cm ²)	HFR (Ω·cm ²)	CTR (Ω·cm ²)
25	1.008	433.3	0.179	0.748
40	1.004	722.2	0.134	0.594
60	0.991	822.2	0.096	0.547
70	0.974	922.2	0.093	0.524
80	0.966	944.4	0.089	0.557

성능이 증가함을 확인하였다.

sPEEK 막을 상용화하기 위해서는 RH 70% 이하의 저 가습조건에서 큰 폭으로 성능이 감소하는 문제점과 불소계 막에 비해 내구성이 낮은 문제점이 해결되어야 할 것으로 보인다.

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., 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. and 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**, 95-106(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. and 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. and 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).
- Sgreccia, E., Di Vona, M. L., Licoccia, S., Sganappa, Casciola, M., Chailan, J. F. and Knauth, P., "Self-assembled Nanocomposite Organic-inorganic Proton Conducting Sulfonated Poly-ether-ether-ketone (SPEEK)-based Membranes: Optimized Mechanical, Thermal and Electrical Properties," *Journal of Power Sources*, **192**, 353-359(2009).
- 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).
- Jiang, R., Kunz, H. R. and Fenton, J. M., "Investigation of Membrane Property and Fuel Cell Behavior with Sulfonated Poly(ether ether ketone) Electrolyte: Temperature and Relative Humidity Effects," *Journal of Power Sources*, **150**, 120-128(2005).
- 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).
- 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).