

## 폴리비닐알콜을 이용한 직접메탄올 연료전지용 이온교환막 제조에 관한 연구

천 세 원 · 전 지 현 · 임 지 원<sup>†</sup> · 남 상 용\*

한남대학교 공과대학 화학공학과, 대전광역시 대덕구 오정동 133  
\*경상대학교 고분자공학과, 공학연구원, 경상남도 진주시 가좌동 900  
(2003년 8월 30일 접수, 2003년 9월 15일 채택)

### Studies on the Preparation of the Poly(vinyl alcohol) ion Exchange Membranes for Direct Methanol Fuel cell

Se Won Cheon, Ji Hyun Jun, Ji Won Rhim<sup>†</sup>, and Sang Yong Nam\*

Department of Chemical Engineering, Hannam University, Daejeon 306-791 Korea

\*Department of Polymer Science and Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 660-701 Korea

(Received August 30, 2003, Accepted September 15, 2003)

**요 약:** 본 연구는 직접메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)용 전해질 막으로 이용되는 양이온교환막의 개발에 관한 것이다. 투과증발공정에서 메탄올 Barrier로 잘 알려져 있는 Poly(vinyl alcohol)을 Base polymer로 사용하고 양이온 교환기가 포함되어 있는 Poly(acrylic acid)를 가교제로 사용하여 가교제의 함량변화에 따른 메탄올 투과도(Methanol permeability), 이온전도도(Ion conductivity), 이온교환용량(Ion exchange capacity), 함유수(Water content), 고정이온농도(Fixed ion concentration)를 통해 막 특성을 측정하였다.

메탄올 투과도와 이온전도도는 가교제인 PAA 함량이 증가함에 따라 감소하다가 15% 이상에서는 증가하는 경향을 보였다. 이것은 가교제의 함량증가로 인한 가교의 영향과 가교제에 포함되어 있는 친수성기의 도입으로 이와 같은 결과가 나타난다고 예상된다.

실험결과를 통해 DMFC에 적용가능성이 있는 막은 25°C, 50°C에서의 메탄올 투과도가  $6.49 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s,  $2.85 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s, 25°C, 50°C에서의 이온전도도가  $2.66 \times 10^{-3}$  S/cm,  $9.16 \times 10^{-3}$  S/cm, 이온교환용량이 1.32 meq/g membrane, 함유수가 0.25 g H<sub>2</sub>O/g membrane, 고정이온농도가 5.25 meq/g H<sub>2</sub>O인 PVA/PAA-160°C 15% 막으로 예측된다.

**Abstract:** Cation exchange polymer electrolyte membrane for the application of direct methanol fuel cell (DMFC) was studied. Poly(vinyl alcohol)(PVA) well known as a methanol barrier in pervaporation separation was used for the base materials and poly(acrylic acid)(PAA) was used for the crosslinking agent with various concentration. Methanol permeability, ion conductivity, ion exchange capacity, water contents and fixed ion concentration of the membranes were investigated to evaluate the performance of the fuel cell electrolyte membrane.

Methanol permeability and ion conductivity of the membranes were decreased with increasing PAA content and were increased over 15% of PAA content. These phenomena would be explained with the introduction of hydrophilic crosslinking agent. The membranes with 15% content of PAA showed methanol permeability of  $6.49 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s and  $2.85 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s at 25°C, 50°C of operating temperatures, respectively. Ion conductivities of the membrane were  $2.66 \times 10^{-3}$  S/cm,  $9.16 \times 10^{-3}$  S/cm at 25°C, 50°C of operating temperatures, respectively. Ion exchange capacity, water content and fixed ion concentration of the membrane were revealed 1.32 meq/g membrane, 0.25 g H<sub>2</sub>O/g membrane and 5.25 meq/g H<sub>2</sub>O, respectively.

**Keywords:** direct methanol fuel cell, electrolyte membrane, poly(vinyl alcohol)

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

## 1. 서론

직접메탄올 연료전지(Direct methanol fuel cell, DMFC)는 고분자 전해질 연료전지와는 달리 수소연료개질기 또는 수소저장 설비가 필요없으며 물과 혼합된 메탄올을 연료로 사용하며, 연료의 취급이 용이하고 운전온도가 낮기 때문에 초소형화가 가능하다. 이와 같은 장점으로 인하여 극한상황에 대한 적응성이 뛰어나지 못하고 폐기 시 환경공해 물질이 되는 1차 및 2차 배터리를 대체하기 위한 최적동력원으로 전지로서의 특성이 높고 출력 에너지밀도가 큰 특징이 있는 이온교환막을 이용한 DMFC가 주목을 받고 있다[1].

이러한 이온교환막은 처음 상용화된 것은 1972년 DuPont사에서 극단적인 반응조건하에서 긴 service 수명을 나타내는 불소계 이온교환수지막인 Nafion<sup>®</sup>이 발표되어 소금 전해용이나 연료전지용의 격막으로 사용되었다. 그러나 수소를 불소로 치환하는 생산 공정이 어렵고 생산단가가 높은 단점을 가지고 있다. 그리고 기존의 고분자 전해질막을 DMFC에 사용하는데 있어 주된 문제점이 되는 것은 연료가 되는 메탄올이 상당량 anode에서 cathode로 고분자전해질막을 투과하여 cathode 전극과 상호반응을 일으키는 것이다. 이러한 상호반응으로 인해서 cathode전위가 감소하며 전지전압의 손실이 발생하게 된다[2].

따라서 Methanol crossover현상이 심하여 DMFC의 실용화에 큰 장애요인이 되고 있으며 이에 열적·화학적으로 안정하고 메탄올의 투과가 적은 Nafion<sup>®</sup> 대체막에 대한 연구가 꾸준히 증가 추세에 있다. 즉 DMFC 성능을 개선시키기 위한 연구의 큰 영역은 고분자전해질막에 있으며 methanol crossover에 대한 영향을 최소화시킬 수 있는 소재개발이 우선적으로 요구되는 실정이다.

이러한 문제의 해결을 위해 Pivovar와 Cussler[3] 등은 투과증발 막분리공정에서 메탄올 저항체로 잘 알려진 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol, PVA)을 이용한 전해질막 연구를 하였다. PVA는 우수한 기계적물성과 인체적합성으로 인하여 생체고분자로서의 응용도 활발히 전개되고 있는 물질이며 친수성과 화학적 안정성이 높고 막 제조가 용이하며 가교결합, grafting 등과 같은 개질이 쉽고 이로 인해 막의 화학적 구조변화를 통한 선택도의 증가를 가져올 수 있다[4]. 그리고 폴리아크릴산

(polyacrylic acid, PAA) 또한 우수한 특성으로 인하여 PVA/PAA블렌드는 Mulder 등에 의해서 블렌드가 하나의 유리전이온도를 나타내는 것으로 상분리가 없는 균일한 형태의 블렌드임이 밝혀졌다[5]. Mulder 등은 이막을 이용하여 톨루엔/에탄올 혼합용액으로부터 에탄올을 선택적으로 제거하는데 우수하다는 결과를 발표한 바 있다[6].

또한 Rhim 등은 같은 형태의 막으로 대표적인 극성/비극성계인 MTBE(methyl t-butyl ether)/메탄올 혼합용액으로부터 메탄올을 선택적으로 제거하는데 우수한 결과를 확인하여 보고하였다[7]. 이와 더불어 PVA막이 물분자와 에탄올이나 메탄올 분자들을 선택적 투과하는 특성 때문에 에탄올-물 공비점을 극복할 수 있으므로 에탄올 탈수화 공정에 많이 이용될 수 있다고 보고한 바 있다[7-9]. 그리고 본 실험실에서는 지난 수년 동안 PVA와 여러 가교제 및 선평화 폴리선평 등을 이용하여 이온교환막과 투과증발 및 여러 막분리공정에 대해 보고해 왔다[10-13].

일반적으로 PVA/PAA 블렌드 막의 경우 120~150°C의 온도에서 1시간 이상 반응시키는 경우 PVA의 -OH기와 PAA의 -COOH기 사이의 에스테르화반응에 의한 가교반응이 나타나는 것으로 알려져 있다[14]. 따라서 본 연구에서는 PVA에 가교제로써 친수성기를 가지고 있는 PAA를 첨가하여 온도에 따른 메탄올투과도, 이온전도도 및 성능 평가 및 기존의 막들과 비교를 통하여 직접메탄올 연료전지의 사용 가능 여부를 확인하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 막의 제조(Membrane preparation)

가수화된 Poly(vinyl alcohol, PVA)은 평균분자량이 89,000~98,000이고, 가교제인 poly(acrylic acid, PAA)는 평균분자량이 2,000이었다. 위 시약들은 모두 Aldrich co.에서 구입하여 전 처리 없이 사용하였다. PVA/PAA 수용 10 wt%로 희석한 PAA를 PVA에 대해 5~19 wt%로 증가시키며 첨가한 후 상온에서 하루이상 교반하였다.

제조된 PVA/PAA solution은 Gardner knife를 이용하여 casting한 후 상온에서 하루이상 건조하였다. 건조된 막을 150, 160°C에서 한 시간 동안 가교한 후 24시간이상 초순수에 침적하여 실험하였다.

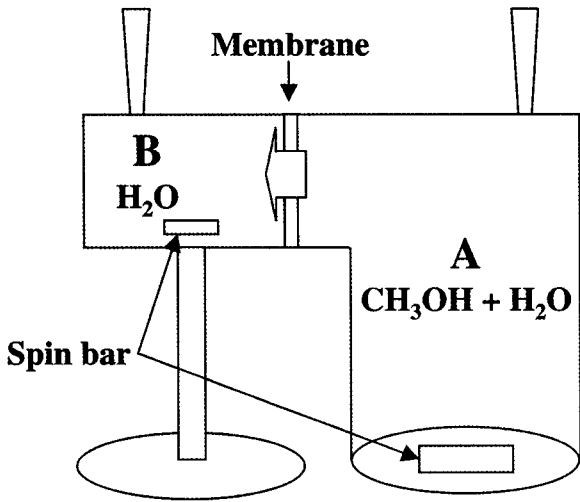


Fig. 1. Diffusion cell for methanol permeability.

2.2. 메탄올 투과도(Methanol permeability)

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

실험시 교반을 시켜주었으며 온도측정은 Thermocouple을 이용하였고 농도측정은 Porapak Q packed column이 장착된 Gaschromatograph(영린 Model 680D)로 수행하였다.

메탄올 투과도는 시간에 따른 농도변화를 측정하여 아래의 식(1)의 기울기로부터 계산하였다[15,16].

$$C_{B(t)} = \frac{AP}{V_B L} C_A(t - t_0) \quad (1)$$

여기서,  $C_B(t)$ 는 시간t에서의 chamber B의 메탄올 농도,  $C_A$ 는 chamber A의 메탄올 농도,  $V_B$ 는 chamber B의 부피, L은 막의 두께, A는 막의 유효면적 그리고 P는 permeability이다.

2.3. 이온전도도(Ion conductivity)

이온전도도를 측정하기 위하여 이온전도도 측정용 셀을 Fig. 2와 같이 제작하였다. 먼저 제조된 막을 초순수에서 하루 이상 처리시킨 후 측정용액인 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  수용액에 24 h 침적하였다. 준비된 막을 그림과 같이 셀 중앙에 위치시키고 양쪽 방에 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  수용액을

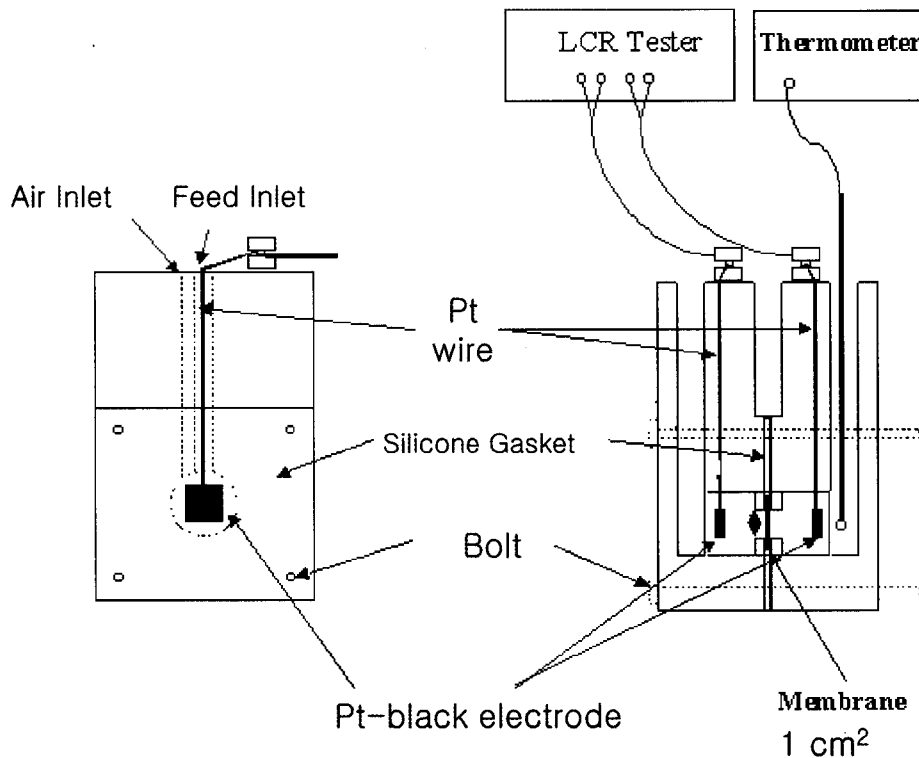


Fig. 2. Experimental apparatus for measuring ion conductivity of membrane.

채워준 뒤 항온수조 중에서 온도를 일정하게 유지되도록 하고 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 전극은 Pt-black(1×1 cm<sup>2</sup>)으로 직접 제작하여 사용하였으며, 주파수 1000 Hz, 전압 1V에서 LCR hitester (Reactance Capacitor Resistor tester, Hioki Model 3522)로 전기저항을 측정하였다(R<sub>1</sub>). 다음은 막을 꺼낸 후 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액의 저항을 측정하였다(R<sub>2</sub>). 막의 전기저항 R은 R<sub>2</sub>-R<sub>1</sub> 으로부터 구하였다. 이렇게 구한 막의 저항 값을 아래의 식으로 이온전도도 K값을 구하였다[17].

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

여기에서 K는 이온전도도, ρ는 비저항이며, l은 막의 두께, R은 막의 전기저항이며, S는 막의 유효면적이다.

2.4. 함수율(Water content)

시료 막을 준비하여 초순수에 하루이상 충분히 침적한 후 꺼내어 여과지로 표면에 부착한 수분을 빨리 닦아낸 후 밀폐용기에 넣고 무게를 측정하였다. 이를 10회 이상 반복하여 평균값을 취하였다. 다음으로 이것을 진공 건조기에 3일 이상 넣어 수분을 완전히 제거한 후 밀폐용기에 옮겨 다시 무게를 측정하였다. 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 하루이상 침적시킨다. 하루이상 -COOH<sup>+</sup>형태가 -COONa<sup>+</sup>형태로 치환되도록 한 후 0.1N HCl을 이용하여 적정함으로서 NaOH의 감소량을 측정하여 아래의 식으로부터 IEC을 구하였다.

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

여기에서 Y는 소모된 HCl의 양, N<sub>NaOH</sub>는 NaOH의 노

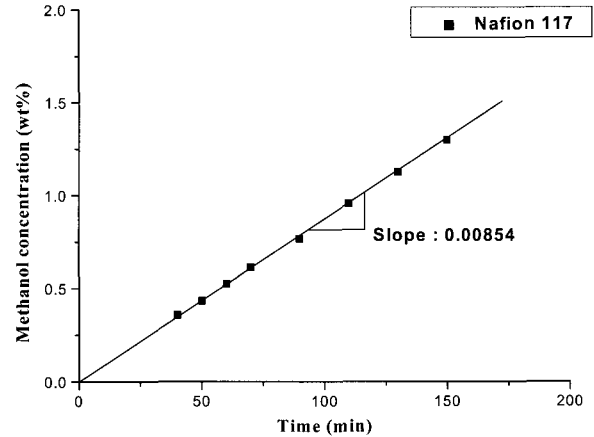


Fig. 3. Typical diffusion data : The methanol-water solution was 2 M. The slope of these line is proportional to the methanol permeability.

르말농도, N<sub>HCl</sub>는 HCl의 노르말 농도이다.

2.6. 고정이온농도(Fixed ion concentration)

고정이온농도는 일반적으로 선택도에 비례하는 인자로 알려져 있다.

이온교환용량(IEC)과 함수율(W)로부터, 막 중의 수분에 대한 고정이온농도 A<sub>w</sub>(meq/g H<sub>2</sub>O)를 다음과 같은 식으로 구하였다[18,19].

$$\text{고정이온농도}(A_w) = \frac{IEC}{W}$$

3. 결과 및 토의

3.1. 메탄올 투과도(Methanol permeability)

메탄올 투과도는 diffusion cell을 사용하여 측정하였다. 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 2.11×10<sup>-6</sup>cm<sup>2</sup>/s이다. 같은 방법으로 가교제 함량 5 wt%~19 wt% 까지의 PVA/PAA 막을 각각 가교온도 150°C, 160°C에서 가교시켜 메탄올 투과도를 측정하였으며 Fig. 4는 25°C에서 가교제인 PAA 함량 변화에 따른 메탄올 투과도를 나타낸 것이며, Fig. 5는 50°C에서의 메탄올 투과도를 나타낸 것이다. 투과 온도 50°C에서의 메탄올 투과도가

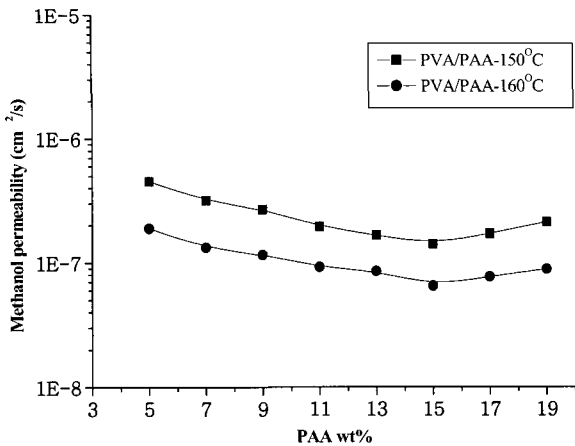


Fig. 4. Methanol permeability vs. PAA wt% at 25°C.

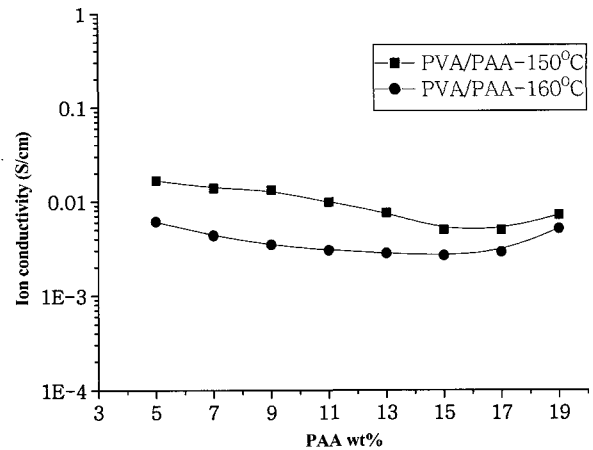


Fig. 6. Ion conductivity vs. PAA wt% at 25°C.

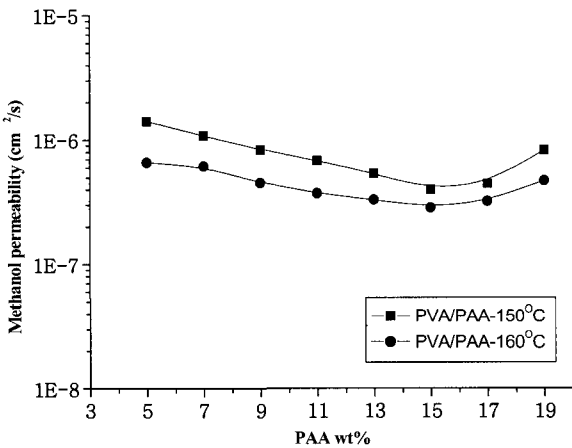


Fig. 5. Methanol permeability vs. PAA wt% at 50°C.

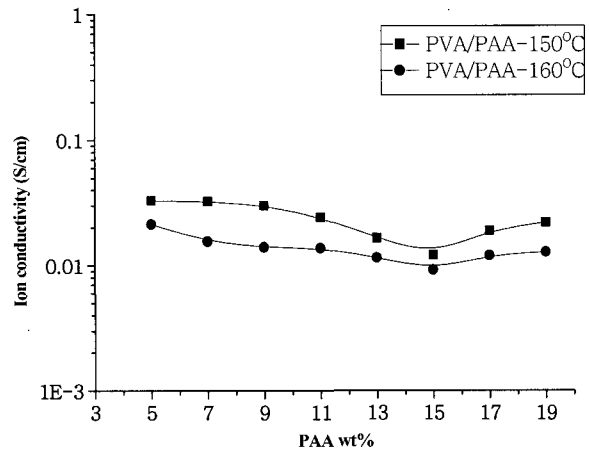


Fig. 7. Ion conductivity vs. PAA wt% at 50°C.

20°C에서의 투과도보다 증가했음을 알 수 있는데 이는 투과온도의 영향에 따른 결과라고 판단된다. 전체적으로 Fig. 4와 Fig. 5는 모두 같은 경향을 나타내고 있는데 가교온도 150°C와 160°C를 비교하면 160°C에서 가교가 더 많이 이루어져 메탄올투과도가 상대적으로 감소함을 알 수 있다. 가교제인 PAA함량이 증가함에 따라 메탄올 투과도는 감소하다가 가교제의 함량이 15 wt%가 되는 지점에서부터는 다시 증가하는 경향을 보이고 있다. 이처럼 메탄올 투과도가 감소하다가 증가하는 이유는 첨가하는 가교제의 함량이 증가함에 따라 막의 가교가 많이 이루어져 메탄올이 투과할 수 있는 막내의 Free Volume 감소와 가교제인 PAA가 포함하는 양이온 교환기이자 친수성기의 영향을 고려해야 할 것이다. 즉 15 wt%까지의 결과에서 가교제의 함량이 증가함에 따라 메탄올 투과도가 감소하는 것은 막내의

Free Volume이 감소하는 것에 영향을 더 많이 받을 것이고, 15 wt%부터 메탄올 투과도가 증가하는 것은 가교제 증가와 함께 친수성기도 증가하여 영향을 받은 것이라 사료된다. 그리고 가교제의 함량을 증가시킨다고 해서 막의 가교가 많이 이루어지지 않는다는 것을 알 수 있었고 PAA의 함량이 15 wt% 이상부터는 가교제의 역할로 어느 정도 한계가 있는 것으로 사료된다.

### 3.2. 이온전도도(Ion conductivity)

준비된 막의 이온전도도는 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 전해질 용액으로 측정하였으며 상용화된 Nafion 117의 이온전도도의 측정결과는 25°C에서 8.24×10<sup>-2</sup> S/cm의 값을 나타내었다. Fig. 6과 7은 측정온도 25°C, 50°C에서 PVA/PAA막의 이온전도도를 PAA함량 증가에 따라 나타낸 것이다. 이온전도도 역시 가교제의 함량이 15 wt%가

되기 전까지는 감소하다가 15 wt% 이후부터는 증가하는 메탄올 투과도와 같은 경향을 보여주고 있다. PVA/PAA막은 PAA함량의 증가에 따라 자유부피의 감소로 인해 15 wt%까지는 이온전도도가 감소하고 양이온교환기의 증가로 인해 15 wt% 이후부터는 이온전도도가 다시 증가하는 결과가 나타난다. 가교온도가 증가함에 따라 이온전도도는 감소했고, 측정온도가 증가함에 따라서는 상대적으로 증가했음을 알 수 있었다.

일반적으로 막을 통한 이온 전도 메커니즘은 2가지 경로가 있다[20]. 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/PAA 막에서 'Jump' 메커니즘을 적용해보면 수소이온이 물분자에 붙어 이동하므로 이온전도도가 크게 영향을 받지 않았을 것이다. 그래서 'Jump' 메커니즘 보다는 PAA함량의 증가에 따른 막내의 자유부피가 감소하여 수소이온과 결합한  $H_3O^+$  나  $CH_3OH_2^+$  와 같은 착이온이나 이보다 더 큰  $H_3O_2^+$ ,  $H_7O_3^+$ , 그리고  $H_9O_4^+$  와 같은 큰 형태의 분자들이 막으로 이동하는 것에 영향을 받아서 이온전도도가 감소하는 경향을 나타났다고 사료된다. 특히 여기서 메탄올투과도와 이온전도도의 결과의 거동을 비교하여 보면 매우 유사함을 알 수 있다. 위와 같은 이온전도도와 메탄올투과도의 결과에서 'Vehicle' 메커니즘이 PVA/PAA막에서 더 우세하게 작용했을 거라 생각할 수 있다. 그러나 보다 더 정확한 메커니즘을 규명하려면 각 수소이온에 대한 이동물분자수로 정의되는 이른바 'electro-osmotic drag' 실험을 수행하여야 한다.

3.3. 함수율(Water content)

Fig. 8은 PAA함량 변화에 따른 함수율을 나타낸 것이다. 일반적인 경우 가교제의 증가는 함수율의 감소를 나타내며 함수율이 작은 것은 막의 swelling효과가 적다는 것을 의미하는 것으로 전해질의 막내로의 침투가 어렵지만 선택적인 투과에 유리함을 의미한다[21]. 현재 DMFC에 사용되고 있는 Nafion 117의 경우 함수율은 0.37 g H<sub>2</sub>O/g membrane로 알려져 있다[22]. Fig. 8에서 보면 알 수 있듯이 가교제의 함량이 증가함에 따라 함수율이 감소하다가 15 wt% 이상부터는 다시 증가한다. 이는 PAA 함량의 증가에 따라 가교도가 증가하

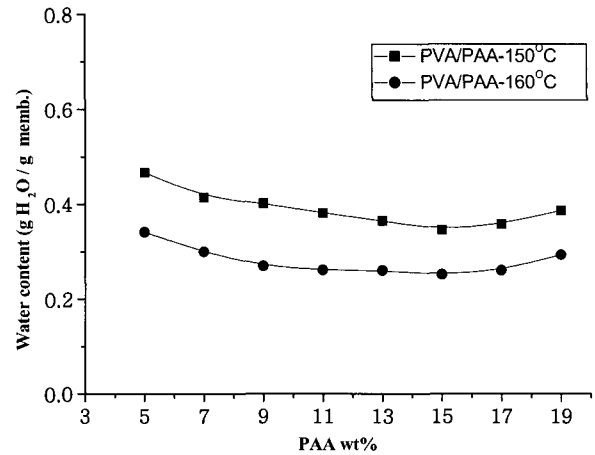


Fig. 8. Water content vs. PAA wt% at 25°C.

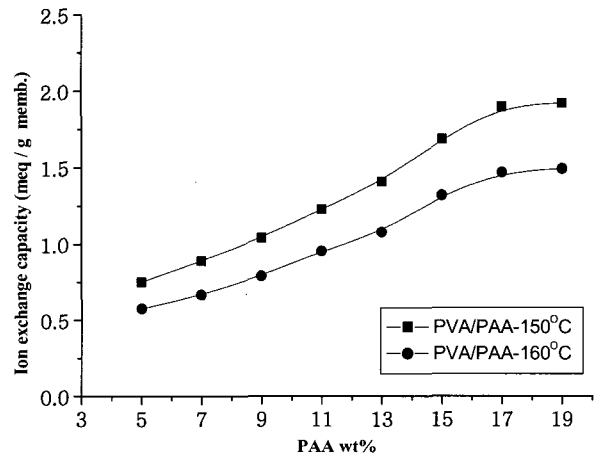


Fig. 9. Ion exchange capacity vs. PAA wt%.

여 고분자 사슬간의 운동성을 억제하고 swelling 효과가 억제되어 전반적으로 감소하는 경향을 나타내었다고 사료된다. 그러나 PAA함량이 15 wt% 이상부터는 가교제의 역할보다는 친수성기의 증가로 인한 결과로 함수율이 증가했다고 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 약0.91 meq/g membrane으로 알려져 있다[23]. Fig. 9는 가교제의 함량 증가에 따른 IEC를 나타낸 것이다.

그림에서 보는 것과 같이 가교제의 함량이 증가함에 따라 양이온교환기의 증가를 의미하므로 IEC도 같이 증가하는 경향을 나타낸다. 그러나 PAA함량이 17 wt%

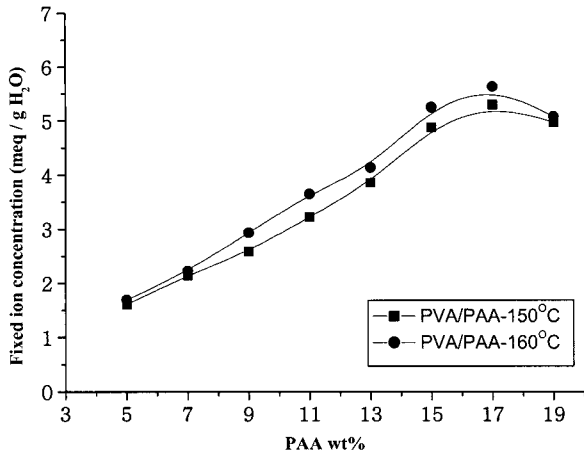


Fig. 10. Fixed ion concentration vs. PAA wt%.

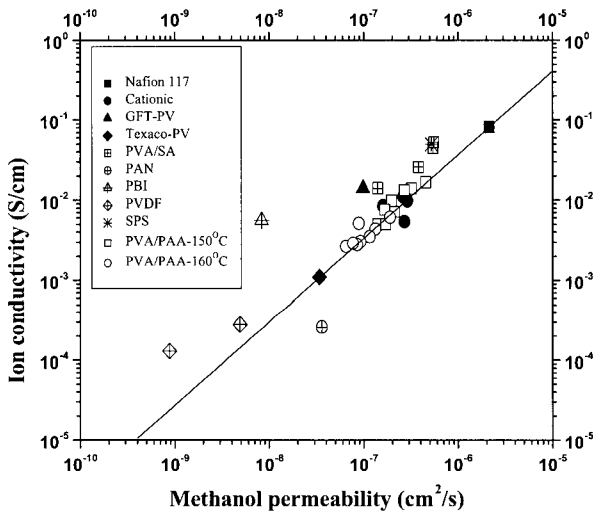


Fig. 11. Ion conductivity versus methanol permeability at 25°C: Our target membrane would be located in the upper left-hand corner of the figure. None of the membranes which we studied is.

이상부터는 IEC증가의 정도가 감소함을 나타내었다. 이것은 PVA에 PAA가 가교됨에 있어 어느 정도의 한계가 있다는 것으로 예측된다. 그리고 가교온도가 높을수록 가교도가 증가하여 가교온도 160°C가 150°C보다 더 낮음을 알 수 있었다.

3.5. 고정이온농도(Fixed ion concentration)

PAA함량에 따른 고정이온농도를 Fig. 10에 나타내었다. 고정이온농도란 이온교환용량을 함수율로 나눈 값으로 가교제의 함량에 따라 증가하는 경향을 보이다가 17 wt%부터 감소하는 경향이 나타난다. 일반적으로 고

정이온농도와 선택도는 비례하는 것으로 알려져 있다 [24]. 상용화된 양이온교환막 중 선택도 90% 이상 되는 막의 고정이온농도는 약 5~14.3 meq/g H<sub>2</sub>O의 범위에 있다[25]. PVA/PAA막의 경우 가교온도 150°C의 PAA 함량 17 wt%일때와 가교온도 160°C의 15~19 wt%의 막들이 이 범위에 만족하므로 선택도 90% 이상이 될 거라 예상된다.

3.6. 메탄올투과도와 이온전도도의 관계

양이온교환막의 메탄올투과도와 이온전도도의 관계는 일반적으로 비례한다. 즉 메탄올투과도 감소를 위한 막을 제조하면 이온전도도 역시 감소하며 이온전도도 증가를 위한 막을 제조하면 메탄올투과도 또한 증가한다는 것이다. 이것은 양이온교환기가 친수성기이기 때문이며 DMFC에 양이온교환막을 적용함에 있어서 가장 큰 문제점이기도 하다. Fig. 11은 상용화된 양이온교환막과 DMFC에 적용을 위해 연구된 막들의 메탄올투과도와 이온전도도의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 대부분의 점들은 대각선 부근 가까이 나타나고 있으며 이는 메탄올투과도와 이온전도도의 관계를 설명하는 중요한 자료가 된다. 또한 본 연구에서 시도된 PVA/PAA막도 이 영역을 벗어나지 못하고 있다. DMFC적용을 위한 양이온교환막의 개발은 우선적으로 메탄올투과도와 이온전도도결과가 Fig. 11의 대각선 위 좌상쪽으로 나타나져야 할 것이다.

4. 결 론

Poly(vinyl alcohol)과 가교제 PAA를 이용한 양이온교환막의 DMFC의 적용을 위한 막특성 실험에서 메탄올 투과도 측정과 이온전도도 측정 결과 가교제인 PAA함량이 증가함에 따라 PVA/PAA-150°C, PVA/PAA-160°C 모두 15 wt%까지는 감소하는 경향을 보이다가 15 wt% 이후부터는 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 메탄올 투과도, 이온전도도와 가교온도 사이에는 반비례 관계가 성립함을 알 수 있었다. 이온교환용량과 함수율 측정을 통해서 선택도에 비례하는 고정이온농도를 구할 수 있었고 상용화되는 선택도 90% 이상의 막의 고정이온농도 범위는 약 5~14.3 meq/g H<sub>2</sub>O의 값을 나타내었고, 본 연구에서는 PVA/PAA-150°C 17 wt%와 PVA/PAA-160°C 15~19 wt%가 이 조건에 만족하였다. 일반적으로 상용막의 메탄올 투과도와 이

온전도도와의 관계는 비례적인 관계이고 PVA/PAA 막을 이용한 본 실험에서도 알 수 있었다. 실험결과를 통해 DMFC에 적용가능성이 있는 막은 측정온도 25°C, 50°C에서의 메탄올 투과도가  $6.49 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s,  $2.85 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s, 그리고 이온전도도가  $2.66 \times 10^{-3}$  S/cm,  $9.16 \times 10^{-3}$  S/cm, 이온교환용량이 1.32 meq/g membrane, 함수율이 0.25 g H<sub>2</sub>O/g membrane, 고정이온농도가 5.25 meq/g H<sub>2</sub>O인 PVA/PAA-160°C 15% 막으로 예상된다.

### 참 고 문 헌

1. C. K. Dyer, "Replacing the battery in portable electronics", *Scientific American*, July, **281**(1), 88 (1999).
2. M. P. Hogarth and G. A. Hard, "Direct Methanol Fuel Cell", *Platinum Met. Rev.*, **40**(4), 150 (1996).
3. Bryan S. Pivovar, Yuxin Wang, E.L. Cussler, "Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **154**, 155-162 (1999).
4. S. Y. Kim, H. S. Shin, Y. M. Lee, and C. N. Jeong, "Properties of electroresponsive poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) IPN hydrogels under an electric stimulus", *J. App. Polym. Sci.*, **73**, 1675 (1999).
5. H. C. Park and M. H. V. Mulder, "Pervaporation of alcohol-toluene mixtures through polymer network hydrogels composed of poly(vinyl alcohol) and poly(acrylic acid)", *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 479 (1998).
6. H. C. Park, R. M. Meertens, and M. H. V. Mulder, "Sorption of alcohol-toluene mixtures in poly(acrylic acid)-poly(vinyl alcohol) blend membranes and its role on pervaporation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 4408 (1998).
7. J. W. Rhim and Y. K. Kim, "Pervaporation separation of MTBE-methanol mixture using PVA/PAA crosslinked membranes", *Membrane J.*, **8**, 235 (1998).
8. 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).
9. 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).
10. 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).
11. 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).
12. S. W. Cheon, S. H. Hong, H. S. Hwang, S. I. Jeong, and J. W. Rhim, "The effect of PAA on the characterization of PVA/SSA ion exchange membrane", *Membrane J.*, **13**, 118-124 (2003).
13. J. W. Rhim, H. B. Park, C. S. Lee, J. H. Jun, Y. M. Lee, "Proton conductivity and methanol permeability of crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group", Submitted to *J. Membr. Sci.*, (2003).
14. C. Vauclair, H. Tarjus, and P. Schaetzel, "Perselective properties of PVA-PAA blended membrane used for dehydration of fuel oil by pervaporation", *J. Membr. Sci.*, **125**, 293 (1997).
15. V. Tricoli, "Proton and methanol transport in poly(perfluorosulfonate)membranes containing Cs<sup>+</sup> and H<sup>+</sup> cations", *J. Electrochem. Sci.*, **145**, 3798 (1998).
16. E. L. Cussler, *Diffusion*, Cambridge University Press, (1984).
17. 中垣正幸, 膜學實驗法, 喜多見書房, (昭和 59年)
18. G. J. Hwang and Toshiyuki Nagai, *J. Mem. Soc.*, **156**, 61-65 (1999).
19. W. Cui, J. Kerres, and G. Eigenberger, *Separation and Purification Technology*, **14**, 145-154 (1998).
20. Bryan S. Pivovar, Yuxin Wang, and E. L. Cussler,



- “Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells”, *J. Membr. Sci.*, **154**, 155-162 (1999).
21. 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).
  22. T. Lehtinen, G. Sundholm, *J. A. Electrochem.*, **29**, 677-683 (1999).
  23. 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).
  24. 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).
  25. 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).