

Sulfonated Poly(ether ether ketone) 및 Poly(vinyl amine)/poly(vinyl alcohol) 혼합막이 장착된 막결합형 축전식 탈염공정의 성능 연구

김 가 영 · 임 지 원[†]

한남대학교 대덕밸리캠퍼스 화공신소재공학과
(2016년 2월 5일 접수, 2016년 2월 22일 수정, 2016년 2월 24일 채택)

Performance Study of Membrane Capacitive Deionization Installed with Sulfonated Poly(ether ether ketone) and Poly(vinyl amine)/poly(vinyl alcohol) Membranes

Ka young Kim and Ji Won Rhim[†]

Department of Advanced Materials and Chemical Engineering, Hannam University, 1646 Yuseongdae-ro, Yuseong-gu,
Daejeon 34054, Korea

(Received February 5, 2016, Revised February 22, 2016, Accepted February 24, 2016)

요 약: 본 연구에서는 양이온 교환막으로 Sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK)를 사용하였고, 음이온 교환막은 poly(vinyl alcohol) (PVA)과 poly(vinyl amine) (PVAm)을 혼합하여 가교시킨 막을 이용하였으며, 이에 대한 막결합형 축전식 탈염 공정(Membrane capacitive deionization, MCDI)의 성능실험을 진행하였다. 음이온 교환막의 함수율, 이온교환용량, FT-IR 측정을 통하여 막의 특성을 알아보았다. 음이온 교환막의 가교 시간이 3 h에서 5 h으로 증가할수록 염 제거 효율은 81.3%에서 65.7, 53.8%로 감소하였다. PVAm의 농도를 40, 60, 80%로 달리하여 실험한 결과 염 제거 효율은 81.3, 75.2, 37.7%로 PVAm이 80% 함량일 때 가장 효율이 떨어졌다. 이는 음이온 교환막의 가교 시간과 PVAm의 농도가 염제거 성능에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

Abstract: In this study, sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) as cation exchange membrane and blended and crosslinked poly(vinyl amine) (PVAm) with poly(vinyl alcohol) (PVA) membrane as anion exchange membrane were used and then the performance experiments of the membrane capacitive deionization (MCDI) installed with both membranes were carried out. The newly prepared anion exchange membrane were characterized through water content, ion exchange capacity and FT-IR. The crosslinking time of 3 h to 5 h indicated that the salt removal was reduced from 81.3, 65.7% to 53.8%. The effect of PVAm contents from 40, 60, to 80% on the salt removal was shown 81.3, 75.2 and 37.7%, respectively. As a result, it was concluded that the crosslinking time and the content of PVAm had an influence on the salt removal efficiency.

Keywords: membrane capacitive deionization, capacitive deionization, poly(vinyl alcohol), poly(vinyl amine), poly(ether ether ketone)

1. 서 론

이온교환법을 이용하는 공정은 화학물질을 사용, 생성하지 않아 친환경적인 공정이다[1]. 그중 전극과 이온

의 정전기적 인력을 이용하는 축전식 탈염공정(Capacitive deionization, CDI)은 기화학적 산화, 환원 반응이 일어나지 않는 저 전위에서 운전된다. 또한 고온, 고압의 조건이 요구되지 않아 다른 탈염기술에 비해 경제성이 뛰어난 장점이 있다[2-4].

[†]Corresponding author(e-mail: jwrhim@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-7803-2959>)

CDI 전극 표면에 이온의 흡착은 물리흡착과 전기이중층에서의 흡착으로 나뉜다. 전극 표면의 흡착점과 이온의 상호작용에 의해 전해질이 흡착되는 물리흡착과 전극에 인가된 전위차에 의해 이온이 전극에 흡착되는 전기이중층에서의 흡착이 있다. CDI 공정에서 주된 메커니즘은 이온들과 전극사이의 정전기적 인력 때문에 발생하는 전기이중층에서의 흡착이라 할 수 있다[5,6]. 하지만 CDI는 전극 계면에서의 흡/탈착 메커니즘에 따라 탈염효율에 큰 차이가 생길 수 있다. 흡착됐던 이온들이 전위 방전 시 탄소 전극 표면에서 탈착하는 과정에서 모두 탈착되지 못하면 재 흡착 시 염 제거율이 감소하는 문제가 발생한다.

이러한 문제점을 보완하기 위해 기존의 CDI 공정에 적용되는 전극에 이온교환막을 결합한 막 축전식 탈염공정(Membrane capacitive deionization, MCDI)이 Caudle 등에 의해 1960년대 중반 처음 소개되었다[7,8]. MCDI 기술은 전극에 결합된 이온교환막이 전극과 전해질이 직접적으로 접촉하는 것을 방지한다. 따라서 전극 표면의 오염 발생을 억제할 수 있다.

MCDI 공정에 사용되는 이온교환막의 조건으로 높은 투과도와 선택도, 낮은 전기저항성 등이 있다. 또한 우수한 물리적 강도와 화학적 안정성이 요구된다[9,10]. 이온교환막은 고분자나 무기 소재가 주로 사용된다. 음이온교환막의 작용기는 $-NH_3^+$, $-NRH^+$, $-NRH_2^+$, $-NR_3^+$, $-PR_3^+$ 가 있으며 양이온 교환막의 작용기는 $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-PO_3^{2-}$ 가 있다. 작용기에 따라 구분되며 이온 선택성에 의해 흡/탈착이 이루어지기 때문에 이온교환막의 성능이 MCDI의 선택성에 영향을 준다[11-13].

따라서 본 연구에서는 양이온 교환막으로 Sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK)를 사용하였고, 음이온 교환막은 poly(vinyl alcohol) (PVA)과 poly(vinyl amine) (PVAm)을 혼합하여 가교시킨 막을 이용하여 MCDI 실험을 진행하였다. 양이온 교환막은 이온교환용량과 함수율 등의 특성이 일정한 SPEEK막으로 실험하였다. 음이온 교환막의 PVAm의 농도를 PVA 대비 40, 60, 80%로 변화시켜 비교실험 하였다. 음이온 교환막의 가교 온도와 가교 시간 또한 달리하였다. 음이온 교환막의 함수율, 이온교환용량, FT-IR 측정을 통하여 막의 특성을 알아보았고, MCDI 실험을 통해 가장 적합한 조건을 알아보았다.

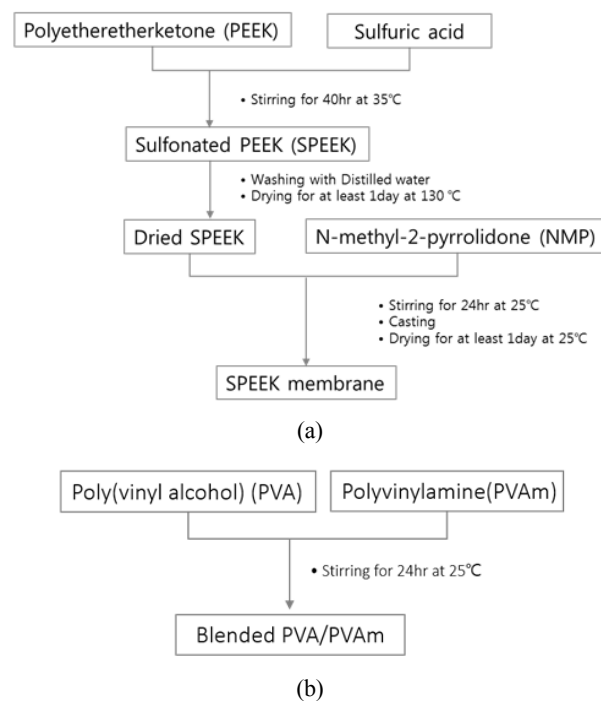


Fig. 1. Membrane preparation of (a) SPEEK membrane and (b) PVA/PVAm membrane.

2. 실험

2.1. 실험 재료

본 실험에서는 음이온교환고분자 제조를 위해 poly(vinyl alcohol) (PVA, Aldrich, M.W. 89,000~98,000 hydrolyzed)와 poly(vinyl amine) (PVAm, Lupamin® 9095)를 사용하였다. Sulfuric acid (96%, Aldrich)로 poly(ether ether ketone) (PEEK, Victrex®, 450PF)의 설폰화 반응을 진행하였고, 모든 시약과 용매는 정제하지 않았다. 초순수는 Younglin Pure Water System (Seoul, Korea)으로 생산하여 사용하였다. 다공성 탄소전극은 Purechem Co.에서 구매하였다.

2.2. 음이온교환고분자 제조

음이온교환고분자의 제조를 위해 PVA와 PVAm을 사용하였다. PVA를 증류수에 10%로 90°C에서 중탕하여 완전히 용해시켰다. PVA를 서서히 식힌 후 PVAm을 PVA 고분자 대비 40, 60, 80%로 넣고 각각 하루 이상 교반하여 혼합 용액을 제조하였다. PVA와 PVAm을 혼합하였을 때의 분자 구조를 Fig. 2에 나타내었다[18].

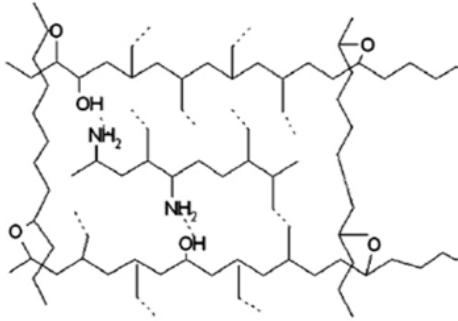


Fig. 2. Schematic diagram of PVAm/PVA blend polymer framework.

2.3. 양이온교환고분자 합성

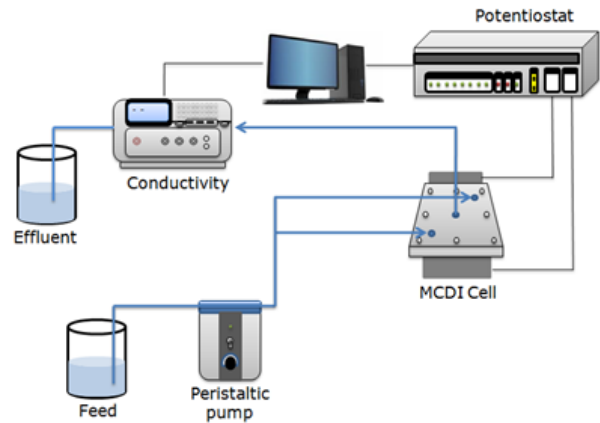
양이온교환고분자인 SPEEK를 제조하기 위해서 PEEK 고분자를 진공오븐에서 24 h 이상 건조시킨 후 35°C의 Water bath 안의 플라스크에 건조된 고분자 20 g을 황산 774.74 g에 천천히 투하시킨다. 그 후 40 h 동안 격렬히 교반하여 반응시켰다. 반응시킨 PEEK는 얼음이 담긴 초순수에 담가 고분자의 반응을 종결시킨다. SPEEK를 초순수에 고화시키고 고화된 고분자를 세척하여 세척수의 pH가 6 이상이 될 때까지 반복한다. 세척 후 물기를 제거한 SPEEK 고분자를 130°C 진공오븐에서 건조시킨다. 건조된 SPEEK 고분자는 진공오븐에 보관하며, 전극에 캐스팅할 시 NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone)에 11%로 용해시켜 사용한다. 탄소전극에 캐스팅 한 후에는 130°C 진공오븐에서 1 h 동안 건조시켰다. 합성과정은 Fig. 1에 나타내었다.

2.4. 복합 탄소 전극 제조

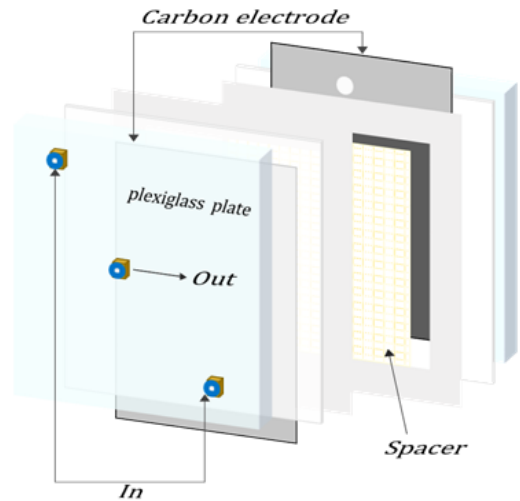
제조한 음이온 고분자 PVA/PVAm 용액과 양이온 고분자 SPEEK를 전극에 캐스팅하여 사용하였다. 캐스팅 후 진공오븐에서 건조하여 사용하였다. 음이온 고분자 PVA/PVAm의 경우 60°C에서 완전히 건조시킨 후 170~180°C에서 3~4 h 가교하였다. SPEEK의 경우 120°C 오븐에서 1 h 건조하였다. 실험에 사용된 전극의 유효면적은 10 cm × 10 cm이며 사용 전의 전극은 증류수에 보관하였다.

2.5. 이온교환막 특성 분석

제조한 이온교환막의 특성분석을 위하여 함수율, 이온교환용량을 측정하였다. 또한 FT-IR Spectrometer (Bruker ALPHA-T)를 이용하여 음이온 교환막의 가교여부와 막의 작용기 존재 유무를 확인하였다. 함수율은



(a)



(b)

Fig. 3. Schematic diagram of (a) experimental apparatus and (b) MCDI cell configuration.

막의 건조 중량에 대한 수분의 중량 비를 퍼센트로 표시한 것으로 참고문헌[14,15]을 참고하여 실험하였다. 이온교환용량은 참고문헌[16]의 측정 방법을 바탕으로 Mohr 법을 이용하였다.

2.6. 막 축전식 탈염공정

셀 내의 탄소전극의 유효면적은 10 cm × 10 cm이며 탄소전극 사이엔 100 μm인 spacer를 넣어 plexiglass로 셀을 구성하였다. 셀의 유로는 대각선 양 끝에 1 cm 지름의 구멍을 뚫고 전극의 정 중앙에도 1 cm 구멍을 뚫어서 전극이 두 개의 유입구로 들어와서 중앙에 하나의 배출구로 빠져나가도록 구성하였다. 실험에 사용된 장치의 공정도는 Fig. 3와 같다. 연동펌프인(IWAKI,

Table 1. The Water Contents of the Anion Exchange Membranes

| Temperature (°C) | Time (h) | Water contents | | | |
|------------------|----------|----------------|--------------|--------------|--------------|
| | | PVA/PVAm 20% | PVA/PVAm 40% | PVA/PVAm 60% | PVA/PVAm 80% |
| 170 | 3 | 42.2 | 73.1 | 102.9 | 120.0 |
| | 4 | 35.4 | 61.6 | 95.1 | 107.3 |
| | 5 | 22.3 | 46.8 | 83.1 | 95.4 |
| 180 | 3 | 41.1 | 58.2 | 76.7 | 92.9 |
| | 4 | 33.8 | 49.7 | 70.6 | 83.5 |
| | 5 | 21.6 | 44.3 | 64.6 | 74.4 |

PST-100)를 이용하여 일정한 유량으로 유입수를 셀에 공급하였고 potentiostat (WonATech Co. WPG100e)를 이용하여 전위를 인가하여 흡착과 탈착 실험을 진행하였고 셀에 가운데에 있는 배출구에 TDS conductivity meter (iSTEK, EC-470L)를 연결하여 배출수의 농도를 측정하였다. 염 제거율을 구하는 공식은 식 (1)과 같다.

$$\eta_d(\%) = \left(1 - \frac{C_{eff}}{C_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

이때, C_{eff} 는 배출된 용액의 최저농도이고 C_0 는 공급수의 초기농도를 나타낸다[17]. NaCl 100 mg/L 수용액을 15, 25, 35 mL/min의 유량으로 흘려주면서 흡착 시 1 V의 전위를 인가하고 탈착 시 -0.3 V의 전위를 인가하여 흡착시간을 3, 5, 7 min으로 변경하고 탈착 시간은 1 min으로 고정하여 진행하였다.

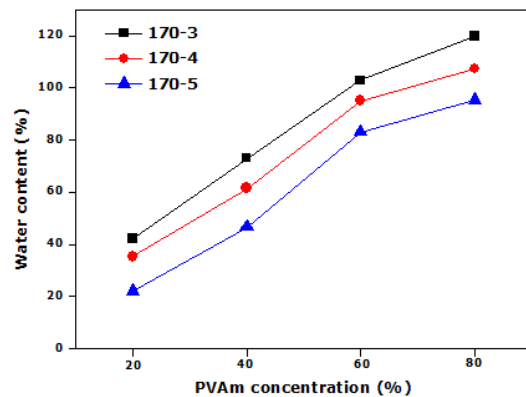
3. 결과 및 고찰

3.1. 함수율

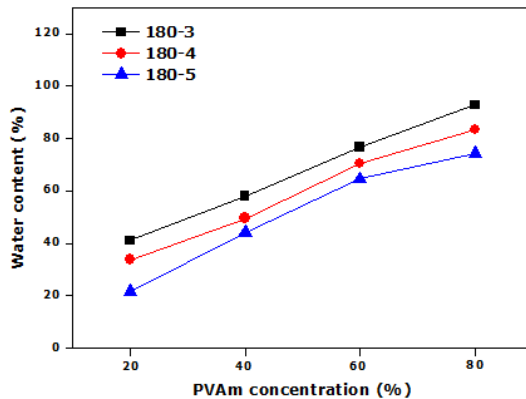
이온교환막의 함수율은 막의 전기저항을 결정하는 매우 중요한 인자이다. 따라서 양이온 교환막과 음이온 교환막의 함수율을 측정하였다. 양이온 교환막인 SPEEK의 함수율은 25%로 측정되었다.

다음 Table 1은 음이온교환고분자로 사용된 PVA/PVAm 혼합 고분자를 이용하여 캐스팅한 이온교환막의 함수율을 나타낸 것이다. 캐스팅 후 가교온도에 따라서는 가교온도가 높을수록 함수율은 낮았고, 가교시간이 길어질수록 함수율이 감소하였다.

가교온도 170°C에서 PVA/PVAm 20%의 막은 가교시간이 3 h일 때 42.2%, 4 h일 때 36.8%로 나타났다.



(a)



(b)

Fig. 4. The water content of the anion exchange membranes.

PVA/PVAm 20% 가교시간 3 h의 막을 가교온도 170°C와 180°C로 비교하였을 때 각각 42.2, 41.1%로 가교온도가 증가하면서 함수율이 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한 PVA 대비 PVAm 고분자의 함량이 높아질수록 이 차이는 더욱 분명해졌다. 이는 가교온도가 높아지고 가교 시간이 늘어날수록 가교 정도가 더해져

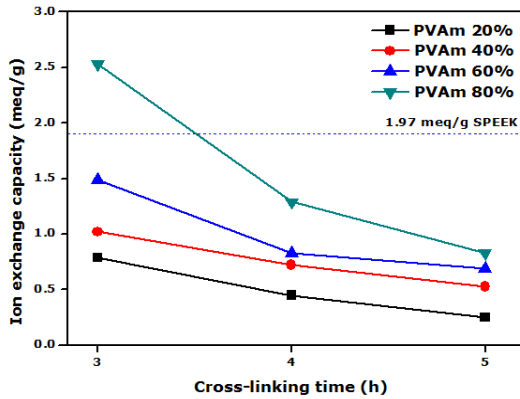
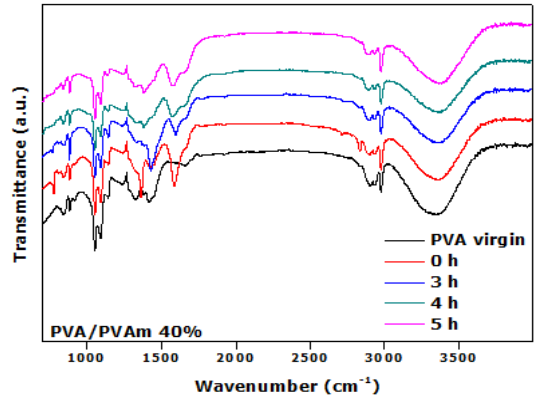


Fig. 5. Ion exchange capacity of anion and cation exchange membranes.



(a)

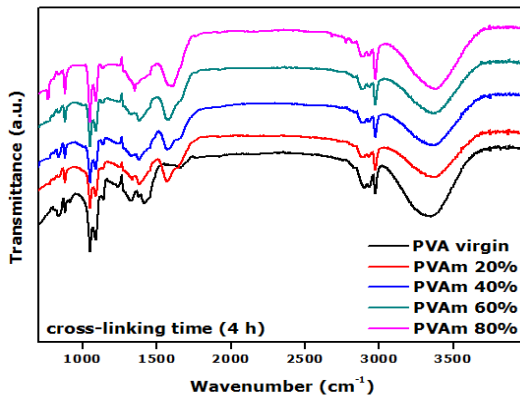
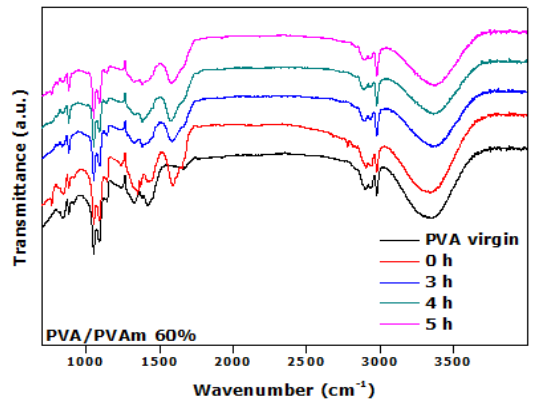


Fig. 6. FTIR spectra of PVA virgin and PVAm/PVA blend.



(b)

Fig. 7. FTIR spectra of PVAm/PVA blend (a) PVAm 60%, (b) PVAm 40%.

이러한 결과가 나타났다고 사료된다.

PVAm의 함량이 20%에서 80%로 높아질수록 모든 경우에서 흡수율은 증가하는데 이는 친수성기인 아민기를 가진 PVAm의 증가로 가교 과정 중 반응하지 못하는 아민기가 더 많이 남아있기 때문으로 사료된다.

Fig. 4(a), (b)는 Table 1을 그래프로 나타낸 것으로 경향을 더 쉽게 확인할 수 있다.

3.2. 이온교환용량

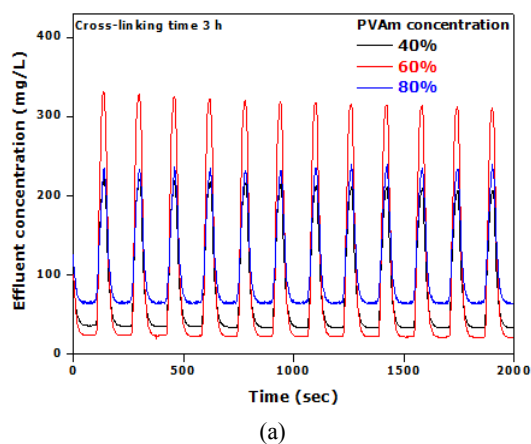
전체적인 음이온 교환막과 양이온 교환막의 이온교환용량을 Fig. 5에 도시하였다. 양이온 교환막의 이온교환용량은 1.97 meq/g으로 측정되었다. 음이온교환막 PVA/PVAm 혼합막의 이온교환용량 측정 결과 PVAm의 농도가 증가할수록 이온교환용량은 증가하였다. 이는 PVAm의 농도가 증가함에 따라 가교 시 반응하지 않는 아민기가 많아지면서 이온교환용량 또한 증가한 것으로 사료된다.

가교 시간이 늘어남에 따라서 이온교환용량은 감소하였다. PVAm 60%의 막을 180°C에서 3 h 가교하였을 때 1.49 meq/g로 SPEEK막과 가장 비슷한 값을 나타내었다.

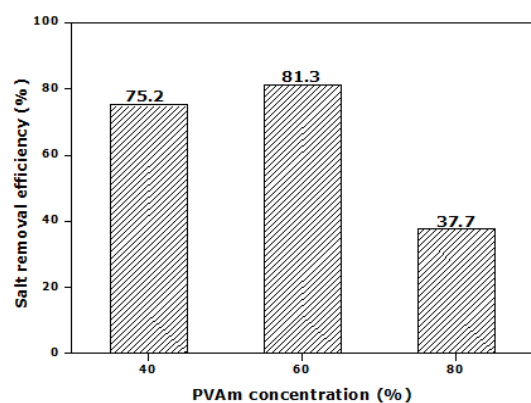
3.3. FT-IR

음이온교환막인 PVA/PVAm 혼합막의 피크는 참고 문헌[18]을 참고하였다. 764 cm⁻¹과 1580 cm⁻¹에서 N-H 결합의 피크를 확인할 수 있었다. 가교 농도별로 비교한 그래프는 가교 시간을 4 h 기준으로 하였다. Fig. 6에서 1580 cm⁻¹의 피크가 PVA virgin에서는 나타나지 않지만 농도가 증가할수록 크기가 커지는 것으로 보아 아민기가 더 많이 존재한다는 것을 알 수 있었다. 따라서 앞서 이온교환용량 증가가 농도의 증가에 따른다는 것을 확인할 수 있다[19,20].

Fig. 7(a), (b)는 가교 시간에 따른 결과를 나타내었다. PVAm 함량이 40, 60%일 때를 기준으로 하였다.



(a)



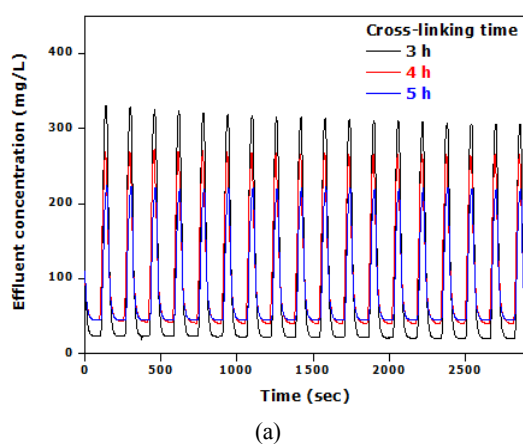
(b)

Fig. 8. (a) Effluent concentration and (b) Salt removal efficiency in accordance with PVAm concentration for MCDI.

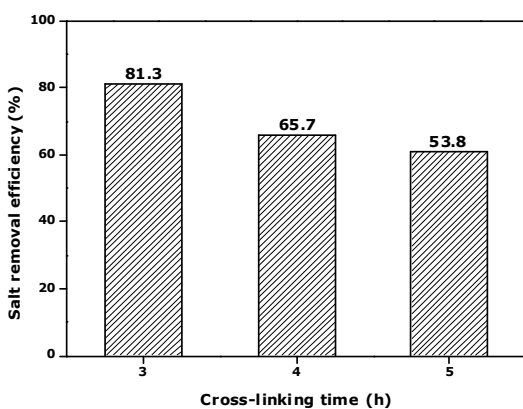
두 그래프에서 모두 가교시간이 0 h일 때 764 cm^{-1} 과 1580 cm^{-1} 부근에서의 피크가 가장 뚜렷한 것을 볼 수 있다. 이는 가교하기 전이기 때문에 아민기가 많이 남아 있음으로 사료된다. 또한 가교 시간이 증가할수록 피크의 크기가 줄어드는 것으로 보아 가교시간이 늘어날수록 가교가 많이 진행되는 것을 알 수 있다. 가교시간이 증가할수록 함수율은 감소하는 결과와도 일맥상통하다.

3.4. MCDI 운전 성능 비교

MCDI 운전 조건은 유속 15 mL/min , 흡/탈착 전압과 시간은 인가전압 1.0 V 로 3 min 동안 흡착, 1 min 동안 -0.3 V 로 탈착하였다. PVA 대비 PVAm 농도를 40%, 60%, 80%로 달리 하여 180°C 에서 3 h 동안 가교시켜 MCDI 비교실험하였다. 그 결과를 Fig. 8(a), (b)에 도시하였다. PVAm의 농도가 증가할수록 가교 후 더 많은 아민기가 남아있어 이온교환용량이 증가하여 PVAm



(a)



(b)

Fig. 9. (a) Effluent concentration and (b) Salt removal efficiency in accordance with cross-linking time for MCDI.

농도 40%에서 60%까지는 75.2%에서 81.3%로 염 제거 효율은 증가하였다. 하지만 PVAm 농도가 80%일 때 염 제거 효율은 37.7%로 감소하였다. 아민기가 많아질수록 함수율 결과에서 볼 수 있듯이 팽윤도 또한 높아져 전극과 이온 교환막이 분리되기 때문에 성능 저하를 초래한다.

Fig. 9(a), (b)에서는 PVAm 농도 60%의 음이온 교환막을 180°C 에서 가교 시간을 달리하여 실험한 결과이다. 운전 조건은 농도별 실험 조건과 동일하게 하였다. 앞서 막의 FT-IR 결과에서 나타나듯이 가교시간이 증가할수록 PVA와 PVAm의 가교 정도가 더해진다. 따라서 가교 시간이 3 h일 때 염 제거 효율은 81.3%로 가장 높게 나타나고, 4 h일 때 65.7%, 5 h에서 53.8%로 측정되었다. 가교가 더 많이 진행될수록 이온교환막에 존재하는 아민기가 감소하여 MCDI의 염 제거 효율을 감소시키는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 양이온 교환막으로 SPEEK, 음이온 교환막으로 PVA와 PVAm을 혼합하여 가교시킨 막을 이용하여 MCDI 실험을 진행하였다. 양이온 교환막은 SPEEK를 사용하였고, 음이온 교환막은 PVAm의 양을 PVA 대비 40, 60, 80%로 변화시켜 비교실험 하였다.

이온 교환막의 특성평가는 양이온교환막 SPEEK의 함수율과 이온교환용량을 측정하였고, 음이온교환막 PVA/PVAm의 가교온도, 시간, PVAm 함량별 함수율을 측정하였다. SPEEK의 이온교환용량의 경우 1.97 meq/g으로 측정되었다. 양이온 교환막과 가장 비슷한 값을 갖는 음이온 교환막은 1.49 meq/g으로 PVAm 함량 60% 막을 180°C에서 3 h 가교한 막이다. PVA/PVAm 함수율은 온도가 높을수록, 가교시간이 늘어날수록 감소하였으며 PVAm 함량이 증가함에 따라서는 함수율 또한 증가하였다. FT-IR의 경우 764 cm^{-1} 과 1580 cm^{-1} 부근에서 N-H 결합의 피크를 확인할 수 있었다. 가교 시간이 증가할수록 피크의 크기가 줄어드는 것으로 보아 가교시간이 늘어날수록 가교가 많이 진행되는 것을 알 수 있었다. 또한 PVAm 농도가 증가할수록 크기가 커지는 것으로 보아 아민기가 더 많이 존재한다는 것을 알 수 있었다. 따라서 앞서 이온교환용량 증가가 농도의 증가에 따른다는 것을 확인할 수 있다.

MCDI 운전 조건은 유속 15 mL/min, 흡/탈착 전압과 시간은 인가전압 1.0 V로 3 min 동안 흡착, 1 min 동안 -0.3 V로 탈착하였다. PVAm 농도 40%에서 60%까지는 75.2%에서 81.3%로 염 제거 효율이 증가하였다. 하지만 PVAm 농도가 80%일 때 염 제거 효율은 37.7%로 감소하였다. 가교 시간을 달리하여 실험한 결과 가교 시간이 3 h일 때 염 제거 효율은 81.3%로 가장 높게 나타나고, 4 h일 때 65.7%, 5 h에서 53.8%로 측정되었다. PVAm 농도가 낮고 가교가 더 많이 진행될수록 이온교환막에 존재하는 아민기가 감소하여 MCDI의 염 제거 효율을 감소시키는 것으로 사료된다.

감 사

이 논문은 2013년 교육부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2013H1B8A2032261).

Reference

1. J. S. Koo, N. S. Kwak, and T. S. Hwang, "Synthesis and properties of nonfluoro aminated Poly(vinylbenzyl chloride-co-ethyl methacrylate-co-styrene) anion exchange membranes for MCDI process", *Polymer(Korea)*, **36**, 564 (2012).
2. M. W. Ryoo and G. Seo, "Improvement in capacitive deionization function of activated carbon cloth by titania modification", *Water Research*, **37**, 1527 (2003).
3. B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1999).
4. J. A. Lim, N. S. Park, J. S. Park, and J. H. Choi, "Fabrication and characterization of a porous carbon electrode for desalination of brackish water", *Desalination*, **238**, 37 (2009).
5. J. C. Farmer, D. V. Fix, G. V. Mark, R. W. Pekala, and J. F. Poco, "Capacitive Deionization of NaCl and NaNO₃ aqueous solutions with carbon aerogel electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 159 (1996).
6. K. W. Kang and T. S. Hwang, "Synthesis and characteristics of partially fluorinated poly(vinylidene fluoride)(PVDF) cation exchange membrane via direct sulfonation", *Membr. J.*, **25**, 406 (2015).
7. Y. J. Kim and J. H. Choi, "Desalination of brackish water by capacitive deionization system combined with ion-exchange membrane", *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 87 (2010).
8. D. D. Caudle, J. H. Tucker, J. L. Cooper, B. B. Arnold, and A. Papastamataki, *Electrochemical demineralization of water with carbon Electrodes*, Research Report, Oklahoma Univ. Research Institute (1966).
9. D. J. Kim and S. Y. Nam, "Development and application trend of bipolar membrane for electro-dialysis", *Membr. J.*, **23**, 319 (2013).
10. J. G. Kim, S. H. Lee, C. H. Ryu, and G. J.

- Hwang, "Preparation of cation exchange membrane using polybenzimidazole and its characteristic", *Membr. J.*, **22**, 265 (2012).
11. J. H. Yeo and J. H. Choi, "Enhancement of selective removal of nitrate ions from a mixture of anion using a carbon electrode coated with ion-exchange resin powder", *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 49 (2013).
 12. P. M. Biesheuvel and A. van der Wal, "Membrane capacitive deionization", *J. Membr. Sci.*, **346**, 256 (2010).
 13. H. Strathmann, *Ion-exchange Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam (2004).
 14. K. T. Park, J. H. Chun, D. W. Choi, and S. H. Kim, "A characterization study on Nafion/ZrO₂-TiO₂ composite membranes for PEMFC operation at high temperature and low humidity", *Trans. Korean Hydrog. New Energy Soc.*, **22**, 60 (2011).
 15. F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, "Direct polymerization of sulfonated poly (arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **197**, 231 (2002).
 16. F. Karas, J. Hnat, M. Paidar, J. Schauer, and K. Bouzek, "Determination of the ion-exchange capacity of anion-selective membranes", *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 5054 (2014).
 17. P. M. Biesheuvel, B. van Limpt, and A. van der Wal, "Dynamic adsorption/desorption process model for capacitive deionization", *J. Phys. Chem. C.*, **113**, 5636 (2009).
 18. L. Deng, T. J. Kim, and M. B. Hägg, "Facilitated transport of CO₂ in novel PVAm/PVA blend membrane", *J. Membr. Sci.*, **340**, 154 (2009).
 19. B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, "Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol)-based membranes for direct methanol fuel cell", *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 1154 (2005).
 20. M. Krumova, D. Lopez, R. Benavente, C. Mijangos, and J. M. Pereña, "Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol)", *Polymer*, **41**, 9265 (2000).