

## 수전해 시스템에 적용 가능한 전해질막 연구 개발 동향

임광섭 · 손태양 · 김기현 · 김 정\* · 남상용<sup>†</sup>

경상대학교 나노신소재 융합공학과 공학연구원, \*인천대학교 에너지화학공학과 공학연구원  
(2019년 7월 8일 접수, 2019년 7월 23일 심사, 2019년 7월 24일 채택)

### Research and Development Trend of Electrolyte Membrane Applicable to Water Electrolysis System

Kwang Seop Im, Tae Yang Son, Kihyun Kim, Jeong F. Kim\*, and Sang Yong Nam<sup>†</sup>

Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Republic of Korea

\*Department of Energy and Chemical Engineering, Incheon University, Incheon 22012, Republic of Korea

(Received July 8, 2019; Revised July 23, 2019; Accepted July 24, 2019)

#### 초 록

수소에너지는 화석연료의 사용으로 인해 나타나는 기후변화의 문제를 해결할 수 있는 방안일 뿐 아니라 산업용 전력 생산, 자동차용 연료 등을 위한 대체가능한 에너지로 인식되고 있다. 수소제조 방법 중 물의 전기분해를 이용한 방법이 가장 효율적이고 실용적인 방법으로 여겨지고 있으며, 수소를 물로부터 직접 제조하는 방법은 화석연료 이용 제조 방법과 비교하여 보았을 때 지구환경 오염물질인 메탄, 이산화탄소 등의 배출이 없다. 본 총설은 수소제조 방법 중 하나인 물 전기분해의 종류인 알칼리 수전해(alkaline water electrolysis, AWE), 고분자전해질막 수전해(polymer electrolyte membrane water electrolysis, PEMWE)에 대해서 분석하고 최근 연구 중인 탄화수소 전해질막의 문제점인 크로스오버현상에 대해 설명하였다.

#### Abstract

Hydrogen energy is not only a solution to climate change problems caused by the use of fossil fuels, but also as an alternative source for the industrial power generation and automotive fuel. Among hydrogen production methods, electrolysis of water is considered to be one of the most efficient and practical methods. Compared to that of the fossil fuel production method, the method of producing hydrogen directly from water has no emission of methane and carbon dioxide, which are regarded as global environmental pollutants. In this paper, the alkaline water electrolysis (AWE) and polymer electrolyte membrane water electrolysis (PEMWE), which are one of the hydrogen production methods, were discussed. Recent research trends of hydrocarbon electrolyte membranes and the crossover phenomenon of electrolyte membranes were also described.

**Keywords:** Hydrogen, Water electrolysis, Alkaline water electrolysis, Polymer electrolyte membrane water electrolysis, Crossover

## 1. 서 론

세계적으로 화석에너지를 이용한 에너지의 생산 및 공급이 많이 이루어지고 있었으나, 에너지생산과 동시에 이산화탄소, 메탄 등의 온실가스가 발생하여 이로 인한 지구온도의 상승과 같은 기후변화의 문제점이 나타나고 있다[1,2]. 최근 발표된 기후변화에 관한 정부 간 패널(intergovernmental panel on climate change, IPCC) 제5차 보고서에 따

르면, 지난 133년(1880~2012년)간 지구 평균 기온은 0.85 °C가 올랐다. 과거 1만년 동안 지구온도가 1 °C 이상 변한 적이 없던 것에 비하면, 지구온도 상승이 얼마나 빠르게 진행되고 있는지를 알 수 있으며, 최근 사상 처음으로 대기 중 온실가스의 농도가 평균 400 ppm을 넘어섰고, 이는 산업화 이전인 1750년(278 ppm 추정)에 비해 44%가 늘어난 수치이다. 이를 바탕으로 생각하면, 이산화탄소 농도가 450 ppm을 넘어서면 지구 기온은 산업화 이전보다 2 °C 정도 올라가게 되고, 이로 인하여 해수면 상승과 각종 이상 기후 현상의 발생을 초래할 것으로 예측된다. 계속해서 아시아개발은행(asian development bank, ADB) 보고서에 따르면, 2016년 2월 기준으로 전 세계 평균 해수면 높이는 1993년보다 74.8 mm 상승했으며 2100년에는 1990년보다 0.75~1.9 m 더 상승할 전망이다[3]. 우리나라 경우에는 평균 기온이 지난 100년간

<sup>†</sup> Corresponding Author: Gyeongsang National University, Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Engineering Research Institute, Jinju 52828, Republic of Korea  
Tel: +82-55-772-1657 e-mail: walden@gnu.ac.kr

Table 1. Global GHG Reduction Targets

Division	2020 Reduction target	2050 Reduction target
Australia	-5~-15% or -25% compared to 2000	-60% compared to 2000
New Zealand	-10~-20% compared to 1990	-50% compared to 1990
Canada	-20% compared to 2006	-60~-70% compared to 1990
EU	-20% compared to 1990	-50% compared to 1990
Iceland	-15% compared to 1990	-50~-75% compared to 1990
Norway	-30% compared to 1990	
Liechtenstein	-20~-30% compared to 1990	
Japan	-25% compared to 1990	-60~-80% compared to 2005
Russia	-10~-15% compared to 1990	
Belarus	-5~-10% compared to 1990	
Monaco	-20% compared to 1990	
Swiss	-20~-30% compared to 1990	
Ukraine	-20% compared to 1990	-50% compared to 1990
USA	-20% compared to 2005	-83% compared to 2005

1.7 °C 상승하였으며, 이는 지구 평균의 2배이다. 현재와 같이 지구의 평균 기온상승률이 유지된다면 21세기 말 지구 평균기온은 3.7 °C, 그리고 한반도의 평균기온은 최대 6 °C까지 상승할 수 있다. 특히, 우리나라의 기온상승으로 인해 해수면 상승이 2100년까지 이산화탄소가 550 ppm에 달할 경우 해수면이 지구평균 약 59 cm 상승 시, 지역적 영향으로 10 cm 더 상승하여 69 cm 정도 상승될 것으로 예측되며 제주지역 해수면이 지난 40년간 22 cm 상승하였고, 이는 세계 평균의 3배 높은 수치이다[4].

이러한 기후변화를 방지하기 위하여 Table 1에서 보는 바와 같이 세계적으로 온실가스 감축을 목표로 하는 기후변화 대응 정책이 활발히 진행되고 있으며, 우리나라에서는 2015년 파리협약 이후에 6대 기후변화대응기술을 선정하여 집중적인 연구가 이루어지고 있다. 6대 기후변화대응기술로는 태양전지, 바이오에너지, 이차전지, 전력 IT, CCS, 연료전지 기술이 있으며 태양전지는 태양에너지를 전기에너지로 변환시키는 기술로서 최근까지 태양전지 기술 개발 방향은 발전 단가를 낮추는 저가형 태양전지 개발 연구와 변환 효율을 높이는 고효율 태양전지 개발 연구가 진행되고 있다[5]. 바이오에너지는 광합성에 의하여 생성되는 유기물과 유기물을 소비하여 발생하는 모든 바이오매스를 활용하여 생성되는 에너지로써 바이오에탄올, 바이오디젤, 바이오오일, 바이오수소, 바이오가스 등으로 분류되며 특히, 바이오에탄올과 바이오디젤은 친환경적 특성과 수송연료로 즉시 사용할 수 있는 특성으로 인해 다른 바이오에너지에 비하여 경제성과 에너지 효율측면에서 성장가능성이 가장 크다[6]. 이차전지는 외부의 전기에너지를 화학에너지의 형태로 바꾸어 저장해 두었다가 필요할 때에 전기를 만들어 내는 기술로써 한 번 쓰고 버리는 일차 전지에 비해 경제적이며 친환경적이다[7]. 전력 IT 기술은 기존의 아날로그 기기가 주종인 전력 산업에 정보 통신(IT) 기술을 접목하여 실시간 통신을 통해 운전, 제어, 감시를 가능하게 하는 지능화 기기 및 시스템으로써 전력소비 패턴과 계통정보, 정부정책, 날씨 등을 고려하여 생산된 전력의 소비를 통제가 가능하다[8]. CCS (carbon capture and storage) 기술은 발전소 및 각종 산업에서 발생하는 CO<sub>2</sub>를 대기로 배출시키기 전에 고농도로 포집·압축·수송하여 안전하게 저장하는 기술로써 CO<sub>2</sub>의 저장 및 CO<sub>2</sub>를 여러 가지 방법으로 응용할 수 있다[9]. 마지막으로 기후변화 대응

기술 중 수소와 산소를 연료로 사용하여 전기를 생산하는 에너지 변환장치의 일종인 연료전지 기술은 반응 부산물로서 물만 생성되기 때문에 가정용 발전 시스템에서부터 자동차를 포함하는 운송장비까지 친환경에너지 공급원으로 각광받고 있다[10-12]. 국내 및 국외에서의 수소연료전지 자동차의 개발과 생산 및 정책적인 변화로 수소 연료를 원활히 공급할 수 있는 수소 스테이션의 전국적인 중대가 이루어지고 있으나, 공급되는 수소의 경우 현재까지는 석유화학공정 중에 생산되는 부산물로 사용되고 있기 때문에, 화석연료 사용을 줄일 수 있는 신재생에너지의 이점이 퇴색되고 있다. 수소를 생산하는 방법은 천연가스를 이용하여 수소를 제조하는 방법, 생물학적 수소제조방법, 열화학 사이클에 의한 수소제조방법, 물 전기분해법이 있다. 천연가스를 이용하여 수소를 제조하는 방법으로 주로 이용되는 기술은 수증기 개질법과 부분산화법이며 수증기개질법은 메탄 1몰 당 수소 생산 수율이 가장 높으므로 가장 경제적인 수소 생산방법이다. 그러나 평형반응에 의해 반응속도가 느려 공정규모가 커야함과 동시에 부하변동에 대한 정상상태로의 응답특성이 느린 단점이 있다. 부분산화법은 천연가와 적은 양의 산소와의 반응으로 이루어지며 외부로부터 열의 공급이 필요 없고 최소의 에너지 비용으로 높은 수준의 변환을 일으킬 수 있다. 그러나 수소와 일산화탄소가 같이 생성되고 비교적 느린 반응이라는 단점이 있다. 생물학적 제조방법은 태양광을 이용하고 유기성 폐자원으로부터 수소를 생산하는 방법으로 광합성 미생물은 태양광을 에너지원으로 하여 물이나 유기물을 분해시켜 수소를 발생시키는 데 미생물을 이용함으로써 자가 증식이 가능하므로 폐기물과 폐수의 처리가 가능하다. 열화학 사이클에 의한 수소제조방법은 3,300 K 이상의 고온으로 가열하여 수소와 산소를 생성하는 방법으로 단계를 거친다는 단점이 있다. 물의 전기분해로 수소를 생산하는 방법은 수소를 제조하는 방법 중 가장 쉬운 방법이다. 하지만, 아직까지 국내외에서 연구 개발된 물의 전기분해로 수소를 생산하는데, 효율이 좋지 않아서 우리나라의 경우 수소 생산방법 개선 및 생산효율 증대에 대한 연구가 절실하다[13,14].

따라서 본 총설에서는 수전해 시스템의 종류에 대해 파악한 후 구동조건에서의 장점을 갖고 있는 고분자전해질막 수전해 시스템의 기술개발 동향과 고분자전해질막 수전해에 응용되는 이온교환 고분자

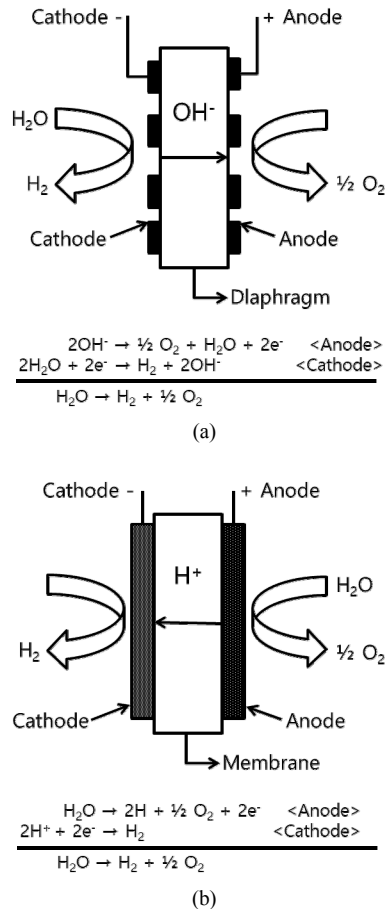


Figure 1. Alkaline water electrolysis (a) and polymer electrolyte membrane water electrolysis (b).

전해질막에 대해 소개하고자 한다. 아울러 최근에 연구되고 있는 알칼리 전해질막기반 수전해용 양이온 교환 막에 대해서도 간략히 소개하고자 한다.

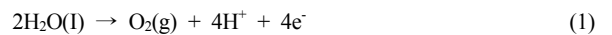
## 2. 수전해 시스템의 종류

물 전기분해, 즉, 수전해를 이용하여 수소기체를 생산하는 수전해 시스템은 전해질의 종류에 따라 크게 알칼리형 수전해(alkaline water electrolysis, AWE)와 고분자전해질막 수전해(polymer electrolyte membrane water electrolysis, PEMWE)로 나눌 수 있다. 먼저 알칼리형 수전해는 Figure 1의 (a)에서와 같이 산화전극(anode)과 환원전극(cathode) 사이에 다공성 분리막을 체결한 후 알칼리 용액(KOH, NaOH)을 주입한 뒤 산화전극과 환원전극에 일정한 전압 및 전류를 부과하면 수산화이온(OH<sup>-</sup>)이 전달되어 산화전극에서 산화반응으로 인해 산소가 발생하며, 환원전극에서는 환원반응을 통해 수소를 생성하는 시스템을 말한다. 알칼리형 수전해는 고분자전해질막 수전해와 다르게 니켈, 코발트, 은 등의 안정한 전이금속을 전극촉매로 사용할 수 있는 장점을 가지고 있으나 전류밀도가 최대 0.45 A · cm<sup>-2</sup> 정도로 낮으며, 알칼리 전해질에 의해 수소의 순도가 99.5~99.9% 정도로 조금 낮은 편이다. 또한 빠른 시간 내에 수소 생산을 위해서 필수적인 고압 구동 조건에서 구동이 불가능한 단점이 있다[15-17]. 알칼리형 수전해와 다르게 고압에서 구동이 가능한 고분자전해질막 수전해는 Figure 1의 (b)에서

와 같이 양성자(H<sup>+</sup>)를 이동시켜 수전해 반응을 유도하기 때문에 양이온 교환막을 주로 사용하며 양이온 교환막을 전해질로 이용하여 물을 전기분해하는 방법이다. 고분자전해질막 수전해에서는 산화전극에서 물이 수소이온과 산소기체 그리고 전자로 분리되고, 수소이온이 고분자 전해질막을 통과하여 환원전극으로 이동한 후 생성된 전자와 반응하여 수소기체가 생산된다. 고분자전해질막 수전해는 전류밀도가 매우 높으며 시동 소요시간이 10 s 이내로 짧고 수소의 순도가 매우 높다는 장점이 있다[18,19].

고분자전해질막 수전해에서의 수소기체가 생성되는 메커니즘은 산화전극에서 반응식 (1)과 같이 물이 귀금속산화물 촉매에 의해 산화되어 산소를 발생시키며, 이때 생성된 수소이온은 양이온 교환막을 통해 환원전극으로 이동하여 백금촉매에 의해 환원되어 반응식 (2)와 같이 수소가스를 발생시킨다[20].

산화전극(anode):



환원전극(cathode):



고분자전해질막 수전해는 앞서 서술하였듯이, 수소이온을 산화전극에서 환원전극으로 이동시키는 양이온 교환막의 성능이 전체 수전해 성능 및 효율과 직결된다. 따라서 고분자전해질막 수전해의 성능 향상을 위해서 고분자전해질막은 높은 이온교환특성(*i.e.*, 양성자교환특성) 및 이온전도도와 구동조건에서의 높은 물리화학적 내구성이 요구된다.

## 3. 고분자전해질막

### 3.1. 고분자전해질막의 종류

앞서 언급한 것과 같이 고분자전해질막 수전해에 적용 가능한 고분자 전해질막은 높은 이온전도도 및 내구성이 요구된다. 현재 대부분의 고분자전해질막 수전해 시스템에 과불소화술폰산계 전해질막(PFSA)이 사용되고 있으며 듀폰사의 나피온(Nafion) 또는 솔베이사의 아퀴비온(Aquivion) 막 등이 알려져 있다. 과불소화술폰산계 전해질막은 높은 이온전도도 및 기계적/화학적 안정성을 가지고 있으며, 가장 많이 사용되고 있으나 높은 가격과 낮은 유리전이온도로 인한 문제가 나타나고 있어서, 이를 해결하기 위한 전해질막 연구가 최근 많이 진행되고 있다[21,22]. 현재 연구 중인 전해질막 중에서 술폰산화 방향족탄화수소 고분자전해질막은 저가의 원재료와 쉬운 합성방법으로 인해 막의 단가를 낮출 수 있고, 높은 유리전이온도로 인해 고온에서 안정적으로 작동가능하며 효율을 높일 수 있어 관심을 받고 있다. 또한 방향족 탄화수소 고분자전해질막은 술폰산화 폴리테트라에틸렌(SPEEK), 폴리이미드(SPI), 폴리테트라술폰(SPES) 등의 고분자로 랜덤형 술폰산화 방향족탄화수소 고분자가 대부분이며, 과불소화 술폰산계 전해질막과 비교하여 비슷한 수준의 이온전도도를 보여주지만 이와 같은 성능을 갖기 위해선 높은 이온교환용량(ion exchange capacity)을 필요로 한다[23-27]. 높은 이온교환용량은 수전해 운전 시 전해질막의 흡수율을 높이기 때문에 전해질막의 기계적 강도를 떨어뜨리는 단점을 갖는다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 기계적 강도를 유지할 수 있는 강화복합막이나 술폰산기가 블록으로 배치된 블록형 고분자전해질막이 최근 많이 연구되고 있다.

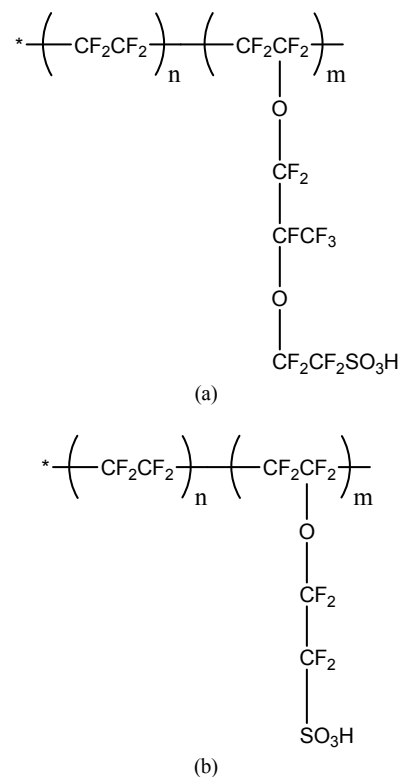
**Table 2. Water Electrolysis Type**

Division	PEMWE	AWE
Electrolyte	Proton exchange membrane (Nafion)	Alkali solution (Membrane + 25~30 % KOH)
Catalyst	Pt, Ir etc.	Ni/Fe etc.
Operating temperature (°C)	50~80	60~90
Working pressure (bar)	20~448	10~30
Start-up time	< 10 s	1~5 min
Current density (A · cm <sup>-2</sup> )	2~3	0.25~0.45
Stack efficiency (% , LHV)	60~68	63~71
System efficiency (% , LHV)	46~60	51~60
Energy consumption (kWh · Nm <sup>-3</sup> )	5.0~6.5	5.0~5.9

**3.2. 과불소화술폰산계 전해질막(PFSA)**

과불소화술폰산계 전해질막(PFSA)의 가장 중요한 특징은 소수성이 높은 주쇄 구조에 친수성이 높은 이온기를 동시에 하나의 고분자 구조에 나타냈다는 점이다. 이온전도도는 술폰산기의 양이온이 물에 의해 수화(hydration)가 되면서 발생되는데, 전해질막은 물을 흡수하면 물 분자들은 술폰산기의 양이온을 수화시키게 되고, 이 물분자들은 전해질막의 배치에 따라서 이온전도도가 달라지게 된다. 이 때, 물분자들이 물의 cluster (물의 통로)를 형성하게 되면 양이온은 cluster를 따라서 이동하게 되어 전해질막의 이온전도도가 급속히 향상되게 된다. 과불소화술폰산계 전해질막은 양이온교환막 연료전지(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)에서도 많이 사용되어 왔는데 고분자 전해질막 수전해와는 다른 환경에서 운전이 이루어진다. 양이온교환막 연료전지는 각 전극에 부분적으로 가습된 수소 및 산소를 공급하여 전해질막이 항상 수증기에 노출되어 있어 부분적으로 팽윤되어 있으나, 고분자전해질막 수전해는 환원전극 부분이 항상 물에 노출되어 완전히 물에 팽윤되어 있고 이에 따라 연료전지와 고분자전해질막 수전해의 물의 이동속도, 이온전도도, 기계적 물성이 다른 특성을 가지게 된다. 과불소화술폰산계 전해질막은 테트라플로로에틸렌 고분자 주쇄를 가지면서 술폰산기의 측쇄의 구조로서 측쇄가 길어서 길이가 긴 측쇄(long-side-chain)의 형태를 지니며 이와 같은 구조는 낮은 결정화도를 갖게 되어 유리전이온도가 낮고 이에 따라 작동온도에 한계를 갖는다. 또한 길이가 긴 측쇄 구조로 인해 이온교환용량을 많이 올릴 수 없어 이온전도도의 성능을 향상시키기 어렵다는 단점이 있다.

Dupont 사의 Nafion이 과불소화술폰산계 전해질막으로 잘 알려져 사용되어 왔으며 이외에는 Dow, Asahi Chemical, Asahi Glass 등의 회사에서 개발하여 판매 중에 있다. Nafion은 Figure 2와 같이 테트라플로로에틸렌 고분자 주쇄를 가지면서 술폰산기의 측쇄를 가진 구조를 갖는 고분자로서 결사슬 말단에 양이온 작용기가 도입되어 있으며 Nafion은 수소이온의 전도도가 매우 높기 때문에 2~3 A · cm<sup>-2</sup> 이상의 높은 전류밀도로 운전이 가능하다. 그러나 Nafion의 경우 낮은 유리전이온도로 인한 고온에서의 안정성이 떨어지는 단점과 비싼 가격 문제점이 존재하며, 유연 구조의 주쇄로 인한 뚜렷한 상분리 구조는 높은 이온전도도를 나타낼 수 있으나 이로 인해 구동 중에 높은 가스 투과도가 나타나게 되어 구동 압력 및 전압을 높이는데 한계가 있다. 또한 유연한 단일 결합 사슬 구조를 갖고 있기 때문에 고압 구동 시 크리프현상으로 고분자가 외부 응력에 의해 눌리면서 얇아지는 현상이 나타나며 이로 인해 고분자전해질막이 찢어지는 문제와 전극의 촉매가 전해질막에 침투되는 결합이 발생함에 따라 장기 내구성 및 높



**Figure 2. The long side chain type Nafion membrane (a) and the short side chain type Aquivion membrane (b).**

은 이온전도에 관한 많은 연구가 필요하다[28-32].

**3.3. 탄화수소계 고분자전해질막**

앞서 서술한 바와 같이 과불소화술폰산계 전해질막의 문제점을 해결할 수 있는 방법으로는 탄화수소계 고분자를 이용한 양이온교환막을 제조하여 수전해에 도입하는 것을 제시할 수 있다. 탄화수소계 고분자전해질막을 이용한 수전해 시스템은 높은 효율을 얻기 위해서는 고온운전이 반드시 필요하며 이를 위해 높은 유리전이온도를 가지는 저가의 전해질막의 개발이 필요한데, 탄화수소계 고분자전해질막은 그 원재료의 가격이 매우 저렴하여 가격 저감에 매우 유리하다. Table 3에서는 탄화수소계 전해질막의 예시를 볼 수 있으며 Wang 등은 4,4'-dichlorodiphenyl-sulfone (DCDPS)와 3,3'-disulfonate-4,4'-dichlorodi-phe-

Table 3. Representative Hydrocarbon Membrane Example

Polymer	Chemical structure
SPI	
SPP	
SPEK	
SPES	
SPAES	

nylsulfone (SDCDPS)를 이용하여 고분자를 합성하여 전해질막을 제조하였으며 0.08 S/cm의 전도도를 보였고 Soczka 등은 술폰화된 방향족 polyether ether ketone을 만들었으며 Asano 등은 1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic dianhydride (TCND), 1,6-hexamethylenediamine (HMDA), 1,10-decamethylenediamine (DMDA), 3,3'-Bis(sulfopropoxy)-4,4'-diaminobiphenyl (BSPA), 3,3'-bis(sufobutoxy)-4,4'-diaminobiphenyl (BSBA)의 고분자를 합성하여 전해질막을 제조하였으며 140 °C에서 0.18 S/cm의 전도도를 가졌다. 이러한 탄화수소계 고분자전해질막은 높은 기계적 및 화학적 안정성을 유지하기 위하여 대체적으로 주쇄로서 방향족의 엔지니어링고분자를 이용하고, 술폰산기를 도입한다[33-37]. 그러나 술폰산기가 도입되기 때문에 이온 전달 채널 형성의 어려움과 술폰산기의 낮은 산성도로 인해 낮은 이온전도도 특성이 나타난다. 이를 해결하기 위해서는 다량의 술폰산기와 같은 작용기를 도입하여야 하지만, 다량의 술폰산기가 도입되면 함수율이 지나치게 높아져 기계적 물성이 약해지는 특성이 나타나게 되는 단점이 있다. 더불어, Figure 3과 같이 고분자의 저항을 낮추는 방법으로 제막 과정 중에 전해질막의 두께를 낮추는 방법이 있으나[38] 고온고압에서 구동되는 고분자전해질막 수전해에서는 크리프현상으로 전해질막이 찢어지기 때문에 안정적인 기계적 물성을 가지는 연구가 필요하다. 또한, 산화전극에서 생성되는 수소 기체가 환원전극 쪽에서 생성되는 산소 기체와 반응하면 폭발이 일어나기 때문에 산화전극과 환원전극 사이에 있는 막이 수소 기체의 크로스오버를 방지해야 한다. 동시에, 더 높은

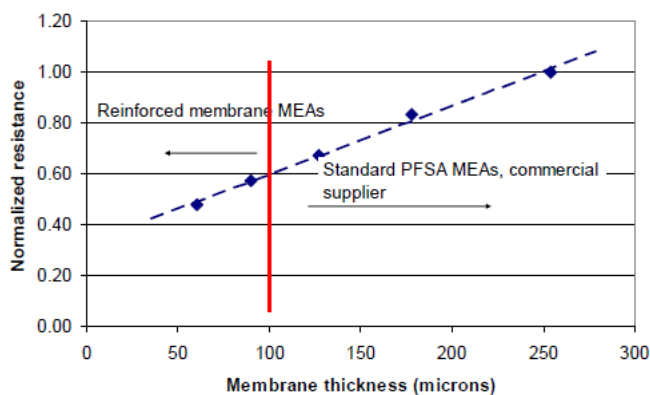


Figure 3. Change in cell resistance with membrane thickness.

성능을 구현하고자 고분자전해질막의 두께를 줄여 저항이 감소될 수 있도록 하여야 하지만 이로 인한 기체 크로스오버현상이 발생하고, 이러한 크로스오버현상은 누수전류(leak current)의 발생으로 수전해 셀 성능을 감소시키기 때문에 고분자 구조 설계 단계에서부터 낮은 수소기체 투과도를 유지할 수 있는 친수성기와 소수성기의 상분리 구조를 제어하는 것이 중요하다[39,40].

### 3.4. 음이온교환막 수전해

고분자전해질막 수전해의 구동 시에는 산성 분위기에서 높은 전위가 인가되어 부식성이 매우 크기 때문에 전극 재료의 선택에 있어서 매우 제한적이며 이에, 주로 백금계의 귀금속산화물 촉매를 사용하여야 하며 촉매가 차지하는 비중이 약 60~70%으로 매우 높은 편이다. 하지만 알칼리형 수전해에서는 알칼리 분위기에서 다양한 재료가 충분한 안정성을 갖기 때문에 비 백금계 촉매의 사용이 가능[41]하며 이로 인하여, 전해질막과 촉매의 가격비중을 낮출 수 있다는 장점에 의해 음이온교환막 연료전지(anion exchange membrane fuel cell, AEMFC)가 연구되고 있다. 최근 알칼리형 수전해에 기반을 둔 음이온교환막 수전해(anion exchange membrane water electrolyzer, AEMWE)의 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 음이온교환막은 알칼리 수전해 셀에서 수산화(OH<sup>-</sup>)이온을 선택적으로 투과시키고, 산화전극과 환원전극을 서로 분리시키며, 발생한 산소와 수소가스를 서로 혼합되지 않도록 하기 위해 필요하고 알칼리형 수전해에서 나타나는 알칼리 용액의 반응성으로 인한 부식, 액상 전해질 사용에 따른 쉘링 및 압력, 입자의 침적 문제를 해결할 수 있는 장점이 있으나 전해효율을 높이기 위해 높은 이온전도도와 알칼리 용액에 대한 내구성을 가져야 한다[42-47].

최근 이온전도도와 내구성을 높이기 위한 연구가 진행되고 있으며 Diaz 등은 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol, PVA)과 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole) 음이온계 전해질 고분자를 합성하여 음이온교환막을 제작하였고 제작한 막은 90 °C, 30 wt%의 KOH 용액에서 0.09 S/cm의 이온전도도를 보였다[48].

Park 등은 4급 암모늄으로 결합된 2개의 방향족 폴리머를 이용하여 음이온교환막을 제작하였으며 제작한 막은 80 °C, 1 M NaOH 용액에서 60 day간을 성능을 가진 내구성을 보였다[49].

## 4. 연구동향

### 4.1. 고분자전해질막 수전해용 탄화수소계 전해질막의 개발동향

현재 국외의 경우 최근 유럽에서 2030년 정도를 목표로 엔진을 사용하는 내연기관 자동차 생산을 금지하고 있으며 친환경 자동차로 바꾸려는 노력을 하고 있다. 특히 독일, 프랑스, 영국과 일본, 미국 등의 선진국에서 활발히 수소연료전지 자동차와 수소전기차를 위한 준비와 연구가 활발히 이루어지며 Figure 4와 같이 수소스테이션의 증가와 수소를 생산하는 수전해 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 양이온교환 고분자전해질막의 원천 기술을 갖고 있는 미국, 독일 등에서 Table 4와 같이 여러 가지 상업용 양이온교환막이 생산 및 판매가 이루어지고 있지만, 아직까지 탄화수소계 고분자전해질막에 대해서는 상용화가 미비한 상황이다[50]. 그럼에도 불구하고 고분자전해질막 수전해 시스템에 적용될 탄화수소계 고분자전해질막에 대해서 지속적인 연구들은 많이 이루어져왔고, Masson 등은 1980년대 초기에 숄론산화 폴리스티렌-에틸렌 공중합체를 이용한 고분자전해질막 수전해용 막으로의 성능을 보고하였다[51]. 당시, 이온전도도는 낮게 보고되었지만, 탄화수소전해질막을 이용한 초기의 연구로 알려져 있으며, 이후 Linkous 등은 숄론산화폴리에테르숄론(SPES), 숄론산화폴리에테르케톤(SPEK), 숄론산화폴리벤지미다졸(SPBI) 전해질막을 제조하여 PEMWE로 사용하였다[52]. 최근에는 블렌딩을 이용한 탄화수소전해질 복합막, 공중합체 등을 이용한 다양한 전해질막의 고분자전해질막 수전해가 개발되었으나 과불소화숄론계 전해질막보다 낮은 이온전도도 성능을 보여주고 있다. 이를 해결하기 위해 최근 숄론산화 멀티블록고분자의 연구가 많이 진행되고 있으며, 기존의 랜덤고분자

에 비하여 높은 이온전도도를 보여줄 수 있다. Figure 5에 나타난 멀티블록고분자는 랜덤고분자와 달리 숄론산기를 고분자 내에 집중배치하고 이를 블록화시킴으로써 소수성과 친수성간의 상분리를 향상시켜 이온전도도를 더욱 향상시킬 수 있는데 실제 PEMFC에서 높은 특성을 보여주었다[53,54]. 현재까지 고분자전해질막 수전해의 전해질막으로는 블록고분자의 연구가 미흡하지만, 현재 나노 상분리 구조가 고분자 설계 단계에서부터 반영된 랜덤/가지형 탄화수소계 고분자를 합성하여 전해질막 소재로 활용하는 연구가 활발히 진행 중에 있으며 이와 동시에 앞서 말한 크로스오버현상에 대한 연구 또한 진행 중에 있다.

### 4.2. 수전해 시스템의 수소 크로스오버현상 연구동향

고분자전해질 수전해에서 수소의 크로스오버현상은 수전해 시스템 운전 시 산화전극에서 환원되는 수소기체가 전해질막을 반대방향으로 투과하는 현상을 말한다. 투과된 수소기체가 환원전극에서 산소와 만날 경우 폭발의 위험이 있어 안전성의 문제가 나타나게 된다(산소에 노출된 수소의 폭발하한선은 80 °C 기준 3.8 mol%)[55], 환원전극에 recombination 촉매를 추가로 활용하는 방법으로 어렵지 않게 해결할 수 있다고 알려져 있다[56]. 그렇지만, 안전성 문제가 해결된다고 하여도 크로스오버현상은 과산화수소를 생성시켜 분리막을 손상시킬 수 있으며[57], 전체 수전해 시스템의 Faraday 효율을 낮춰 수소생산 수율을 심하게 저해하게 되므로 최소화하는 연구가 현재 다방면으로 진행되고 있다.

#### 4.2.1. 크로스오버 투과 메커니즘

생성된 수소가 전해질막을 반대로 투과하는 크로스오버 메커니즘은 크게 두 가지로 분류할 수 있다. 첫째는 분리막 양끝의 농도차이로 인한 확산(diffusion)투과이고, 두 번째는 전해질용액과 함께 전달되는 대류(convection)투과 메커니즘이다. KOH를 전해질로 활용하는 알칼리수전해와 양이온교환막을 활용하는 고분자전해질수전해는 수소투과 메커니즘에서 특히 큰 차이를 보인다.

수소기체는 전해질막 내의 고체상 또는 전해질막을 적시고 있는 용액상을 통해 확산투과(diffusive permeation) 될 수 있다. 고체 고분자상의 수소확산도는 전해질용액의 수소확산도가 월등히 낮으므로, 전해질용액상을 통해서만 투과된다고 가정한다면, 수소의 확산투과도는 픽스의 확산법칙으로 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$J_{H_2} = \frac{D_{H_2} \Delta C_{H_2}}{\delta_{membrane}} = \frac{D_{H_2} S_{H_2} p_{H_2}^{cathode}}{\delta_{membrane}} \quad (9)$$

$J_{H_2}$ 는 수소투과도,  $D_{H_2}$ 는 수소의 전해질용액 확산계수,  $\Delta C_{H_2}$ 는 용액에 용해되어 있는 수소의 농도차이(driving force), 그리고  $\delta_{membrane}$ 은 전해질막의 두께이다. 여기서 환원전극 쪽 수소농도를 0으로 가정하고 산화전극 쪽 수소 농도에 헨리의 법칙(용해된 수소농도는 기상의 분압에 비례)을 도입하면  $S_{H_2} p_{H_2}^{cathode}$  (헨리상수, 수소의 분압)로 대체할 수 있다. 전해질용액의 수소용해도 데이터는 문헌에 나와 있으므로 대입하여 활용할 수 있다.

이 공식을 통해 추론할 수 있는 점은 다음과 같다. 먼저 전해질막의 수소투과도는 대부분 전해질용액을 통해 확산되기 때문에 기체분리막의 소재를 변경하여 얻을 수 있는 장점은 크지 않다. 다만 한 가지 방법은 전해질막의 함수율을 낮춰 수소의 확산계수를 저감할 수 있지

Table 4. Various Commercial Cation Exchange Polyelectrolyte Membrane and Their Performance

Membrane	Membrane type	IEC (mequiv./gr)	Thickness (mm)	Gel water (%)	Conductivity (S/cm) at 30 °C and 100% R.H.
Asahi Chemical Industry Company Ltd., Chiyoda-ku, Tokyo, Japan					
K 101	Sulfonated polyarylene	1.4	0.24	24	0.0114
Asahi Glass Company Ltd., Chiyoda-ku, Tokyo, Japan					
CMV	Sulfonated polyarylene	2.4	0.15	25	0.0051
DMV	Sulfonated polyarylene	-	0.15	-	0.0071
Flemion	Perfluorinated	-	0.15	-	-
Ionac Chemical Company, Sybron Corporation, USA					
MC 3470	-	1.5	0.6	35	0.0075
MC 3142	-	1.1	0.8	-	0.0114
Ionics Inc., Watertown, MA 02172, USA					
61AZL386	-	2.3	0.5	46	0.0081
61AZL389	-	2.6	1.2	48	-
61CZL386	-	2.7	0.6	40	0.0067
DuPont Company, Wilmington, DE 19898, USA					
N 117	Perfluorinated	0.9	0.2	16	0.0133
N 901	Perfluorinated	1.1	0.4	5	0.01053
Pall RAI Inc., Hauppauge, NY 11788, USA					
R-1010	Perfluorinated	1.2	0.1	20	0.0333

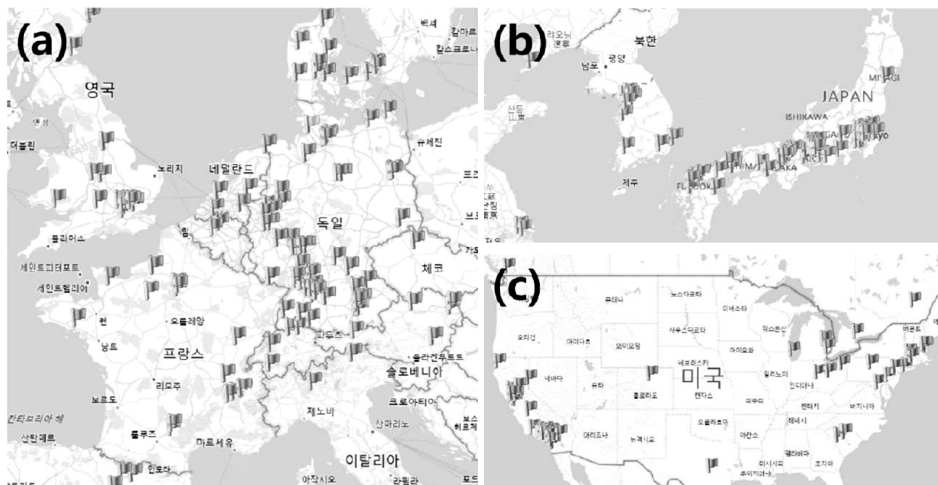


Figure 4. Distribution of hydrogen stations worldwide.

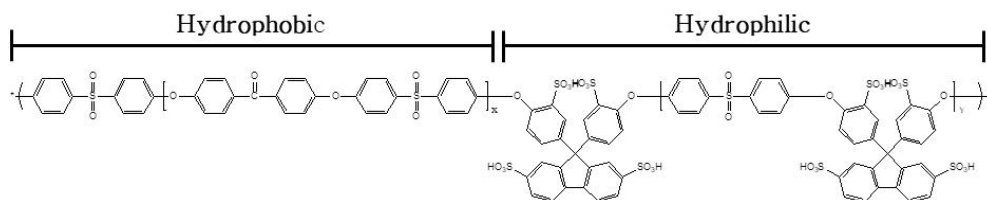


Figure 5. Example of multi-block polymer chemistry.

만 이는 수전해 효율을 낮추게 되므로 최적화가 필요하다. 또한, 알칼리수전해에서 활용하는 전해질인 고농축 KOH 용액의 수소용해도가 증류수보다 월등히 낮으므로 고분자전해질 수전해와 비교할 시 수소

확산투과도가 낮은 것을 알 수 있다.

수소기체투과는 농도차이로 인한 확산투과뿐만 아니라 전해질용액의 물질전달을 통해서 대류(convection) 메커니즘으로도 투과할 수 있

다. 대류 메커니즘은 다시 세부적으로 압력차이로 인한 물질전달, electro-osmotic drag, electrolyte mixing으로 나눌 수 있다. 고분자 전해질 수전해의 경우 나피온과 같은 전해질막의 수투과도가 매우 낮으므로 대류로 인한 수소투과비중은 높지 않지만, 다공성의 격리막을 활용하는 알칼리수전해의 경우 압력차이에 대한 수투과도가 최소 100배 이상 높으므로 대류로 인한 수소투과비중이 매우 높다.

#### 4.2.2. 크로스오버현상 측정 동향

최근 많은 논문에서 크로스오버되는 수소투과도를 측정하는 연구가 발표되고 있다. 대부분 수소투과도와 전력밀도의 상관관계를 규명하는 연구이며 각 투과메커니즘의 비중을 정량화하는 기법이 많이 개발되고 있다. 흥미로운 점은 비교적 정확한 데이터를 활용하여 수소 확산도를 측정해 보았을 때 이론값과 크게 다르다는 점이 최근 연구 결과로 밝혀지고 있다[58]. 분리막과 맞닿아 있는 양극계면에서 환원되는 수소의 농도가 과농축(supersaturation) 상태로 올라가게 되면 용해되는 수소의 농도가 높아질 수 있다는 것이 현재의 가설이지만 아직 정확하게 규명되지 않았다. 놀라운 점은 크로스오버되는 수소투과도 중 최대 96%까지 과농축으로 인한 영향일 수 있다는 점이다[59]. 이를 해소하기 위해서 계면에서의 물질전달계수를 향상시킬 수 있는 신개념의 막전극접합체(MEA) 구조가 나와야 할 것으로 보여진다.

## 5. 맺음말

수소를 생산하는 방법은 열화학적, 광화학적, 물 전기분해 등의 방법이 있으며 이중 가장 효율이 좋은 수전해 시스템에 사용되는 전해질막인 알칼리 수전해(AWE), 고분자 전해질막 수전해(PEMWE)에 대해 알아보고 동향에 대해 파악하여 보았다. 수전해 시스템은 메탄 및 이산화탄소를 생산하지 않는 친환경적인 수소제조 방법이며 수전해 시스템은 아직까진 고분자 전해질막 수전해를 중심으로 과불소화술폰산계 전해질막이 주로 사용되고 있으나, 가격 및 성능적인 측면에 따라 탄화수소 전해질막의 연구가 활발히 진행되고 있고 탄화수소 전해질막의 사용이 앞으로 주를 이룰 것으로 예상된다. 더불어, 수소전기차의 보급 및 수소의 사용이 확대됨에 따라 수소경제시대가 이루어질 것으로 예상되며 이에 전해질막뿐 아니라 수전해 시스템에 사용되는 촉매 및 재료들의 개발이 이루어질 것으로 예상된다.

## 감 사

이 논문은 2019년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2019M3E6A1064797).

## References

1. R. A. Betts, C. D. Jones, J. R. Knight, R. F. Keeling, and J. J. Kennedy, El Niño and a record CO<sub>2</sub> rise, *Nature Climate Change*, **6**, 806-810 (2016).
2. C. K. Park, Climate change; Its impacts and our strategy to address it, *Environmental Engineering Research*, **30**, 1179-1182 (2008).
3. R. C. Asuncion and M. S. Lee, Impacts of Sea Level Rise on Economic Growth in Developing Asia, Asian Development Bank (ADB) Economics Working Paper Series, No. 507 (2017).
4. K. W. Cho and J. H. Maeng, Some thoughts on direction to cope with the sea level rise in Korea, *Journal of the Korean Society for*

5. B. H. Jeong, N. O. Kim, and K. Y. Lee, A study on the performance analysis for the CPV module applying sphericalness lens, *The Transactions of the Korean Institute of Electrical Engineers P*, **59**, 293-297 (2010)
6. I. E. Bioenergy and A. Bioenergy, Land use change and climate change mitigation, *Report for Policy Advisors and Policy Makers. IEA Bioenergy: ExCo*, **3**, 1-62 (2010).
7. W. Xing, Overcharge tolerance phenomenon in polymer lithium ion cells, In: *Seventeenth Annual Battery Conference on Applications and Advances. Proceedings of Conference (Cat. No. 02TH8576)*, 191-194, Long Beach, CA, USA (2002).
8. B. P. Bloomfield and R. Coombs, Information technology, control and power: The centralization and decentralization debate revisited, *Journal of Management Studies*, **29**, 459-459 (1992).
9. J. Gibbins and H. Chalmers, Carbon capture and storage, *Energy Policy*, **36**, 4317-4322 (2008).
10. S. Ahmed and M. Krumpelt, Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, **26**, 291-301 (2001).
11. X. Wenguo and C. Yingying, Hydrogen and electricity from coal with carbon dioxide separation using chemical looping reactors, *Energy & Fuels*, **21**, 2272-2277 (2007).
12. M. Ni, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, and K. Sumathy, An overview of hydrogen production from biomass, *Fuel Processing Technology*, **87**, 461-472 (2006).
13. G. J. Hwang, K. S. Kang, H. J. Han, and J. W. Kim, Technology trend for water electrolysis hydrogen production by the patent analysis, *Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **18**, 95-108 (2007).
14. G. J. Hwang, K. S. Kang, H. J. Han, and J. W. Kim, Technology trend for water electrolysis hydrogen production by the patent analysis, *Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **18**, 95-108 (2007).
15. M. J. Lavorante, C. Y. Reynoso, and J. I. Franco, Water electrolysis with Zirfon® as separator and NaOH as electrolyte, *Desalination and Water Treatment*, **56**, 3647-3653 (2015).
16. K. Moon and D. Pak, The characteristics of hydrogen production according to electrode materials in alkaline water electrolysis, *Journal of Energy Engineering*, **24**, 33-39 (2015).
17. F. e. Chakik, M. Kaddami, and M. Mikou, Effect of operating parameters on hydrogen production by electrolysis of water, *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**, 25550-25557 (2017).
18. K. E. Ayers, E. B. Anderson, C. Capuano, B. Carter, L. Dalton, G. Hanlon, J. Manco, and M. Niedzwiecki, Research advances towards low cost, high efficiency PEM electrolysis, *ECS Transactions*, **33**, 3-15 (2010).
19. M. M. Rashid, M. K. Mesfer, H. Naseem, and M. Danish, Hydrogen production by water electrolysis: A review of alkaline water electrolysis, PEM water electrolysis and high temperature water electrolysis, *International Journal of Engineering and Advanced Technology*, **4**, 80-93 (2015).
20. M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, A comprehensive review on PEM water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**, 4901-4934 (2013).
21. M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, and J. E. McGrath, Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs), *Chemical Reviews*, **104**, 4587-4612 (2004).



22. B. C. Bae, Special issue: Development trend of polymer electrolyte membrane for suspension, *Trends in Metals & Materials Engineering* (The Korean Institute of Metals & Materials), **28**(4), 13-22 (2015).
23. M. Du, L. Yang, X. Luo, K. Wang, and G. Chang, Novel phosphoric acid (PA)-poly (ether ketone sulfone) with flexible benzotriazole side chains for high-temperature proton exchange membranes, *Polymer Journal*, **51**, 69-75 (2019).
24. J. Miyake, R. Taki, T. Mochizuki, R. Shimizu, R. Akiyama, M. Uchida, and K. Miyatake, Design of flexible polyphenylene proton-conducting membrane for next-generation fuel cells, *Science Advances*, **3**, eaao0476 (2017).
25. K. Kim, P. Heo, J. Han, J. Kim, and J. C. Lee, End-group cross-linked sulfonated poly (arylene ether sulfone) via thiol-ene click reaction for high-performance proton exchange membrane, *Journal of Power Sources*, **401**, 20-28 (2018).
26. K. Kim, S. K. Kim, J. O. Park, S. W. Choi, K. H. Kim, T. Ko, C. Pak, and J. C. Lee, Highly reinforced pore-filling membranes based on sulfonated poly (arylene ether sulfone) s for high-temperature/low-humidity polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Membrane Science*, **537**, 11-21 (2017).
27. M. Y. Lim and K. Kim, Sulfonated poly (arylene ether sulfone) and perfluorosulfonic acid composite membranes containing perfluoropolyether grafted graphene oxide for polymer electrolyte membrane fuel cell applications, *Polymers*, **10**, 569-582 (2018).
28. K. A. Lewinski, D. F. Van der Vliet, and S. M. Muopa, NSTF advances for PEM electrolysis-The effect of alloying on activity of NSTF electrolyzer catalysts and performance of NSTF based PEM electrolyzers, *ECS Transactions*, **69**, 893-917 (2015).
29. I. Y. Jang, O. H. Kweon, K. E. Kim, G. J. Hwang, S. B. Moon, and A. S. Kang, Application of polysulfone (Psf)-and polyether ether ketone (PEEK)-tungstophosphoric acid (TPA) composite membranes for water electrolysis, *Journal of Membrane Science*, **322**, 154-161 (2008).
30. K. E. Ayers, C. Capuano, and E. B. Anderson, Recent advances in cell cost and efficiency for PEM-based water electrolysis, *ECS Transactions*, **41**, 15-22 (2012).
31. S. Siracusano, V. Baglio, A. Stassi, L. Merlo, E. Moukheiber, and A. S. Aricò, Performance analysis of short-side-chain Aquivion® perfluorosulfonic acid polymer for proton exchange membrane water electrolysis, *Journal of Membrane Science*, **466**, 1-7 (2014).
32. S. B. Han, The trend of polymer electrolyte membrane water electrolysis, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **21**, 1-9 (2018).
33. C. A. Linkous, H. R. Anderson, R. W. Kopitzke, and G. L. Nelson, Development of new proton exchange membrane electrolytes for water electrolysis at higher temperatures, *International Journal of Hydrogen Energy*, **23**, 525-529 (1998).
34. T. Kobayashi, M. Rikukawa, K. Sanui, and N. Ogata, Proton-conducting polymers derived from poly (ether-etherketone) and poly (4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene), *Solid State Ionics*, **106**, 219-225 (1998).
35. F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, Direct polymerization of sulfonated poly (arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: Candidates for new proton exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, **197**, 231-242 (2002).
36. T. Soczka-Guth, J. Baurmeister, G. Frank, and R. Knauf, Method for producing a membrane used to operate fuel cells and electrolyzers, *U.S. Patent 6,355,149* (2002).
37. N. Asano, M. Aoki, S. Suzuki, K. Miyatake, H. Uchida, and M. Watanabe, Aliphatic/aromatic polyimide ionomers as a proton conductive membrane for fuel cell applications, *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 1762-1769 (2006).
38. K. E. Ayers, E. B. Anderson, C. Capuano, B. Carter, L. Dalton, G. Hanlon, J. Manco, and M. Niedzwiecki, Research advances towards low cost, high efficiency PEM electrolysis, *ECS Transactions*, **33**, 3-15 (2010).
39. S. Lee, J. Ann, H. Lee, J. H. Kim, C. S. Kim, T. H. Yang, and B. Bae, Synthesis and characterization of crosslink-free highly sulfonated multi-block poly (arylene ether sulfone) multi-block membranes for fuel cells, *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 1833-1836 (2015).
40. S. Y. Lee, H. J. Kim, S. Y. Nam, and C. H. Park, Synthetic strategies for high performance hydrocarbon polymer electrolyte membranes (PEMs) for fuel cells, *Membrane Journal*, **26**, 1-13 (2016).
41. N. Ramaswamy and S. Mukerjee, Fundamental mechanistic understanding of electrocatalysis of oxygen reduction on Pt and non-Pt surfaces: Acid versus alkaline media, *Advances in Physical Chemistry*, **2012**, 1-17 (2012).
42. G. J. Hwang, S. G. Lim, S. Y. Bong, C. H. Ryu, and H. S. Choi, Preparation of anion exchange membrane using polyvinyl chloride (PVC) for alkaline water electrolysis, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **32**, 1896-1901 (2015).
43. H. Wendt and H. Hofmann, Ceramic diaphragms for advanced alkaline water electrolysis, *Journal of Applied Electrochemistry*, **19**, 605-610 (1989).
44. V. M. Rosa, M. B. F. Santos, and E. P. Da Silva, New materials for water electrolysis diaphragms, *International Journal of Hydrogen Energy*, **20**, 697-700 (1995).
45. W. Hu, X. Cao, F. Wang, and Y. Zhang, A novel cathode for alkaline water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, **22**, 441-443 (1997).
46. G. Merle, M. Wessling, and K. Nijmeijer, Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review, *Journal of Membrane Science*, **377**, 1-35 (2011).
47. G. J. Hwang and H. S. Choi, Hydrogen production systems through water electrolysis, *Membrane Journal*, **27**, 477-486 (2017).
48. L. A. Diaz, R. E. Coppola, G. C. Abuin, R. Escudero-Cid, D. Herranz, and P. Ocón, Alkali-doped polyvinyl alcohol-polybenzimidazole membranes for alkaline water electrolysis, *Journal of Membrane Science*, **535**, 45-55 (2017).
49. E. J. Park, C. B. Capuano, K. E. Ayers, and C. Bae, Chemically durable polymer electrolytes for solid-state alkaline water electrolysis, *Journal of Power Sources*, **375**, 367-372 (2018).
50. J. N. Park, Status of hydrogen station technology and policy, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **21**, 10-19 (2018).
51. J. P. Masson, R. Molina, E. Roth, G. Gaussens, and F. Lemaire, Obtention and evaluation of polyethylene-based solid polymer electrolyte membranes for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, **7**, 167-171 (1982).
52. C. A. Linkous, H. R. Anderson, R. W. Kopitzke, and G. L. Nelson, Development of new proton exchange membrane electrolytes for water electrolysis at higher temperatures, *International Journal of Hydrogen Energy*, **23**, 525-529 (1998).
53. S. Lee, J. Ann, H. Lee, J. H. Kim, C. S. Kim, T. H. Yang, and B. Bae, Synthesis and characterization of crosslink-free highly sul-

- fonated multi-block poly (arylene ether sulfone) multi-block membranes for fuel cells, *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 1833-1836 (2015).
54. B. Bae, K. Miyatake, and M. Watanabe, Alternative hydrocarbon membranes by step growth, in: M. Krzysztow and M. Martin (eds.), *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Ch. 10.34, 621-650, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (2012).
55. V. Schröder, B. Emonts, H. Janßen, and H. P. Schulze, Explosion limits of hydrogen/oxygen mixtures at initial pressures up to 200 bar, *Chemical Engineering & Technology*, **27**(8), 847-851 (2004).
56. S. A. Grigoriev, P. Millet, S. V. Korobtsev, V. I. Porembkiy, M. Pepic, C. Etievant, C. Puyenchet, and V. N. Fateev, Hydrogen safety aspects related to high-pressure polymer electrolyte membrane water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 5986-5991 (2009).
57. M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, and Z. Ogumi, Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta*, **51**, 5746-5753 (2006).
58. H. Vogt, On the gas-evolution efficiency of electrodes I - Theoretical, *Electrochimica Acta*, **56**, 1409-1416 (2011).
59. P. Trinke, P. Haug, J. Brauns, B. Bensmann, R. Hanke-Rauschenbach, and T. Turek, Hydrogen crossover in PEM and alkaline water electrolysis: Mechanisms, direct comparison and mitigation strategies, *Journal of The Electrochemical Society*, **165**, F502-F513 (2018).