

Poly(vinyl alcohol)/sulfo-succinic acid 이온교환막에 poly(acrylic acid)첨가에 따른 특성 연구

천 세 원 · 홍 상 혁 · 황 호 상 · 정 성 일 · 임 지 원[†]

한남대학교 공과대학 화학공학과 대전광역시 대덕구 오정동 133
(2003년 5월 20일 접수, 2003년 6월 13일 채택)

The Effect of PAA on the Characterization of PVA/SSA ion Exchange Membranes

Se Won Cheon, Sang Hyuk Hong, Ho Sang Hwang, Sung Il Jeong, and Ji Won Rhim[†]

Department of Chemical Engineering, Hannam University, 133 Ojung-dong, Daeduk-gu, Daejeon 306-791, Korea

(Received May 20, 2003, Accepted June 13, 2003)

요 약: 막소재는 투과증발 막공정에서 메탄올 저장체로 잘 알려진 Poly(vinyl alcohol, PVA)과 술폰기가 있는 가교제 sulfo-succinic acid(SSA)를 PVA에 대해 17 wt.%로 고정시켜 제조하였다. 이에 이온교환능력을 향상시키기 위해 양이온교환기가 포함된 poly(acrylic acid, PAA)를 첨가하여 함량변화에 따라 메탄올투과도 (methanol permeability) 특성과 이온전도도(ion conductivity)를 측정하였으며, 기본적인 이온교환막의 특성인 함수율 (water content), 이온교환용량 (ion exchange capacity, IEC) 등을 측정하였다. PAA함량에 따른 메탄올 투과도와 이온전도도 결과는 SSA만을 사용했을 때 보다 전체적으로 감소하는 경향을 나타냈는데 이는 PAA의 함량 증가를 통하여 가교도의 증가로 인한 자유부피감소가 카르복실기인 양이온교환기 도입 영향보다 더 크게 작용한 것으로 판단된다. 이온전도도와 메탄올투과도의 결과로부터 'vehicle mechanism'이 본 실험에서 제조된 PVA/SSA/PAA막에서 더 우세한 영향을 미쳤을 것이라 사료된다.

Abstract: The ion exchange membranes prepared from the reaction between poly(vinyl alcohol) (PVA) which is known as the good methanol barrier in pervaporation membrane processes and sulfo-succinic acid (SSA) was used as the basic membranes. In order to improve the ion exchange capacity, poly(acrylic acid) (PAA) was added to this ion exchange membranes. The methanol permeabilities, ion conductivities, water contents and ion exchange capacity were measured for the resulting membranes with varying PAA contents. In general, methanol permeability and ion conductivity of PVA/SSA/PAA membranes were less than those of PVA/SSA membranes due to the reduction of free volumes resulted from crosslinking. The vehicle mechanism could be more dominant than jump mechanism for membranes in question.

Keywords: poly (vinyl alcohol), sulfo-succinic acid, poly (acrylic acid), methanol permeability, ion conductivity, vehicle mechanism

1. 서 론

최근 환경오염과 지구 온난화를 막기 위하여 지난 1997년 12월 제정된 교토의정서에 의해 선진국들은 이산화탄소, 질소 화합물 등과 같은 온실가스를 1990년 수준으로 삭감한다는 협약에 합의하였다. 이러한 국제적인 상황에 비추어 볼 때 새로운 환경 규제에 적합한 친환경적인 대체 에너지의 개발이 요구된다. 특히 에너지원을 수입에 전적으로 의존하고 있는 우리나라

의 실정으로 비추어서 전력 수요 및 에너지 고갈문제를 해결하고 지구 온난화 방지를 막기 위해서는 대체에너지의 개발이 필요하다.

이러한 대체에너지에는 풍력발전, 조력발전, 태양전지 등이 있지만, 여러 대체에너지 가운데에서 효율적이고, 친환경적인 발전 시스템인 연료전지가 대안으로 제시될 수 있다. 연료전지는 수소를 연료로 하는 전기화학 장치의 하나로 주로 화력 발전 대체, 수소용 및 현지설치형 전원으로 사용하기 위하여 약 30년 전부터 연구가 시작되어, 최근에는 휴대폰, 노트북 같은 휴대용 전자 제품이 등장하면서 시장 잠재력이 크게 증가

[†]주저자(e-mail : jwrhim@hannam.ac.kr)

하고 있다. 이에 이와 같은 전자 제품의 전원으로 사용될 수 있는 수명이 길고 에너지 밀도가 높은 연료전지 개발이 세계의 관심사로 등장하고 있다[1].

특히, 이온교환막을 이용한 직접 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC)는 전지로서의 특성이 높고 출력 에너지밀도가 큰 특징이 있어 환경공학 물질이 되는 1차 및 2차 배터리를 대체하기 위한 최적 동력원으로 주목을 받고 있다. 이러한 이온교환막은 처음 상용화된 것은 1972년 DuPont사에서 극단적인 반응조건하에서 긴 service 수명을 나타내는 불소계 이온교환수지막인 Nafion[®]이 발표되어 소금 전해용이나 연료전지용의 격막으로 사용되었다. 그러나 수소를 불소로 치환하는 생산 공정이 어렵고 생산단가가 높은 단점을 가지고 있다. 특히, 직접 메탄올 연료전지(DMFC)용으로의 사용에 있어서 이온전도도는 좋으나 연료가 되는 methanol이 anode에서 cathode로 고분자 전해질 막을 투과하여 cathode 전극과 상호반응을 일으키는 것이다. 이러한 상호반응으로 인해서 cathode 전위가 감소하며 전지전압의 손실이 발생하게 된다[2]. 따라서 Methanol crossover 현상이 심하여 DMFC의 실용화에 큰 장애요인이 되고 있으며 이에 열적·화학적 안정하고 메탄올의 투과가 적은 Nafion[®] 대체 막에 대한 연구가 꾸준히 증가 추세에 있다.

이러한 문제의 해결을 위해 Pivovar와 Cussler[19] 등은 투과증발 막분리공정에서 메탄올 저항체로 잘 알려진 poly(vinyl alcohol)(PVA)을 이용한 전해질막 연구를 하였다. PVA는 친수성과 화학적 안정성이 높고 막제조가 용이하며 가교결합, grafting 등과 같은 개질이 쉽고 이로 인해 막의 화학적 구조변화를 통한 선택도의 증가를 가져올 수 있다[3-5].

이에 본 실험실에서는 지난 수년 동안 PVA와 여러 가교제 및 설폰화 폴리설폰 등을 이용하여 이온교환막과 투과증발 및 여러 막분리공정에 대해 연구해 오고 있다[6-12]. 그 중에서 Lee[11]는 PVA와 가교제와 양이온기 도입 소재로서 sulfo-succinic acid(SSA)를 사용하였고 Jun[12]은 PVA와 가교제인 poly(acrylic acid)(PAA, Mw.=2000)를 사용하여 그에 대한 특성평가를 보고하였다. 특히, Lee[11]에 의해 보고된 바에 의하면 PVA와 가교제인 SSA 함량이 17 wt.%, 가교온도 120°C에서 이온전도도의 결과가 가장 좋음을 보였다.

본 연구에서는 PVA/SSA 이온교환막에 이온교환능력을 향상시키기 위해 친수성기를 가지고 있는 높은

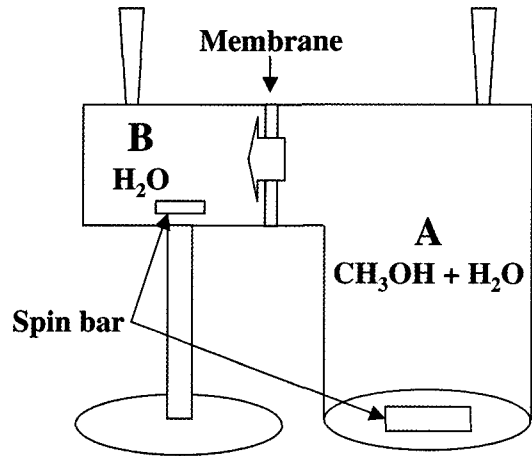


Fig. 1. Diffusion cell for methanol permeability measurement.

분자량(Mw.=250,000)의 PAA를 첨가해서 이에 따른 특성 및 성능 평가를 통하여 직접메탄올 연료전지의 사용 가능 여부를 확인하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 막의 제조(Membrane Preparation)

가수화된 PVA는 평균분자량이 89,000~98,000이고, sulfo-succinic acid (SSA)는 70 wt.% 수용액을 PAA는 35 wt.% 수용액이며 평균분자량 250,000이었다. 위 시약들은 모두 Aldrich co.에서 구입하여 전 처리 없이 사용하였다. PVA/SSA/PAA 용액을 제조하기 위하여 90°C에서 PVA를 초순수에 10 wt.%로 6 h 이상 교반하면서 녹인 후 10 wt.%로 희석한 SSA는 PAA의 함량에는 관계없이 PVA에 대해 17 wt.%의 고정된 함량을 가교제로 첨가하였다. PAA는 PVA에 대해 1~8% wt.%로 증가시키며 첨가한 후 상온에서 하루 이상 교반하였다. 제조된 PVA/SSA/PAA 용액은 Gardner knife를 이용하여 casting한 후 상온에서 하루 이상 건조하였다. 건조된 막을 120°C에서 한 시간 동안 가교한 후 24 h 이상 초순수에 침적하여 실험하였다.

2.2. 메탄올 투과도(Methanol Permeability)

메탄올 투과도 실험은 Fig. 1와 같이 diffusion cell을 이용하여 측정하였다. 한쪽 방($V_A = 250$ mL)은 2M 메탄올수용액을 채우고 다른 쪽 방($V_B = 35$ mL)에는 초순수를 채웠다. 두방사이에 위치한 막의 유효면적은 7.02 cm²이며 클램프를 이용하여 기밀을 유지하였다.

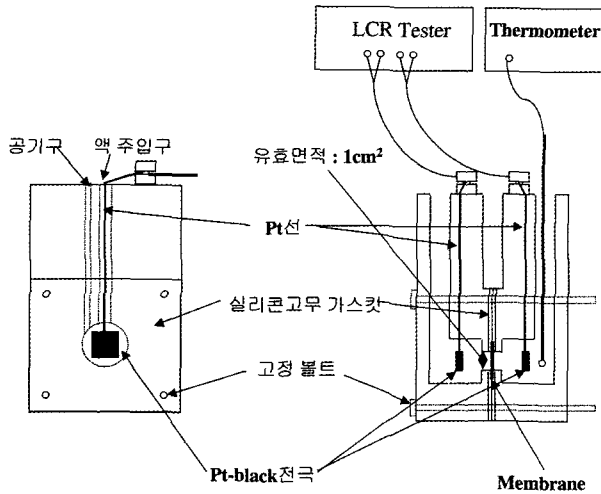


Fig. 2. Experimental apparatus for measuring ion conductivity of membrane.

실험시 교반을 시켜주었으며 온도측정은 Thermocouple을 이용하였고 농도측정은 Porapack Q packed column 이 장착된 Gas chromatograph(영린 Model 680D)로 수행하였다.

메탄올 투과도는 시간에 따른 농도변화를 측정하여 아래의 식(1)의 기울기로부터 계산하였다[13,14].

$$C_B(t) = \frac{AP}{V_B L} C_A(t - T_0) \quad (1)$$

여기서, $C_B(t)$ 는 시간 t 에서의 chamber B의 메탄올 농도, C_A 는 chamber A의 메탄올 농도, V_B 는 chamber B의 부피, L 은 막의 두께, A 는 막의 유효면적, 그리고 P 는 permeability이다.

2.3. 이온전도도(Ion conductivity)

이온전도도를 측정하기 위하여 이온전도도 측정용 셀을 Fig. 2와 같이 제작하였다. 먼저 제조된 막을 초순수에서 하루 이상 침적시킨 후 측정용액인 1M H_2SO_4 수용액에 24 h 침적하였다. 준비된 막을 그림과 같이 셀 중앙에 위치시키고 양쪽 방에 1 M H_2SO_4 수용액을 채워준 뒤 항온수조 중에서 온도를 일정하게 유지되도록 하고 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 전극은 Pt-black($1 \times 1 \text{ cm}^2$)으로 직접 제작하여 사용하였으며 주파수 1000 Hz과 전압 1V에서 LCR hitester (Reactance Capacitor Resistor tester, Hioki Model 3522)로 전기저항을 측정하였다(R_1). 다음은 막을 꺼낸

후 1M H_2SO_4 수용액의 저항을 측정하였다(R_2). 막의 전기저항 R 은 $R_2 - R_1$ 으로부터 구하였다. 이렇게 구한 막의 저항 값을 아래의 식으로 이온전도도 K 값을 구하였다[15].

$$K = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R \cdot S}$$

여기에서 K 는 이온전도도, ρ 는 비저항이며, l 은 막의 두께, R 은 막의 전기저항이며, S 는 막의 유효면적이다.

2.4. 함수율(Water Content)

시료 막을 준비하여 초순수에 하루 이상 충분히 침적한 후 꺼내어 여과지로 표면에 부착한 수분을 빨리 닦아낸 후 밀폐용기에 넣고 무게를 측정하였다. 이를 10회 이상 반복하여 평균값을 취하였다. 다음으로 이를 진공 건조기에 3일 이상 넣어 수분을 완전히 제거한 후 밀폐용기에 옮겨 다시 무게를 측정하였다. 함수율은 아래 건조 탈수에 의한 질량 감소량을 건조막 1 g 기준으로 구하여 함수율로 하였다.

$$\text{함수율 (W)} = \frac{g H_2O}{g \text{ dry membrane}}$$

2.5. 이온교환용량(Ion exchange capacity, IEC)

이온교환용량을 측정하기위해 산염기의 적정반응을 이용하는 Fisher의 역적정법을 사용하였다. 준비된 시료 막을 적당한 크기로 자른 후 무게를 측정하여 0.1 N NaOH수용액 100 mL에 하루 이상 침적시킨다. 하루 이상 $-SO_3H^+$ 형태가 $-SO_3Na^+$ 형태로 치환되도록 한 후 0.1 N HCl을 이용하여 적정함으로써 NaOH의 감소량을 측정하여 아래의 식으로부터 IEC를 구하였다.

$$\begin{aligned} & \text{이온교환용량} \\ & = \frac{2 \times (50 \times N_{NaOH} - Y \times N_{HCl})}{g \text{ Membrane}} \quad [meq/g \text{ membrane}] \end{aligned}$$

여기에서 Y 는 소모된 HCl의 양, N_{NaOH} 는 NaOH의 노르말농도, N_{HCl} 는 HCl의 노르말 농도이다.

3. 결과 및 토의

3.1. 메탄올 투과도 (Methanol Permeability)

메탄올 투과도는 diffusion cell을 사용하여 측정하였

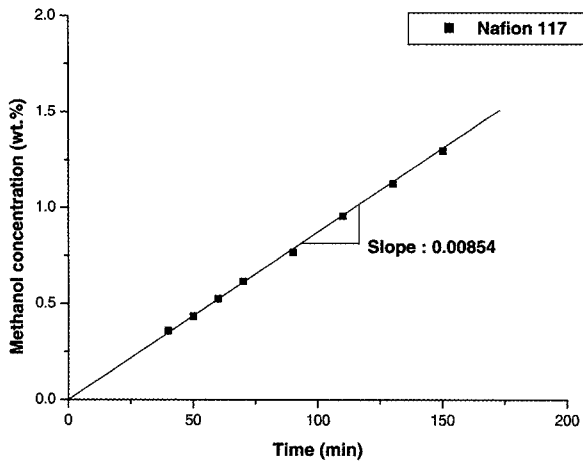


Fig. 3. Typical diffusion data: The 2 M aq. methanol solution was used. The slope of these line is proportional to the methanol permeability.

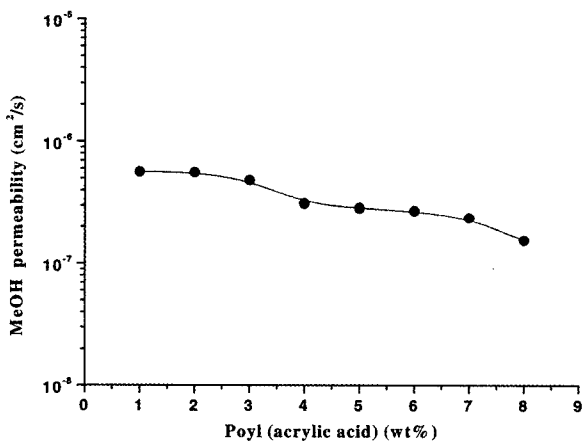


Fig. 4. The effect of PAA content (wt%) in PVA/SSA membranes on methanol permeability at 25°C.

다. Fig. 3은 DMFC에 사용되고 있는 상용화된 막인 Nafion 117의 시간에 따른 메탄올 농도변화를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 선형적인 결과를 나타내는데 기울기는 0.00854를 나타내었다. 이로부터 계산된 Nafion 117의 25°C에서 메탄올 투과도는 $2.11 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 이다. 같은 방법으로 각각 120°C에서 가교된 PVA/SSA/PAA-120°C 막의 메탄올 투과도를 측정하였으며 Fig. 4는 PAA함량 변화에 따른 25°C에서 메탄올 투과도를 보여주고 있다. PAA함량의 증가에 따라 메탄올 투과도는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 막의 친수성기가 증가함에도 불구하고 막내의 자유부피 감소가 지배적이어서 이와 같은 결과를 나타내었다고 사료된다. 그리고 SSA의 $-\text{SO}_3^-$ 기는 대표적인 양이온 교환기

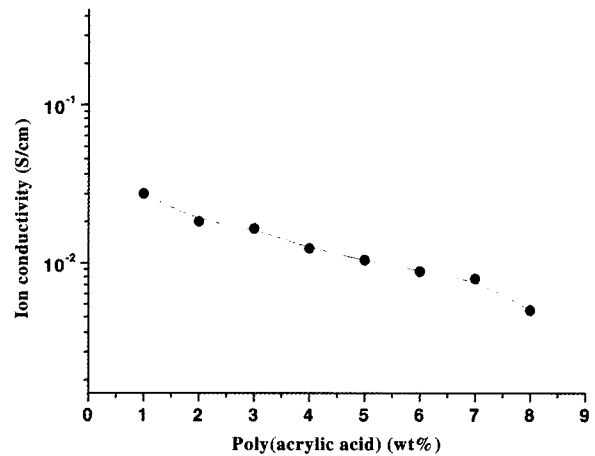


Fig. 5. The effect of PAA content (wt%) in PVA/SSA membranes on ion conductivity at 25°C.

이자 친수성기로서 막의 많은 친수화를 위해 사용되어 진다[18].

Fig. 8은 가교제 SSA만을 사용한 것과 SSA에 PAA를 첨가했을 때의 메탄올투과도를 비교한 것이다. 그림에서 보는 것처럼 가교제 SSA의 함량이 17 wt.%이고 가교온도 120°C에서의 메탄올투과도는 $8.03 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 인데 반해 본 연구에서의 메탄올투과도는 PAA의 함량이 1~8 wt.%로 증가함에 따라 $5.65 \times 10^{-7} \sim 1.55 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로 PAA의 첨가가 오히려 메탄올투과도를 감소시키는 결과를 나타냈다. 고정되어 있는 가교온도와 가교제 SSA의 함량에 비해 PAA의 함량이 증가하였으므로 PAA의 역할은 여기에서 SSA와 같이 고분자 사슬 간에 가교결합 및 첨가제로서의 역할 중에 후자의 역할이 더 지배적인 것으로 사료된다.

3.2. 이온전도도(Ion conductivity)

준비된 막의 이온전도도는 1M H_2SO_4 를 전해질 용액으로 측정하였으며 상용화된 Nafion 117의 이온전도도의 측정결과는 25°C에서 $8.24 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 의 값을 나타내었다. Fig. 5는 측정온도 25°C에서 PVA/SSA/PAA막의 이온전도도를 PAA함량 증가에 따라 나타낸 것이다.

PVA/SSA에 PAA를 첨가하면 PAA의 친수성기에 의해 이온전도도가 향상될 것이라 기대하였으나 Fig. 9에서 보는 것처럼 PAA함량이 증가함에 따라 $2.73 \times 10^{-2} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 으로 가교제 SSA만을 사용했던 경우의 $6.31 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 보다 더 낮아졌음을 알 수 있다. 이것은 PAA함량의 증가에 따라 친수성기가 증가하기

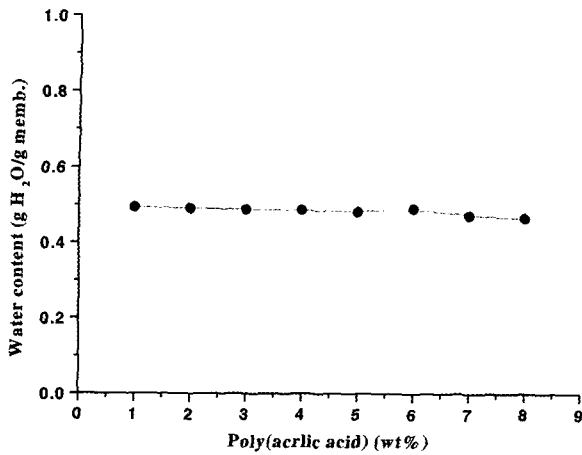


Fig. 6. The effect of PAA content (wt%) in PVA/SSA membranes on water content at 25°C.

는 하였으나 이는 역시 PVA 사슬간의 가교도를 증가시키고 막내의 자유부피를 감소시켜 나타난 결과라 사료된다.

일반적으로 막을 통한 이온 전도 메커니즘은 2가지 경로가 있다[19]. 그 중 하나는 수소이온이 물분자 한쪽에 붙어 있다가 다시 옆에 다른 물분자에 붙으면서 이동하는 'Grotthus' 또는 'Jump' 메커니즘이다. 그리고 다른 하나는 수소이온이 용매 분자들과 착이온(H_3O^+ , $CH_3OH_2^+$)을 형성하여 이동한다는 'Vehicle' 메커니즘이다. PVA/SSA/PAA막에서 'Jump' 메커니즘을 적용해 보면 수소이온이 물분자에 붙어 이동하므로 이온전도도가 크게 영향을 받지 않았을 것이다. 따라서 'Jump' 메커니즘 보다는 PAA함량의 증가에 따른 막내의 자유부피가 감소하여 수소이온과 결합한 H_3O^+ 나 $CH_3OH_2^+$ 와 같은 착이온이나 이보다 더 큰 $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$, 그리고 $H_9O_4^+$ 와 같은 큰 형태의 분자들이 막으로 이동하는 것에 영향을 받아서 이온전도도가 감소하는 경향을 나타냈다고 사료된다. 특히 여기서 메탄올투과도와 이온전도도의 결과의 거동을 비교하여 보면 매우 유사함을 알 수 있다. 위와 같은 이온전도도와 메탄올투과도의 결과로부터 'Vehicle' 메커니즘이 PVA/SSA/PAA막에서 더 우세하게 작용했을 것이라 생각할 수 있다. 그러나 보다 더 정확한 메커니즘을 규명하려면 각 수소이온에 대한 이동 물분자수로 정의되는 이른바 'electroosmotic drag' 실험을 수행하여야 한다.

3.3. 함수율(Water Content)

Fig. 6은 PAA함량 변화에 따른 함수율을 나타낸 것

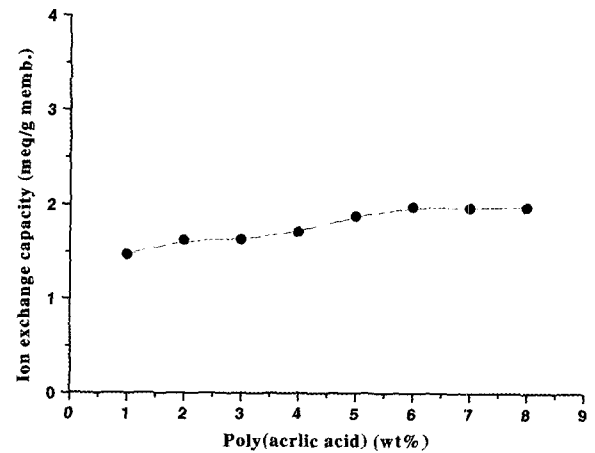


Fig. 7. The effect of PAA content (wt%) in PVA/SSA membranes on ion exchange capacity.

이다. 일반적인 경우 가교제의 증가는 함수율의 감소를 나타내며 함수율이 작은 것은 막의 swelling효과가 적다는 것을 의미하는 것으로 전해질의 막내로의 침투가 어렵지만 선택적인 투과에 유리함을 의미한다[8]. 현재 DMFC에 사용되고 있는 Nafion 117의 경우 함수율은 0.37 g H₂O/g membrane로 알려져 있다[20]. Fig. 10에서 처럼 가교제 SSA만 사용했을 경우 함수율은 0.51 g H₂O/g membrane인데 반해 가교온도 120°C에서 제조된 PVA/SSA/PAA는 PAA함량의 증가에 따라 0.494~0.466 g H₂O/g membrane으로 함수율이 다소 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 PAA 함량의 증가에 따라 가교도가 증가하여 고분자 사슬간의 운동성을 억제하고 swelling 효과가 억제되어 전반적으로 감소하는 경향을 나타내었다고 사료된다. 그리고 가교제를 SSA 하나만 사용했을 경우와 비교하여 보면 그 감소하는 추세는 미미하다고 볼 수 있다. 이것으로 보아 PVA사슬과의 가교에는 SSA의 역할이 이미 충분하였고 PAA의 첨가에 따라 친수성기의 역할보다는 첨가제의 역할이 더 지배적인 것으로 사료된다.

3.4. 이온교환용량(Ion Exchange Capacity, IEC)

이온교환용량(IEC)은 막내의 친수성기인 양이온교환기의 포함정도를 알 수 있는 것으로 전기화학적으로 중요한 특성이다. Nafion 117의 IEC는 일반적으로 약 0.91 meq/g membrane으로 알려져 있다[21]. Fig. 7은 가교제의 함량 증가에 따른 IEC를 나타낸 것이다. 그리고 Fig. 10에서 보는 바와 같이 가교제 SSA만 사용했을 경우의 IEC는 1.28 meq/g membrane인데 비해

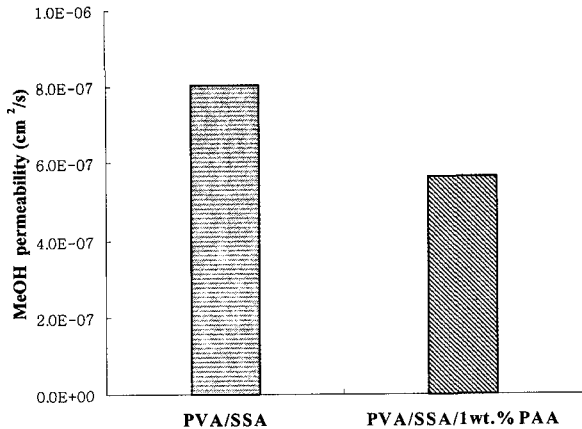


Fig. 8. Methanol permeability of PVA/SSA and PVA/SSA/PAA(1 wt%) membranes.

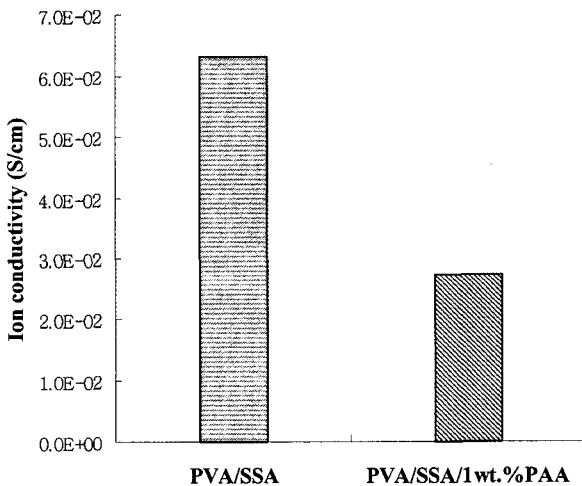


Fig. 9. Ion conductivity of PVA/SSA and PVA/SSA/PAA(1 wt%) membranes.

PVA/SSA/PAA막은 PAA의 함량의 증가에 따라 1.47~1.98 meq/g membrane로 다소 증가됨을 알 수 있다. 그림에서와 같이 PAA함량의 증가에 따라 막의 양이온교환기가 증가하므로 IEC도 같이 전체적으로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 PAA함량 증가에 따라서 이온교환용량이 증가된 것으로 예측된다.

4. 결 론

PVA/SSA막의 이온교환능력을 향상시키기 위하여 높은 분자량의 PAA를 첨가하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다. PAA함량 증가에 따라 메탄올 투과도는 $5.65 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 에서 차츰 감소하는 경향을 나타내었

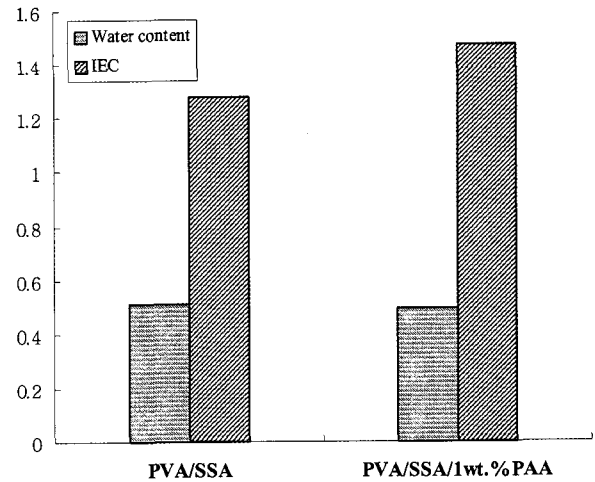


Fig. 10. Water content and Ion exchange capacity of PVA/SSA and PVA/SSA/1 wt% PAA membranes.

고, 이온전도도 역시 $2.73 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 에서 $5.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 까지 감소하였다. 그리고 함수율도 전반적으로 감소하는 경향이 나타났다. PAA첨가에 따른 메탄올투과도, 이온전도도, 함수율의 결과는 가교제 SSA만을 사용했을 때와 비교하여 더 감소하였는데 이는 첨가 효과에 따른 막 내의 자유부피 감소효과로 인한 것이라 사료된다. 막을 통한 이온전도 메커니즘의 2가지 중에서 이온전도도와 메탄올투과도의 결과로부터 'Vehicle' 메커니즘이 더 우세하게 작용했다고 사료되나 보다 확실한 메커니즘을 알기 위해서는 'electro-osmotic drag' 실험이 필요하다. 또한 이온교환용량은 PVA/SSA막의 PAA함량 증가에 따라 PAA가 가지고 있는 친수성기의 증가로 인하여 가교제 SSA만을 사용했을 때 보다 다소 증가하는 경향을 보였다.

참 고 문 헌

1. J. Stephens, Fuel Cells Bulletins, No. 12, 6 (1999).
2. N. Lakshminarayanaiah, Transport Phenomena in Membranes, Academic Press (1969).
3. Richard D. Noble, Membrane Separations Technology, Elsevier (1995)
4. W. S. Winston Ho, Kamallesh k. Sirkar, Membrane Handbook (1992).
5. R. E. Kesting, Synthetic Polymeric Membranes, John Wiley & Sons (1985).
6. J. W. Rhim and Y. K. Kim, "Pervaporation

- separation of MTBE-methanol mixture using PVA/PAA crosslinked membranes”, *Membrane J.*, **8**, 235 (1998).
7. J. W. Rhim and J. H. Jun, “Salt effect of metal ion substituted membranes for water-alcohol systems using pervaporation processes”, *Membrane J.*, **11**, 133-139 (2001).
 8. C. S. Lee, S. Y. Jung, J. H. Jun, H. S. Shin, and J. W. Rhim, “Studies on the methanol permeability through PVA/SSA ion exchange membranes substituted with various metal cations”, *Membrane J.*, **12**, 51-53 (2002).
 9. H. S. Shin, C. S. Lee, J. H. Jun, S. Y. Jung, J. W. Rhim, and S. Y. Nam, “Preparation and characterization of ion exchange membrane for direct methanol fuel cell(DMFC) using sulfonated polysulfone”, *Membrane J.*, **12**, 247-254 (2002).
 10. S. Y. Nam, K. S. Sung, S. W. Cheon, and J. W. Rhim, “Pervaporation separation of aqueous ethanol solution through poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked poly(acrylic acid-co-maleic acid)”, *Membrane J.*, **12**, 255-261 (2002).
 11. J. W. Rhim, H. B. Park, C. S. Lee, J. H. Jun, and Y. M. Lee, “Proton conductivity and methanol permeability of crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group”, *Submitted to J. Membr. Sci.*, (2003).
 12. J. H. Jun, “Studies on the preparation of the poly(vinyl alcohol) ion exchange membranes for direct methanol fuel cell”, M.S. Thesis, Hannam University (2003).
 13. V. Tricoli, “Proton and methanol transport in poly(perfluorosulfonate)membranes containing Cs⁺ and H⁺ cations”, *J. Electrochem. Sci.*, **145**, 3798 (1998).
 14. E. L. Cussler, *Diffusion*, Cambridge University Press (1984).
 15. 中垣正幸, 膜學實驗法, 喜多見書房, (昭和 59年).
 16. G. J. Hwang, Toshiyuki Nagai, “Ion exchange membrane based on block copolymers. Part III: preparation of cation exchange membrane”, *J. Membr. Sci.*, **156**, 61-65 (1999).
 17. W. Cui, J. Kerres, and G. Eigenberger, *Separation and Purification Technology*, **14**, 145-154 (1998).
 18. M. Mulder, “Basic principles of membrane technology”, Kulwer Academic Publisher (1996).
 19. Bryan S. Pivovar, Yuxin Wang, and E. L. Cussler, “Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells”, *J. Membr. Sci.*, **154**, 155-162 (1999).
 20. T. Lehtinen and G. Sundholm, *J. A. Electrochem.*, **29**, 677-683 (1999).
 21. Qunhui Guo, Sally O'Connor, Peter N. Pintauro, Hao Tang, “Sulfonated and crosslinked polyphosphazene-based proton-exchange membranes”, *J. Membr. Sci.*, **154**, 175-181 (1999).
 22. N. Carretta, V. Tricoli, and F. Picchioni, “Ionomeric membranes based on partially sulfonated poly(styrene):synthesis, proton conduction and methanol permeation”, *J. Membr. Sci.*, **166**, 189-197 (2000), Won Choon Choi, Seong Ihl Woo, “Modification of proton conducting membrane for reducing methanol crossover in a direct-methanol fuel cell”, *J. Power Sources*, **96**, 411-414 (2001).
 23. A. Heinzl and V. M. Barragan, “A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells”, *J. Power Sources*, **84**, 70-74 (1999).
 24. A. V. Anantaraman and C.L.Gardner, “Studies on ion-exchange membranes.Part 1.Effect of humidity on the conductivity of Nafion®”, *J. Electroanalytical Chem.*, **414**, 115-120 (1996).
 25. Elena Vallejo and Michel Pineri, “Sulfonated polyimides as proton conductor exchange membranes. Physicochemical properties and separation H⁺/M^{z+} by electro dialysis comparison with a perporosulfonic membrane”, *J. Membr. Sci.*, **160**, 127-137 (1999).