

연료전지용 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰 랜덤공중합체 강화복합막의 제조 및 특성

안 주 희 · 이 창 현[†]

단국대학교 융합기술대학 에너지공학과
(2016년 4월 25일 접수, 2016년 4월 26일 수정, 2016년 4월 26일 채택)

Preparation and Characterization of Sulfonated Poly(Arylene Ether Sulfone) Random Copolymer Reinforced Membranes for Fuel Cells

Juhee Ahn and Chang Hyun Lee[†]

Energy Engineering Department, Dankook University, 31116, Republic of Korea
(Received April 25, 2016, Revised April 26, 2016, Accepted April 26, 2016)

요 약: 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰(SPAES) 랜덤 공중합체는 고분자 전해질 연료전지에 적용될 때 높은 수소이온전도도, 상대적으로 낮은 생산 단가 그리고 열화학적 저항성등과 같은 장점을 갖는다. 반면, SPAES 공중합체는 가혹한 구동 조건 하에서 낮은 화학적 안정성과 치수 불안정성으로 인해 실제 연료전지 막에 직접적으로 적용하는데 어려움이 있다. 그에 타당한 해결책은 SPAES 공중합체를 상호 연결된 기공 구조와 높은 열화학적 강도를 가지는 지지체 필름(예 : 전기방사된 폴리이미드 지지체)에 함침시키는 것이다. 본 연구에서는 함침막 제조를 위한 이오노머로 빠른 이온 수송을 위해 높은 자유 체적을 유도하는 회전 그룹을 갖는 SPAES 공중합체를 선택하였다. 제작된 막의 실용가능성은 막 특성화를 통해 평가되었다.

Abstract: Sulfonated poly (arylene ether sulfone) (SPAES) random copolymers have merits such as high proton conductivity, relatively low production cost, and thermochemical resistance when applied as polymer electrolyte membranes for fuel cells. However, it is difficult to directly employ SPAES copolymers into practical fuel cell membrane applications owing to their low chemical stability and dimensional instability under harsh operation conditions. A plausible solution is to impregnate SPAES copolymers into support films (e.g., electrospun polyimide support) with interconnected pore structures and high thermochemical toughness. In this study, a SPAES copolymer with a swivel group, which induces high free volume for fast ion transport, is chosen as ionomers to prepare pore-filling membranes (PFMs). The feasibility of the resulting membranes is evaluated via membrane characterizations.

Keywords: SPAES random copolymer, electrospun porous support, pore-filling membranes, Fuel cell

1. 서 론

현재 전 세계적으로 자원의 고갈 문제와 환경에 대한 관심이 커지고 있는 가운데 재생 가능한 에너지원인 신재생 에너지에 대한 관심도 그에 발맞추어 커지고 있다. 미래지향적 신재생 에너지원인 연료전지는 발전 시 연료의 연소반응을 이용하지 않아 기존의 내연기관보다 환경에 유해한 물질을 배출하지 않는다는 점에서 대

표적인 친환경 에너지로 자리매김하고 있다. 연료전지란, 연료의 화학적인 에너지를 이용하여 전기화학 반응을 통해 직접적으로 전기에너지로 변환하는 장치를 의미한다. 연료전지의 구성 요소 중 핵심이 되는 소재로는 MEA(membrane electrode assembly)가 있으며 양극(cathode), 음극(anode), 고분자 전해질 막(polymer electrolyte membrane; PEM)으로 구성된다. PEM은 연료전지 구동 시 음극에서의 산화반응을 통해 형성된 양성자(proton)를 양극

[†]Corresponding author(e-mail: chlee@dankook.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0001-6717-3131>)

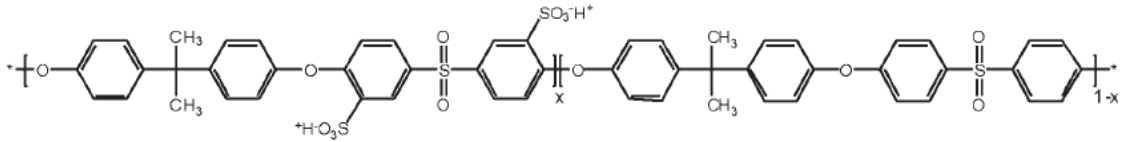


Fig. 1. Chemical structure of SPAES (BisA-X, X = (mol%) of hydrophilic moieties).

으로 선택적으로 수송하는 역할을 한다[1].

PEM은 연료전지의 특수한 구동 조건 때문에 1) 열화학적 저항성, 2) 높은 기계적 강도, 3) 우수한 치수 안정성이 요구된다. 보편적으로 많이 사용되는 소재로 과불소계 술폰화 이오노머(perfluorinated sulfonic acid ionomer; PFSA)가 있으며 대표적인 예로 Dupont®사의 Nafion® 시리즈(예 : Nafion®212, Nafion®117)가 있다. PFSA는 생산단가가 비싸고, 연료전지 구동 시 고온저습 조건하에서 막의 내구성 및 높은 수소이온 전도성(proton conductivity)의 유지가 어렵다는 단점이 있다. 이러한 PFSA의 대안으로 여겨지는 소재로 비교적 생산단가가 저렴하고, 높은 열화학적 저항성 및 수소이온 전도성을 갖는 SPAES 공중합체가 있다. 반면, SPAES 공중합체는 연료전지의 가혹한 운전조건하에서 전극과 막이 분리되는 박리현상(delamination) 문제로 인해 직접적으로 연료전지에 적용하는데 어려움이 있다[2-3].

본 연구에서는 SPAES 공중합체를 우수한 기계적 강도와 열화학적 저항성을 가지는 전기방사된 다공성 지지체 필름에 함침시켜 제조한 함침막(pore-filling membrane; PFM)을 이용하여 치수 불안정성을 해소함과 동시에 기계적 강도 및 우수한 수소이온 전도성을 유지시키고, 낮은 수소투과도를 가지는 효과적인 PEM을 제조하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에서 함침용 이오노머로 사용된 BisA 40 공중합체는 Fig. 1[4]과 같은 구조를 가지며 보편적으로 알려진 합성방법[5-9]으로 제조하여 사용하였다. 함침용 다공성 지지체로 사용된 PI지지체 필름(평균두께 = $16.5 \mu\text{m} \pm 0.3 \mu\text{m}$)은 (주)코오롱에서 공급받아 사용하였다. 함침용 이오노머를 녹여 함침용액을 제조하기 위한 용매로 사용된 DMAc (N,N-Dimethylacetamide, 99.8%)와 산처리 과정에 사용된 황산용액(sulfonic acid, 95.0-98.0%)은 씨그마알드리치코리아에서 구입

하여 별도의 처리 없이 사용하였다.

2.2. BisAH 40-PI 강화복합막의 제조

강화복합막을 제조하기 전, BisA 40 공중합체를 10 wt%로 DMAc에 용해시켜 BisA 40 10 wt% 용액을 제조한 후 $0.45 \mu\text{m}$ 의 기공크기를 갖는 PTFE 소재의 시린지 필터를 이용하여 용액 내 불순물을 제거한다. 충분한 전처리 과정을 거친 PI지지체 필름은 상기 BisA 40 10 wt% 용액에 deep-coating하여 강화복합막을 제조하고, 막 형성 및 열처리를 위해 60°C 에서 6시간 동안 고형화를 한 후 150°C 진공 조건하에서 10시간 동안 진공 건조한다. 그 후 끓는 0.5 M 황산용액에서 2시간, 끓는 물에서 2시간 처리하는 산처리 과정(Method II)[4]을 통하여 기존의 술폰산 나트륨염형태($-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$)를 술폰산형태($-\text{SO}_3\text{H}^+$)로 전환시켜 술폰산형태의 열처리된 강화복합막(BisAH 40 D-PI PFM)을 제조한다. 비교를 위해, 동일한 BisA 40 10 wt% 용액을 이용하여 PI지지체 필름 없이 막형성 및 열처리와 산처리 과정을 거쳐 술폰산형태의 열처리된 순수막(BisAH 40 D)을 제조한다.

2.3. 분석 및 평가

순수막과 강화복합막의 함수율(water uptake, (%))을 알아보기 위해 술폰산형태의 열처리된 순수막과 강화복합막 샘플(평균두께 = $20.2 \mu\text{m} \pm 0.3 \mu\text{m}$)을 가지고, 하기 eqn. (1)를 이용하였다.

$$W = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

W 는 막의 함수율(%)을 의미하며, W_w 와 W_d 는 각각 물을 포함하는 팽윤상태(wet state)와 물에 대한 영향이 없는 건조상태(dry state)의 막의 무게(g)를 의미한다. W_w 는 일정크기(샘플 크기 : $5 \times 5 \text{ cm}^2$)의 순수막과 강화복합막을 24시간 동안 물에 담근 후 과도하게 물은 물을 제거한 뒤 측정하였고, W_d 는 110°C 진공 조건하에서 24시간 동안 진공 건조 후에 측정하였다.

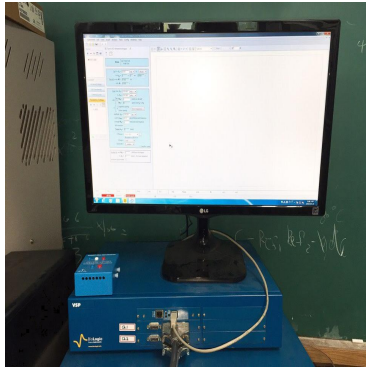


Fig. 2. Potentiostat.

순수막과 강화복합막의 치수안정성은 물을 포함하는 팽윤상태와 그에 대한 영향이 없는 건조상태의 막의 치수변화율(dimensional changes, (%))로 평가했으며, 이를 알아보기 위해 술폰산형태의 열처리된 순수막과 강화복합막 샘플을 가지고, 하기 eqn. (2)를 이용하였다.

$$D = \frac{D_w - D_d}{D_d} \times 100 \quad (2)$$

D 는 막의 치수변화율(%)을 의미하며, D_w 와 D_d 는 각각 팽윤상태와 건조상태의 막의 치수(예 : 가로길이(cm), 세로길이(cm), 두께(μm))를 의미한다. 측정 전 막은 110°C 진공 조건하에서 24시간 동안 진공 건조한 후 일정크기(샘플 크기 : $5 \times 5 \text{ cm}^2$)로 준비하여 건조상태의 치수(D_d)를 측정하고, 24시간 동안 물에 담근 후 과도하게 묻은 물을 제거한 뒤 팽윤상태의 치수(D_w)를 측정하였다.

온도에 따른 순수막 및 강화복합막의 수소이온전도도(proton conductivity, (Scm^{-1}))는 초순수 조건의 특정 온도범위($30 \sim 80^\circ\text{C}$)에서 교류임피던스법(alternating current impedance spectroscopy)[10]을 이용하여 전류값 0.01 mA , frequency $100 \text{ kHz} \sim 100 \text{ mHz}$, amplitude $100 \mu\text{A}$ 조건하에서 막 저항을 측정 후, 하기 eqn. (3)를 이용하였다.

$$P = \frac{1}{R \times T \times W} \times 100^4 \quad (3)$$

P 는 막의 수소이온전도도(Scm^{-1})를 의미하며, R 은 막의 평면 방향(in-plane)의 저항(ohm)을 의미하고, T 는 막의 두께(μm), W 는 막의 가로길이(cm)를 의미한다.

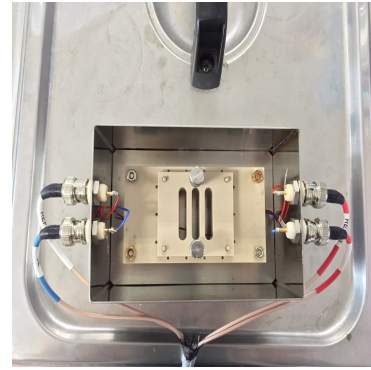


Fig. 3. Cell for proton conductivity measurement.

Figs. 2, 3은 각각 막의 저항을 측정하는데 사용한 Potentiostat (VSP, Bio-Logic, France)장비와 cell을 나타낸다.

순수막과 강화복합막의 수소기체투과도를 측정하기 위해 단일 기체(H_2 , 초고순도(99.999%))에 대하여 특정 온도범위($30 \sim 70^\circ\text{C}$)에서 Time-lag법을 이용하여 공급압 760 torr 조건하에서 수소기체투과도를 측정하였고, 기체 투과도에 대한 계산은 하기 eqn. (4)를 이용하였다.

$$P = \left(\frac{dp_1}{dt} \right) \frac{V_1 \times l \times T_0}{p_0 \times A \times \Delta p \times T} \quad (4)$$

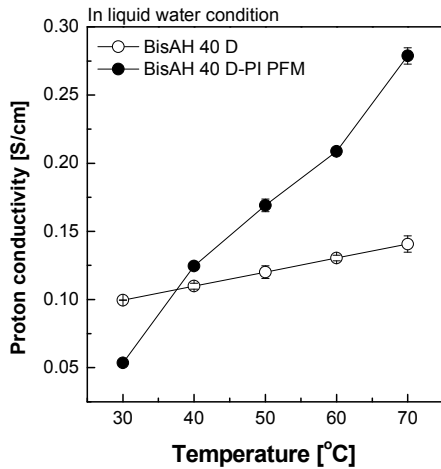
P 는 막의 투과도를 의미하며 시간에 따른 압력의 비(dp_1/dt), 하부 체적(V_1), 막의 두께(l), 표준 온도(T_0)와 압력(P_0), 막의 유효면적(A), 막의 상·하부 압력 차(Δp), 측정 온도(T)로 표현된다[11].

3. 결과 및 고찰

강화복합막은 상호연결된 다공성 구조를 가지는 지지체에 이온전도성을 갖는 이오노머를 물리적으로 흡착 및 흡수시켜 함침하는 방법[12]으로 기계적 강도를 높이고, 우수한 수소이온전도도를 갖도록 제조한 막을 의미한다. 강화복합막의 성능을 향상시키기 위한 필수적인 기술로 1) 수소이온전도성을 가지며 열화학적으로 안정한 이오노머 합성기술 2) 상호연결된 다공성 구조를 가지는 지지체 필름 제조기술 3) 상기와 같은 이오노머를 다공성 지지체에 결합 없이 함침시킬 수 있는 함침 기술이 있다. 상기 기술들은 결과적으로 강화복합막의 성능을 좌우한다.

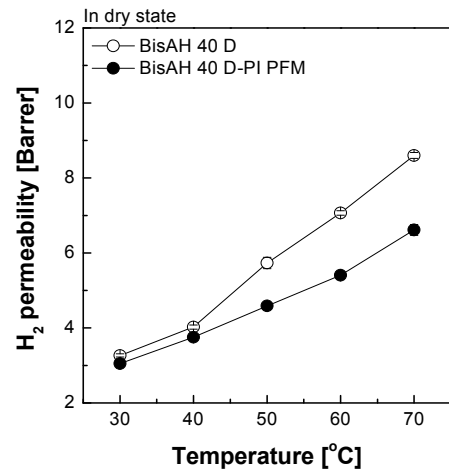
Table 1. Swelling Behavior of BisAH 40 D-PI PFM

Sample	Water uptake (%)	Dimensional changes (%)		
		Length	Width	Thickness
BisAH 40 D	17.39	isotropic swelling		
BisAH 40 D-PI PFM	13.51	0	0	11

**Fig. 4.** Proton conductivity of BisAH 40-PI PFM in liquid water.

적절한 강화복합막을 제조하기 위한 이오노머로 수소이온전도성을 갖으며 기존의 PFSA의 단점을 보완하는 SPAES 공중합체에 대한 연구가 활발히 진행되었다 [13-19]. SPAES 공중합체는 친수성기와 소수성기 간의 몰비에 따라 술폰화도(degree of sulfonation; DS)가 달라지면서 여러 특성을 나타내는데 특히, 술폰화도가 증가할수록 함수율과 등방성으로 팽윤(isotropic swelling)하는 정도가 증가한다. 특정 수준 이상으로 술폰화가 되면 오히려 수소이온전도도는 하락하는데 이는 희석 효과(dilution effect)로 설명할 수 있다. 술폰화도가 증가하는 것은 친수성부분의 비가 증가하는 것과 같으므로 자연스럽게 함수율과 등방성으로 팽윤하는 정도는 비례적으로 증가하고, 그로 인해 단위 부피당 실질적으로 수소이온을 수송하는 전달체인 술폰산의 농도가 묽어지면서 수소이온전도도가 하락하게 된다[20].

본 연구에서는 강화복합막의 효과를 확인하고자 수소이온전도성 및 우수한 열화학적 저항성을 가지면서 술폰화도가 높은 SPAES 공중합체(BisA 40 random copolymer)를 함침용 이오노머로 선택하고, 기계적 강도와 열화학적 저항성이 우수한 PI 다공성 지지체 필름을 함침용 지지체로 선택하여 강화복합막을 제조하여 팽

**Fig. 5.** Hydrogen gas permeability of BisAH 40-PI PFM using time-lag method in dry state.

윤거동(swelling behavior) 분석과 온도에 따른 수소이온전도도 및 수소투과도에 대해 평가하였다.

Table 1은 강화복합막의 팽윤거동을 보여준다. 강화복합막의 팽윤거동의 변화를 알기 위해 BisAH 40 순수막의 팽윤거동과 비교하였다. 그 결과 기존의 BisAH 40 순수막의 함수율은 17.39%로 등방성으로 팽윤이 되는 반면, 강화복합막의 함수율은 13.51%로 감소하였고, 두께방향으로만 팽윤되는 이방성 팽윤거동(anisotropic swelling behavior)을 보였다. 이는 강화복합막의 다공성 지지체인 PI지지체 필름의 영향의 결과라고 할 수 있으며 PI지지체 필름이 물에 노출되었을 때 팽윤이 되지 않고, 함침된 BisAH 40 공중합체의 등방성 팽윤거동을 이방성 팽윤거동으로 유도하는 역할을 함을 확인하였다.

Fig. 4는 온도에 따른 강화복합막의 수소이온전도도를 보여준다. 전체적으로 순수막 및 강화복합막 둘 다 온도가 증가함에 따라 이온의 이동성도 함께 증가하기 때문에 수소이온전도도가 증가하였고, 상대적으로 낮은 온도 범위에서는 순수막이 강화복합막보다 높은 수소이온전도도를 보였으며 40°C 부근 이상에서는 순수막보다 강화복합막이 높은 수소이온전도도를 보였다. 전자의 경우 온도에 따른 팽윤거동이 상대적으로 영향을

덜 받아 이오노머 그 자체의 전도성이 강화복합막보다 우수하였고, 후자에서는 온도가 증가함에 따라 팽윤거동의 영향이 증가하여 순수막보다 강화복합막이 단위 부피당 술폰산기의 농도가 유지되면서 수소이온전도도가 향상됨을 확인하였다. 이러한 결과는 강화복합막의 치수안정성 및 팽윤거동의 조절로 향상된 수소이온전도도를 얻을 수 있음을 개념적으로 보여준다.

Fig. 5는 온도에 따른 순수막과 강화복합막의 수소기체투과도를 보여준다. 전체적으로 온도가 증가함에 따라 수소기체의 확산 속도가 증가하기 때문에 막의 수소기체투과도가 증가함을 확인하였다. 상대적으로 낮은 수소기체투과도를 갖는 SPAES 소재에 강화복합막의 컨셉을 도입함으로써 다공성 지지체의 효과로 인해 더 낮은 수소기체투과도를 얻을 수 있음을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 연료전지 구동 시 발생하는 치수 불안정성과 등방성 팽윤거동으로 인한 박리현상 문제를 해소하기 위해 강화복합막을 제조하여 강화복합막의 팽윤거동과 온도에 따른 수소이온전도성 및 수소기체투과도의 특징을 다루고 있으며, 이를 통해 얻어진 결과는 다음과 같다.

기존에 주로 사용되는 PFSA를 대신하여 저렴한 생산단가와 우수한 열화학적 저항성 및 수소이온전도성을 갖는 SPAES 공중합체를 함침용 이오노머로 사용할 시 막의 내구성 측면과 경제적인 면에서 긍정적인 효과를 얻을 것으로 예측된다.

제조된 강화복합막과 순수막의 팽윤거동의 비교를 통해 강화복합막이 상대적으로 낮은 함수율을 가짐을 확인하였고, 다공성 지지체가 함침된 이오노머의 팽윤거동을 등방성에서 이방성으로 유도하여 치수 안정성을 확보함을 확인 하였다. 이를 MEA로 제조할 시 우수한 치수 안정성을 유지할 것으로 판단된다.

제조된 강화복합막의 이방성으로의 팽윤거동 유도로 인한 치수 안정성 효과를 통해 온도에 따른 수소이온전도성이 향상됨을 확인하였으며 이는 높은 온도 범위에서 더 뚜렷하게 나타났다. 후에 연료전지에 적용할 시 고온 구동조건하에서 MEA의 성능 유지에 도움이 될 것으로 예측된다.

낮은 수소기체투과도를 가지는 SPAES 소재에 강화

복합막 컨셉의 도입으로 더 낮은 수소기체투과도를 얻을 수 있음을 확인하였고, 이는 다공성 지지체의 효과적인 것으로 판단된다.

본 연구에서 제조한 강화복합막의 향상된 수소이온전도도에 대한 근본적인 원인에 대한 규명을 위해 PI 다공성 지지체 자체의 함수율 및 모폴로지 분석이 우선적으로 이루어져야 하며, 강화복합막의 모폴로지 및 이온 도메인 형성에 대한 분석과 연료전지 시스템으로의 적용을 위해 습도와 온도 변화에 따른 수소이온전도도, 기체(예 : 산소, 수소, 질소 등)투과도 분석이 이루어져야 한다. 추가적으로 강화복합막의 향상된 수소이온전도도나 치수안정성에 관련하여 실제 전기화학적 단위 전지 내에서의 반영여부와 강화복합막의 내구성에 관한 분석도 이루어져야 한다. 또한, 강화복합막 제조에 사용된 이오노머 및 다공성지지체를 다른 소재로 바꾸어 새로운 강화복합막을 제조하거나 강화복합막을 보다 효율적이고 경제적으로 제작하는 방법(예 : 함침용 용액 제조방법 변화, 함침용 용액 성분 변화, 제조시간 단축, 열처리온도를 낮출 수 있는 첨가제 도입)에 대해 검토 및 연구될 수 있으며, 그에 따른 결과는 추후에 보고될 예정이다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20153010031920).

Reference

1. A. B. Stambouli and E. Traversa, "Fuel cells, an alternative to standard sources of energy", *Renew. Sustain. Energy.*, **6**, 297 (2002).
2. S. D. Knights, K. M. Colbow, J. St-Pierre, and D. P. Wilkinson, "Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC", *J. Power Sources*, **127**, 127 (2004).
3. S. Kundu, M. W. Fowler, L. C. Simon, and S. Grot, "Morphological features (defects) in fuel cell-membrane electrode assemblies", *J. Power Sources*, **157**, 650 (2006).

4. C. H. Lee, K. S. Lee, O. Lane, J. E. McGrath, Y. Chen, S. Wi, S. Y. Lee, and Y. M. Lee, "Solvent-assisted thermalannealing of disulfonated poly(arylene ether sulfone)random copolymers for lowhumidity polymer electrolyte membrane fuel cells", *RSC Adv.*, **2**, 1025 (2012).
5. F. Wang, M. A. 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).
6. M. J. Sumner, W. L. Harrison, R. M. Weyers, Y. S. Kim, J. E. McGrath, J. S. Riffle, A. Brink, and M. H. Brink, "Novel proton conducting sulfonated poly(arylene ether) copolymers containing aromatic nitriles", *J. Membr. Sci.*, **239**, 199 (2004).
7. Y. Li, F. Wang, J. Yang, D. Liu, A. Roy, S. Case, J. Lesko, and J. McGrath, "Synthesis and characterization of controlled molecular weight disulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymers and their applications to proton exchange membranes", *Polymer*, **47**, 4210 (2006).
8. Y. Li, R. A. VanHouten, A. E. Brink, and J. E. McGrath, "Purity characterization of 3,30-disulfonated-4,40-dichlorodiphenyl sulfone(SDCDPS) monomer by UV-visspectroscopy", *Polymer*, **49**, 3014 (2008).
9. M. Sankir, V. A. Bhanu, W. L. Harrison, H. Ghassemi, K. B. Wiles, T. E. Glass, A. E. Brink, M. H. Brink, and J. E. McGrath, "Synthesis and characterization of 3,3'-disulfonated-4,4'-dichlorodiphenyl sulfone (SDCDPS) monomer for proton exchange membranes (PEM) in fuel cell applications", *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 4595 (2006).
10. G. H. Li, C. H. Lee, Y. M. Lee, and C. G. Cho, "Preparation of poly (vinyl phosphate-b-styrene) copolymers and its blend with PPO as proton exchange membrane for DMFC applications", *Solid State Ionics*, **177**, 1083 (2006).
11. J. Chen, L. S. Loo, and K. Wang, "A novel time lag method to measure the permeation of vapor-gas mixtures", *J. Membr. Sep. Technol.*, **1**, 94 (2012).
12. T. Yamaguchi, F. Miyata, and S. Nakao, "Polymer electrolyte membranes with a pore-filling structure for a direct methanol fuel cell", *Adv. Mater.*, **15**, 1198 (2003).
13. S. E. Kang and C. H. Lee, "Perfluorinated sulfonic acid ionomer-PTFE pore-filling membranes for polymer electrolyte Membrane fuel cells", *Membr. J.*, **25**, 171 (2015).
14. M. Rikukawa and K. Sanui, "Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers", *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1463 (2000).
15. R. Nohe, K. Ledjef, M. Bauer, and R. Mtilhaupt, "Partially sulfonated poly (arylene ether sulfone) - A versatile proton conducting membrane material for modern energy conversion technologies", *J. Membr. Sci.*, **83**, 211 (1993).
16. J. S. Lee, N. D. Quan, J. M. Hwang, S. D. Lee, H. Kim, H. Lee, and H. S. Kim, "Polymer electrolyte membranes for fuel cells", *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**, 175 (2006).
17. T. Yamaguchi, H. Zhou, S. Nakazawa, and N. Hara, "An extremely low methanol crossover and highly durable aromatic pore-filling electrolyte membrane for direct methanol fuel cells", *Adv. Mater.*, **19**, 592 (2007).
18. S. Y. Lee, H. J. Kim, S. Y. Nam, and C. H. Park, "Synthetic strategies for high performance hydrocarbon polymer electrolyte Membranes(PEMs) for fuel cells", *Membr. J.*, **26**, 1 (2016).
19. E. H. Kim, B. J. Chang, and J. H. Kim, "Preparation and characterization of partially fluorinated poly(arylene ether sulfone)/PTFE composite membranes for fuel cell", *Membr. J.*, **22**, 191 (2012).
20. Y. S. Kim and B. S. Pivovar, "Moving beyond mass-based parameters for conductivity Analysis of sulfonated polymers", *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, **1**, 123 (2010).