

고분자 전해질 막 연료전지 응용을 위한 탄화수소계 고분자 전해질 막의 물성 향상에 관한 연구동향

황 인 혁*,1 · 최 다 빈**,1 · 김 기 현*,†

*경상국립대학교 나노신소재융합공학과, **경상국립대학교 나노·신소재공학부
(2022년 12월 14일 접수, 2022년 12월 21일 수정, 2022년 12월 22일 채택)

Research Trends on Improvement of Physicochemical Properties of Sulfonated Hydrocarbon Polymer-based Polymer Electrolyte Membranes for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications

Inhyeok Hwang*,1, Davin Choi**,1, and Kihyun Kim*,†

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

**Department of Materials Science and Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Republic of Korea

(Received December 14, 2022, Revised December 21, 2022, Accepted December 22, 2022)

요 약: 고분자 전해질 막 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)의 핵심 구성요소 중 하나인 고분자 전해질 막(polymer electrolyte membrane, PEM)은 수소이온을 애노드(anode)에서 캐소드(cathode)로 이동시키는 전해질의 역할 및 연료의 투과를 막는 분리막으로서의 역할을 수행하며 PEMFC의 성능 및 효율을 결정짓는 핵심 소재이다. 현재 나피온(Nafion®)으로 대표되는 과불소화계 전해질 막이 높은 수소이온 전도도 및 화학적 안정성으로 인해 상용화 되었지만, 높은 생산비용과 구동 시 환경오염 물질이 배출된다는 문제점을 갖고 있다. 이를 대체할 PEM 소재로써 고분자의 구조 조절 및 개질 과정이 용이한 다양한 종류의 탄화수소계 고분자가 제시되고 있지만, 실제 PEMFC에 적용되기 위해서는 성능 및 내구 특성을 개선해야 하는 과제가 남아있다. 이에 본 총설은 탄화수소계 PEM의 성능 및 내구 특성을 향상시키기 위해 1) 가교 구조를 도입한 가교 막 개발, 2) 무기 첨가제 도입을 통한 유·무기 복합 막 개발 및 3) 다공성 지지체를 활용한 강화 복합 막을 개발하는 연구에 대해 살펴보고자 한다.

Abstract: Polymer electrolyte membrane (PEM) serving as a separator that can prevent the permeation of unreacted fuels as well as an electrolyte that selectively transports protons from the anode to the cathode has been considered a key component of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC). The perfluorinated sulfonic acid-based PEMs, represented by Nafion®, have been commercialized in PEMFC systems due to their high proton conductivity and chemical stability. Nevertheless, these PEMs have several inherent drawbacks including high manufacturing costs by the complex synthetic processes and environmental problems caused by producing the toxic gases. Although numerous studies are underway to address these drawbacks including the development of sulfonated hydrocarbon polymer-based PEMs (SHP-PEMs), which can easily control the polymer structures, further improvement of PEM performances and durability is necessary for practical PEMFC applications. Therefore, this study focused on the various strategies for the development of SHP-PEMs with outstanding performance and durability by 1) introducing cross-linked structures, 2) incorporating organic/inorganic composites, and 3) fabricating reinforced-composite membranes using porous substrates.

Keywords: polymer electrolyte membrane fuel cells, polymer electrolyte membrane, cross-linked membrane, organic/inorganic composite membrane, reinforced composite membrane

† Corresponding author(e-mail: kihyun@gnu.ac.kr; <http://orcid.org/0000-0002-8837-7659>)

¹ These authors contributed equally.

1. 서 론

전기화학적 반응을 통해 수소를 기반으로 한 연료가 갖고 있는 고유의 화학에너지를 전기에너지로 변환시켜주는 연료전지는 장시간 충전이 필요한 2차전지와 달리 외부에서 공급되는 산화물(연료)의 산화/환원 반응에 의해 지속적인 전기 발생이 가능하다는 장점이 있다 [1]. 또한 수소의 단위 질량당 발현 가능한 높은 에너지 밀도 특성으로 인해 고효율의 에너지 생산이 가능하며, 수소를 고압 저장 및 암모니아 형태로의 변환을 통한 저장 방식을 활용하여 장기간 손실없이 보관하여 사용할 수 있다는 장점이 있다[2]. 이와 같은 구동 특성 및 장점들로 인해 외부 환경조건에 크게 영향을 받는 태양광 및 풍력 발전 등으로부터 생산된 에너지를 수전해 시스템의 구동에 활용하여 청정 수소를 생산한 후 이를 연료전지 발전에 사용하여 친환경 에너지를 안정적으로 수급할 수 있는 에너지 선순환 구조를 구성할 수 있는 이점이 있다[3].

연료전지는 구동 온도와 전해질의 종류에 따라 그 형태가 구분되며 이중 고분자를 전해질로 사용하는 고분자 전해질 막 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 상대적으로 저온 구동(50~80 °C) 조건에서도 고출력 및 높은 에너지 변환 효율을 나타내며 오염 물질이 배출되지 않는 친환경적인 구동 특징으로 인해 기존의 내연기관을 대체하고자 하는 많은 연구들이 진행되고 있다[4]. PEMFC 구동 시 애노드(anode)로 공급되는 수소가 수소이온과 전자로 산화되고 이 과정에서 발생된 수소이온은 고분자 전해질 막(polymer electrolyte membrane, PEM)을 통해 캐소드(cathode)로 이동한다. 동시에 전자는 외부 회로를 통해 캐소드로 이동하며 전류를 발생시키게 되고 캐소드로 이동된 수소이온과 전자는 공급되는 산소와 결합하여 물을 생성하게 된다(Fig. 1)[5]. 이 중 PEM은 애노드와 캐소드를 나누는 물리적 경계층일 뿐만 아니라 수소와 산소 기체 상호간의 투과를 막는 분리 막으로의 역할과 수소이온만을 선택적으로 이동시켜주는 전해질의 역할을 동시에 수행하게 된다[6]. 따라서 PEM은 구동시간 동안의 높은 물리화학적 안정성과 높은 수소이온 전도 특성을 나타내야 한다[7].

이러한 요구조건을 만족하여 다양한 PEMFC 응용 분야에 사용되고 있는 상용 소재로는 과불소화 술폰산계 고분자 기반의 전해질 막(perfluorinated sulfonic acid-

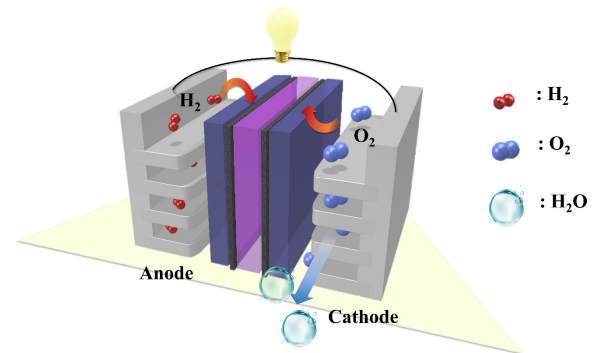


Fig 1. Schematic diagram of PEMFC.

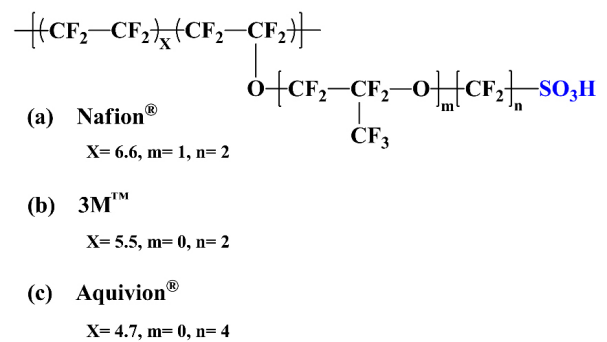


Fig 2. Chemical structures of PFSA based PEMs: (a) Nafion[®], (b) 3M[™], (c) Aquivion[®].

based PEM, PFSA-PEM)이 있다(Fig. 2)[8]. PFSA의 구조적 특징에 대해 살펴보면 소수성인 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE) 주쇄와 친수성인 술폰산기가 측쇄 말단에 분포되어 있는 가지 형태의 공중합체(graft copolymer) 구조로 되어 있다[9]. PFSA의 주쇄를 이루고 있는 C-F의 결합의 경우 원자간의 높은 결합에너지(485 kJ/mol)에 의해 다양한 구동 조건에서 PFSA-PEM의 우수한 화학적 안정성을 보장해주며, 소수성 주쇄와 친수성 측쇄의 가지형 공중합체 구조는 친수성/소수성의 미세상분리 구조를 형성하여 수소이온 전달 채널이 PEM 내에 용이하게 형성됨으로써 높은 수소이온 전도도를 나타낼 수 있게 한다[10]. 또한 친수성/소수성의 미세상분리 구조는 PEMFC 구동 시 공급되는 수분을 효과적으로 친수성 작용기 주위에만 분포할 수 있도록 하여 고가습 구동 조건에서도 PEM의 체적 안정성을 유지할 수 있으며, 저가습 조건에서는 수분의 효율적 활용을 통한 높은 수소이온 전도도를 나타낼 수 있는 장점을 갖게 한다[6,11,12]. 하지만, PFSA-PEM의 경우 중합 공정의 복잡성으로 인한

Table 1. Representative Chemical Structures of Sulfonated Hydrocarbon-based Polymers

Polymer	Structure
SPAS ¹	
SPAES ²	
SPEEK ³	
SPI ⁴	

¹ Sulfonated poly(arylene sulfone), ² sulfonated poly(arylene ether sulfone), ³ sulfonated poly(ether ether ketone), ⁴ sulfonated polyimide

높은 생산 비용 및 단일 결합으로 구성된 PFSA의 구조적 특징에서 유발되는 낮은 유리전이 온도(glass transition temperature, T_g)에 의해 고온 구동의 한계 특성 및 분해 시 불산(HF)과 같은 환경오염 물질이 발생하는 문제점들이 보고되고 있다[13,14]. 이와 같은 PFSA-PEM의 문제점을 해결하고자 술폰산기를 함유한 탄화수소계 고분자 기반의 PEM (sulfonated hydrocarbon polymer-based PEMs, SHP-PEM) 개발과 관련된 연구들이 보고되고 있다[15].

대표적인 SHP로는 술폰화 폴리아릴렌술폰[sulfonated poly(arylene sulfone), SPAS], 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰[sulfonated poly(arylene ether sulfone), SPAES], 술폰화 폴리에테르에테르케톤[sulfonated poly(ether ether ketone), SPEEK], 술폰화된 폴리이미드(sulfonated polyimide, SPI) 등의 축합 중합을 통해 합성된 랜덤 공중합체들이 있으며, 주로 공중합체에 도입된 술폰산기의 비율을 합성단계에서 조절하여 SHP-PEM의 이온 교환 용량(ion exchange capacity, IEC)을 PEMFC의 구동 조건 및 응용 분야에 맞춰 조절하고 있다(Table 1)[16-19].

랜덤 공중합체 기반의 SHP의 경우 방향족 주쇄 구조로 인하여 높은 기계적 물성과 열 안정성을 나타낼 수 있으며 합성 단계의 간편성 및 다양한 화학 반응을 통한 개질(modification)이 용이한 장점이 있지만, 주쇄에 직접 도입되는 술폰산기로 인해 친수성/소수성의 상분

리 효과가 상대적으로 PFSA에 비해 낮으며 주쇄의 낮은 유동성 또한 수소이온 전도도가 PFSA-PEM에 비해 낮게 나타나는 원인으로 작용하게 된다[20,21]. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 SHP의 반복 단위당 술폰산기 비율을 증가시켜 수소이온 전도 특성을 향상시키고자 하는 연구들이 진행되고 있으나, 다량의 술폰산기 도입으로 인한 흡수율의 증가로 인해 치수 안정성이 저하되며, 이로 인한 PEMFC 구동 시 PEM과 전극과의 탈리 현상 및 PEM의 파단으로 인한 기체 투과와 급격한 증가 문제점이 보고되고 있다[22-25]. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 랜덤 공중합체인 SHP의 술폰화도를 높게 유지하면서도 물리화학적 안정성을 유지할 수 있는 여러 방법들이 제시되고 있다[26-29].

따라서 본 총설에서는 다량의 술폰산기를 함유한 랜덤 공중합체 기반의 SHP를 활용한 PEM 개발에 있어, 물리화학적 안정성을 향상시키기 위해 SHP-PEM의 제막 공정 단계에서 1) 추가적인 화학적/물리적 결합을 형성할 수 있는 가교제를 도입함으로써 체적 안정성을 큰 폭으로 향상시킨 가교 전해질 막 개발 연구, 2) 유/무기 첨가제를 혼입하여 유/무기 복합 막을 제조함으로써 소량의 복합 소재를 통해 전도 특성 및 물성을 보완한 연구와 3) 기계적, 물리적 안정성을 향상시킬 수 있는 다공성 지지체를 도입하여 강화 복합 막을 제조함으로써 물리화학적 안정성을 큰 폭으로 향상시킨 연구에

대해 소개하고자 한다.

2. 탄화수소계 PEM의 물리화학적 안정성 향상 방안

2.1 화학적/물리적 가교 구조가 도입된 가교 전해질 막 개발

랜덤 공중합체 형태의 SHP의 경우 수소이온 전도도의 향상을 위해 다량의 술폰산기를 도입할 경우, 고분자의 친수성도 향상으로 인해 PEM의 흡수율(water uptake)이 증가하게 되고 막의 물리적 안정성 및 기계적 강도가 감소되는 문제가 발생된다[30,31]. 이러한 문제점을 해결하기 위해 고분자 주쇄 및 말단 부위에 추가적인 화학적/물리적 결합이 가능한 가교점(cross-linking junction)을 도입하여 가교 구조의 PEM을 개발하는 연구들이 보고되고 있다. 화학적 가교 결합이 형성된 가교 막을 제조하는 것은 가교점과 도입되는 가교제(cross-linking agent)와의 화학반응을 통해 추가적인 공유결합을 도입하는 것으로 물리적 안정성 및 기계적 강도의 증대와 PEMFC의 구동 시 발생하는 활성 산화물에 의한 PEM 분해 문제를 효과적으로 저하시킬 수 있는 특징이 있다[32,33].

SHP 주쇄에 추가적인 가교점을 도입하여 가교제와 공유결합을 통해 가교 막을 제조한 연구에 대해 살펴보면, kyungseok Yoon 등은 디클로로페닐술폰(4,4'-dichlorophenylsulfone, DCDPS)과 술폰화된 DCDPS 단량체(sulfonated DCDPS, SDCDPS)를 염기성 촉매하에 중합하여 SPAES를 합성한 후, 용액 캐스팅 공정을 통해 막으로 제조하였다. 제조된 막을 디비닐벤젠(divinylbenzene, DVB)과 에탄올의 혼합용액에서 고온 반응시켜 SPAES 주 사슬과 가교제로 사용된 DVB의 비닐 그룹 간의 메틸 그룹이 형성되는 가교 구조의 전해질 막을 제조하였다(Fig. 3)[34]. 가교 밀도의 조절은 가교제인 DVB의 농도를 에탄올 대비 30~90 v/v%로 변화를 주는 것과 동시에 SPAES와의 반응 시간을 30 min에서 720 min 사이로 조절하는 과정을 통해 진행하였다[34]. 가교 구조의 도입을 확인하기 위해 열 중량 분석(thermogravimetric analysis)을 통해 선형 SPAES 막과 가교 SPAES 막(DVB 농도 30 v/v%에서 720 min 반응한 막)의 열 거동 특성의 차이를 비교 분석해 본 결과, 선형 SPAES 막은 200°C 및 300°C 부근에서 각각 술폰산기가와 주쇄의 분해가 확인되는 것에 비해 가교 SPAES 막의 경

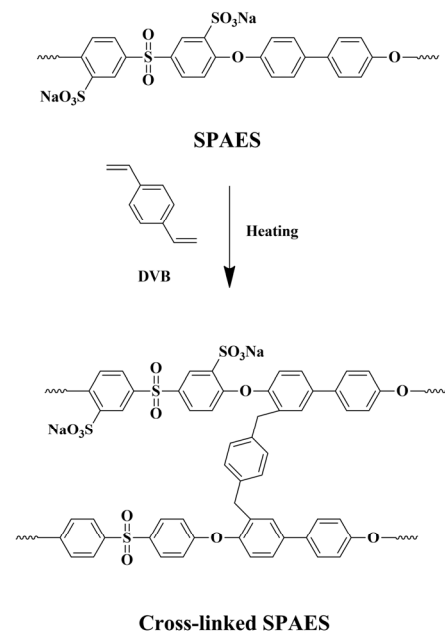


Fig 3. Preparation of cross-linked SPAES membrane.

우 200°C 부근에서 동일한 술폰산기의 분해가 확인되는 반면, 가교 구조의 도입으로 인한 분자간의 증가된 결합력으로 인해 주쇄의 분해 온도가 400°C 부근에서 나타나는 것을 확인하였다. 이를 통해 제막 과정에서 안정적인 가교 구조가 도입된 것을 확인할 수 있었다. 가교 SPAES 막의 경우 흡수율에 있어서 DVB의 농도가 30 v/v%일 때에는 최대 31%로 PFSA-PEM의 대표 단일 막인 Nafion® (32%)과 유사한 값을 보이지만 50 v/v% 이상의 DVB 조건에서 제조된 막의 경우 흡수율이 27%로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해, 본 실험조건에서는 50 v/v% 이상 90 v/v% 이하의 DVB를 사용하여 720 min 이상으로 가교 반응을 진행하여 제조된 가교 SPAES 막이 PEMFC 구동에 적합한 향상된 내구 특성을 나타내는 것으로 보고하였다. 하지만 가교 SPAES 막은 DVB의 농도가 증가되고 반응 시간이 길어질수록 수소이온 전도도의 저하가 확인되었는데, 이는 가교 밀도의 증가로 인한 주쇄의 유연성 감소로 수소이온을 전달할 수 있는 술폰산기 간의 친수성 채널 형성의 어려움에서 나타난 결과라 할 수 있다[35]. 따라서 내구 특성 및 수소이온 전도 특성을 모두 고려하여 최적의 가교 밀도를 설정하는 것이 가교 막을 제조하는 데 필수적이라는 것을 본 연구는 나타내고 있다.

SHP 주쇄 말단에 가교제와의 추가적인 공유 결합을 도입하여 말단이 가교된 전해질 막을 제조하는 연구들

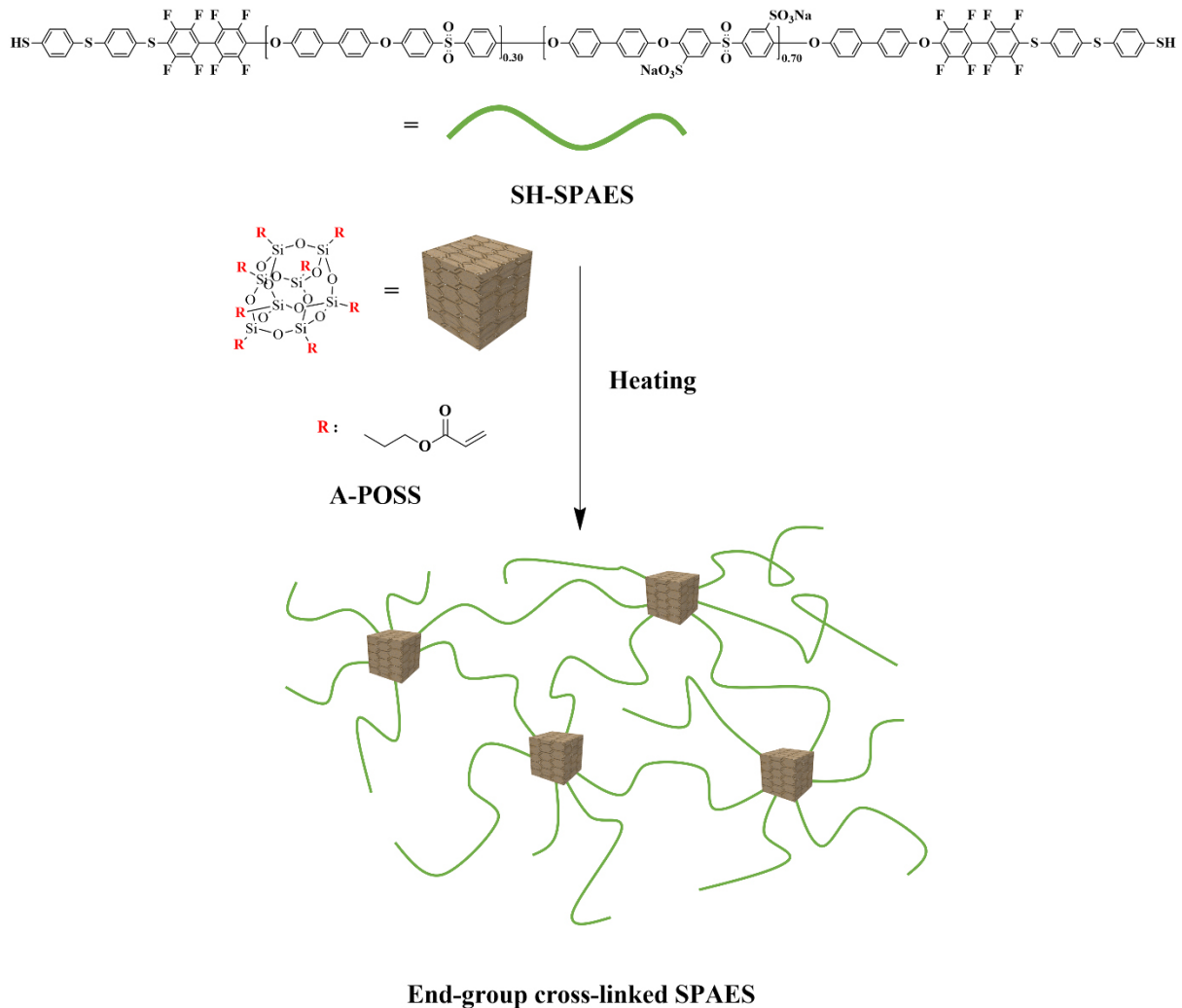


Fig 4. Preparation of end-group cross-linked SPAES membrane.

도 보고되고 있다[36,37]. 대표적으로 Kihyun Kim 등은 다량의 술폰산기를 함유하면서 히드록시기(hydroxy)로 말단이 캡핑된 SPAES를 준비하고 데카플루오로바이페닐(decafluorobiphenyl), 4,4'-싸이오비스벤젠싸이올(4,4'-thiobisbenzenethiol)을 각각 말단-캡핑 인자(end-capping agent)로 활용하여 두번의 순차적인 친핵성 치환반응을 통해 싸이올기 말단을 갖는 SPAES (thiol terminated SPAES, SH-SPAES)를 합성하였다. 가교제로는 아크릴로 다면체 올리고머 실세스퀴옥산(acrylo-poly(hedral oligomeric silsesquioxane), A-POSS)을 사용하였고 전해질 막을 제조하는 공정에서 싸이올(thiol)기와 바이닐(vinyl)기 간의 싸이올-엔 클릭 반응(thiol-ene click reaction)을 통해 가교된 SPAES (C-SPAES) 막을 제조하였다(Fig. 4)[38]. 가교 구조의 도입을 확인하기

위해서 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide)를 활용하여 gel-fraction 실험을 진행한 결과 선형 SPAES 막의 경우 1 h 이후에 완전히 녹는 것을 확인하였지만, 가교제의 몰 함량을 각각 10, 20 mol%하여 제조된 C-SPAES-10 및 C-SPAES-20 막의 경우 70 wt% 이상의 질량을 유지하는 것을 확인하였으며, 이를 통해 안정적인 가교 구조가 도입된 것을 확인할 수 있었다[35]. 가장 크게 향상된 물성으로는 선형 SPAES 막과의 체적 변화율 비교를 통해 확인을 할 수 있었는데, 선형 SPAES 막의 경우 60°C에서 540%의 너무 높은 함수율을 보여 그 이상 온도조건에서는 막의 겔화 현상에 의해 체적 변화율을 관찰할 수 없었던 반면 C-SPAES는 안정적인 가교 구조의 도입으로 인해 60°C보다 고온인 95°C 조건에서도 128%의 함수율을 보여 체적이 유지

되는 것을 확인할 수 있었다. 향상된 체적 안정성으로 인해 C-SPAES-10과 C-SPAES-20 막 모두 90°C 전 가습구간에서 수소이온 전도도 측정이 가능하였으며, 50% 상대습도(relative humidity, RH) 이상의 조건에서 PFSA-PEM보다 우수한 전도도 특성이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로 C-SPAES 막을 활용하여 막-전극 접합체(membrane electrode assembly, MEA)를 제조하여 90°C, 50% RH, 0.15 MPa 조건에서 PEMFC 성능 테스트를 진행한 결과 1.08 W cm⁻² 이상의 높은 출력 밀도를 확인할 수 있었다.

주쇄와 가교제 간의 추가적인 공유결합을 도입하는 화학적 가교의 문제점으로는 가교 농도의 변화에 따라 주쇄의 유연성이 급격히 감소하여 전해질 막의 파손 및 취성이 크게 증가하는 것이다[39]. 이러한 문제점을 해결하고자 고분자 사슬 간의 이온결합이나 수소 결합을 이용하여 물리적 가교 구조를 도입하는 연구들이 진행되고 있다[40,41]. 이러한 물리적 가교는 막의 유연성을 크게 감소시키지 않으면서도 막의 기계적 강도를 증가시키는 효과적인 방법으로 보고되고 있다[42]. 하지만 물리적 가교 구조의 도입은 주로 반대 전하 특성을 이용한 이온 결합이 주를 이루는데 염기도(basicity)가 너무 낮은 작용기를 고분자 혹은 가교제에 도입할 경우 70°C 이상의 조건에서 가교 구조가 붕괴되는 것으로 보고되고 있어 적절한 염기도를 갖는 작용기의 도입이 요구되고 있다[39]. 물리적 가교법을 활용하여 가교 구조가 도입된 SHP-PEM을 제조한 대표적 연구로 In-Young Jang 등은 SPEEK와 폴리술폰-폴리페닐렌설파이드술폰[polysulfone(PSf)-*co*-poly(phenylene sulfide sulfone)]의 블록 공중합체인 BPSf에 아민기가 도입된 BPSf-NH₂ (aminated polysulfone, AMPS)를 제조한 다음 SPEEK : AMPS의 질량 비율을 1:0.2에서 1:1의 비율까지 AMPS의 양을 증가한 혼합용액을 각각 준비하여 용액 캐스팅법을 통해 가교 밀도가 조절된 SPEEK/AMPS 막을 제조하였다[43]. 선형 SPEEK 막의 경우 술폰산기의 분해에 의해 약 280°C 부근에서 열 분해가 관찰되었으나, SPEEK/AMPS 막은 550°C에서 주쇄 분해가 관찰되며 술폰산기의 열분해로 인한 분해 곡선이 이전 온도 구간에서 나타나지 않아 SPEEK의 술폰산기와 AMPS의 아민기 간의 산-염기 상호작용에 의한 물리적 가교결합을 통해 열적 안정성이 큰 폭으로 향상되었음을 확인할 수 있었다[43,44]. 하지만, 개발된 SPEEK/AMPS 막의 경우 술폰산기 외에 아민기가 존재

하여 수소이온 전도성이 선형 SPEEK 막에 비해 낮은 약 50%에 해당하는 수치를 보였다. 이를 보완하기 위해 헤테로폴리산(heteropoly acid, HPA)를 첨가할 경우 수소이온 전도도가 큰 폭으로 향상되어 선형 SPEEK 막보다 우수한 수소이온 전도성 및 무/저가습 PEMFC 구동 조건에서 응용할 수 있는 전도도 수치를 나타내는 것을 확인할 수 있었다[43]. 기계적 강도의 경우 산-염기 상호작용에 의한 물성의 향상으로 인해 SPEEK와 AMPS가 1:1로 혼합하여 제조된 막의 경우 HPA를 함유하였음에도 불구하고 인장 강도가 20.65 MPa 라는 높은 수치를 나타냈으며, 이는 HPA를 첨가한 선형 SPEEK 막의 인장 강도인 10.42 MPa보다 약 2배가량 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

2.2 유/무기 복합소재를 활용한 복합 막 개발

기능화된 유/무기 첨가제를 복합소재로 활용하여 고분자 기지체(polymer matrix)에 고르게 분산한 후 복합체를 제조할 경우 복합소재에 의한 보강 효과를 기대할 수 있다[45-47]. SHP를 활용한 복합 막 개발의 필요성은 다량의 술폰산기가 SHP에 도입되었을 때 고분자 기지체의 저하된 물리적 강도 및 화학적 내구성이 기능성 유/무기 복합소재에 의해 강화될 수 있으며, 추가적으로 다양한 작용기 및 고분자가 도입된 유/무기물을 복합소재로 활용할 경우 수소이온 전도도를 비롯한 여타 성능을 큰 폭으로 개선 가능하다는 데 있다[48-51]. 복합 막 개발에 적용되고 있는 대표적인 무기 복합소재로는 흡습 산화물(hygroscopic oxide)인 실리콘 옥사이드(SiO₂), 티타늄 옥사이드(TiO₂), 지르코늄 옥사이드(ZrO₂) 등이 있으며, 이 소재들을 활용한 복합 막의 물성 강화 특성으로는 선형 SHP-PEM에 비해 기계적/열적 안정성 향상 및 저가습 조건에서 수분 유지력 향상 등이 있으며, 이로 인한 높은 수소이온 전도도 구현이 가능하다는 결과들이 보고되고 있다[46,49,52,53].

복합 막 개발을 통해 열적 안정성 및 화학적 내구성을 향상시킨 연구로 Mun-Sik Shin 등은 싸이올기(thiol)가 도입되어 있는 3-메르kap토프로필 실리카 겔(mercaptopropyl silica gel, 3MPTSG)을 복합소재로 활용하여 SPAES 기지체에 혼합 후 용액 캐스팅 공정을 통해 SPAES/SiO₂ 복합 막을 제조하여 물성 평가를 진행하였다. 선형 SPAES 막과 SPAES/SiO₂ 막의 열 중량 분석을 진행한 결과 두 막 모두 250°C 부근에서 술폰산기의 분해로 인한 첫 번째 질량 감소를 보였으며, 450~600°C

에서의 고분자 주쇄의 분해를 확인할 수 있었으나, SPAES/SiO₂ 막의 경우 3MPTSG의 첨가로 인해 열 안정성이 향상되어 450°C 이후 주쇄의 분해 속도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다[54]. 또한 SiO₂를 복합 막에 혼입했을 경우 라디칼의 공격을 막아주는 효과가 있어 SiO₂의 함유량 증가에 따라 산화안정성이 증가함을 확인하였다[55]. 무기 복합소재에 의한 치수안정성의 향상 및 저가습 구동 조건에서 전도도의 향상을 보고한 연구로 Gaee Yun 등은 가돌리늄(gadolinium, Gd)이 도핑된 ceria (Gd-doped ceria, GDC) 나노 입자를 복합소재로 활용하고, SPEEK를 기지체로 활용하여 SPEEK/GDC 복합 막을 제조하여 PEMFC용 전해질 막으로 응용 가능성을 확인하였다(Fig. 5)[56]. SPEEK/GDC 막의 경우에는 온도에 따른 함수율 및 체적 안정성이 선형 SPEEK 막에 비해 모든 온도 구간에서 낮은 값을 보였다. 예를 들어 선형 SPEEK 막은 상온 조건에서 36.6%의 체적 안정성을 보이는 것에 비하여 SPEEK/GDC 복합 막의 경우에는 19.5%로 비교적 낮은 체적 안정성을 유지하였으며, 이는 무기 나노 입자가 복합 막의 수분에 의한 팽창 현상을 억제하였기 때문이다[55]. 수소이온 전도도의 경우 SPEEK/GDC 막은 무기첨가제에 의해 IEC가 선형 SPEEK 막에 비해 낮은 고가습 구동 조건인 100% RH 조건에서 전도도가 0.0901 S cm⁻¹으로 선형 SPEEK 막의 0.2097 S cm⁻¹에 비해 낮은 수치를 나타냈지만, 저가습 구동 조건인 50% RH에서는 선형 SPEEK 막의 0.0002 S cm⁻¹ 보다 큰 폭으로 향상된 0.0019 S cm⁻¹의 높은 수치를 보였다. 또한 SPEEK/GDC 복합 막의 경우에는 GDC 나노 입자가 갖는 산소 기공으로 인하여 라디칼에 의한 분해를 억제하였기 때문에 선형 SPEEK 막보다 개선된 화학적 내구성을 확인할 수 있었다.

무기 복합 소재를 활용한 복합 막 개발 외에 탄소나노튜브(carbon nano tube, CNT)와 흑연의 산화 과정을 통해 얻어진 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO) 등 물리적, 열적 안정성 및 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있는 탄소 동소체 기반의 유기 첨가제를 복합 소재로 활용하여 복합 막을 개발한 연구들이 보고되고 있다[48,57,58]. CNT는 그래핀 시트를 원통형으로 말아 만든 나노 소재로 그래핀 시트가 말린 겹수에 따라 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube, SWCNT)와 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)로 분류된다[59]. CNT를 활용하여 SHP 기반의

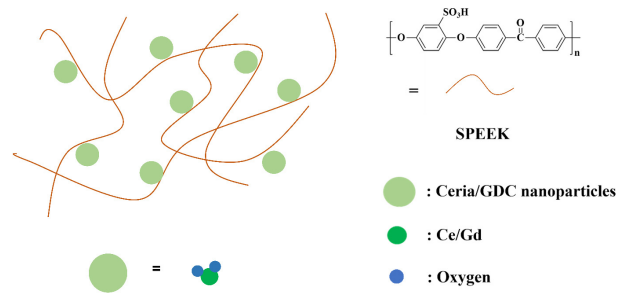


Fig 5. Schematic diagram of SPEEK/GDC composite membrane.

복합 막의 열 안정성 및 기계적 강도를 크게 향상시킨 연구에 대해 살펴보면, Guerrero 등은 폴리벤즈이미다졸 [poly(benzimidazole), PBI] 용액에 1 wt%의 MWCNT를 첨가하여 분산한 후 용액 캐스팅 방법을 통해 PBI/MWCNT 복합 막을 제조하여 물성평가를 진행하였다[60]. 열 중량 분석을 통해 선형 PBI 막과 PBI/MWCNT 막의 열 안정성을 비교 분석한 결과 선형 PBI 막의 분해를 300°C에서 관찰할 수 있는 반면 PBI/MWCNT 막의 경우 MWCNT에 의한 향상된 열 안정성으로 인해 분해 온도가 380°C 이상으로 전체 온도 범위에서 PBI 막에 비해 14% 낮은 질량 감소 및 증가된 차(char) 수득률을 확인할 수 있었다. 또한 기계적 강도의 향상은 만능시험분석기(universal testing machine, UTM)를 통해 확인을 하였는데, PBI 기지체 내에서 기계적 강도가 매우 우수한 MWCNT의 고른 분포로 인해 PBI/MWCNT 막의 영률(young's modulus) 및 인장강도(tensile strength)는 각각 4600 MPa, 106 MPa으로 선형 PBI 막의 영률 및 인장강도인 1860 MPa과 80 MPa에 비해 큰 폭으로 향상된 것을 확인할 수 있었다.

한편, 그래핀의 산화과정을 통해 제조된 GO의 표면을 개질하여 추가적인 작용기를 도입한 후 이를 복합소재로 활용하여 SHP 기반 복합 막의 내구성 및 전도 특성을 개선한 연구들이 보고되고 있다[48,58]. 대표적으로 Ho-Young Jung 등은 SPEEK를 고분자 기지체로 활용하여 Hummer's method를 이용해 제조한 GO 표면에 술폰산기를 도입한 술폰화 그래핀 옥사이드(sulfonated graphene oxide, sGO)를 합성한 후, 이를 SPEEK의 중량 대비 1, 2, 5 wt%를 첨가한 후 용액 캐스팅 공정을 통해 SPEEK/sGO 복합 막을 제조하였다(Fig. 6)[61]. 선형 SPEEK 막의 함수량은 80°C에서 28%를 나타냈지만 SPEEK/sGO 복합 막의 경우에는 sGO의 중량 함량

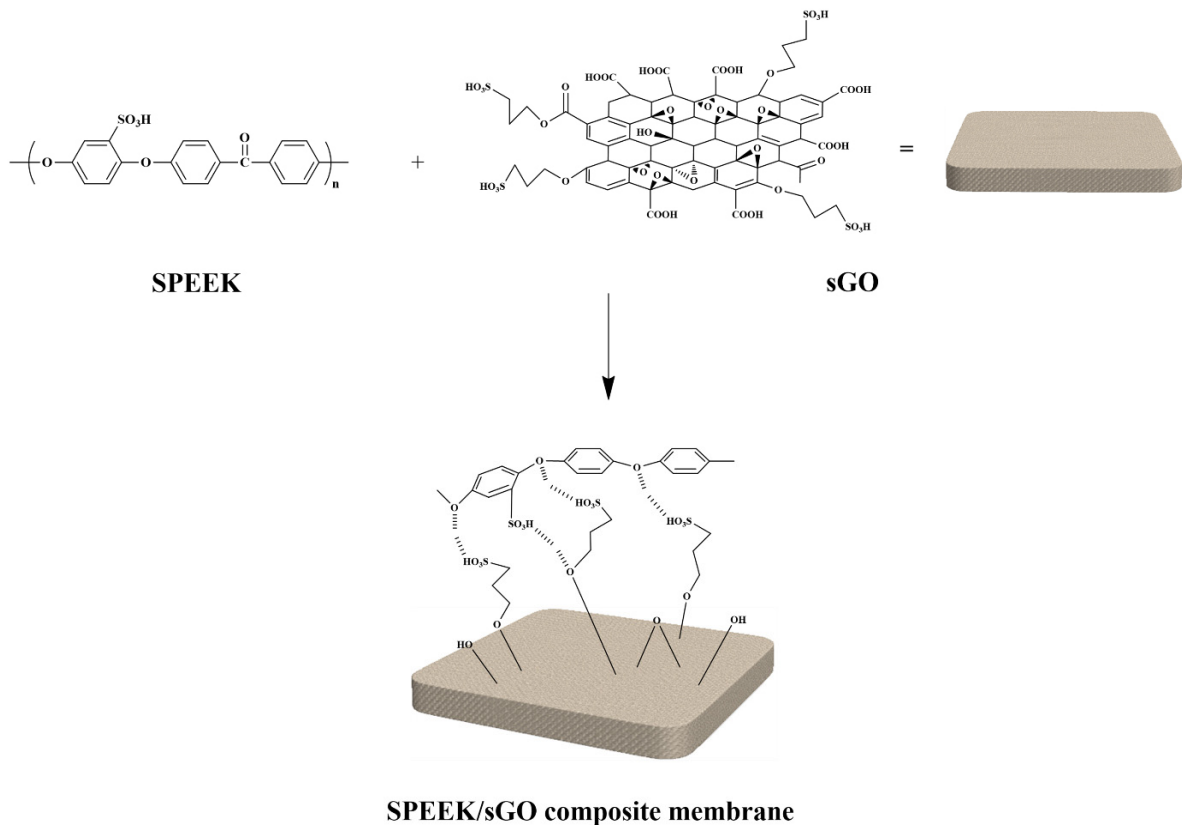


Fig 6. Preparation of SPEEK/sGO composite membrane.

이 1, 2, 5%일 때 각각 23, 25, 40%를 보였으며, 이는 sGO에 존재하는 친수성 작용기인 술폰산기 증가에 기인한 것으로 복합 막의 친수 특성을 개선한 것을 확인할 수 있었다. 또한 sGO에 의해 추가적으로 도입된 술폰산기로 인해 복합 막 내의 수소이온 전달에 용이한 모폴로지 형성에 도움이 된 것을 AFM (atomic force microscope)을 통해 확인하였으며, 결과적으로 선형 SPEEK 막에 비해 80°C에서 수소이온 전도도가 SPEEK/sGO 막의 경우 sGO의 함량이 5%일 때 Nafion® (0.150 S cm⁻¹)보다 높은 값인 0.160 S cm⁻¹을 나타냄을 확인할 수 있었다.

2.3 다공성 지지체를 활용한 강화 복합 막 개발

PEMFC의 출력 밀도를 향상시키기 위해서는 전해질 막으로 사용되는 고분자의 이온 전도 특성을 향상시키거나 막의 두께를 줄여 저항을 감소시킴으로써 단위 부피당 수소이온 전도도를 향상시키는 과정이 요구된다 [62]. 그러나 이온 전도 특성의 개선을 위해 술폰화도를 증가시키거나 막의 두께를 얇게 가져갈수록 PEM의 치

수 안정성 및 내구 특성이 크게 저하하는 문제가 발생된다[63]. 이런 문제점을 개선하기 위해 물리화학적 안정성이 매우 우수한 소재를 다공성 지지체로 가공한 후 이온 전도 특성이 있는 고분자를 지지체에 함침시켜 다공성 지지체가 도입된 강화 복합 막 개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[63-66]. 대표적으로 사용되는 다공성 지지체 소재로는 PTFE, PI, 그리고 폴리카보네이트(polycarbonate, PC)가 있다[67-70]. 다량의 미세 기공을 가진 다공성 지지체에 높은 술폰화도를 가지는 고분자를 함침시켜 제조한 복합 막은 다공성 지지체가 기계적, 물리적, 열적 안정성을 보강해줄 수 있기 때문에 높은 술폰화도를 유지하면서도 얇은 전해질 막을 제조할 수 있는 장점이 있다[71]. 하지만 기존에 개발되는 PTFE, PI와 같은 소수성 다공성 지지체의 경우 이온 전도 특성이 있는 SHP와의 낮은 접합 특성으로 인해 이오노머의 기공 충전율(pore-filling ratio)이 떨어지고 결과적으로 PEMFC의 셀 성능 저하에 영향을 미치기 때문에 SHP 고분자 기반 강화 복합 막 개발에 적합한 신규 다공성 지지체의 개발을 위한 연구가 요구되고 있

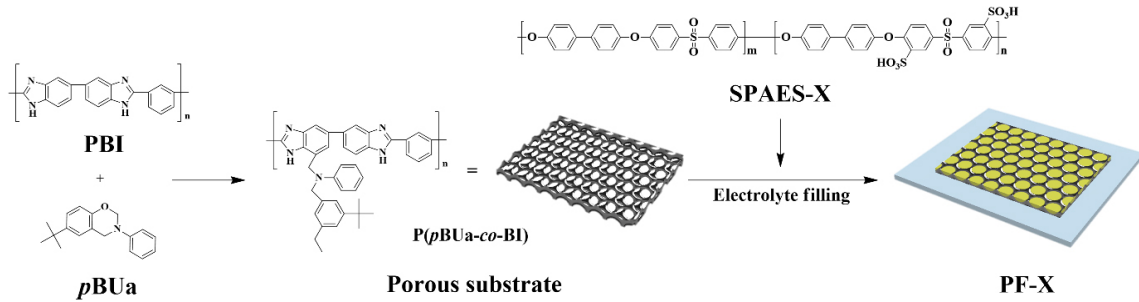


Fig 7. Preparation of reinforced composite membrane using P(pBUa-co-BI) and SPAES.

다[63,68,72-74].

SHP에 적합한 신규 다공성 지지체 개발과 관련하여 Kihyun kim 등은 폴리벤족사진[poly(benzoxazine)]과 PBI의 공중합체에 디부틸프탈레이트(dibutylphthalate, DBP)를 기공 생성 첨가제로 활용하여 추후 녹여내는 과정을 통해 DBP의 함량에 따라 기공도가 조절된 다공성 [P(pBUa-co-BI)] 지지체를 개발하였다[75]. 개발된 지지체에 이온 전도를 담당할 수 있는 고분자로 술폰화도가 60, 70, 80 mol%로 조절된 SPAES-X [X: 술폰화도 (mol%)] 고분자를 합성하였으며, 용액 함침법을 통해 지지체에 SPAES-X를 증진하는 방법으로 강화 복합 막을 제조하였다(Fig. 7). 제조된 강화 복합 막을 PF-X라 명명하였고 X는 함침된 SPAES의 술폰화도를 나타낸다. 개발된 다공성 지지체의 경우 폴리벤족사진과 PBI의 공중합체 구조로 매우 우수한 기계적 강도 및 화학적 내구성을 보였고, 높은 기공도 및 함침되는 SPAES-X와의 산-염기 상호작용으로 인해 추가적인 표면 처리과정 없이 용액 함침법만으로도 기공 충전율이 높은 강화 복합 막 제조가 가능하였다. PF-X 막의 물성 특성을 SPAES-X 막과 비교 분석을 했을 때 PF-60의 경우 선형 SPAES-60보다 인장강도가 40 MPa 이상 증가한 것을 확인할 수 있었다. 또한 수소이온 전도도의 큰 폭의 저하없이 함수율 측정 조건에서 선형 SPAES-70과 SPAES-60 막이 각각 40°C와 60°C 이상에서 100% 이상의 수치를 보이는 것에 비해 PF-60, 70은 80°C 온도 조건에서도 30~35%의 함수율을 보이고 체적 안정성 역시 5~19%의 수치를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 물리적 안정성이 매우 우수한 다공성 지지체의 도입으로 인해 SPAES-X의 체적 변화를 효과적으로 제어할 수 있었으며, 지지체와 SPAES와의 산-염기 상호작용 또한 막의 안정성 향상에 도움이 된 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로 PF-X 막의 경우 향상된 체적 안정성으로 인해 매우 얇은 (< 20

μm) 두께로 제조할 수 있어 고온 저가습의 PEMFC 구동 조건에서의 우수한 셀 성능을 확인할 수 있었다.

또 다른 예로 Seung-Hee Park 등은 스타이렌(styrene)과 n-비닐피롤리돈(n-vinylpyrrolidone, VP), 디비닐벤젠(divinylbenzene, DVB)을 블렌딩한 용액을 다공성 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 지지체에 침지시킨 후 폴리에틸렌테레프탈레이트[poly(ethyleneterephthalate), PET] 필름 사이에 끼운 후 중합과 가교 반응이 동시에 진행되는 과정을 통해 강화 복합 막을 제조하였다[76]. Styrene과 VP, DVB의 비율에 따른 공중합체를 Styrene/VP/DVB 중량비의 형태로 명명하였으며 각각의 공중합체의 IEC, 수소이온 전도도, 함수율을 대표적인 과불소계 고분자 전해질 막인 Nafion® 112와 비교하여 나타내었다(Table 2). 열 중량 분석을 통해 DVB의 비율이 고정된 90/0/10, 80/10/10, 70/20/10으로 열 분해 온도를 확인하였으며 5% 무게 손실 발생 온도가 각각 232°C, 248°C 그리고 254°C로 VP의 비율이 높아질수록 열 안정성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 70 wt% Styrene 막의 DVB 비율이 30 wt%에서 5 wt%로 감소하면서 수소이온 전도도가 0.0326 S cm⁻¹에서 0.0427 S cm⁻¹로, IEC가 1.63 meq g⁻¹에서 1.78 meq g⁻¹로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 DVB가 가교제로서 작용하기 때문에 비율이 감소할수록 내부 가교 구조가 감소하고 이에 따른 이온 전도 채널 형성이 용이할 뿐만 아니라, 줄어든 DVB의 비율만큼 이온 전달이 가능한 VP의 비율이 증가하였기 때문이다. 80 wt%의 Styrene 비율의 경우에도 유사한 경향을 나타냈으며, 비율이 80/10/10의 경우가 높은 열 안정성을 유지함과 동시에 Nafion® 112의 수소이온 전도도(0.0802 S cm⁻¹) 및 체적 변화율(130%)과 동일한 측정 조건에서 유사한 수소이온 전도도(0.0701 S cm⁻¹) 및 체적 변화율(118%)을 나타낸 것을 확인할 수 있었다.

Table 2. Ion Exchange Capacity, Proton Conductivity, Water Uptake of Styrene/VP/DVB Copolymers (1-7) and Nafion® 112

Membranes	Monomer ration (wt%)			Ion exchange capacity (meq g ⁻¹)	Proton conductivity (S cm ⁻¹)	Water uptake (%)
	St	VP	DVB			
1	70	0	30	1.63	0.03	27
2	70	10	20	1.66	0.04	27
3	70	20	10	1.77	0.04	26
4	70	25	5	1.78	0.04	28
5	80	0	20	2.26	0.05	34
6	80	10	10	2.32	0.07	35
7	90	0	10	2.55	0.07	40
Nafion® 112	-	-	-	0.91	0.08	22

한편, 강화 복합 막 개발에 관하여 phosphoric acid (PA)가 도핑된 고온 구동형 PEMFC (high temperature PEMFC)의 PEM 제조에도 많은 연구가 보고되고 있으며, 주로 PA 도핑 후에도 안정성이 확보된 강화 복합 막 제조를 위한 신규 지지체 및 이오노머 소재 개발에 관한 연구들이 보고되고 있다. 관련한 연구에 대해서도 살펴보면, Lu 등은 폴리에테르술폰[poly(ether sulfone), PES]과 폴리비닐피롤리돈[poly(vinylpyrrolidone), PVP]로부터 고분자 블렌딩을 통해 제조된 PES-PVP 용액에 막 사이의 젖음 특성 향상을 위한 계면활성제인 Triton을 첨가한 후 다공성 PTFE에 함침 후 건조 과정을 반복하여 PES-PVP/PTFE 강화 복합 막을 제조하였다[77]. 지지체의 소수성 특성으로 인해 PES-PVP 용액이 함침되지 못하는 문제를 해결하기 위해 계면활성제인 Triton을 사용하였으며, Triton의 함량(0, 3, 5, 7 wt%)에 따른 PES-PVP 용액의 충전 정도가 달라지게 되어 Triton의 함량에 따라 PES-PVP/PTFE-X (X=0, 3, 5, 7)로 명명하

였다. Triton의 함량이 증가할수록 함침도가 증가하여 5 wt%일 때 PTFE의 기공이 거의 완전히 채워지지만 5 wt%를 초과하면 PES와 PVP 사이의 상분리를 유발하므로 PES-PVP의 함침율이 감소함을 확인하였다. 이온 전도성 고분자인 PES-PVP의 경우 고온 PEMFC 시스템에 적용하기 위해 선형 PES-PVP 막에 PA를 도핑 하였을 경우 높은 수소이온 전도 특성을 보였지만, 기계적 물성이 감소하는 문제점을 보였다[78]. 하지만 PA가 도핑된 PES-PVP/PTFE-5 강화 복합 막은 PES-PVP보다 유사한 수소이온 전도 특성을 나타냄에도 불구하고 약 4배 정도 우수한 인장강도(6.46 MPa) 및 13배 높은 영률(31.16 MPa)을 보였다. 이는 기계적 물성이 우수한 다공성 PTFE의 물성 강화 특성에서 기인한 것이라 볼 수 있다. 마지막으로 본 총설에 소개한 물성 강화 전략이 도입된 몇 가지 탄화수소계 전해질 막에 대한 전기 화학적 성능을 Table 3에 요약 정리하였다(Table 3).

Table 3. Electrochemical Properties of Sulfonated Hydrocarbon-based Polymers on This Study

Membrane	Membrane Type	Proton Conductivity		Current Density		Ref.
		Value	Condition	Value	Condition	
SPAES/DVB	Cross-Linked	0.04	10 ⁴ ~2×10 ⁴ Hz	0.139	0.4 V	[34]
C-SPAES	Cross-Linked	0.028	90°C, 50 RH	1.08	0.5 V	[38]
SPEEK/AMPS	Cross-Linked	0.010	25°C, 100 RH	-	-	[43]
SiO ₂ /SPAES	Organic/inorganic composite	0.076	0.1~10 ⁵ Hz	-	-	[54]
SPEEK/GDC	Organic/inorganic composite	0.002	70°C, 50 RH	-	-	[56]
PBI/MWCNT	Organic/inorganic composite	0.074	180°C	-	-	[60]
SPEEK/sGO	Organic/inorganic composite	0.0160	80°C	-	-	[61]
PF-70	Reinforced composite	0.003	120°C, 50 RH	0.1	0.9 V	[75]
Styrene/VP/DVB copolymer	Reinforced composite	0.070	0.1~10 ⁷ Hz	0.29	0.6 V	[76]
Nafion 112	-	0.080	0.1~10 ⁷ Hz	0.4	0.6 V	[76]

3. 결 론

PEMFC에 적용되는 PEM은 우수한 물리적, 화학적 안정성 및 높은 수소이온 전도도 특성을 요구하나 술폰산기를 함유한 탄화수소계 고분자 기반 PEM (SHP-PEM)의 경우 과불소화 술폰산계 고분자 기반 PEM (PFSA-PEM)에 비해 낮은 수소이온 전도 특성이 문제점으로 보고되고 있다. 이를 해결하기 위해 SHP의 반복단위당 술폰화도를 증가할 경우 전도도의 향상은 기대할 수 있으나, 이와 상충되는 물리화학적 안정성이 저하되는 문제점이 발생한다. 이를 보완하기 위한 방법으로 다량의 술폰산기를 함유한 SHP에 가교 구조를 도입하여 안정성을 향상시키는 연구와, 유/무기 복합소재를 활용하여 복합막 제조를 통해 물성을 향상시키는 연구 및 다공성 지지체를 도입한 강화 복합 막 개발 연구가 진행되고 있다. 가교 전해질 막 개발 관련 연구는 추가적인 공유결합을 SHP 주쇄의 특정 위치에 도입하여 고분자 사이의 증가된 화학적 결합에 의해 내구성성을 향상시키는 연구와 고분자에 도입된 작용기 간의 산-염기 상호작용 혹은 이온 결합과 같은 추가적인 물리적 결합의 증가를 통해 물성 향상을 꾀하는 연구들이 진행되고 있다. 유/무기 복합소재를 활용하여 SHP 기반 복합 막 개발 연구는 흡습 산화물 형태의 무기 복합소재를 활용한 복합 막을 개발하여 기계적 강도 및 저가습 구동 조건에서 수소이온 전도 특성을 향상시키는 연구가 진행되고 있으며, 탄소 동소체인 CNT 및 GO의 표면 개질을 통해 특정 작용기를 도입하여 고분자 기지체 내에서의 분산성 향상 및 도입된 작용기에 의한 성능 특성이 보완된 복합 막 개발 연구들이 진행되고 있다. 마지막으로 다공성 지지체를 활용한 강화 복합 막 개발은 SHP와 접합 특성이 좋으며 물리화학적 물성이 우수한 다공성 지지체를 개발하는 연구 및 강화 복합 막의 이온 전도 특성 향상을 위한 이온 전도성 고분자를 개발하는 연구가 주를 이루고 있으며, 강화 복합 막의 기공 충전율을 높이기 위한 제막 공정을 개선하는 연구들도 보고되고 있다. PFSA-PEM을 대체하기 위한 상기 연구들이 지속된다면 머지않아 다양한 PEMFC 응용분야에 적용 가능한 고성능/장수명의 SHP-PEM 개발이 가능할 것이라 확신한다.

감 사

이 연구는 2022년도 정부의 재원으로 한국연구재단

사업 (NRF-2019M3E6A1064797, NRF-2019R1F1A1060550, NRF-2020R1A6A1A03038697, NRF-2022R1F1A1072548)의 지원을 받아 수행되었습니다.

Reference

1. W. R. W. Daud, R. E. Rosli, E. H. Majlan, S. A. A. Hamid, R. Mohamed, and T. Husaini, "PEM fuel cell system control: A review", *Renew. Energ.*, **113**, 620 (2017).
2. J. Graetz, "New approaches to hydrogen storage", *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 73 (2009).
3. F. Qureshi, M. Yusuf, H. Kamyab, D.-V. N. Vo, S. Chelliapan, S.-W. Joo, and Y. Vasseghian, "Latest eco-friendly avenues on hydrogen production towards a circular bioeconomy: Currents challenges, innovative insights, and future perspectives", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **168**, 112916 (2022).
4. Ş. Erce, H. Erdener, R. G. Akay, H. Yücel, N. Baç, and İ. Eroğlu, "Effects of sulfonated polyether-etherketone (SPEEK) and composite membranes on the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance", *Int. J. Hydrog. Energy.*, **34**, 4645 (2009).
5. R. K. Shah, U. Desideri, K.-L. Hsueh, and A. V. Vikar, "Research opportunities and challenges in fuel cell science and engineering", in *Proceedings of the 4th Baltic Heat Transfer Conference*, Kaunas, Lithuania (2003).
6. R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, and D. Wood, "Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation", *Chem. Rev.*, **107**, 3904 (2007).
7. S. J. Hamrock and M. A. Yandrasits, "Proton exchange membranes for fuel cell applications", *Polym. Rev.*, **46**, 219 (2006).
8. P. C. Okonkwo, I. B. Belgacem, W. Emori, and P. C. Uzoma, "Nafion degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review", *Int. J. Hydrog. Energy.*, **46**, 27956

- (2021).
9. K. A. Mauritz and R. B. Moore, "State of understanding of Nafion", *Chem. Rev.*, **104**, 4535 (2004).
 10. H. Ko, M. Kim, S. Y. Nam, and K. Kim, "Research of Cross-linked Hydrocarbon based Polymer Electrolyte Membranes for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications", *Membr. J.*, **30**, 395 (2020).
 11. Y. S. Kim, B. Einsla, M. Sankir, W. Harrison, and B. S. Pivovar, "Structure-property-performance relationships of sulfonated poly (arylene ether sulfone)s as a polymer electrolyte for fuel cell applications", *Polymer*, **47**, 4026 (2006).
 12. P. P. Sharma, V. D. C. Tinh, and D. Kim, "Enhanced ion cluster size of sulfonated poly (arylene ether sulfone) for proton exchange membrane fuel cell application", *Polymers*, **13**, 1111 (2021).
 13. J. E. Park, J. Kim, J. Han, K. Kim, S. Park, S. Kim, H. S. Park, Y.-H. Cho, J.-C. Lee, and Y.-E. Sung, "High-performance proton-exchange membrane water electrolysis using a sulfonated poly (arylene ether sulfone) membrane and ionomer", *J. Membr. Sci.*, **620**, 118871 (2021).
 14. M. Kim, H. Ko, S. Y. Nam, and K. Kim, "Study on control of polymeric architecture of sulfonated hydrocarbon-based polymers for high-performance polymer electrolyte membranes in fuel cell applications", *Polymers*, **13**, 3520 (2021).
 15. G. Wei, L. Xu, C. Huang, and Y. Wang, "SPE water electrolysis with SPEEK/PES blend membrane", *Int. J. Hydrog. Energy.*, **35**, 7778 (2010).
 16. C. Klose, T. Saatkamp, A. Münchinger, L. Bohn, G. Titvinidze, M. Breitwieser, K. D. Kreuer, and S. Vierrath, "All-hydrocarbon MEA for PEM water electrolysis combining low hydrogen crossover and high efficiency", *Adv. Energy Mater.*, **10**, 1903995 (2020).
 17. K. Kim, P. Heo, T. Ko, and J.-C. Lee, "Semi-interpenetrating network electrolyte membranes based on sulfonated poly (arylene ether sulfone) for fuel cells at high temperature and low humidity conditions", *Electrochem. Commun.*, **48**, 44 (2014).
 18. M.S. Jung, T.-H. Kim, Y. J. Yoon, C. G. Kang, D. M. Yu, J. Y. Lee, H.-J. Kim, and Y. T. Hong, "Sulfonated poly (arylene sulfone) multiblock copolymers for proton exchange membrane fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **459**, 72 (2014).
 19. Y. Yin, O. Yamada, K. Tanaka, and K.-I. Okamoto, "On the development of naphthalene-based sulfonated polyimide membranes for fuel cell applications", *Polym. J.*, **38**, 197 (2006).
 20. X. Pu, Y. Duan, J. Li, C. Ru, and C. Zhao, "Understanding of hydrocarbon ionomers in catalyst layers for enhancing the performance and durability of proton exchange membrane fuel cells", *J. Power Sources*, **493**, 229671 (2021).
 21. J. Peron, Z. Shi, and S. Holdcroft, "Hydrocarbon proton conducting polymers for fuel cell catalyst layers", *Energy Environ Sci*, **4**, 1575 (2011).
 22. L. Li and Y. Wang, "Sulfonated polyethersulfone Cardo membranes for direct methanol fuel cell", *J. Membr. Sci.*, **246**, 167 (2005).
 23. B. Yang and A. Manthiram, "Sulfonated poly (ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cells", *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**, A229 (2003).
 24. T. Ko, K. Kim, B.-K. Jung, S.-H. Cha, S.-K. Kim, and J.-C. Lee, "Cross-linked sulfonated poly (arylene ether sulfone) membranes formed by in situ casting and click reaction for applications in fuel cells", *Macromolecules*, **48**, 1104 (2015).
 25. Y. S. Kim, F. Wang, M. Hickner, S. McCartney, Y. T. Hong, W. Harrison, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, "Effect of acidification treatment and morphological stability of sulfonated poly (arylene ether sulfone) copolymer proton-exchange membranes for fuel-cell use above 100 °C", *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **41**, 2816 (2003).
 26. J. Han, K. Kim, S. Kim, H. Lee, J. Kim, T. Ko, J. Bae, W. J. Choi, Y.-E. Sung, and J.-C. Lee, "Cross-linked sulfonated poly (ether ether ketone)

- membranes formed by poly (2, 5-benzimidazole)-grafted graphene oxide as a novel cross-linker for direct methanol fuel cell applications”, *J. Power Sources*, **448**, 227427 (2020).
27. Harilal, R. Nayak, P. C. Ghosh, and T. Jana, “Cross-linked polybenzimidazole membrane for PEM fuel cells”, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2**, 3161 (2020).
 28. S. Ryu, B. Lee, J. H. Kim, C. Pak, and S. H. Moon, “High-temperature operation of PEMFC using pore-filling PTFE/Nafion composite membrane treated with electric field”, *Int. J. Energy Res.*, **45**, 19136 (2021).
 29. H. Zhang, X. Li, C. Zhao, T. Fu, Y. Shi, and H. Na, “Composite membranes based on highly sulfonated PEEK and PBI: Morphology characteristics and performance”, *J. Membr. Sci.*, **308**, 66 (2008).
 30. L. Li, J. Zhang, and Y. Wang, “Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell”, *J. Membr. Sci.*, **226**, 159 (2003).
 31. D. M. Xing, B. L. Yi, F. Q. Liu, Y. Z. Fu, and H. M. Zhang, “Characterization of Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone)/Polytetrafluoroethylene Composite Membranes for Fuel Cell Applications”, *Fuel Cells*, **5**, 406 (2005).
 32. H. Hou, B. Maranesi, J.-F. Chailan, M. Khadhraoui, R. Polini, M. L. Di Vona, and P. Knauth, “Crosslinked SPEEK membranes: Mechanical, thermal, and hydrothermal properties”, *J. Mater. Res.*, **27**, 1950 (2012).
 33. J. Qiao, T. Hamaya, and T. Okada, “New highly proton-conducting membrane poly(vinylpyrrolidone) (PVP) modified poly(vinyl alcohol)/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (PVA-PAMPS) for low temperature direct methanol fuel cells (DMFCs)”, *Polymer*, **46**, 10809 (2005).
 34. H. S. Byun, K. S. Yoon, J. H. Choi, J. K. Choi, S. K. Hong, and Y. T. Hong, “Fabrication and Characteristics of Partially Covalent-crosslinked Poly(arylene ether sulfone)s for Use in a Fuel Cell”, *Membr. J.*, **18**, 274 (2008).
 35. H. Li, G. Zhang, J. Wu, C. Zhao, Y. Zhang, K. Shao, M. Han, H. Lin, J. Zhu, and H. Na, “A novel sulfonated poly(ether ether ketone) and cross-linked membranes for fuel cells”, *J. Power Sources*, **195**, 6443 (2010).
 36. K. S. Lee, M.-H. Jeong, J.-P. Lee, and J.-S. Lee, “End-group cross-linked poly(arylene ether) for proton exchange membranes”, *Macromolecules*, **42**, 584 (2009).
 37. N. R. Kang, S. Y. Lee, D. W. Shin, D. S. Hwang, K. H. Lee, D. H. Cho, J. H. Kim, and Y. M. Lee, “Effect of end-group cross-linking on transport properties of sulfonated poly(phenylene sulfide nitrile)s for proton exchange membranes”, *J. Power Sources*, **307**, 834 (2016).
 38. 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”, *J. Power Sources*, **401**, 20 (2018).
 39. J. A. Kerres, “Development of ionomer membranes for fuel cells”, *J. Membr. Sci.*, **185**, 3 (2001).
 40. J. V. Gasa, R. A. Weiss, and M. T. Shaw, “Ionic crosslinking of ionomer polymer electrolyte membranes using barium cations”, *J. Membr. Sci.*, **304**, 173 (2007).
 41. J. Kerres, C.-M. Tang, and C. Graf, “Improvement of properties of poly(ether ketone) ionomer membranes by blending and cross-linking”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 4571 (2004).
 42. S. J. Oh, “A Study on the Properties of sPEEK Electrolytic Membranes using Physical Crosslinking”, *Journal of Korea Academia-Industrial cooperation Society*, **17**, 433 (2016).
 43. I. Y. jang, D. Y. Jang, O. H. Kwon, K. E. Kim, G. J. Hwang, K. S. Sim, K. K. Bae, and A. S. Kang, “Cross-linking of acid-base composite solid polymer electrolyte membranes with PEEK and PSf”, *Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **17**, 149 (2006).
 44. N. S. Kwak, E. J. Choi, and T. S. Hwang, “Preparation and properties of sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) electrospun nanofibrous ion-

- exchange membrane for PEMFC”, *Polymer*, **36**, 155 (2012).
45. F. J. Pinar, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, D. Ubeda, and J. Lobato, “Titanium composite PBI-based membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. Effect on titanium dioxide amount”, *RSC Adv.*, **2**, 1547 (2012).
 46. P. Salarizadeh, M. Javanbakht, and S. Pourmahdian, “Enhancing the performance of SPEEK polymer electrolyte membranes using functionalized TiO₂ nanoparticles with proton hopping sites”, *RSC Adv.*, **7**, 8303 (2017).
 47. S. Sambandam and V. Ramani, “SPEEK/function-alized silica composite membranes for polymer electrolyte fuel cells”, *J. Power Sources*, **170**, 259 (2007).
 48. Z. Jiang, X. Zhao, and A. Manthiram, “Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes with sulfonated graphene oxide fillers for direct methanol fuel cells”, *Int. J. Hydrog. Energy.*, **38**, 5875 (2013).
 49. M. L. Di Vona, E. Sgreccia, A. Donnadio, M. Casciola, J. F. Chailan, G. Auer, and P. Knauth, “Composite polymer electrolytes of sulfonated poly-ether-ether-ketone (SPEEK) with organically functionalized TiO₂”, *J. Membr. Sci.*, **369**, 536 (2011).
 50. D. J. Kim and S. Y. Nam, “Research Trend of Organic/Inorganic Composite Membrane for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell”, *Membr. J.*, **22**, 155 (2012).
 51. H. Lade, V. Kumar, G. Arthanareeswaran, and A. F. Ismail, “Sulfonated poly(arylene ether sulfone) nanocomposite electrolyte membrane for fuel cell applications: A review”, *Int. J. Hydrog. Energy.*, **42**, 1063 (2017).
 52. Y. M. Kim, S. H. Choi, H. C. Lee, M. Z. Hong, K. Kim, and H.-I. Lee, “Organic-inorganic composite membranes as addition of SiO₂ for high temperature-operation in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs)”, *Electrochim. Acta*, **49**, 4787 (2004).
 53. M. N. Kim, Y. W. Choi, T. Y. Kim, M. S. Lee, T. H. Yang, C. S. Kim, and K. S. Nam, “Characterization of sulfonated poly(aryl ether sulfone) membranes impregnated with sulfated ZrO₂”, *Membr. J.*, **21**, 30 (2011).
 54. M. S. Shin, D. E. Kim, and J. S. Park, “Preparation and characterizations of poly(arylene ether sulfone)/SiO₂ composite membranes for polymer electrolyte fuel cell”, *Membr. J.*, **27**, 182 (2017).
 55. C. H. Lee, K. A. Min, H. B. Park, Y. T. Hong, B. O. Jung, and Y. M. Lee, “Sulfonated poly(arylene ether sulfone)-silica nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell (DMFC)”, *J. Membr. Sci.*, **303**, 258 (2007).
 56. G. Yun, S. K. Kim, and I. S. Bae, “Development of composite membranes of sulfonated poly(ether ether ketone) and gadolinium-doped ceria nanoparticles for polymer electrolyte membrane fuel cells”, *Polymer*, **46**, 179 (2022).
 57. R. Kannan, H. N. Kagalwala, H. D. Chaudhari, U. K. Kharul, S. Kurungot, and V. K. Pillai, “Improved performance of phosphonated carbon nanotube-polybenzimidazole composite membranes in proton exchange membrane fuel cells”, *J. Mater. Chem.*, **21**, 7223 (2011).
 58. M. S. Shin, M. S. Kang, and J. S. Park, “Preparation and characterizations of sulfonated graphene oxide (sGO)/Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells”, *Membr. J.*, **27**, 53 (2017).
 59. J. I. Lee and H. T. Jung, “Technical status of carbon nanotubes composites”, *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 7 (2008).
 60. N. Guerrero Moreno, D. Gervasio, A. Godínez García, and J. F. Pérez Robles, “Polybenzimidazole-multiwall carbon nanotubes composite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells”, *J. Power Sources*, **300**, 229 (2015).
 61. H. Y. Jung, M. W. Kim, J. H. Lim, J. H. Choi, and S. H. Roh, “The effect of sGO content in SPEEK/sGO composite membrane for unitized regenerative fuel cell”, *KEPCO Journal on electric*

- power and energy*, **2**, 127 (2016).
62. J.-R. Lee, J.-H. Won, N.-Y. Kim, M.-S. Lee, and S.-Y. Lee, "Hydrophilicity/porous structure-tuned, SiO₂/polyetherimide-coated polyimide nonwoven porous substrates for reinforced composite proton exchange membranes", *J. Colloid Interface Sci.*, **362**, 607 (2011).
 63. M. P. Rodgers, J. Berring, S. Holdcroft, and Z. Shi, "The effect of spatial confinement of Nafion[®] in porous membranes on macroscopic properties of the membrane", *J. Membr. Sci.*, **321**, 100 (2008).
 64. L. Wang, B. Yi, H. Zhang, Y. Liu, D. Xing, Z.-G. Shao, and Y. Cai, "Sulfonated polyimide/PTFE reinforced membrane for PEMFCs", *J. Power Sources*, **167**, 47 (2007).
 65. T. Yamaguchi, F. Miyata, and S.-i. Nakao, "Pore-filling type polymer electrolyte membranes for a direct methanol fuel cell", *J. Membr. Sci.*, **214**, 283 (2003).
 66. H.-B. Song, J.-H. Park, J.-S. Park, and M.-S. Kang, "Pore-filled proton-exchange membranes with fluorinated moiety for fuel cell application", *Energies*, **14**, 4433 (2021).
 67. R. M. Penner and C. R. Martin, "Ion Transporting Composite Membranes. I. Nafion Impregnated Gore-Tex", *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 514 (1985).
 68. K.-H. Kim, S.-Y. Ahn, I.-H. Oh, H. Y. Ha, S.-A. Hong, M.-S. Kim, Y. Lee, and Y.-C. Lee, "Characteristics of the Nafion[®]-impregnated polycarbonate composite membranes for PEMFCs", *Electrochim. Acta*, **50**, 577 (2004).
 69. J. Shim, H. Y. Ha, S.-A. Hong, and I.-H. Oh, "Characteristics of the Nafion ionomer-impregnated composite membrane for polymer electrolyte fuel cells", *J. Power Sources*, **109**, 412 (2002).
 70. T. H. Nguyen, C. Wang, and X. Wang, "Pore-filling membrane for direct methanol fuel cells based on sulfonated poly(styrene-ran-ethylene) and porous polyimide matrix", *J. Membr. Sci.*, **342**, 208 (2009).
 71. G.-C. Park and D. Kim, "Porous PTFE reinforced SPEEK proton exchange membranes for enhanced mechanical, dimensional, and electrochemical stability", *Polymer*, **218**, 123506 (2021).
 72. H. Tang, M. Pan, F. Wang, P. K. Shen, and S. P. Jiang, "Highly durable proton exchange membranes for low temperature fuel cells", *J. Phys. Chem. B*, **111**, 8684 (2007).
 73. T. Tezuka, K. Tadanaga, A. Matsuda, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, "Utilization of glass paper as a support of proton conductive inorganic-organic hybrid membranes based on 3-glycidoxypropyl-trimethoxysilane", *Electrochem. Commun.*, **7**, 245 (2005).
 74. T. Nguyen and X. Wang, "Multifunctional composite membrane based on a highly porous polyimide matrix for direct methanol fuel cells", *J. Power Sources*, **195**, 1024 (2010).
 75. 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", *J. Membr. Sci.*, **537**, 11 (2017).
 76. S.-H. Park, Y.-W. Choi, and J.-S. Park, "Characterization of sulfonated poly(styrene-copolyrrolidone) pore-filling membranes for fuel cell applications", *J. Appl. Electrochem.*, **41**, 849 (2011).
 77. S. Lu, R. Xiu, X. Xu, D. Liang, H. Wang, and Y. Xiang, "Polytetrafluoroethylene (PTFE) reinforced poly(ethersulphone)-poly(vinyl pyrrolidone) composite membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **464**, 1 (2014).
 78. X. Xu, H. Wang, S. Lu, Z. Guo, S. Rao, R. Xiu, and Y. Xiang, "A novel phosphoric acid doped poly(ethersulphone)-poly(vinyl pyrrolidone) blend membrane for high-temperature proton exchange membrane fuel cells", *J. Power Sources*, **286**, 458 (2015).