

양이온교환막 소재 개발 동향

이 총 설 · 신 현 수 · 전 지 현 · 정 선 영 · 임 지 원

한남대학교 공과대학 화학공학과
(2002년 3월 13일 접수)

Recent Development Trends of Cation Exchange Membrane Materials

Choong Sup Lee, Hyen Su Shin, Ji Hyun Jun, Sun Young Jung, and Ji Won Rhim

Department of Chemical Engineering, Hannam University 133 Ojung-Dong, Daeduk-Gu, Daejeon 306-791, Korea
(Received March 13, 2002)

요 약 : 양이온만을 선택적으로 투과하는 양이온교환막의 응용분야에는 electrodialysis, diffusion dialysis, reverse osmosis, membrane electrolysis, membrane fuel cell 등이 있다. 현재 상용화된 양이온교환막들은 좋은 성능과 안정성을 가지고 있지만 가격이 너무 비싸고 일부 응용분야에 최적화 되지 않은 문제를 가지고 있다. 이를 해결하기 위해 많은 연구자들은 저렴하고 생산이 용이하며 각 응용분야에 적용 가능한 여러 가지 양이온교환막의 소재에 대한 연구를 진행하여 왔다. 그 소재들의 소개와 이를 이용한 양이온교환막의 성능과 특성에 대하여 기술하였다.

Abstract : Currently, the commercialized cation exchange membranes have the excellent performance and stability, however, their costs are very expensive and they are not still optimized for the several application areas. A number of membranologists are focused to solve the problems on the development of novel membrane materials to be applicable to each membrane field. The present paper will deal with the introduction of the existing membrane materials and their performances.

Keywords : cation exchange membrane, proton conductivity, fuel cell

1. 서 론

이온교환막은 이온을 선택적으로 투과하는 막으로써 그 응용분야에는 electrodialysis, diffusion dialysis, reverse osmosis, membrane electrolysis, membrane fuel cell 등이 있다[1]. 양이온교환막은 구조에 따라 균질막과 불균질막으로 분류되며 용도에 따라서 탈염용막, 농축용막, 특수선택 투과성 막, 전해질 막 등이 있다. 양이온교환막의 두께는 용도에 따라 다르나 전기저항을 줄이기 위하여 0.2 mm 정도로 하는 것이 일반적이다. 전하를 띤 양이온교환막은 화학적으로 안정

하여야 하며 이러한 안정성은 이온교환수지의 화학적 안정성에서 주로 기인한다. 막의 화학적 내구성은 강산이나 약염기에 대한 내구성을 측정하며 적절한 산, 알칼리 저항성을 가져야 한다. 전기투석막은 40℃ 이하의 온도에서 통상적으로 사용하지만 고온 전기투석막과 연료전지용막은 70℃ 이상에서도 사용할 수 있으며 이 막은 1980년대 이후에 실용화되었다[2].

양이온교환막을 제조하는 방법은 제조과정에 따라 분류되며, 1)이온교환수지와 불활성 고분자 결합체를 혼합하여 불균질판의 형태로 제조하는 방법, 2)이온교환기를 가진 단량체를 중합하는 방법, 3)물에 불용성인 고분자 기저막(polymeric base film)에 이온교환기를 첨가하여 그래프트 공중합법 등이 가장 일반적으로 이용

† 주저자(e-mail : jwrhim@eve.hannam.ac.kr)

되고 있는 방법이다. 현재 공업적으로 이용되고 있는 양이온교환막의 특성을 Table 1에 나타냈다[2].

일반적인 양이온교환막 개발은 높은 화학적, 기계적, 열적 안정성이 뒷받침 되어야 한다. 상용화막인

Table 1. 상용 양이온 교환막의 특성

Manufacturer	Chemical		Electrochemical		Mechanical				Remarks
	Ion exchange capacity meq/g	Gel water %, dry basis	Area resistance, Ωcm^2	Selectivity	strength, wet	Reversible drying, dimensional stability	nominal thickness, mil, wet	size available	
AMF Incorporated Homogeneous, polyethylene base			1000 Hz-, 0.5/1.0 N KCl	voltage ratio, 0.5/1.0 N KCl	Mullen burst 1 bf/in ²				
C-60	1.5±0.2	40±5	5±2	80±5	45±5 50±5	reversible, 10-13% linear expansion on rewetting	12	Rolls, 44 in wide	
C-100	1.3±0.2	22±7	7±2	93±2			6		
fluorocarbon base									
C-311	0.65±0.1	25±8	3.1±1	80±5	100±10	reversible, 12-15% linear expansion on rewetting	12	Rolls, 44 in wide	outstanding oxidation resistance
C-313	0.65±0.1	25±8	2.0±1	85±5	55±5		6		
C-322	0.90±0.1	35±10	2.5±1	75±5	90±5		0		
Asahi Chemical Industry Co.Ltd			in seawater	Transport no. in seawater	kg/cm ²				
			2.65	0.95	2.0	reversible	7		
Asahi Glass Company.Ltd fabric - Reinforced			1000 Hz-, 0.5 N KCl	voltage ratio, 0.5/1.0 N NaCl	Mullen burst kg/in ²				
CMV	3.0-4.0	55-65	2.5-3.5	85-89	6-8	reversible, dimensional stability better than 0.2%	5-6	1*2 m	rejects multivalent positive ions
Ionac Chemical Division, Sybron Corp.Homogeneous fabric-reinforced			ac 1.0 N NaCl	Corrected Voltage ratio, 0.5/1.0 N NaCl	1 bf/in ²				
MC-3142	1.06	-20	3.4	94	185	reversible, dimensional stability good	6	Sheets, 40*120 in	cut sheets, full width, also available: MC-3470 also as 30*96 pieces
MC-3470	1.05		4.8	96	190		13-14		
Ionics, Incorporated fabric-reinforced			0.1 N NaCl	Hittorf, 0.6 N NaCl					
CR-61 AZGG	2.1	47(wet)	30	85	300	Cracks on drying dimensional stability good	40	36*40 in	
CR-61 AZL	2.7	46(wet)	11	90	115		23	18*40 in	
CR-61 CZL	2.7	40(wet)	11	93	115		24	18*40 in	
CR-70	4.0	28(wet)	5(2 NaOH)	90	40		18	18*40 in	
Negev Institute for Arid Zone Reserch homogenous, polyethylene-based				voltage ratio, 0.05/0.10 N KCl	Mullen burst 1 bf/in ²				
PE-C-1	1.2-1.6	30-40	5-10	93			12		
CL-C-1	1.6	-50	3-9	85-92			8		
Tokuyama Soda Co. fabric-reinforced			0.5 N NaCl	Transport no. in seawater	kg/cm ²				
CL-25T	1.5-1.8	30-40	2.7-3.2	>0.98	3-4		6-7	1*0.5 m	electroosmotic water transference: CL-25T & AV-4T, 4.8 & 3.0 mol per Faraday respectively
CH-2T	1.8-2.3	40-50	1.6-2.0	>0.98	3-4		6-8		
C66-5T	2.2-2.6	35-45	1.3-1.8	>0.98	2-4		6-8		

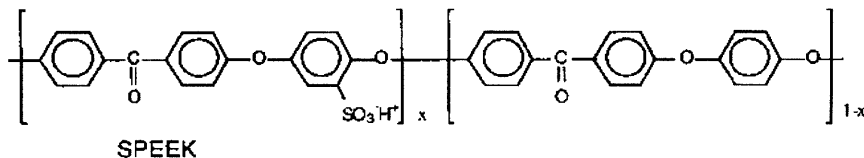


Fig. 1. 술폰화된 폴리에테르에테르케톤의 구조식

sulfonated styrene-divinylbenzene copolymer는 많은 다른 공정에서는 안정적이거나, 연료전지의 적용에서는 막의 산화 안정성이 불충분하다. 그러나 과불소화 이오노머인 Nafion은 산화 안정성이 우수하여 고분자 전해질연료전지의 적용에도 가능하다[1]. Nafion은 고가의 막이며 고분자전해질연료전지와 chloro-alkali 공정에서 주로 이용되어져 왔다. 최근에는 다른 과불소화 이오노머를 이용하여 Dow Chemical과 Asahi에서도 상용화막을 제조하였다. 이 막들은 Nafion과 유사한 구조이며 비슷한 성질을 갖는다[3]. 이러한 과불소화 이오노머를 소재로 한 막들의 단점은 매우 고가이며(>\$800/m²) 복잡한 제조공정이 필요하다는 것이다[4]. 또한, 이러한 막들은 직접메탄올연료전지의 적용에 있어서는 아직 최적화되어 있지 않다는 것이다. 즉, 직접메탄올연료전지에서 막을 통해 연료인 메탄올이 상당량 음극에서 양극으로 고분자전해질막을 투과하여 양극과 상호반응을 일으키게 된다. 이러한 상호반응으로 인해서 양극 전위가 감소하며 전지전압의 손실이 발생하게 된다[5].

양이온교환막의 기본요구조건은 1)선택도(selectivity), 2)투과도(permeability), 3)안정성(stability)이며 적용하는 공정마다 약간의 다른 요구 사항이 필요하다. 이것이 새로운 또는 개선된 양이온교환막 소재 개발의 이유라 할 수 있다[6]. 본 고에서는 현재 연구 발표된 소재를 중심으로 개발 동향에 대하여 알아 보고자 한다.

2. 본 론

2.1. 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone, PEEK)

Figure 1에 나타난 술폰화된 폴리에테르에테르케톤(Sulfonated polyetheretherketone, SPEEK)은 상온에서 높은 수소이온전도도를 가지는 소재이다[7]. SPEEK는 주로 다른 소재와의 블렌딩(blending) 또는 가교(crosslinking)로 함수율을 감소시킬 수 있으며 이러한 시도로 Wilhelm[6] 등은 폴리에테르설펜(polyethersulfone, PES)과의 블렌딩을 시도하였으며 SPEEK함량 70%에서 0.5 mol/l NaCl용액으로 측정된 면저항(area resis-

tance)은 8 Ωcm²이었으며 선택도(apparent selectivity)는 94%로 상용화된 도쿠야마사(Tokuyama Corp.)의 CMX와 유사한 선택도를 나타내었다. 또한, van Zyl [8] 등은 술폰화된 폴리설펜(Sulfonated polysulfone, SPSU)과의 가교로 제조된 양이온교환막을 pentene/pantane분리에 이용하였다. 결과적으로 이온교환용량(ion exchange capacity, IEC)는 1.26~1.84 meq/g 선택도는 87% 이상의 결과를 얻었으며 pentene과 pantane의 분리에 좋은 결과를 나타내었으나 시간의 경과에 따라 효율이 감소하였다. 이는 막의 산화로 인해 pentene/pantane의 분리선택도 감소로 인한 것이다. Kerres[9] 등은 폴리아마이드(polyamide, PA Trogamid P), 폴리에테르이미드(polyetherimide, PEI Ultem)의 수소결합가교와 부분적으로 NH₂를 갖는 폴리설펜(polysulfone, PSU-NH₂)의 산-염기결합가교를 막의 전기화학적 특성을 통해 비교하였다. 산-염기결합은 수소결합과 달리 양이온교환기인 SO₃ 그룹을 부분적으로 막아 이온전도도가 감소하였으나 선택도는 증가하였다. 또한 전기투석실험에서 높은 NaCl농도에서 좋은 성능을 나타냈으며 열적 안정성도 상대적으로 우수하였다. Zaidi와 Kaliaguine[7] 등은 SPEEK와 불균질고분자산(heteropolyacids, HPAs)을 이용한 복합막을 제조하였다. HPAs로는 텅스토포스포릭산(tungstophosphoric acid, TPA)를 사용하였으며 막 제조 후 몇달동안 물속에 보관후 이온전도도를 측정하였으나 변화가 없었다. 수소이온전도도는 상온에서 10⁻²S/cm, 100℃ 이상에서 10⁻¹S/cm의 성능을 나타내었으며, 250℃까지의 열적안정성과 강한 기계적강도를 나타내었다.

2.2. 폴리포스파젠(polyphosphazene)

Figure 2의 polyphosphazene계열의 양이온교환막은 Pintauro와 Tang[10,11] 등에 의해 연구되어졌다. Polyphosphazene은 -P=N-에 이온교환기나 고분자가교를 위한 부사슬을 화학적으로 쉽게 붙일 수 있고 화학적, 열적, 기계적 안정성이 우수하며 메탄올 확산계수와 물 확산계수가 Nafion보다 크게 작기 때문에 직접메탄올연료전지용 양이온교환막 소재로 주목받고

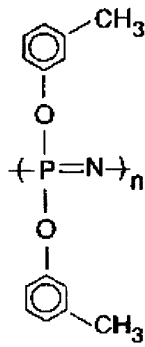


Fig. 2. 폴리포스파젠의 구조식

있다. Pintauro와 Tang[10] 등의 연구는 poly[bis(3-methylphenoxy)phosphazene]을 술폰화한 다음 benzophenone과 교반하여 제막한 후 UV light로 가교반응을 시켰다. 이 막은 물과 메탄올용액에서 Nafion 117 보다 팽윤거동이 작았고 수소이온전도도는 25°C~65°C에서 0.04 S/cm~0.082 S/cm로 Nafion 117보다 30% 낮은 성능을 나타내었다. 또한 물과 메탄올 확산 계수가 $1.2 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ 이하로 매우 낮았으며 고온의 과산화수소에 침적시킨 산화안정성에 대한 결과도 우수하였다.

2.3. 폴리스티렌(polystyrene, PS)

폴리스티렌(polystyrene, PS)은 화학적으로 안정한 소재중의 하나이다. PS는 주로 다른 소재와 접목되어 술폰화되어진다[12,13]. Carretta와 Tricoli[3]등은 PS의 주사슬의 페닐링(phenyl ring)에 직접 술폰화기를 붙여 균질한 양이온교환막을 제조하였다. 이렇게 제조된 술폰화 폴리스티렌(sulfonated polystyrene, SPS)막은 제조가 용이하고 과불소화막이나 방사능그래프트(radiation graft)으로 술폰화시킨 PS보다 생산비가 저렴하며 대량생산이 가능하다. 성능에서는 Nafion 117과 유사한 이온전도도와 70%낮은 메탄올투과도를 보이고 있다. 또한, 상온의 초순수에 2달이상 침체한 후 이온전도도 측정결과 SPS는 변화가 없었으나 Nafion 117은 30%가 감소하였다. 이러한 점으로 직접메탄올연료전지용 양이온교환막 소재로 가능성이 있다. T. Lehtine[9] 등은 폴리비닐리덴플로라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF)막에 PS를 방사능그래프트(radiation graft)시킨 후 술폰화 하였다. 높은 그래프트율(degrees of grafting)에서 수소이온전도도는 20°C에서 0.1 S/cm이고, 이온교환용량은 2 meq/g이었으며 높은 함수율을 보였다. 또한 Flint와 Slade[14]는 PVDF에 PS를 전자빔방사능(electron beam

irradiation)으로 그래프트시킨 후 술폰화하여 물리적 전기화학적 성질과 연료전지조건(가습된 H_2/O_2 , $T=20\text{-}60^\circ\text{C}$, 대기압)하의 성능을 실험하였다. 실험결과는 150시간 이상 운전에서 0.85 V의 전압을 나타내었다. 막의 수소이온전도도는 23°C에서 0.03 S/cm이었고 연료전지조건하의 실험에서 전체 cell 저항은 $6.5 \Omega/\text{cm}^2$ 이었다. 또한 Nafion과의 비교실험에서 상온에서 비슷한 이온전도도를 가짐에도 불구하고 연료전지조건하의 실험에서 50% 정도의 성능을 나타내었는데 이는 높은 함수율로 인해 40°C 이상에서 이온전도도가 감소하기 때문이다.

2.4. 폴리이미드(polyimide)

Vallejo와 Pourcelly[4] 등은 술폰화된 폴리이미드(sulfonated polyimide, SP)막을 제조하여 Nafion과 성능을 비교하였다. SP막은 수소이온전도력과 수소이온 전달계수(proton transport number)가 Nafion보다 10% 우수하게 나타났다. 또한 $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$ 용액의 전기투석실험에서 H^+ 는 Nafion보다 10% 더 농축되었으며 Cu^{2+} 는 40% 적게 농축되었다. 또한, 25°C에서 수소이온전도도는 PS막이 $2.9 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ 이고 Nafion은 $8.3 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ 으로 측정되었으며, Nafion의 함수율은 온도 증가에 따라 크게 증가하였지만 SP막은 거의 일정하게 유지되었다. 이러한 차이는 막의 구조적차이로 설명된다. Nafion은 짧은 채널들이 연결된 이온성 영역을 갖는 스테티스칼과 과불소화 고분자(statistical perfluorinated polymers)이며 SP는 낮은 전도도를 갖는 큰 소수성영역에 의해 이온적 영역이 분리된 블록공중합체이기 때문이다. 이는 Genies와 Mercier[13] 등의 술폰화된 나프탈레닉 폴리이미드(sulfonated naphthalenic polyimides)를 이용하여 제조한 양이온교환막에서도 유사하게 나타났으며 이온교환용량은 1.86 meq/g, 수소이온전도도는 8.3×10^{-3} 으로 측정되었다.

또한, Corner와 Gebel[14] 등의 연구에 따르면 같은 이온교환용량의 SP막에서 이온성영역의 길이의 증가에 따라 수소이온전도도는 감소하는 것으로 나타났다. 이와 같은 성질을 이용한 분자설계로 SP막은 여러 전기화학적 공정에서 최적화 될 수 있을 것이다. Figure 3은 나프탈레닉 타입의 술폰화된 폴리이미드의 구조식이다.

2.5. 폴리설폰(polysulfone, PSU)과 불균질막

폴리설폰(polysulfone, PSU)과 폴리테르설폰(polyether sulfone, PES)은 공업적소재로 한외여과

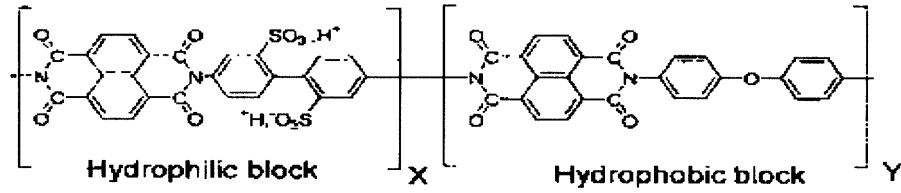


Fig. 3. 나프탈렌계 타입의 술폰화된 폴리이미드의 구조식

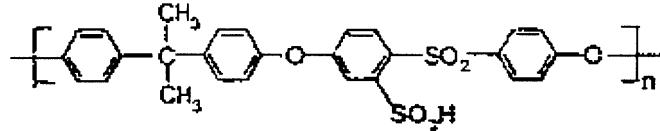


Fig. 4. 술폰화된 폴리설편의 구조식

와 기체분리 공정에서 기계적 안정성과 좋은 성능으로 많이 이용되어져 왔다. 특히 화학적 안정성으로 인해 한외여과와 역삼투막 공정에서 투과성 개선과 이온교환기의 도입으로 이온선택도를 부여하는 등의 연구가 진행되어져 왔다[15]. Hwang과 Ohya[15] 등은 PSU와 폴리페놀렌설퍼이드설편(polyphenylenesulfidesulfon, PPSS)과의 공중합체로 양이온교환막을 제조하였다. 2 M KCl수용액에서의 막 면저항(area resistance)은 $2\sim 17\ \Omega\text{cm}^2$ 이며 면저항은 막의 두께에 비례하였다. 이온교환용량은 $1.5\sim 1.9\ \text{meq/g}$ 이고 이온전달계수는 $0.77\sim 0.87$ 이었으며, 함수율은 $0.35\sim 0.45\ \text{gH}_2\text{O/g dry resin}$ 이었다. Kerres과 Junginger[16] 등은 PSU-SO₃H과 PSU-SO₂H를 가교시킨 블렌딩막을 제조하였다. 이 막은 약 $1.2\ \text{meq/g}$ 의 이온교환용량에서 전기적 저항은 가교 체인의 길이에 따라 $0.25\ \text{M Na}_2\text{SO}_4$ 수용액에서 $1.69\times 10^{-3}\sim 3.37\times 10^{-3}\ \text{S/cm}$ 지녔으며 $20^\circ\text{C}\sim 70^\circ\text{C}$ 에서 낮은 팽윤 거동을 보였고, 가수분해와 열적 안정성이 뛰어났다. Koter[1]와 Cui[17] 등도 PSU-SO₃H와 PSU-SO₂H를 가교시킨 블렌딩 막의 특성을 평가하였다. 특히, 전기투석공정 적용에서 $0.2\ \text{M HCl}$ 용액의 desalination 결과 상용화막인 CMX, Nafion의 성능과 유사한 전류효율과 에너지 소비를 나타내었다. Genova-Dimitrova와 Pionsignon[18] 등은 PSU의 술폰화방법에 대하여 연구하였으며, 상온에서 상대습도에 의존하며 매우 높은 수소이온전도도를 보이는 무기소재를 소개하였다. 그 중에서 팽윤거동과 강산산성을 갖은 phosphatoantimonic acids ($\text{H}_n\text{Sb}_n\text{P}_2\text{O}_{(3n+5)}\cdot x\text{H}_2\text{O}$) ($n=1$ and 3)를 술폰화된 PSU와 함께 복합막을 제조하였다. 이 복합막의 특성은 Nafion과 유사한 수소이온전도도를 나타내었다. 이 같은 복합막은 열적, 기계적 안정성과 낮은 가격을 가

지고 있어 연료전지용 이온교환막 소재로 주목받고 있다.

이와 유사하게 Vyas와 Adhikary[19] 등은 폴리비닐클로라이드(polyvinyl chloride, PVC)에 양이온교환수지 파우더를 첨가하 불균질막을 제조하였다. 이 막은 양이온교환수지 파우더의 크기와 파우더의 첨가량에 따라 전기화학적성질이 많은 영향을 받았다. 결과적으로 $12\ \mu\text{m}$ 이하의 양이온교환수지 파우더를 65% 첨가하여 제조한 불균질막의 성능은 면저항이 $4\sim 5\ \Omega\text{cm}^2$, 이온교환용량은 $2.9\ \text{meq/g}$, 전달계수(transport number)는 0.92로 전기투석에 사용되는 균질막의 성능과 거의 비슷한 결과를 나타내었다.

2.6. 기타

Pivovar와 Cussler[20] 등은 직접메탄올연료전지용 전해질막이 낮은 메탄올투과도를 요구하기 때문에 투과증발공정에서 메탄올저항체로 잘 알려진 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol, PVA)을 이용한 전해질막 연구를 하였다. 이들은 상용화된 양이온교환막 Nafion 117, Ionics CR 61 CMP, CR 61 CXMP, CR61 CZR과 CR 67 HMR(Ionics)막과 상용화된 투과증발막 Texaco PV, GFT PV 1000과 GFT PV 1005 (Zenon Environmental)와 제조한 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole, PBI), 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN)과 폴리비닐리덴플로라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF)막을 가지고 메탄올투과도와 이온전도도를 비교하여 Figure 5에 도식화하였다. 대부분의 소재들은 Nafion 117을 지나는 직선주위에 나타났으며 이는 대부분의 막들이 이온전도도와 메탄올투과도가 비례함을 보여주고 있는 것이다. 최적화된 직접메탄올연료전지의 전해질막은 낮은 메탄올투과도

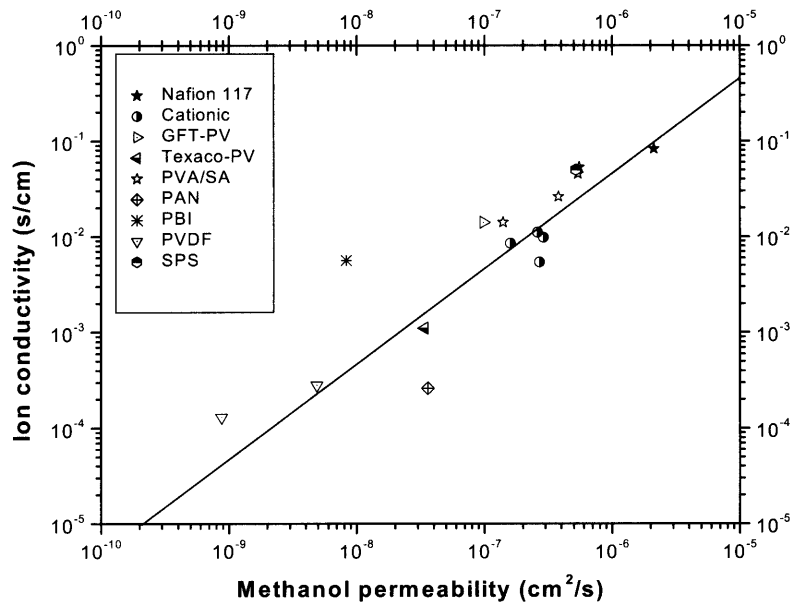


Fig. 5. 이온전도도와 메탄올투과도 비교

와 높은 수소이온전도도를 갖는 영역인 좌측상단의 영역에 위치하여야 할 것이다.

하는 대학기초사업으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

3. 결론

제조비용이 저렴하고 제조방법이 용이하면서 또한, 현재 상용화된 과불소화 고분자막과 동일하거나 그 이상의 성능을 가진 양이온교환막의 개발은 전기투석, 연료전지와 같은 양이온교환막 응용분야에 커다란 영향을 미칠 것이다. 전기투석분야에서는 저렴하고 효율적인 환경기술의 발전을 도모할 수 있을 것이다. 또한, 연료전지분야는 차세대 에너지산업으로 많은 주목을 받고 있는 분야로써 이동전원이 가능한 고분자 전해질연료전지와 직접메탄올연료전지분야는 선진국에서도 국가 핵심 전략과제로 선정하여 앞다투어 개발하고 있다. 이러한 시점에서 아직 연료전지분야에 최적화되지 않은 양이온교환막의 개발은 차세대 전원의 기술선점으로 환경친화적 에너지 분야에서 선진국보다 우위를 차지할 수 있으며, 이를 이용한 응용기술분야의 발전을 도모할 수 있어 이로 인한 경제파급효과 또한 국가 경쟁력의 밑거름이 될 수 있을 것이다.

감사의 글

본 논문은 2001년도 정보통신진흥연구원에서 지원

참고 문헌

1. S. Koter, P. Piotrowski, J. Kerres, "Comparative investigations of ion-exchange membranes," *J. Membr. Sci.*, **153**, 83-90 (1999).
2. 막분리 기초, 자유아카데미, (1996)
3. N. Carretta, V. Tricoli, F. Picchioni, "Ionomeric membranes based on partially sulfonated poly(styrene): synthesis, proton conduction and methanol permeation," *J. Membr. Sci.*, **166**, 189-197 (2000).
4. E. Vallejo, G. Pourcelly, C. Gavach, R. Mercier, M. Pineri, "Sulfonated polyimides as proton conductor exchange membranes. Physicochemical properties and separation H^+/M^{z+} by electrodialysis comparison with a perfluorosulfonic membrane," *J. Membr. Sci.*, **160**, 127-137 (1999).
5. V. Tricoli, "Proton and Methanol Transport in Poly(perfluorosulfonate) Membranes Containing Cs^+ and H^+ Cations," *J. Electrochem. Soc.*, **145**, No. 11, November (1998).
6. F. G. Wilhelm, I. G. MPunt, N. F. A. van der Vegt, H. Strathnam, M. Wessling, "Cation

- permeable membranes from blends of sulfonated poly (ether ketone) and poly(ether sulfone)," *J. Membr. Sci.*, **199**, 167-176 (2002).
7. S. M. J. Zaidi, S. D. Mikhailenko, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. Kaliaguine, "Proton conduction composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications," *J. Membr. Sci.*, **173**, 17-34 (2000).
 8. A. J. van Zyl, J. A. Kerres, W. Cui, M. Junginger, "Application of new sulfonated ionomer membranes in the separation of pentene and pentane by facilitated transport," *J. Membr. Sci.*, **137**, 173-185 (1997).
 9. W. Cui, J. Kerres, G. Eigenberger, "Development and characterization of ion-exchange polymer blend membranes," *Separation and Purification Technology*, **14**, 145-154 (1998).
 10. Q. Guo, P. N. Pintauro, H. Tang, Sally O'Connor, "Sulfonated and crosslinked polyphosphazene-based proton-exchange membranes," *J. Membr. Sci.*, **154**, 175-181 (1999).
 11. L. Jones, P. N. Pintauro, H. Tang, "Coion exclusion properties of polyphosphazene ion-exchange membranes," *J. Membr. Sci.*, **162**, 135-143 (1999).
 12. T. Lehtinen, G. Sundholm and F. Sundholm, "Effect of crosslinking on the physicochemical properties of proton conduction PVDF-g-PSSA membranes," *J. Appl. Electrochem*, **29**, 677-683 (1999).
 13. L. Picincu, D. Pletcher, "The transport of Cu (II) through a sulfonated styrene/divinylbenzene copolymer membrane," *J. Membr. Sci.*, **147**, 257-263 (1998).
 14. S. D. Flint, R. C. T. Slade, "Investigation of radiation-grafted PVDF-g-polystyrene-sulfonic-acid ion exchange membranes for use in hydrogen oxygen fuel cells," *Solid State Ionics*, **97**, 299-307 (1997).
 13. C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, N. Cornet, G. Gebel, M. Pineri, "Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membranes," *Polymer*, **42**, 359-373 (2001).
 14. N. Cornet, G. Beaudoin, G. Gebel, "Influence of the structure of sulfonated polyimide membranes on transport properties," *Separation and Purification Technology*, **22-23**, 681-687 (2001).
 15. Gab-Jin Hwang, H. Ohta, T. Nagai, "Ion exchange membrane based on block copolymers. Part III:preparation of cation exchange membrane," *J. Membr. Sci.*, **156**, 61-65 (1999).
 16. J. Kerres, W. Cui, Martin Junginger, "Development and characterization of crosslinked ionomer membranes based upon sulfonated and sulfonated PSU Crosslinked PSU blend membranes by alkylation of sulfinate groups with dihalogenoalkanes," *J. Membr. Sci.*, **139**, 227-241 (1998).
 17. J. Kerres, W. Cui, R. Disson, W. Neubrand, "Development and characterization of cross-linked ionomer membranes based upon sulfonated and sulfonated PSU Crosslinked PSU blend membranes by disproportionation of sulfonic acid groups," *J. Membr. Sci.*, **139**, 211-225 (1998).
 18. P. Genova-Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C. Poinsignon, J. Y. Sanchez, "Ionomeric membranes for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC):sulfonated polysulfone associated with phosphoantimonic acid," *J. Membr. Sci.*, **185**, 59-71 (2001).
 19. P. V. Vyas, B.G. Shah, G. S. Trivedi, P. Ray, S. K. Adhikary, R. Rangarajan, "Studies on heterogeneous cation-exchange membranes," *Reactive & Functional Polymers*, **44**, 101-110 (2000).
 20. B. S. Pivovar, E. L. Cussler, "Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells," *J. Membr. Sci.*, **154**, 155-162 (1999).