

## 금속이온으로 치환된 PVA/SSA 이온교환막의 메탄올 투과특성 연구

이 충 섭 · 정 선 영 · 전 지 현 · 신 현 수 · 임 지 원<sup>†</sup>

한남대학교 공과대학 화학공학과  
(2001년 12월 8일 접수, 2002년 3월 11일 채택)

### Studies on the Methanol Permeability through PVA/SSA Ion Exchange Membranes Substituted with Various Metal Cations

Choong Sup Lee, Sun Young Jung, Ji Hyun Jun, Hyen Su Shin, and Ji Won Rhim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Hannam University 133 Ojung-Dong, Daeduk-Gu, Daejeon 306-791, Korea  
(Received December 8, 2001, Accepted March 11, 2002)

**요 약** : Poly(vinyl alcohol) (PVA)/Sulfosuccinic acid (SSA)-H<sup>+</sup> 막은 1가 이온 Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, 2가 이온 Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, 3가 이온 Al<sup>3+</sup>로 치환하였다. 또한, Li<sup>+</sup>의 경우 치환도를 변화하였다. 금속이온치환의 효과를 알아보기 위하여 Diffusion cell을 이용한 메탄올투과도를 측정하였다. 메탄올투과도는 1가이온의 경우 Na<sup>+</sup> > Li<sup>+</sup> > K<sup>+</sup>의 순으로 감소하였으며 이는 'Salting-out'효과에 의한 것이라 사료 되었으며 2가 및 3가 이온의 경우는 'Salting-out'효과뿐 아니라 electrostatic 가교와 금속이온의 반응성에 의존한다고 사료되었다. 또한, Li<sup>+</sup>이온의 경우 치환도에 비례하여 메탄올투과도가 감소하였는데 이는 'Salting-out'효과에 기인한다고 사료되어진다.

**Abstract** : The hydrogen ions in poly (vinyl alcohol) (PVA)/Sulfosuccinic acid (SSA) membranes substituted with Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, and K<sup>+</sup> of monovalent metal ions, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, and Ba<sup>2+</sup> of divalent metal ions, and Al<sup>3+</sup> of trivalent metal ion. In addition, Li<sup>+</sup> ions were exchanged with varying reaction time. The effects of metal ions exchanged were investigated in terms of methanol permeability using diffusion cell. The methanol permeabilities decreased in the sequence of Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, and K<sup>+</sup> and this might be due to the 'salting-out' effect while the methanol permeabilities for divalent and trivalent ion-substituted membranes were affected by the combined effects of salting-out, electrostatic crosslinking and extent of metal ion substitution. As for Li<sup>+</sup> ions, methanol permeabilities of PVA/SSA membranes decreased in proportion to the degrees of substituted Li<sup>+</sup> ions.

**Keywords** : ion exchange membrane, PVA, permeation, methanol

### 1. 서 론

이온교환막은 전위차에 의해 이온의 선택적 투과가 이루어진다. 응용분야는 전기투석, 확산투석, 전기분해, 연료전지 등이 있다[1]. 이 중 연료전지분야에서 전해질 막으로써의 양이온 교환막에 대한 연구가 최

근들어 활발히 이루어지고 있는 실정이다. 특히 직접 메탄올연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)용 전해질막에 있어서 문제가 되고 있는 메탄올크로스오버(Methanol crossover)는 음극(Anode)으로 공급되는 메탄올용액의 연료손실을 야기시키며 양극(Cathode)의 촉매층에서 산화되어 양극전위를 감소시키므로 전체 DMFC의 전위차를 크게 감소시킨다[2]. 이에 DMFC용 이온교환막은 높은 수소이온전도도,

<sup>†</sup>주저자(e-mail : jwrhim@eve.hannam.ac.kr)

낮은 메탄올투과도의 조건을 갖도록하는 연구가 진행되어져 왔다. 본 논문에서는 금속이온으로 치환된 poly(vinyl alcohol) (PVA)/Sulfosuccinic acid (SSA) 막의 메탄올 투과특성에 관하여 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

가수화된 PVA는 Aldrich(99+%, Avg. Mw. 89,000-98,000)의 제품을 사용하였고 가교제인 SSA는 Aldrich사 (70 wt.% 수용액)로부터 구입한 것을 정제없이 사용하였다. 사용된 초순수는 SK Chemical사로부터 구입한 초순수장치를 이용하였으며 메탄올은 Junsei사 (Tokyo, Japan)의 1급시약을 사용하였다. 또한 본 연구에서 사용한 1가금속화합물은 LiOH, NaOH, KOH, 2가금속화합물은  $Mg(NO_3)_2$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $Ba(OH)_2$ , 3가금속화합물은  $Al(OH)_3$ 이었으며 이들 모두 1급시약으로 Aldrich사로부터 구입하였다.

### 2.2. 막 제조

PVA/SSA 용액의 제조는 90°C에서 PVA를 초순수에 10 wt.%로 6시간 이상 교반하여 녹인 후 10 wt.%로 희석한 SSA를 PVA에 대해 17%를 첨가하여 상온에서 하루 이상 교반하였다. 제조된 PVA/SSA 용액은 Gardner knife를 이용하여 제막한 후 상온에서 24시간 이상 건조하였으며 두께는 약 30  $\mu m$ 이었다. 건조된 막을 125°C에서 1시간 동안 가교한 후 24시간 이상 초순수에 침적하였다. 금속이온치환은 준비된 막을 1 N 금속염수용액에 24시간 이상 침적한 후 초순수로 완전히 세척하여 사용하였다. 또한  $Li^+$ 이온으로 완전히 치환된 막은 0.05 M  $H_2SO_4$ 수용액에 60초, 120초, 180초 동안 침적하여  $H^+$ 로 역치환한 후 초순수에 완전히 세척하여 실험하였다.

### 2.3. 메탄올 투과도

메탄올 투과도 실험은 diffusion cell을 이용하여 측정하였다. 한쪽 방에 50 vol.% 메탄올수용액을 채우고 다른쪽 방에는 초순수를 채웠다. 두 방 사이에 위치한 막의 유효면적은 7.02  $cm^2$ 이며 클램프를 이용하여 기밀을 유지하였다. 온도측정은 thermocouple을 이용하였고 농도측정은 기체크로마토그래피 (영린 Model 680D, Porapak Q)로 수행하였다.

$$C_B(t) = -\frac{A}{V_B} \frac{DK}{L} C_A(t-t_0)$$

멤브레인, 제 12 권 제 1 호, 2002

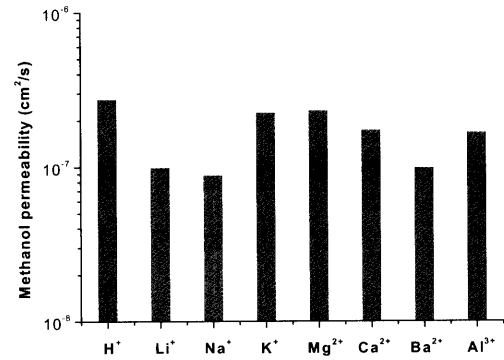


Fig. 1. Methanol permeabilities of PVA/SSA membranes substituted with various metal cations for 50 vol.% methanol solution in water at 25°C

윗 식으로부터 시간에 따른 메탄올의 농도변화를 측정하여 기울기로서 메탄올 투과도 P(DK)를 계산하였다[3].

## 3. 결과 및 토론

Figure 1은 측정온도 25°C에서 각종 금속이온으로 치환된 PVA/SSA막의 메탄올 투과도를 나타낸 것이다. 금속이온이 치환된 PVA/SSA막의 메탄올 투과도는 금속이온이 치환되지 않은 막보다 투과도가 감소한 것을 알 수 있다. 이는 'Salting-out'효과로 설명이 가능하다[4]. 즉, 금속이온으로 치환된 PVA/SSA 막은 무기이온그룹을 형성하여 유기물질보다는 물과 강한 상호작용력을 지니게 되므로 메탄올이 막을 투과하는 것을 방해하게 된다. 이와 같은 결과는 본 실험실의 과거 연구 결과인 금속이온으로 치환된 PVA/SSA 막의 투과증발공정 적용[5]과 Nafion 811, Nafion 117과 같은 이온교환막에서도 유사한 결과를 보이고 있다[6,7]. 메탄올 투과도는 1가 금속이온중에서는  $Na^+$ 으로 치환된 막에서 최소치를 보이고 있으며 2가 금속이온 중에서는  $Ba^{2+}$ 으로 치환된 막이 최소값을 나타내었다. 2가금속이온의 경우 금속이온 주위에  $-SO_3H^-$ 기가 2개 이상 존재하여야 반응이 일어나므로 금속이온치환도는 1가보다 낮아질 수 있으나 electrostatic 가교[8]로 인한 영향이 작용한 것이라 판단되어진다. Figure 2는  $Li^+$ 이온의 치환정도에 따른 메탄올 투과도를 나타낸 것이다. 즉, 완전히  $Li^+$ 으로 치환된 PVA/SSA막을 0.05 M 황산용액에 일정시간 침적함으로써 부분적으로 다시  $H^+$ 형태로 역치환한 막의 결과를 나타낸 것이며 역치환 시간의 증가에 따라

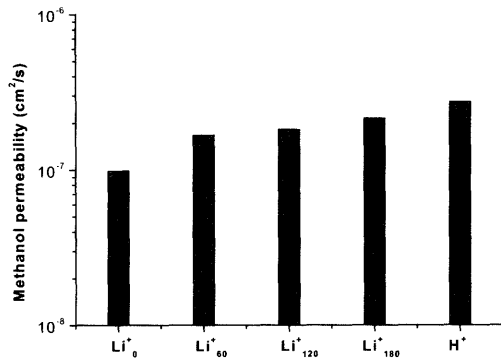


Fig. 2. Methanol permeabilities of PVA/SSA-Li<sup>+</sup> membranes substituted with reaction time interval for 50 vol.% methanol solution in water at 25°C

메탄올 투과도는 비례하며 증가하는 것을 알 수 있다. 다시 말해 Li<sup>+</sup>이온의 치환정도가 클수록 메탄올 투과도는 크게 감소하고 이는 앞서 설명한 바와 같이 'Salting-out' 효과로 기인한 것이라 사료된다.

#### 4. 결 론

17% PVA/SSA 막을 제조하여 여러 가지 금속이온으로 치환한 후 Diffusion cell을 이용하여 메탄올 투과도를 측정하였다. 사용되어진 금속이온으로는 1가로서 Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>이며, 2가로서 Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>이며, 3가로서 Al<sup>3+</sup>가 사용되었다.

- (1) 50 vol.% 메탄올 수용액에 대한 메탄올 투과도는 다음과 같은 순서로 감소하는 결과를 얻었다. 1가 금속이온치환막 : PVA/SSA-Na<sup>+</sup> > PVA/SSA-Li<sup>+</sup> > PVA/SSA-K<sup>+</sup>, 2가 금속이온치환막 : PVA/SSA-Ba<sup>2+</sup> > PVA/SSA-Ca<sup>2+</sup> > PVA/SSA-Mg<sup>2+</sup>

이와 같은 결과는 1가의 경우 'Salting-out' 효과에 의한 영향으로 그리고 2가, 3가 이온에 대한 결과는 'Salting-out' 효과와 electrostatic 가교로 인한 영향 때문이라 사료된다.

- (2) Li<sup>+</sup>이온의 치환정도에 따른 메탄올 투과도는 다음과 같은 순서로 감소하였다.

PVA/SSA-Li<sup>0</sup> > PVA/SSA-Li<sup>60</sup> > PVA/SSA-Li<sup>120</sup> > PVA/SSA-Li<sup>180</sup> > PVA/SSA-H<sup>+</sup> 이와 같은 결과는 Li<sup>+</sup>이온 치환도의 증가에 따라 메탄올 투

과도가 비례하여 감소하는 것으로 'Salting-out' 효과에 기인하는 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 논문은 2001년도 정보통신진흥연구원에서 지원하는 대학기초연구지원사업으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- Elena Vallejo, G. Pourcelly, C. Gavach, Michel Pineri, "Sulfonated polyimides as proton conductor exchange membranes," *J. Membrane Sci.*, **160**, 127-137 (1999)
- 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)
- N. Carretta, V. Tricoli, "Ionomeric membranes based on partially sulfonated poly(styrene)," *J. Membrane Sci.*, **166**, 189-197 (2000)
- V. Freger, E. Korin, J. Wisniak, and E. Korngold, "Preferential sorption in ion-exchange pervaporation membranes," *J. Membrane Sci.*, **128**, 151-162 (1997)
- Ji-Won Rhim and Ji Hyun Jun, "Salt effect of metal ion substituted membranes for water-alcohol systems using pervaporation processes," *Membrane J.(Korea)*, **11**, 133-139 (2001)
- Israel Cabasso and Zhong-Zhou Liu, "The permselectivity of ion-exchange membranes for non-electrolyte liquid mixtures," *J. Membrane Sci.*, **24**, 101-119 (1985)
- V. Tricoli, "Proton and methanol transport in poly(perfluorosulfonate) membranes containing Cs<sup>+</sup> and H<sup>+</sup> cations," *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3798 (1998)
- Wen-Jang Chen and Charles R. Martin, "Gas-transport properties of sulfonated polystyrenes," *J. Membrane Sci.*, **95**, 57-61 (1994)