

고분자 전해질막 수전해(PEMWE)용 SPEEK 막의 어닐링에 의한 내구성 향상

이미화¹ · 유동근² · 박권필^{2†}

¹국립순천대학교 고분자 · 화학 · 화학공학과, ²국립순천대학교 화학공학과

Durability Increase of Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis by Annealing of SPEEK Membrane

MIHWA LEE¹, DONGGEUN YOO², KWONPIL PARK^{2†}

¹Department of Polymer Chemistry Chemical Engineering, Suncheon National University, 255 Jungang-ro, Suncheon 57922, Korea

²Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 255 Jungang-ro, Suncheon 57922, Korea

†Corresponding author :
parkkp@scnu.ac.kr

Received 16 December, 2024

Revised 17 January, 2025

Accepted 24 February, 2025

Abstract >> As Europe regulates perfluoroalkyl substances, efforts are underway to replace fluorinated polymer electrolyte membrane water electrolysis (PEMWE) membranes with hydrocarbon-based alternatives. However, hydrocarbon membranes like sulfonated poly ether ether ketone (SPEEK) face challenges of lower performance and durability compared to fluorinated counterparts. This study focused on enhancing SPEEK membrane durability through annealing. SPEEK membranes were fabricated with varying annealing times (0-24 hours) at 140°C, and their properties were analyzed. As a result of annealing, the initial performance improved by 32-35%, and -S-O-S- crosslinking was formed through annealing, significantly enhancing the membrane durability. The SPEEK membrane annealed for 24 hours exhibited over six times greater durability compared to the non-annealed version, demonstrating potential as a viable hydrocarbon-based PEMWE membrane alternative.

Key words : Polymer electrolyte membrane(고분자 전해질막), Water electrolysis (물 전기분해), SPEEK(술폰화 폴리 에테르 에테르 케톤), Durability(내구성), Annealing(어닐링)

1. 서론

수전해는 물을 전기분해하여 순수한 수소와 산소를 생산하는 가장 청정한 방법으로 국내외에서 주목

받고 있다. 여러 가지 수전해 방법 중 고분자 전해질막 수전해(polymer electrolyte membrane water electrolysis, PEMWE)는 높은 에너지 효율과 빠른 반응 속도의 장점을 가지고 있다. 그러나 고분자 전해질막

열화 시 불소 유출로 인한 환경 문제 때문에 perfluoro-alkyl substances 규제가 검토되기 시작하면서 PEMWE에 주로 사용하는 불소계 막을 탄화수소계 막으로 전환하는 노력이 요구되고 있다. 탄화수소계 전해질막은 불소계 막에 비해 가격이 저렴하고 막의 가스 투과도가 낮아 PEMWE에 적용할 경우 원가 절감 및 수소의 순도를 높일 수 있는 장점이 있다. 그러나 탄화수소계 막은 불소계 막보다 성능과 내구성이 떨어지는 한계가 있다. 지금까지의 연구는 주로 탄화수소계 고분자 전해질막의 제조와 특성 분석에 집중되어 있으며¹⁻⁵⁾ 성능 및 내구성 향상을 위한 연구는 상대적으로 부족하다^{4,6)}. 특히 PEMWE에 탄화수소계 막을 적용한 내구성 향상 연구는 거의 보고된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 PEMWE에 탄화수소계 전해질막을 적용하고 어닐링(annealing) 단계를 도입하여 성능 및 내구성 향상 연구를 진행하고자 한다.

고분자막 제조 시 제막 과정의 열처리하는 용매를 제거하는 건조 단계(dry step)와 안정성을 확보하기 위한 어닐링 단계(annealing step)로 구성된다. 고분자막의 안정적인 성능과 내구성을 위해서는 어닐링 과정이 중요하다. Mugtasimova 등⁷⁾은 Aquivion 류의 막을 160-170°C에서 어닐링 하였을 때 Nafion 211보다 더 높은 이온전도도를 얻었다고 하였다. Vengatesan 등⁸⁾은 Nafion 20% solution을 150°C에서 3-12시간 동안 열처리하였을 때 6시간에서 제일 높은 I-V 성능을 보였다고 하였다. Li 등⁹⁾은 Nafion NRE 211 H-form 막을 160°C 이하에서 어닐링하면 습도 유도 능력이 감소한다고 하였다. Park 등¹⁰⁾은 Nafion 복합막이 190°C에서 2시간 어닐링하면 이온전도도가 더 증가한다고 하였다. Moore와 Martin^{11,12)}은 Nafion 이오노머를 120-250°C에서 어닐링 하면 물리적 거동이 향상된다고 하였다. 위와 같이 대부분 어닐링이 고분자막의 성능에 미치는 영향에 대한 연구이며 내구성에 관한 연구와 PEMWE에 적용한 연구는 많지 않다. 본 연구에서는 탄화수소계 고분자막 중 내화학성 및 내열성, 기계적 안정성이 좋으며 가격이 저렴한 poly ether ether keton (PEEK)를 술폰화하여 sulfonated PEEK (SPEEK)를 제조한 후 어닐링 시간에 따라 제

조한 막을 PEMWE에 적용하여 내구성 향상을 위한 최적 조건을 연구하였다.

2. 실험

2.1 SPEEK 막 및 membrane electrode assembly (MEA)

PEEK (Victrex 450PF; Victrex, Lancashire, UK) 1 g에 진한 황산(95%; Samchun Chemical, Seoul, Korea)을 25 mL의 비율로 원형 플라스크에 넣어 대기압, 25°C 항온조에서 96시간 동안 교반하여 술폰화시킨다. 얼음물이 담긴 수조에 용액을 부어 고체화된 고분자를 얻은 후 고분자에 묻어 있는 황산을 씻어내기 위하여 pH 5-6이 될 때까지 증류수 세척을 진행한다. 50°C 오븐에서 24시간 건조시켜 SPEEK 고분자를 얻었다.

SPEEK solution은 앞서 제조된 SPEEK 고분자와 dimethylacetamide (99.5%; Samchun Chemical)를 질량 기준 1:9 비율로 바이얼에 넣고 40-50°C 핫플레이트에서 5시간 동안 교반하였다. 막 제조는 SPEEK solution을 유리판에 약 250 μm 의 두께로 캐스팅한 뒤 50°C 오븐에서 5시간 건조 후 140°C에서 0시간, 12시간, 24시간 어닐링하고 유리판에서 떼어내어 제막을 완료하였다. SPEEK 막의 두께는 약 50 μm 으로 내구성 평가에 사용하였다.

SPEEK MEA는 SPEEK 막 양면에 데칼 방법을 이용하여 cathode는 Pt/C 0.5 mg/cm^2 , anode는 IrO₂ 4 mg/cm^2 으로 제조하였다.

2.2 술폰화도 측정

고분자 전해질막의 성능과 내구성에 영향을 미치는 요인 중 하나인 술폰화도를 교반 시간을 통하여 조절하였다. 여기에서 술폰화도는 PEEK 고분자에서 술폰화된 반복 단위의 비율을 나타낸다. 96시간 교반으로 96시간 술폰화를 진행한 SPEEK 고분자를 10-20 mg 취하여 dimethyl sulfoxide d-6 (>99.0%; TCI Co., Tokyo, Japan) 1 mL에 용해시킨 뒤 ¹H nuclear magnetic res-

onance (NMR, AVANCE 400 FT-NMR; Bruker, Billerica, MA, USA)를 측정하여 Figs. 1, 2의 SPEEK의 구조 내 술폰산기의 H_E 신호와 나머지 모든 방향족 수소 신호의 적분 면적 비율로 아래의 식을 이용하여 제조된 SPEEK 막의 술폰화도(degrees of sulfonation)를 계산하였다¹³⁻¹⁵. 술폰화를 96시간 동안 진행한 SPEEK 고분자의 술폰화도는 60%였다.

$$\frac{\text{peak area}(H_E)}{\Sigma \text{peak area}(H_{A,A'}, H_{B,B'}, H_C, H_D)} = \frac{y}{(12-2y)} \quad (1)$$

$$DS(\%) = y \times 100 \quad (0 \leq y \leq 1)$$

2.3 특성 측정

어닐링에 따른 SPEEK 막의 강도 변화를 분석하기 위해 막 상태에서 인장강도를 측정하였다. 인장강도는 texture analyzer (TAXTplus; Stable Micro System, Godalming, UK)로 시편 크기 1.0×2.0 cm²로 3회 측정 후 평균값을 취하였다. 그리고 열중량 분석기(thermogravimetric analysis [TGA], Q50; TA Instruments,

New Castle, DE, USA)로 25-800°C의 질소 분위기에서 유속 50 mL/min, 가열 속도 10°C/min로 진행하였다.

2.4 내구성 평가

전극 면적 4 cm² SPEEK MEA를 anode는 Ti 소재로 만든 분리판에 물질 확산을 위한 다공성 티타늄층(porous titanium layer), cathode는 카본 가스 확산층(gas diffusion layer)을 사용한 수전해 셀(CNL Energy Co., Seoul, Korea)에 체결하였다. 셀의 anode에 증류수가 일정한 유속으로 공급되도록 펌프와 연결하여 1.7 V에서의 초기 전류밀도값 변화를 확인하기 위한 일반적인 수전해 구동 조건인 60°C에서 6.5 A 정전류로 구동하여 내구성 평가를 진행하였다. 내구성 평가 중 셀의 성능 변화는 전압 변화를 측정하는 power supply (Sorensen DCS20-60E; AMETEK, Berwyn, PA, USA)에 의해 수전해 MEA를 활성화한 후 I-V 성능을 측정하였다. 임피던스 측정은 anode water 2 mL/min, cathode 대기압으로 공급하고 60°C, 상대 습도 100%, AC amplitude 100 mA, DC current 1 A 조건으로 100,000-0.01 Hz로 측정하였다.

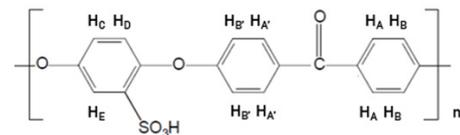


Fig. 1. Structure and atom numbering of SPEEK

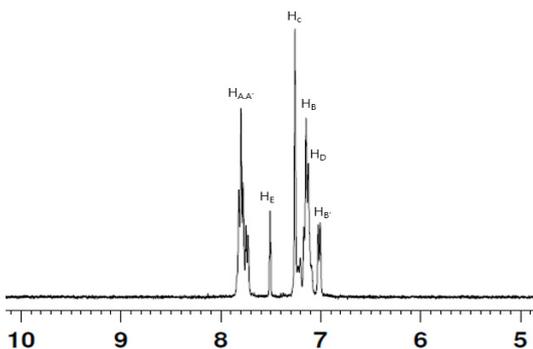


Fig. 2. ¹H NMR graph of SPEEK polymer in dimethyl sulfoxide-d₆

3. 결과 및 고찰

3.1 SPEEK막 술폰화

교반 시간이 다른 SPEEK 고분자에 대해 ¹H NMR을 측정한 후 술폰화도를 계산한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이를 보면 교반 시간이 증가함에 따라 술폰화도가 증가하였는데 술폰화도가 높을수록 이동 가능한 수소이온의 양이 많아져 이온 교환능이 향상되기 때문이다^{2,15}. 본 실험에서는 술폰화를 96시간 진행한 술폰화도 60%인 막을 제조하여 특성 분석 및 내구성 평가를 진행하였다.

3.2 SPEEK 막의 특성 분석

어닐링 시간이 SPEEK 막의 기계적 강도에 미치

는 영향을 확인하기 위한 인장강도 특성 분석 결과를 Table 1과 Fig. 4에 나타냈다. 어닐링 시간이 증가함에 따라 인장강도와 항복강도가 모두 증가하는 경향을 보였다. 특히 24시간 어닐링 막의 항복강도는 460.2 Mpa로 35% 향상되었고 인장강도는 407.2 MPa로 18% 증가하였다. 이러한 결과는 어닐링 시간이 증가함에 따라 고분자 사슬들 사이의 분자결합이 강화되어 막의 기계적 강도와 스트레스에 대한 저항성이 높아져 막의 안정성이 증가하였음을 알 수 있다⁹⁾.

어닐링 시간에 따라 제조된 고분자막의 TGA를 Fig. 5에 나타냈다. 주요 질량 손실은 100°C 미만의 수분 증발, 300°C 이상에서의 탈술폰화, 450°C 이상에서의 산화 열분해 3가지로 분류된다^{16,17)}. 100°C 미만에서 발생하는 질량 손실은 어닐링 0시간 막의 무게 감소가 어닐링한 막에 비해 2배 이상 많았다. 100-200°C에서 무게 감소는 어닐링 0시간 막과 어닐링 12시간 막의 해당 온도 구간에서 무게 감소량은 비슷하나 어닐링 24시간 막의 무게 감소는 이들에 비해 작다. 이와 같은 결과는 24시간 어닐링 과정 중

술폰산기가 -S-O-S- crosslinking이 발생하였기 때문이라고 본다^{16,18)}. 그리고 300°C 이상에서 술폰산기의 분해가 동일한 온도에서 발생하지 않은 이유는 사슬 내의 술폰산기 분포가 다양하기 때문으로 본다¹⁶⁾.

3.3 초기 성능 및 내구성 평가

어닐링 시간에 따른 PEMWE의 초기 성능을 Fig. 6에 나타내었다. MEA의 성능은 I-V 분극 곡선에서 2 V에서의 전류밀도로 비교하였다. 어닐링 시간에 따른 초기 성능은 어닐링 0시간은 3.12 mA/cm², 어닐링 12시간은 4.24 mA/cm², 어닐링 24시간은 4.12 mA/cm²로 나타나 어닐링한 막들의 성능이 32-35% 상승함을

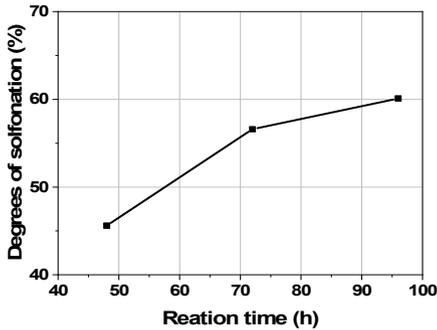


Fig. 3. Degrees of PEEK sulfonation according to sulfonation time

Table 1. Strain-stress analysis of SPEEK membranes

	Young's modulus (MPa)	Yield stress (MPa)	Yield strain (%)	Ultimate stress (MPa)	Ultimate strain (%)
Annealing 0 h	68.8	392.5	7.4	344.7	19.9
Annealing 12 h	72.8	410.6	7.4	384.7	39.7
Annealing 24 h	41.5	460.5	15.0	407.2	59.2

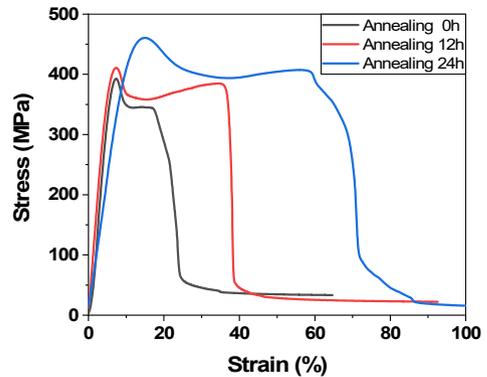


Fig. 4. Strain-stress analysis of SPEEK membranes according to annealing time

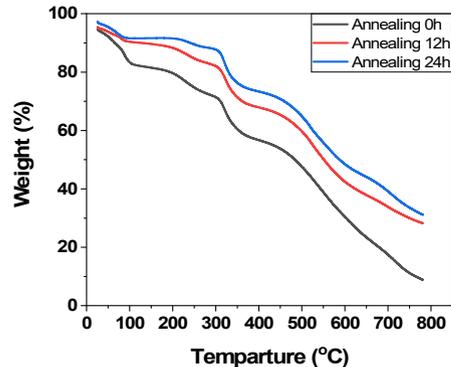


Fig. 5. Thermal decomposition of SPEEK membranes by thermogravimetric analysis (TGA)

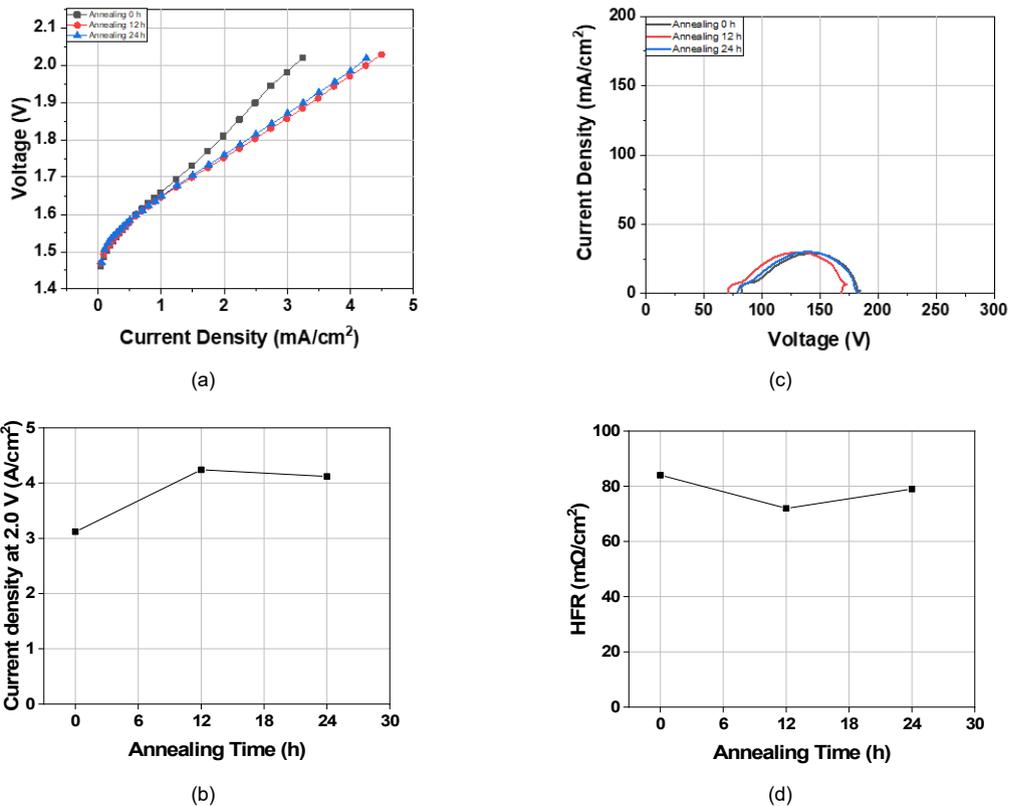


Fig. 6. Performance change according to SPEEK annealing time (a) I-V curve, (b) current density at 2.0 V. (c) Impedance. (d) HFR

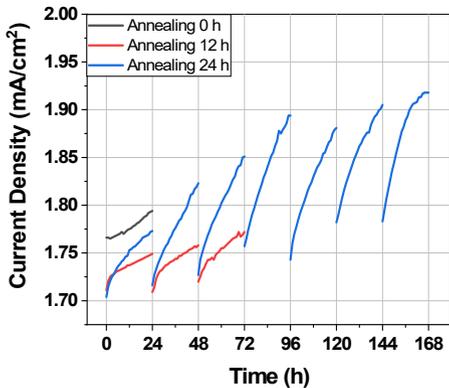


Fig. 7. Voltage change during durability test

보였다. 12시간 어닐링 막의 성능이 가장 높은 이유는 high frequency resistance (HFR)가 72 mΩ/cm²로 가장 작아서 이온전달이 잘 이루어진 결과로 볼 수

있다. 어닐링 과정에서 이온 채널이 차단되지 않은 구조로 변경되고 술폰화 그룹이 풀려서 양성자가 통과할 수 있는 경로가 확장되어 막의 전도도가 증가하였다¹⁹⁾.

내구성 평가 중 전압 변화와 I-V 성능 변화 그래프를 Figs. 7, 8에 나타냈다. 정전류 내구성 평가는 전극 면적 4 cm² MEA를 수전해 셀에 체결하고 60°C, 6.5 A로 평가 진행하였고 성능이 2.5 mA/cm² 이하로 떨어졌을 때 평가를 종료하였다. 초기 24시간 동안 성능 감소율은 어닐링 0시간, 12시간은 약 19%로 비슷한 경향을 보였고 어닐링 24시간은 약 17%로 성능 감소율이 가장 작게 나타났다. 어닐링 24시간 막의 최종 평가 시간은 168시간으로 가장 높은 내구성을 나타냈다. 이는 어닐링 결과 치수 안정성이 향상되어 막의 기계적 강도가 증가하여 내구성이 증가한 결과로 볼 수 있다²⁰⁾. -S-O-S- 가교 결합은 술폰산기

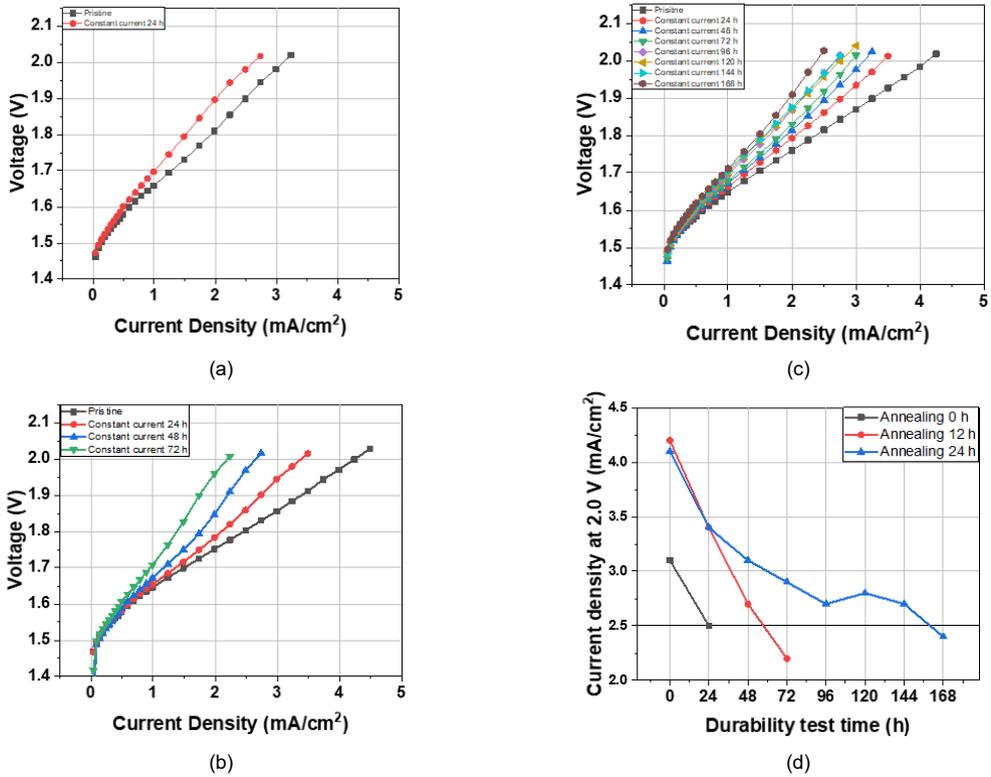


Fig. 8. Performance change of SPEEK MEA during durability test (a) annealing 0 h, (b) annealing 12 h, (c) annealing 24 h, and (d) comparison of durability

가 서로 가까워지도록 하여 전기적 상호작용과 수소 결합을 강화함으로써 SPEEK 막 내에서 술폰산기의 안정성을 증가시킴을 보여준다^{16,21)}. 결과적으로 어닐링은 MEA의 술폰산 그룹의 가교를 유도하여 막의 내구성이 향상됨을 확인할 수 있다.

Fig. 9는 1-100 Hz 주파수 범위에서 임피던스를 측정 한 결과이며 Fig. 10은 내구성 평가 시간에 따른 HFR과 charge transfer resistance (CTR) 변화를 비교한 것이 내구성 평가 시 MEA의 술폰산기의 열화로 인하여 막의 열화가 진행되어 HFR이 증가하였다. HFR의 평가 종료 시점의 변화는 12시간>24시간>0시간으로 나타나 경향성을 보이지 않았다. 반면 CTR은 어닐링 0시간, 12시간, 24시간 MEA의 CTR 변화율은 각각 58%, 21%, 8%로 나타나 어닐링 시간이 증가할수록 CTR 변화가 작아짐을 확인하였다. 따라서 CTR의 증가가 HFR보다 내구성에 더 영향을 줄을 확인할 수 있었다.

3. 결론

SPEEK막을 어닐링하여 제조한 MEA를 PEMWE에 적용하여 초기 성능과 내구성을 평가한 결과를 다음과 같이 정리하였다.

술폰화 96시간, 술폰화도 60%인 막을 제조하여 특성 분석 및 내구성 평가를 진행하였다. 140°C에서 어닐링 시간이 증가함에 따라 인장강도와 항복강도가 모두 증가하는 경향을 보였다. 어닐링 시간이 증가함에 따라 고분자 사슬들 사이의 분자결합이 강화되어 막의 기계적 강도와 스트레스에 대한 저항성이 높아져 막의 안정성이 증가하였음을 알 수 있다. 열중량 분석에 의하여 어닐링 과정에서 -S-O-S- 가교 결합이 발생해 SPEEK 막의 기계적 강도가 증가하였음을 확인하였다.

어닐링 시간에 따른 PEMWE의 초기 성능은 I-V

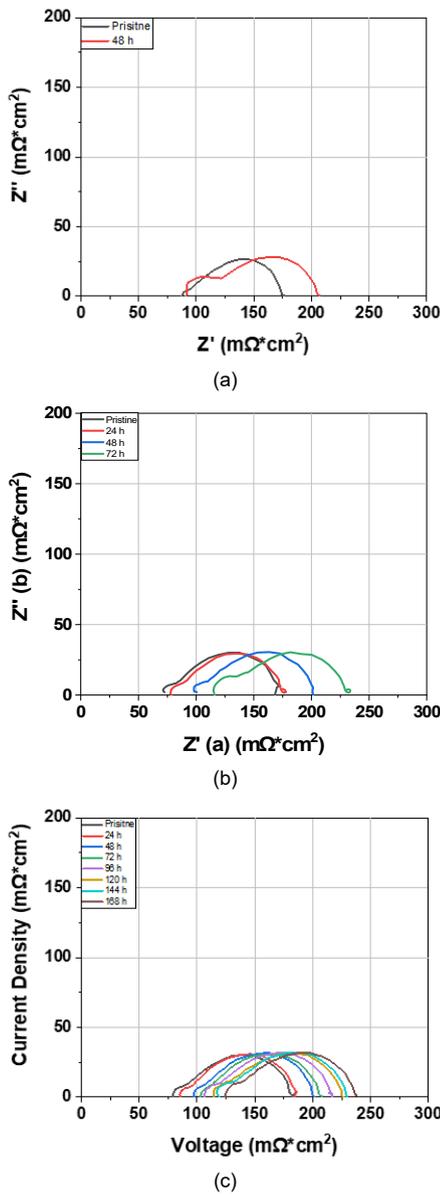


Fig. 9. Impedance change of SPEEK MEA (a) annealing 0 h, (b) annealing 12 h, and (c) annealing 24 h

본극 곡선에서 막 저항이 가장 작은 12시간의 성능이 가장 높게 나타났고 내구성은 24시간이 가장 높게 나타났다. 이는 -S-O-S- 가교결합은 술폰산기끼리 가까워지도록 하여 전기적 상호작용과 수소결합을 강화함으로써 SPEEK 막내에서 술폰산기의 안정성을 증가시켜 내구성이 증가함을 확인할 수 있다.

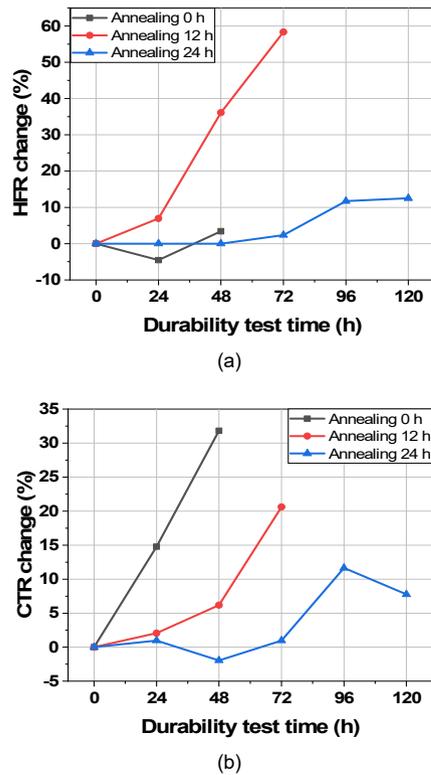


Fig. 10. Comparison of SPEEK MEA (a) HFR. (b) CTR

12시간 더 어닐링하면서 이온 전달 역할을 하는 술폰산기의 가교에 의하여 성능이 3% 감소하였지만 24시간 어닐링한 SPEEK 막이 12시간 어닐링한 막보다 2배 이상 내구성을 향상시켰다.

후 기

이 논문은 2023년 순천대학교 학술연구비(과제 번호 2023-0314) 공모과제로 연구되었음.

References

1. M. Gil, X. Ji, X. Li, H. Na, J. E. Hampsey, and Y. Lu, "Direct synthesis of sulfonated aromatic poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications", *Journal of Membrane Science*, Vol. 234, No. 1-2, 2004, pp. 75-81, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.12.021>.

2. S. Zhong, C. Liu, Z. Dou, X. Li, C. Zhao, T. Fu, and H. Na, "Synthesis and properties of sulfonated poly(ether ether ketone) containing tert-butyl groups as proton exchange membrane materials", *Journal of Membrane Science*, Vol. 285, No. 1-2, 2006, pp. 404-411, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.09.016>.
3. J. Lawrence and T. Yamaguchi, "The degradation mechanism of sulfonated poly(arylene ether sulfone)s in an oxidative environment", *Journal of Membrane Science*, Vol. 325, No. 2, 2008, pp. 633-640, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.08.027>.
4. E. Şengül, 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", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, No. 10, 2009, pp. 4645-4652, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.08.066>.
5. I. Colicchio, F. Wen, H. Keul, U. Simon, and M. Moeller, "Sulfonated poly(ether ether ketone)-silica membranes doped with phosphotungstic acid. Morphology and proton conductivity", *Journal of Membrane Science*, Vol. 326, No. 1, 2009, pp. 45-57, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.09.008>.
6. T. Higashihara, K. Matsumoto, and M. Ueda, "Sulfonated aromatic hydrocarbon polymers as proton exchange membranes for fuel cells", *Polymer*, Vol. 50, No. 23, 2009, pp. 5341-5357, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.09.001>.
7. K. R. Mugasimova, A. P. Melnikov, E. A. Galitskaya, I. A. Ryzhkin, D. A. Ivanov, and V. V. Sinitsyn, "Effect of annealing on proton conductivity of aquivion-like proton-exchange membrane", *Key Engineering Materials*, Vol. 869, 2020, pp. 367-374, doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.869.367>.
8. S. Vengatesan, E. Cho, H. J. Kim, and T. H. Lim, "Effects of curing condition of solution cast Nafion® membranes on PEMFC performance", *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 26, No. 3, 2009, pp. 679-684, doi: <https://doi.org/10.1007/s11814-009-0113-y>.
9. J. Li, X. Yang, H. Tang, and M. Pan, "Durable and high performance Nafion membrane prepared through high-temperature annealing methodology", *Journal of Membrane Science*, Vol. 361, No. 1-2, 2010, pp. 38-42, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.016>.
10. J. S. Park, M. S. Shin, S. S. Sekhon, Y. W. Choi, and T. H. Yang, "Effect of annealing of nafion recast membranes containing ionic liquids", *Journal of the Korean Electrochemical Society*, Vol. 14, No. 1, 2011, pp. 9-15, doi: <https://doi.org/10.5229/JKES.2011.14.1.009>.
11. R. B. Moore and C. R. Martin, "Procedure for preparing solution-cast perfluorosulfonate ionomer films and membranes", *Analytical Chemistry*, Vol. 58, No. 12, 1986, pp. 2569-2570, doi: <https://doi.org/10.1021/ac00125a046>.
12. R. B. Moore III and C. R. Martin, "Chemical and morphological properties of solution-cast perfluorosulfonate ionomers", *Macromolecules*, Vol. 21, No. 5, 1988, pp. 1334-1339, doi: <https://doi.org/10.1021/ma00183a025>.
13. P. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, K. Wang, and S. Kaliaguine, "Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes", *Journal of Membrane Science*, Vol. 229, No. 1-2, 2004, pp. 95-106, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.09.019>.
14. S. Kaliaguine, S. D. Mikhailenko, K. P. Wang, P. Xing, G. Robertson, and M. Guiver, "Properties of SPEEK based PEMs for fuel cell application", *Catalysis Today*, Vol. 82, No. 1-4, 2003, pp. 213-222, doi: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00235-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00235-9).
15. R. Jiang, H. R. Kunz, and J. M. Fenton, "Investigation of membrane property and fuel cell behavior with sulfonated poly(ether ether ketone) electrolyte: temperature and relative humidity effects", *Journal of Power Sources*, Vol. 150, 2005, pp. 120-128, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.180>.
16. P. Knauth, H. Hou, E. Bloch, E. Sgreccia, and M. L. Di Vona, "Thermogravimetric analysis of SPEEK membranes: thermal stability, degree of sulfonation and cross-linking reaction", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 92, No. 2, 2011, pp. 361-365, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.07.012>.
17. A. Carbone, R. Pedicini, G. Portale, A. Longo, L. D'Ilario, and E. Passalacqua, "Sulphonated poly(ether ether ketone) membranes for fuel cell application: thermal and structural characterisation", *Journal of Power Sources*, Vol. 163, No. 1, 2006, pp. 18-26, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.066>.
18. M. L. Di Vona, E. Sgreccia, S. Licocchia, G. Alberti, L. Tortet, and P. Knauth, "Analysis of temperature-promoted and solvent-assisted cross-linking in sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) proton-conducting membranes", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 113, No. 21, 2009, pp. 7505-7512, doi: <https://doi.org/10.1021/jp9006679>.
19. Y. Luan, Y. Zhang, H. Zhang, L. Li, H. Li, and Y. Liu, "Annealing effect of perfluorosulfonated ionomer membranes on proton conductivity and methanol permeability", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 107, No. 1, 2008, pp. 396-402, doi: <https://doi.org/10.1002/app.20700>.
20. J. Jiang, X. Zhu, H. Qian, J. Xu, Z. Yue, Z. Zou, and H. Yang, "Cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone) electrolytes bearing pendent imidazole groups for high temperature proton exchange membrane fuel cells", *Sustainable Energy & Fuels*, Vol. 3, No. 9, 2019, pp. 2426-2434, doi: <https://doi.org/10.1039/C9SE00318E>.
21. B. C. Hwang, S. H. Oh, M. S. Lee, D. H. Lee, and K. P. Park, "Decrease in hydrogen crossover through membrane of polymer electrolyte membrane fuel cells at the initial stages of an acceleration stress test", *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 35, 2018, pp. 2290-2295, doi: <https://doi.org/10.1007/s11814-018-0142-5>.