

고분자 전해질 연료전지에서 고분자막을 통한 물의 이동

이대웅 · 황병찬* · 임대현 · 정희범 · 유승을** · 구영모** · 박권필†

순천대학교 화학공학과
57922 전남 순천시 매곡동 315
*큐슈대학교 공학대학원
819-0395 후쿠오카 후쿠오카시 니시구 모토카 744
**자동차부품연구원
31214 충청남도 천안시 동남구 풍세면 풍세로 303
(2019년 1월 20일 접수, 2013년 3월 23일 수정본 접수, 2019년 3월 26일 채택)

Transport of Water through Polymer Membrane in Proton Exchange Membrane Fuel Cells

Daewoong Lee, Byungchan Hwang*, Daehyun Lim, Hoi-Bum Chung, Seung-Eul You**, Young-Mo Ku** and Kwopil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 315, Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea
*Graduate School of Engineering, Kyushu University, 744, Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka, 819-0395, Japan
**KATECH, 303, Pungse-ro, Pungse-myeon, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do, 31214, Korea
(Received 20 January 2019; Received in revised form 23 March 2019; accepted 26 March 2019)

요 약

고분자 전해질 연료전지에서 전해질막의 물이동과 함수율은 고분자막의 성능에 많은 영향을 미친다. 본 연구에서는 간단한 방법에 의해 물이동에 관한 고분자막의 물성(전기삼투계수, 물 확산계수)을 측정하고 이들을 이용해 막을 통한 물의 이동량과 이온전도도를 모델식에 의해 모사한 후 실험값과 비교하였다. 물이동의 구동력은 전기삼투와 확산만이 라고 본 1차원 정상상태 지배방정식을 매트랩으로 수치해석하였다. 144 μm 두께의 고분자막의 전기삼투계수를 수소 펌핑셀에서 구한 결과 1.11을 얻었다. 물확산계수를 상대습도의 함수로 나타냈고 물확산에 대한 활성화에너지는 2,889 $\text{kJ/mol}\cdot\text{K}$ 였다. 이들 계수를 적용해 모사한 물이동량과 이온전도도 결과는 실험값과 잘 일치함을 보였다.

Abstract – The water transport and water content of the electrolyte membrane greatly affect the performance of the membrane in PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). In this study, the parameters (electroosmotic coefficient, water diffusion coefficient) of polymer membranes for water transport were measured by a simple method, and water flux and ion conductivity were simulated by using a model equation. One dimensional steady state model equation was constructed by using only the electro-osmosis and diffusion as the driving force of water transport. The governing equations were simulated with MATLAB. The electro-osmotic coefficient of 144 μm thick polymer membranes was measured in hydrogen pumping cell, the value was 1.11. The water diffusion coefficient was expressed as a function of relative humidity and the activation energy for water diffusion was 2,889 $\text{kJ/mol}\cdot\text{K}$. The water flux and ion conductivity results simulated by applying these coefficients showed good agreement with the experimental data.

Key words: PEMFC, Membrane, Water flux, Water diffusion coefficient, Electro-osmotic coefficient, Simulation

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지의 고분자 막은 이온전도체, 양쪽 전극의 가스 차단, 양쪽 전극 간 직접 전자이동 저지 등의 역할을 한다. anode에서 수소의 산화에 의해 발생한 수소이온이 막을 통해 이동하는

과정에 물이 동반되어야 함으로 고분자막의 함수율과 물의 이동 또한 매우 중요하다[1]. 물 이동의 구동력은 크게 양쪽극의 농도 차이에 의한 확산과 전기삼투다. 그러므로 고분자 전해질막의 중요한 물성 값이 물확산계수와 전기삼투계수다. 물확산계수를 측정하는 방법은 NMR을 이용하는 방법[2]과 막을 통과한 물이동량(water flux)을 측정하는 방법[3]이 있다. NMR에 의한 방법은 ^1H 의 확산계수를 측정하는 것인데, ^1H 의 확산이 정확하게 물의 확산계수라고 할 수 없다는 점과[4], 일반 실험실에서 고체 NMR을 이용해 실험하기는 어렵다는 문제점이 있다. 물이동량 측정방법은 양쪽 전해질 막 표면에서 물 활동도(activity)를 정확히 측정하기가 어렵다는 문제점이 있다[4].

† 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.

본 연구에서는 고분자막의 물 확산계수와 전기삼투계수를 측정하기 위해 고가의 측정장비를 따로 사용하지 않고 PEMFC 실험에서 일반적으로 사용하는 단위전지와 스테이션을 이용해 측정했다.

고분자 전해질 연료전지의 성능을 향상시키기 위해서는 구동조건 및 MEA와 셀의 설계에 필요한 고분자 막에서 모델링 및 수치해석이 필요하다. 이온교환막에서 물, 이온, 가스 전달 모델은 크게 구조 모델과 전달 모델로 나뉜다[5]. 구조 모델은 막의 내부 구조를 단순화시킨 개념의 모델이다. cluster network model[6], dusty-fluid model[7], capillary model[8], micro heterogeneous two phase model[9], percolation model[10] 등이 구조 모델에 해당한다. transport 모델은 이온과 물, 가스가 농도 구배 등 구동력에 의해 막을 통해 전달되는 것을 묘사한 모델로 세 그룹으로 분류할 수 있는데 이동 성분과 고분자 매트릭스간의 상호작용을 확산계수로 표현한 Stefan-Maxwell 식 그룹[11], 이온전도의 영향을 고려하지 않고 물의 농도구배만을 고려한 Nernst-Planck 식 그룹[12], 이온전도도와 물 확산계수 및 전기삼투계수를 모두 포함시킨 Ohm's law 그룹[13] 등이다.

본 연구에서는 고분자막의 이온전도에 미치는 여러 인자들의 영향에 대해 알아보기 위해 transport 모델 중에서 Ohm's law 그룹의 모델식에 의해 간단한 모델식을 세우고 수치 해석하였다. 물과 이온의 전달이 전기삼투와 확산에 의해서만 이뤄지는 조건의 1차원 모델식에 의해 수치 해석하였다. 수치해석과정에 본 실험에서 구한 물 확산계수와 전기삼투계수를 적용해서 나온 값과 실험결과를 비교 검토하여 정확성을 확인하였다.

2. 모델식 및 실험

다음과 같은 가정하에 막에서 물과 이온 전달 모델을 세웠다[14].

- 1차원 모델로, 물과 이온은 anode에서 cathode 또는 cathode에서 anode로 직선방향으로만 이동한다.
- 정상상태이며, 등온, 등압이다.
- 추진력은 전압 구배와 농도 구배만 고려한다.
- 물의 확산 계수, 이온 전도도는 막에서 물의 농도와 온도의 함수다.
- 각 물질들(확산 계수, 전기삼투 계수, 이온 전도도)의 활성화 에너지(Activation energy)는 물의 농도에 의존하지 않는다.

지배 방정식은 막을 통한 전체 물의 플럭스를 확산과 전기 삼투에 의한 플럭스의 합으로 보면 다음과 같다.

$$J_w = -S_c D_w \frac{dC_w}{dx} + C_d \frac{i}{F} \quad (1)$$

물의 확산 계수 D_w 본 실험에서 구한 식 (2)를 적용하였다.

$$D_w = (3 \times 10^{-7}) + (3 \times 10^{-9})(RH) + 6 \times 10^{-10}(RH)^2$$

$$-(4 \times 10^{-12})(RH)^3 \exp\left(-2889 \times \frac{1}{T}\right) \quad (2)$$

여기서 S_c 는 슬론산기 농도로 1200이고 C_d 는 전기삼투 계수로 본 실험에서 구한 값 1.11를 대입하였다.

경계조건은 Berg등[12]이 제안한 경계조건을 기반으로 하는데, anode 측매층과 고분자 막 사이에서 경계조건은

$$J_w = -S_c \gamma_{H_2O,a} (C_w^a - C_w^{a*}) \quad (3)$$

cathode 측매층과 고분자 막 사이에서 경계조건은 다음과 같다.

$$J_w = -S_c \gamma_{H_2O,c} (C_w^c - C_w^{c*}) - \frac{i}{2F} \quad (4)$$

여기서 γ_{H_2O} 는 GDL에서 측매층으로 가는 물의 물질전달 계수다.

C^* 는 막 외부의 물농도를 나타내며 다음과 같다.

$$C^* = \left(1 + RH^2 \times 0.00002325 \times \frac{T-30}{30}\right) \times (0.00001422 \times RH^2 - 0.00189737 \times RH^2 + 0.13414 \times RH) \quad (5)$$

계산에 쓰인 기호와 값, 단위는 Table 1과 같다.

전기삼투계수 측정을 위한 실험은 Fig. 1과 같은 수소펌핑 셀을 이용하였다. 양 쪽 전극에 모두 수소를 공급하고 연료전지에 직류 전류를 가하면 anode에서 수소가 산화되어 발생한 수소이온이 전기

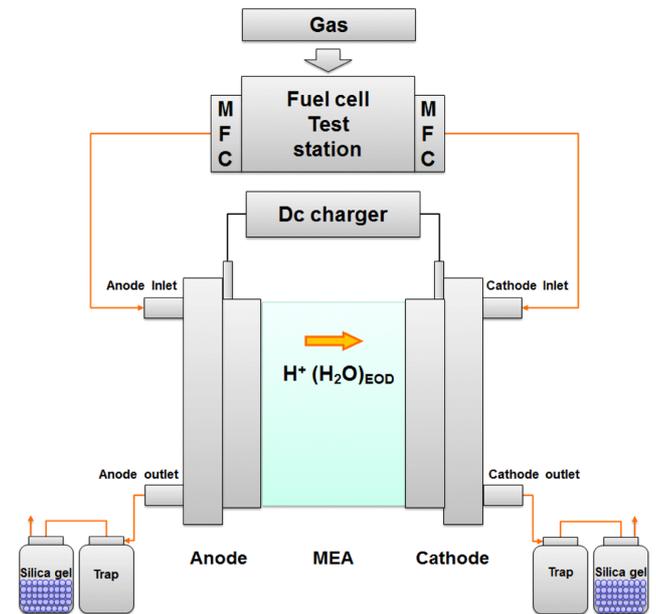


Fig. 1. Hydrogen pumping cell system to measure electro-osmotic drag coefficient.

Table 1. Parameter values in simulation

Parameter	Symbol	Value	Unit	Ref
Water transfer coefficient	γ	5.7×10^{-6}	m/s	[12]
Membrane Thickness		18×10^{-6}	μm	
Activation energy of water diffusion coefficient		2.416	J/mol	[15]
Electro-osmotic coefficient	C_d	1.11		
Density of the dry membrane		2,000	kg/m^3	[16]
Sulfonic acid group concentration		1,100	mol/m^3	[16]
Faraday constant	F	96485	C/mol	

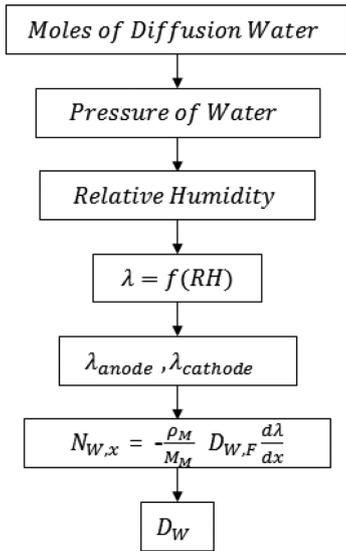


Fig. 2. Flow diagram of measurement and calculation of water diffusion coefficient.

삼투에 의해 막을 통과하면서 끌고 가는 물의 양을 cathode 출구에서 측정하는 방법이다. 확산에 의한 물의 이동을 막기 위해 고분자막의 두께를 두껍게 하였다. 전기삼투계수를 측정하고자 하는 고분자막 8장을 hot pressing에 의해 접합시켜 144 μm 두께의 막을 제조하고, 데칼방법으로 Pt/C 전극 촉매를 고분자막에 코팅하고 hot pressing하여 MEA를 제조하였다. 직류전류 공급은 Galvano/Potentiostat (HCP-803, Bio-Logics SAS, France)를 이용했다.

응축수 포집 실험을 통한 물확산 계수 측정은 Fig. 1에 나타난 장치에서 직류전류 공급 장치를 제거하고 전기공급 없이, 144 μm 막 대신 18 μm 두께의 고분자막으로 실험하였다. 일정한 온도와 습도, 유량을 제어하는 스테이션(CNL Energy Co)으로 PEMFC 셀에 질소를 공급하면서 셀 출구에서 응축수의 무게를 측정하였다. 셀에 체결한 MEA는 국내사가 제작한 G-type MEA를, 가스확산층(GDL)도 국내산 GDL(JNT30-A3, JNTG, Korea)를 사용했다. 물 확산 계수 실험 및 산출 과정을 Fig. 2에 도시했는데 간단히 설명하면 다음과 같다. 일정한 온도에서 anode는 기습 질소를 cathode는 무기습 질소를 유입하면서, 연료전지를 구동하지 않은 상태에서 각 출구에서 응축수의 무게를 측정한다. 출구 응축수의 무게를 수증기압으로 환산해서 출구에서의 상대습도를 구하고 입구의 상대습도와 합해 평균 상대습도를 산출한다. 상대습도와 함수율간의 Zawodzinski 등[17]의 관계식 (6)에 의해 anode와 cathode의 함수율을 구해서 식 (7)의 물 농도구배에 대입하여 확산 계수를 계산한다.

$$-\lambda = 0.3 + 10.8a - 16.0a^2 + 14.1a^3 \quad (6)$$

$$N_{W,x} = -\frac{\rho_M}{M_M} D_{W,F} \frac{d\lambda}{dx} \quad (7)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 전기삼투계수

양 쪽 전극에 모두 수소를 공급하고 연료전지 셀에 직류 전류를 가하면 다음의 두 반응이 anode와 cathode에서 각각 진행된다. 이와 같은 셀을 수소펌핑 셀이라 한다.

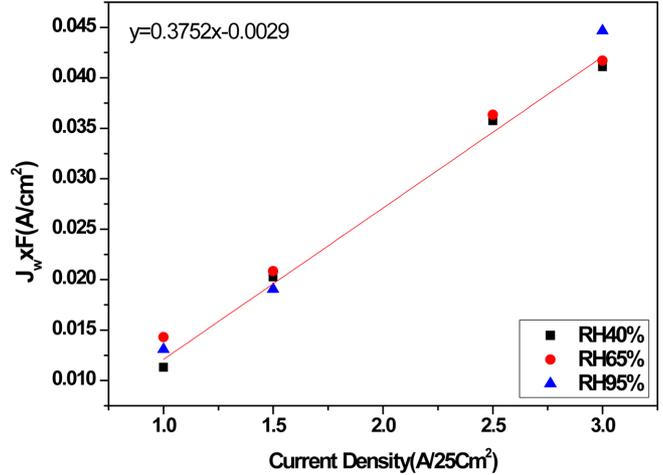


Fig. 3. Water flux by electro-osmotic drag as a function of current density for Nafion 211 membrane.



수소가 산화되어 수소이온이 anode에서 생성되고 막을 통해 cathode로 전달된다. 이 때 수소이온은 물을 anode에서 cathode로 끌고(drag) 간다. Cathode에 누적된 물은 농도구배에 의한 역 확산(reverse diffusion)으로 anode로 이동할 수 있다. 역 확산은 막의 두께에 의해 제어될 수 있는데 막의 두께가 두꺼워지면 농도 구배가 작아져 무시할 정도가 되어서, 전기삼투만으로 물 이동이 진행되었다고 할 수 있다.

Nafion 211막의 MEA를 수소펌핑 셀에 체결해 1A~3A 범위에서 실험한 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 전류가 증가함에 따라 막을 통과한 물의 양이 증가함을 보이고 있다. 상대습도 40~95% 범위에서 실험한 결과 상대습도 변화가 막을 통한 물의 flux에 별 차이를 주지 않고 있다. Nafion 211막은 두께가 25 μm로 얇아 물의 농도가 높은 cathode에서 anode로 역확산이 있어 전기삼투계수를 나타내는 기울기 값이 0.35로 작다. PEMFC에 사용되는 불소계 고분자막의 전기삼투계수는 약 1.0 근처인데[15], 물의 역확산이 큰 영향을 준 것을 알 수 있다.

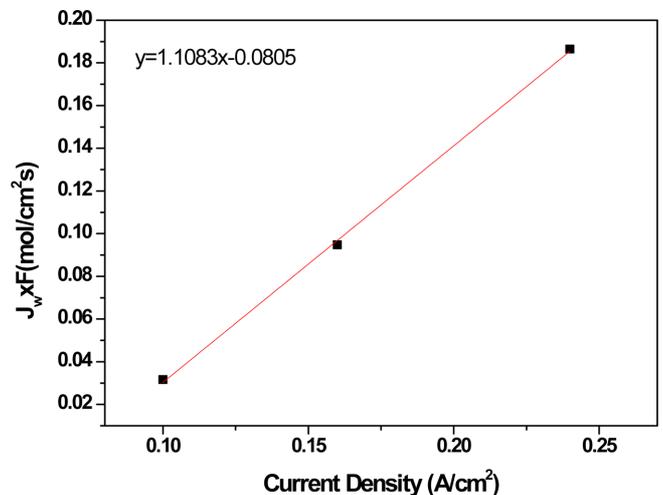


Fig. 4. Water flux by electro-osmotic drag as a function of current density for multilayer membranes (144 um thickness).

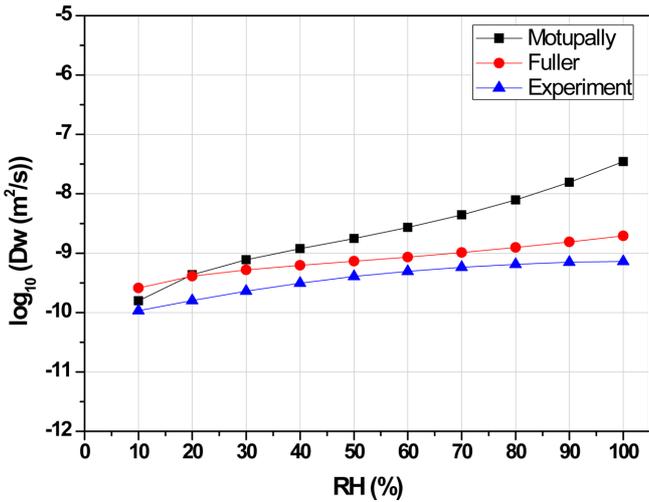


Fig. 5. Comparison of water diffusion coefficient according to relative humidity.

그래서 본 연구에서 18 μm 두께의 막 8장을 hot pressing으로 접합해 144 μm 두께의 막을 만들어 실험하였다. 막 두께가 144 μm인 MEA를 실험한 결과가 Fig. 4에 있다. 두께가 두꺼워지면서 물의 농도구배가 작아져 확산에 의한 물의 흐름이 없어진 상태여서, 전기삼투만의 물의 흐름이라고 할 수 있으므로 이 기율기 1.11를 전기삼투 계수로 정하고 수치해석에 사용하였다.

3-2. 물 확산 계수

물의 확산계수에 관한 식에서 함수율이 독립변수로 표현된 식들이 많이 있으나 함수율 측정이 어려워 본 연구에서는 측정이 쉽고 실용적인 상대습도를 독립변수로 표현한 관계식을 얻고자 하였다. anode와 cathode 출구에서 상대습도를 측정해서 유로를 통과하는 과정의 평균 상대습도를 산출하고 상대습도와 함수율간의 관계식으로부터 cathode쪽 막의 함수율 λ_c를 얻고 anode도 같은 방법으로 계산해 anode쪽 막의 함수율 λ_a를 계산하였다. Anode와 cathode의 함수율 차이 λ_d를 막 두께로 나눠 함수율 구배로 하고 식[7]에 의해 확산계수를 계산하였다. 각 상대습도에서 확산계수를 산출해서 상대습도에 따른 확산계수를 Fig. 5에 나타냈다. Fuller 등[3]이 구한 확산계수와 비교했을 때 약간 낮은 값을 갖으나 상대습도에 따른 전체적인 경향은 같다. 확산계수가 낮은 이유는 본 연구의 고분자 막은 소수성인 e-PTFE 지지체가 막 내부에 있기 때문이라고 본다. 실험 결과에 의한 확산계수와 상대습도의 관계식은 식 (2)와 같다.

확산계수에 미치는 온도의 영향을 파악하기 위해 상대습도 80%에서 온도에 따른 확산계수를 측정하였다. 확산계수가 온도에 따라 지수 함수적으로 증가하는 경향을 보여 확산계수를 아레니우스 플롯하였다. 기율기로부터 확산에 대한 활성화에너지를 구할 수 있으므로 Fig. 6에서 활성화에너지를 구한 결과 -2889 kJ/mol·K 이 나왔는데, 다른 연구자들 결과들(-2436[3], -2416[18])과 약간 차이가 있다. 활성화 에너지가 높은 이유도 e-PTFE 지지체가 막 내부에 있기 때문이라고 본다.

3-3. 물 이동량(Water flux) 측정 및 해석

Fig. 7에 70 °C, RH 100%에서 막을 통한 물 이동 속도를 모사한 것과 실험 결과를 비교하였다. 물이 anode에서 cathode로 이동할 때를

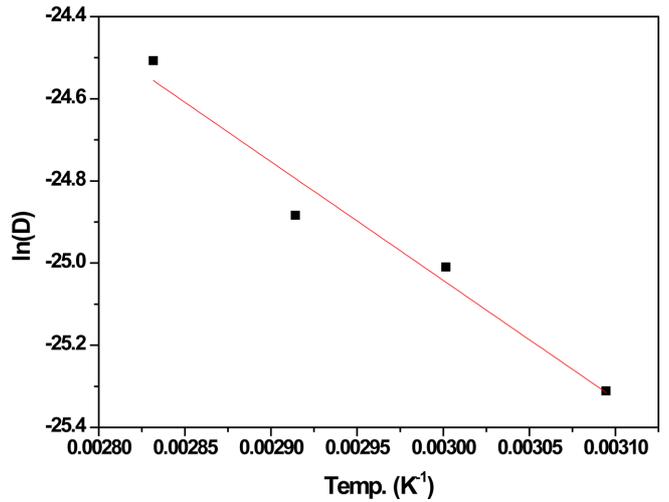


Fig. 6. Arrhenius plot of water diffusion coefficient at RH 80%.

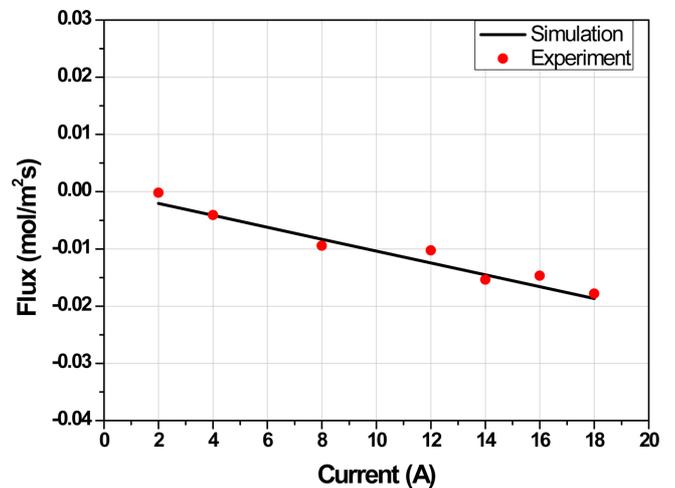


Fig. 7. Comparison of water fluxes by simulation and experiment as a function of current at 70 °C and RH 100%.

(+)방향으로 했다. 실험과 모사결과 모두 (-)플럭스 값을 나타내 cathode에서 anode 물 이동이 있었다. 본 실험범위에서 전체적으로 전기삼투에 의한 물이동량보다 역확산에 의한 물이동이 더 많았음을 나타내고 있고, 전류밀도가 증가할수록 cathode에서 anode로 물이동량이 더 증가하였다. 전류밀도가 증가하면 전기삼투에 의한 anode에서 cathode로 물이동량이 많아지지만 cathode에서 물 생성 속도도 증가하기 때문에 cathode의 물 농도가 anode보다 높아져서 물의 역확산(back diffusion)에 의한 양이 더 많아지기 때문이라고 본다. 실험에서 역 확산 양은 anode에 유입되는 물의 양과 anode 출구에서 물의 양을 측정해서 그 차이를 계산한 것인데, 모사한 값과 비교적 잘 맞음을 보였다.

3-4. 함수율과 이온전도도

상대습도에 따른 함수율을 본 과제에서 구한 전기삼투 계수와 물 확산계수를 지배 방정식에 넣고 수치해석하여 Fig. 8에 나타내었다. 상대습도가 증가함에 따라 함수율이 상승하나 상대습도 100%에서도 10 이하인 값을 보이고 있다.

구한 함수율을 이용해 이온전도도를 Zawodzinski 식[14]에 의해

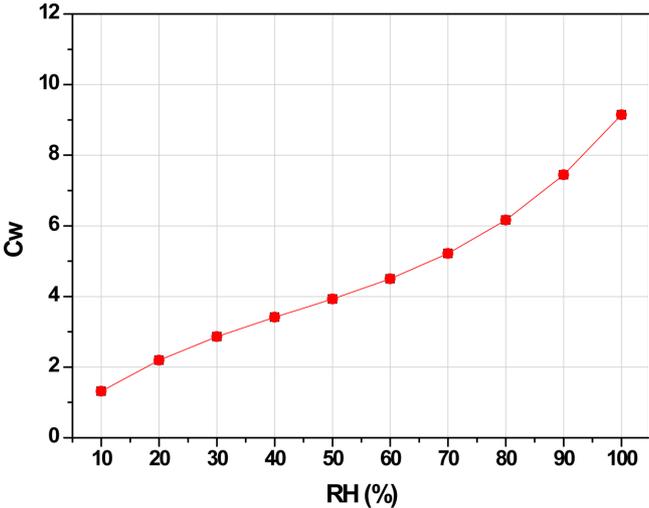


Fig. 8. Change of water contents obtained by simulation as a function of relative humidity at 70 °C.

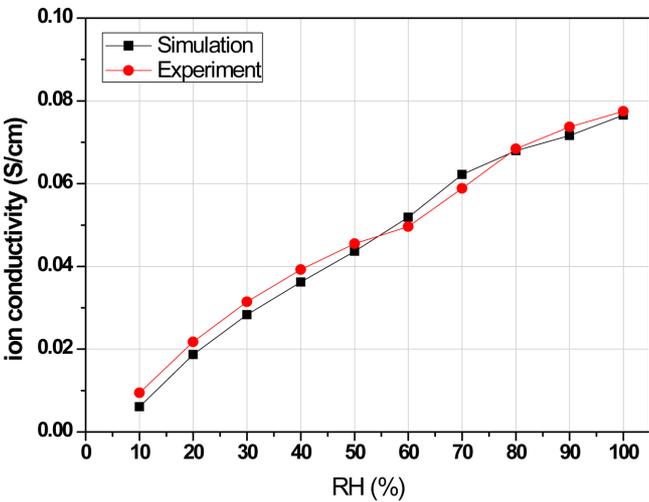


Fig. 9. Comparison of ionic conductivity by simulation and experiment as a function of relative humidity at 70 °C.

구해서 Fig. 8에 보이고 있다. 상대습도가 증가함에 따라 이온전도도가 증가함을 확인할 수 있다. 상대습도가 증가하면 함수율이 증가하고 함수율이 증가하면 이온전도도가 증가하므로 결국 상대습도가 증가하면 이온전도도가 증가한 것이다. 본 실험에서 구한 전기삼투계수와 물 확산계수를 모델식에 넣고 수치 해석한 이온전도도와 임피던스로 측정된 실험값[19]이 아래 Fig. 9처럼 비교적 잘 일치함을 보이고 있다. 아래 Zawodzinski 식 (10)에 의하면 함수율 5.5를 경계로 함수율과 이온전도도가 경향이 바뀌는데 본 연구에서도 RH 60%를 경계로 이온전도도 경향이 변화는 현상이 잘 반영된 결과라고 본다.

$$\sigma = -0.0129 + 0.0144\lambda (2 < \lambda < 5.5)$$

$$\sigma = 0.0502 + 0.00288\lambda (5.6 < \lambda < 22) \tag{10}$$

5. 결 론

PEMFC에서 고분자 전해질막을 통한 물 이동에 대해 간단한 방법으로 실험하고 1차원 지배방정식으로 모사한 결과를 다음과 같이

정리하였다.

수소펌핑셀에서 물의 역확산이 없게 144 μm 두께의 두꺼운 고분자막으로 전기삼투계수를 측정된 실험결과 1.11의 전기삼투계수를 얻을 수 있었다.

상대습도와 온도를 변화시키며 셀의 출구에서 응축수의 무게를 측정해 구한 물 확산계수를 상대습도의 함수로 식 (2)와 같이 나타낼 수 있었다.

본 실험에 의해 구한 전기삼투계수와 물 확산계수를 고분자막을 통과하는 물이동에 관한 1차원 모델식에 적용해 물이동량을 모사하였다. 이렇게 모사한 물 이동량값과 구동중인 셀의 출구에서 응축수의 무게로부터 계산한 실험값이 잘 일치함을 확인하였다.

그리고 고분자막에서 제일 중요한 이온전도도를 이들 두 계수를 적용해 모사한 결과와 임피던스 측정기로 분석한 실험값과 잘 일치함을 나타내 본 연구의 물 이동 실험방법이 고분자막의 성능해석에 유용하게 적용될 수 있음을 확인하였다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부의 산업기술혁신사업(10052823)의 일환으로 수행되었습니다.

References

1. 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(2003).
2. Zawodzinski, T. A., Neeman, M., Sillerud, L. O. and Gottesfeld, S., "Determination of Water Diffusion Coefficients in Perfluorosulfonate Ionomeric Membranes," *J. Phys. Chem.*, **95**, 6040(1991).
3. Fuller, T. and Newman, J., "Water and Thermal Management in Solid Polymer-electrolyte Fuel Cells," *Journal of the Electrochemical Society*, **140**(5), 1218-1225(1993).
4. Motupally, S., Becker, A. J. and Weidner, J. W., "Diffusion of Water in Nafion 115 Membranes," *Journal of The Electrochemical Society*, **147**(9), 3171-3177(2000).
5. Karpenko-Jereb, L., Innerwinkler, P., Kelterer, A. M., Sternig, C., Fink, C., Prenninger, P. and Tatschl, R., "A Novel Membrane Transport Model for Polymer Electrolyte Fuel Cell Simulations," *Inter. J. Hydrogen Energy*, **39**, 7077-7088(2014).
6. Hsu, W. Y. and Gierke, T. D., "Ion Transport and Clustering in Nafion Perfluorinated Membranes," *J. Membr. Sci.*, **13**, 307-326(1983).
7. Fimrite, J., Struchtrup, H. and Djilali, N., "Transport Phenomena in Polymer Electrolyte Membranes I. Modeling Framework," *J. Electrochem Soc.*, **152**, A, 1804-1814(2005).
8. Cwirko, E. H. and Carbonell, R. G., "A Theoretical Analysis of Donnan Dialysis Across Charged Porous Membranes," *J. Membr. Sci.*, **48**, 155-179(1990).
9. Zabolotsky, V. I. and Nikonenko, V. V., "Effect of Structural Membrane Inhomogeneity on Transport Properties," *J. Membr. Sci.*, **79** 181-198(1993).
10. Berezina, N. P. and Karpenko, L. V., "Percolation Effects in Ion Exchange Materials," *Colloid J.*, **62**, 676-684(2000).
11. Carnes, B. and Djilali, N., "Analysis of Coupled Proton and Water

- Transport in a PEM Fuel Cell Using the Binary Friction Membrane Model," *Electrochim Acta*, **52**, 1038-1052(2006).
12. Berg, P., Promislow, K., Pierre, J., Stumper, J. and Wetton, B., "Water Management in PEM Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A 341-353(2004).
 13. Kulikovskiy, A. A., "The Effect of Cathodic Water on Performance of a Polymer Electrolyte Fuel Cell," *Electrochim Acta*, **49**, 5187-5196(2004).
 14. Hwang, B. C., Chung, H. B., Lee, M. S., Lee, D. H. and Park, K. P., "Ion Conductivity of Membrane in Proton Exchange Membrane Fuel Cell," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(5), 593-597(2016).
 15. Ye, X. and Wang, C. Y., "Measurement of Water Transport Properties Through Membrane-electrode Assemblies, I. Membrane," *J. Electrochem. Soc.*, **154**(7), B676-B682(2007).
 16. Ju, H. and Wang, C. Y., "Simon Cleghorn, Uwe Beuscher, "Non-isothermal Modeling of Polymer Electrolyte Fuel Cells I. Experimental Validation," *J. Electrochem. Soc.*, **152**(8), A1645-A1653 (2005).
 17. Zawodzinski, T. A., Springer, T. E., Davey, J., Jestel, R., Lopez, C., Valerio, J. and Gottesfeld, S., "A Comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes," *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1981-1985(1993).
 18. Nguyen, T. V. and White, R. E., "Water and Heat Management Model for Proton-exchange-membrane Fuel Cells," *Journal of the Electrochemical Society*, **140**(8), 2178-2186(1993).
 19. 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).