

Poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid-co-maleic acid) 이온교환막에 이온전도도 향상을 hydroquinonesulfonic acid 첨가 연구

황 호 상 · 임 지 원[†]

한남대학교 공과대학 화학공학과 대전광역시 대덕구 오정동 133
(2003년 1월 29일 접수, 2003년 3월 2일 채택)

Studies on the Addition of the Hydroquinonesulfonic Acid to Poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid-co-maleic acid) Membranes to Improve the Ion Conductivity for Fuel Cell Applications

Ho Sang Hwang and Ji Won Rhim[†]

Department of Chemical Engineering, Hannam University, Daejeon 306-791, Korea
(Received January 29, 2003, Accepted March 2, 2003)

요 약: 본 연구는 직접메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell)에 적용가능한 양이온교환막 개발에 관한 것으로 poly(vinyl alcohol) (PVA)에 가교제로 poly(acrylic acid-co-maleic acid) (PAM)와 hydroquinonesulfonic acid (HQSA)를 이용하여 가교제의 함량을 변화시키면서 막을 제조하였다. 제조한 막은 가교제의 함량 변화에 따라 메탄올 투과도, 이온전도도를 측정하였으며 기본적인 이온교환막의 특성인 함수율, 이온교환용량 그리고 고정이온농도 등을 측정하였다. PAM 함량이 증가함에 따라 메탄올 투과도와 이온전도도 및 함수율이 조금 증가하는 추세를 보이다 9 wt%부터 감소하는 경향을 보였는데 이는 PAM의 친수성기보다는 가교효과의 영향이라 사료되며 HQSA 함량을 변화시켰을때는 이온전도도, 함수율 그리고 이온교환용량이 전반적으로 증가하였는데 그 증가폭은 미비하였다.

Abstract: This paper concerns the development of a cationic polymeric membranes for direct methanol fuel cell. The crosslinked poly(vinyl alcohol) (PVA) membranes with poly(acrylic acid-co-maleic acid) (PAM) and hydroquinonesulfonic acid (HQSA) as the crosslinking agents were prepared according to the amount of crosslinking agents. The resulting membranes were characterized in terms of methanol permeability, proton conductivity, water content and ion exchange capacity. The methanol permeability and proton conductivity increased with increasing PAM content up to 9 wt% and then decreased. This trend is considered the effect of the crosslinking rather than the introduction of hydrophilic groups. When the HQSA contents were varied, no interesting increases of proton conductivity, water content and ion exchange capacity were found.

Keywords: poly(vinyl alcohol), poly(acrylic acid-co-maleic acid), hydroquinonesulfonic acid, methanol permeability, proton conductivity

1. 서 론

소형 전자기기 산업의 급성장과 수송용 및 발전용에 따른 고성능 전원에 대한 수요가 크게 증가하고 있으며 특히 휴대폰, 휴대용 단말기, 노트북 및 기타 이동통신 장비형 전원으로 사용될 수 있는 장수명의 고에

너지 밀도를 가진 이동전원 기술이 요구되고 있다. 이들 대체용 전원들 중에서 연료전지는 천연가스, 석탄가스 등의 연료가 가진 화학에너지를 전기화학반응에 의하여 연속적으로 직접 전기에너지로 변환시키는 신개념의 전원기술이다. 따라서 원리상 열기관이 갖는 열역학적인 제한(Carnot 효율)을 받지 않기 때문에 조업중 소음이 없으며 일반전지와 달리 연료의 연속적인 공급이 가능하며 단위면적당, 단위무게당 고출력을 얻

[†]주저자(e-mail : jwrhim@hannam.ac.kr)

을 수 있는 등 기존의 에너지 전환방식에 비하여 많은 장점이 있으므로 에너지 수요 및 공급부문의 넓어진 선택폭과 다양성을 배경으로 연료전지의 중요성이 커질 것으로 기대하고 있다.

연료전지는 전해질의 종류와 운전온도에 따라 인산형, 용융탄산염, 고체산화물, 고분자전해질, 직접메탄올 연료전지로 크게 구분할 수 있다. 이상의 연료전지들은 연료원으로 수소를 사용하기 때문에 탄화수소 계열 연료전지로부터 수소를 만들어 주는 연료개질기를 필요로 한다. 연료전지 발전을 전력사업용인 현지 설치(on site) 또는 발전소 대체용으로 사용할 때는 연료개질기를 부착하여도 크거나 기술적으로 별문제가 되지 않으나 연료전지를 이동용이나 수송용 전원 또는 벽지 등의 소규모 전원으로 사용할 때는 크거나 사용 연료에 제약이 있게 된다. 직접메탄올 연료전지(Direct methanol fuel cell)는 메탄올 연료와 공기중의 산소가 반응하여 발전하는 형태로 연료개질기를 필요로 하지 않아 이와 같은 문제를 해결할 수 있어 최근 각광받는 연료전지의 분야이다. DMFC는 PEMFC와 같이 고분자 전해질을 사용하는 형태로 크게 보면 PEMFC의 한 종류로 취급되어질 수 있다. 그러나 DMFC는 연료로 메탄올을 사용하기 때문에 기존의 수소나 다른 연료를 사용하는 연료전지에 비해 가격이 저렴하고 취급이 용이하며 저장이 간편하기 때문에 전기 자동차용 연료원으로서 이용 가능성이 높으며, 연료 개질기와 수소저장설비가 별도로 필요로 하지 않기 때문에 스택을 운전하는 시스템 구성이 비교적 단순하고 소형화가 가능하여 휴대전화, 노트북, 컴퓨터 등의 배터리 대체용 휴대전원으로 하는 small fuel cell 또는 micro fuel cell 개념으로 제안되어지고 있다[1,2].

최근 연구보고서에 의하면 DMFC를 이용하여 휴대용 전화기를 대기신호 상태에서 몇 주일 동안 켜 놓을 수 있고 니켈-카드뮴 배터리보다 50배의 긴 수명을 가질 수 있는 배터리 대체 연료전지의 개발을 예고하고 있다[3].

하지만, 이러한 DMFC의 상업화에 있어서의 문제점은 촉매피독현상에 의해 전력밀도가 기존의 연료전지 시스템에 비해 낮다는 것과 막-전극 접합체(membrane-electrode assembly, MEA)에 사용되고 있는 Nafion과 같은 기존의 고분자전해질막이 DMFC의 운전조건에 최적화되지 않았으며, 상업적으로 이용할 만한 경제적인 고분자전해질막이 전 세계적으로 개발되지 않고 있

다는 점이다. 특히 기존 고분자전해질막들의 사용은 연료가 되는 메탄올이 상당량 anode에서 cathode로 고분자전해질막을 투과하여 cathode전극과 상호반응을 일으키는 methanol crossover 현상을 발생시킨다는 것이다. 이러한 상호반응으로 인하여 cathode전위가 감소하며 전지전압의 손실이 발생하게 된다[4]. 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 [5] 등은 투과증발 막분리공정에서 메탄올 저항체로 잘 알려진 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol, PVA)를 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[6]. 그리고 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAA) 또한 우수한 특성으로 인하여 PVA/PAA 블렌드는 Mulder 등에 의해서 블렌드가 하나의 유리전이온도를 나타내는 것으로 상분리가 없는 균일한 형태의 블렌드임이 밝혀졌다[7]. Mulder 등은 이 막을 이용하여 톨루엔/에탄올 혼합용액으로부터 에탄올을 선택적으로 제거하는데 우수하다는 결과를 발표한 바 있다.[8]

또한 Rhim 등은 같은 형태의 막으로 대표적인 극성/비극성제인 MTBE (methyl t-butyl ether)/메탄올 혼합용액으로부터 메탄올을 선택적으로 제거하는데 우수한 결과를 확인하여 보고하였다. 이와 더불어 PVA막이 물분자와 에탄올이나 메탄올 분자들을 선택적 투과하는 특성 때문에 에탄올-물 공비점을 극복할 수 있으므로 에탄올 탈수화 공정에 많이 이용될 수 있다고 보고한바 있다[9-11]. 그리고 본 실험실에서는 지난 수년 동안 PVA와 여러 가교제 및 설폰화 폴리설폰 등을 이용하여 이온교환막과 투과증발 및 여러 막분리공정에 대해 보고해 왔다[12-15].

본 고에서는 poly(vinyl alcohol)과 가교제로 poly(acrylic acid-co-maleic acid), hydroquinonesulfonic acid를 이용한 직접메탄올 연료전지용 이온교환막의 제조에 관한 것으로 PVA는 우수한 기계적물성과 인체적합성으로 인하여 생체고분자에 응용되며 친수성과 화학적 안정

성이 높고 막 제조가 용이하고 가교결합, grafting 등과 같은 개질이 쉽고 이로 인해 막의 화학적 구조변화를 통한 선택도의 증가를 가져올 수 있다. 첫째, 고분자 가교제인 PAM과 HQSA를 이용하였으며 가교제의 함량변화 즉, PAM을 5 wt%로 고정시키고 HQSA의 함량을 변화시켰으며 둘째, HQSA를 5 wt%로 고정시키고 PAM의 함량변화에 따른 메탄올 투과도, 이온전도도 등을 통한 특성 및 성능 평가를 통하여 직접메탄올 연료전지의 적용 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 막의 제조(Membrane Preparation)

가수화된 PVA는 평균분자량이 89,000~98,000이고, 가교제인 PAM과 HQSA는 분자량이 각각 3,000, 228.27이다. 위 시약들은 모두 Aldrich co.에서 구입하여 전 처리 없이 사용하였다. PVA/PAM/HQSA 수용액을 제조하기 위하여 90°C에서 PVA를 초순수에 10 wt%로 6시간 이상 교반하면서 녹인 후 10 wt%로 희석한 PAM과 HQSA를 PVA에 대해 각각 5~13 wt%로 증가시키며 첨가한 후 상온에서 하루이상 교반하였다.

제조된 PVA/PAM/HQSA solution은 Gardner knife를 이용하여 casting한 후 상온에서 하루이상 건조하였다. 건조된 막을 150°C에서 한 시간 동안 가교한 후 24시간 이상 초순수에 침적하여 실험하였다.

2.2. 메탄올 투과도(Methanol Permeability)

메탄올 투과도 실험은 Fig. 1과 같은 diffusion cell을 이용하여 측정하였다. 한쪽 방($V_A = 250$ mL)은 2 M 메탄올수용액을 채우고 다른 쪽 방($V_B = 35$ mL)에는 초순수를 채웠다. 두방사이에 위치한 막의 유효면적은 7.02 cm^2 이며 클램프를 이용하여 기밀을 유지하였다. 실험시 교반을 시켜주었으며 온도측정은 Thermocouple을 이용하였고 농도측정은 Porapack Q packed column이 장착된 Gaschromatograph (영린 Model 680D)로 수행하였다.

메탄올 투과도는 시간에 따른 농도변화를 측정하여 아래의 식(1)의 기울기로부터 계산하였다[16,17].

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

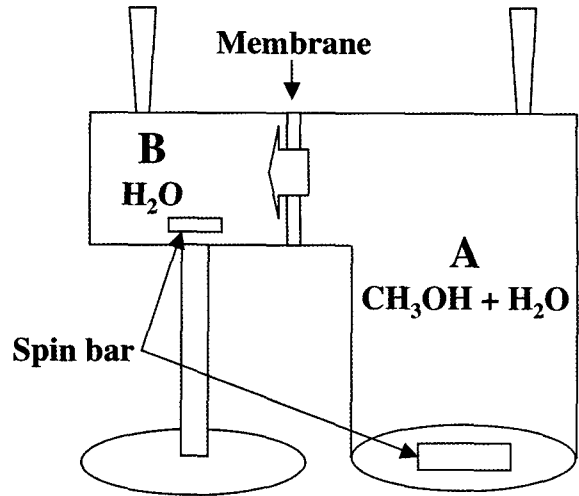


Fig. 1. Two chamber diffusion cells used to measure methanol permeability through PVA/PAM/HQSA membranes in this study.

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 cell을 Fig. 2와 같이 제작하였다. 먼저 제조된 막을 초순수에서 하루 이상 침적시킨 후 측정용액인 1 M H_2SO_4 수용액에 24시간 침적하였다. 준비된 막을 그립과 같이 cell 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 (1×1 cm^2)으로 직접 제작하여 사용하였으며, 주파수 1000 Hz, 전압 1 V에서 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[18].

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

여기에서 K 는 이온전도도, ρ 는 비저항이며, l 은 막의

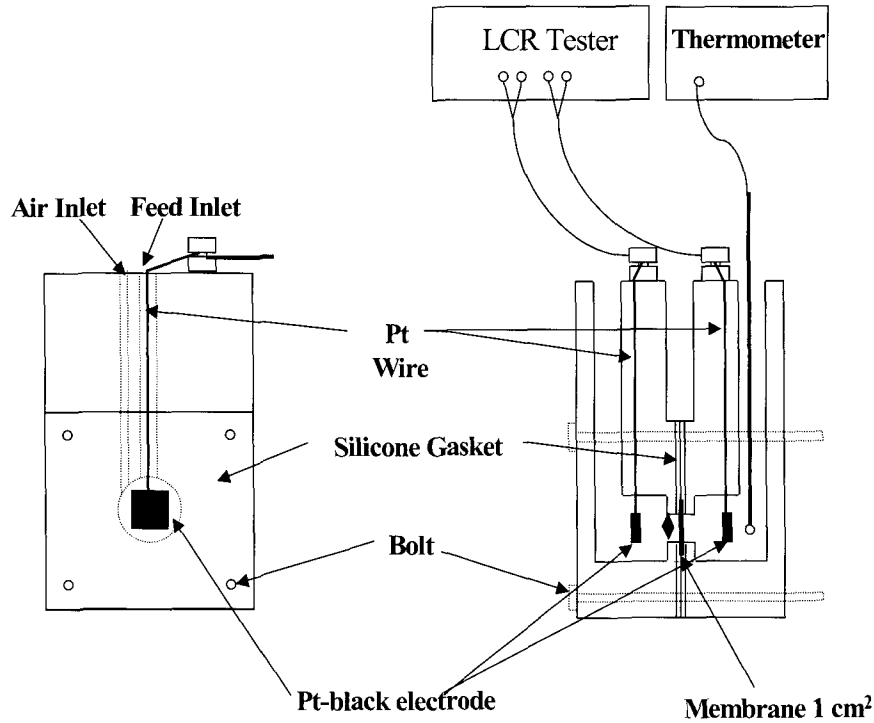


Fig. 2. Experimental apparatus for measuring ion conductivity of membrane.

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 측정하기 위해 산염기의 적정반응을 이용하는 Fisher의 역적정법을 사용하였다. 준비된 시료 막을 적당한 크기로 자른 후 무게를 측정하여 0.1 N NaOH수용액 100 mL에 하루이상 침적시킨다. 하루이상 $-COOH^+$ 형태가 $-COONa^+$ 형태로 치환되도록 한 후 0.1N HCl을 이용하여 적정함으로써 NaOH의 감소량

을 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_{NaOH} 는 NaOH의 노르말농도, N_{HCl} 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_w (meq/g H_2O)를 다음과 같은 식으로 구하였다[19,20].

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

3. 결과 및 토의

3.1. 메탄올 투과도(Methanol Permeability)

메탄올 투과도는 diffusion cell을 사용하여 측정하였다. Fig. 3은 DMFC에 사용되고 있는 상용화된 막인

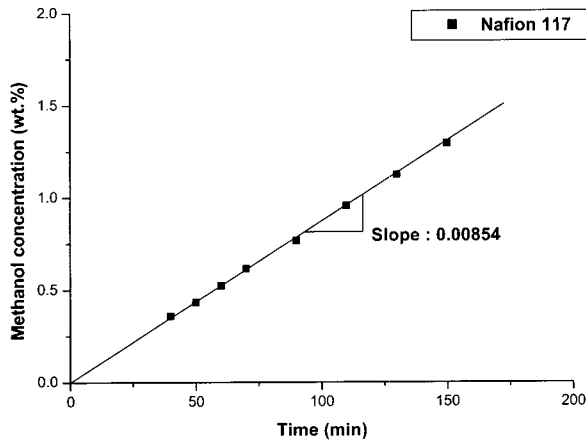


Fig. 3. Typical diffusion data : The methanol-water solution was 2 M. The slope of these line is proportional to the methanol permeability.

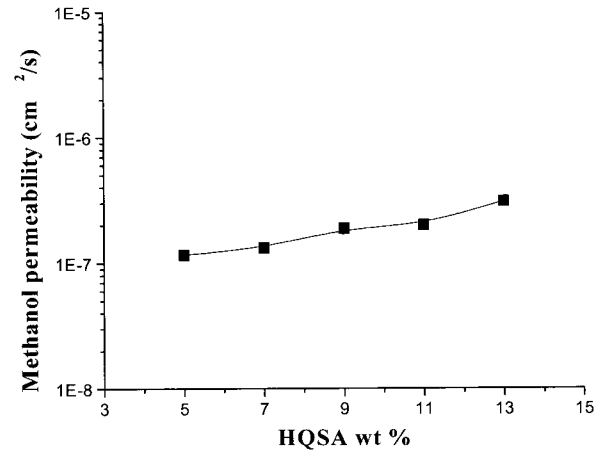


Fig. 5. Methanol permeabilities of PVA/PAM/HQSA membranes measured at 25°C as a function of HQSA content (wt%).

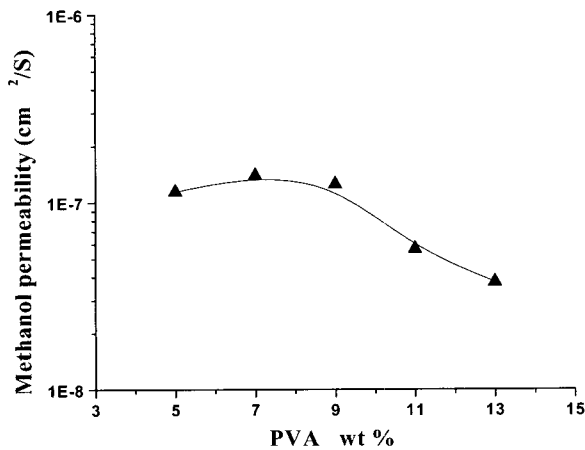


Fig. 4. Methanol permeabilities of PVA/PAM/HQSA membranes measured at 25°C as a function of PAM content (wt%).

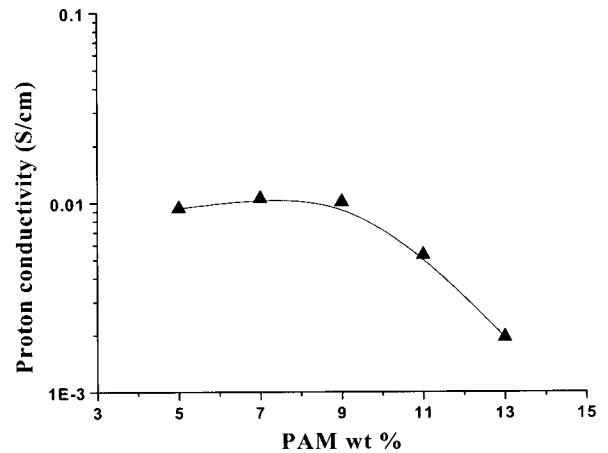


Fig. 6. Proton conductivities of PVA/PAM/HQSA membranes measured at 25°C as a function of PAM content (wt%).

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 가교제 함량 5~13 wt%까지의 PVA/PAM/HQSA 막을 가교온도 150°C에서 가교시켜 메탄올 투과도를 측정하였으며 Fig. 4와 5는 25°C에서 가교제인 PAM과 HQSA 함량 변화에 따른 각각의 메탄올 투과도를 나타낸 것이다. PAM의 함량을 증가시키면 따라 메탄올 투과도가 약간씩 증가하다가 감소하였는데 이는 PAM의 친수성기인 $-\text{COO}^-$ 기의 영향보다는 가교효과의 원인이라 판단되며 HQSA의 함량이 증가

함에 따라 메탄올 투과도가 증가하는 경향을 보이는데 이는 가교제 함량 증가와 함께 친수성기도 증가하여 영향을 받은 것이라 사료된다. 그리고 가교제의 함량을 증가시킨다고 해서 막의 가교가 많이 이루어지지 않는다는 것을 알 수 있었다.

3.2. 이온전도도(Ion Conductivity)

PVA/PAM/HQSA 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. 6과 7은 측정온도 25°C에서 준비된 막의 이온전도도를 PAM 및 HQSA 함량 증가

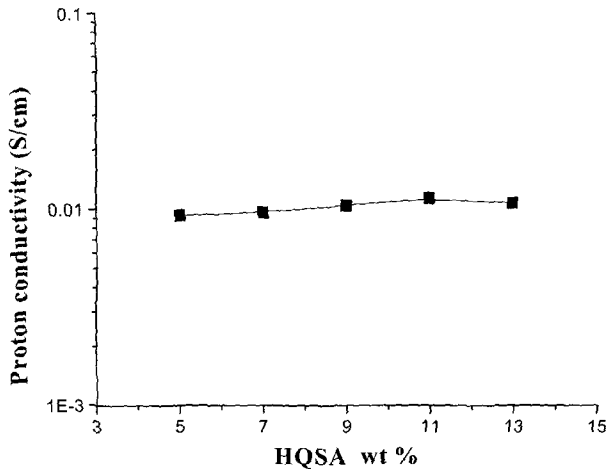


Fig. 7. Proton conductivities of PVA/PAM/HQSA membranes measured at 25°C as a function of HQSA content (wt%).

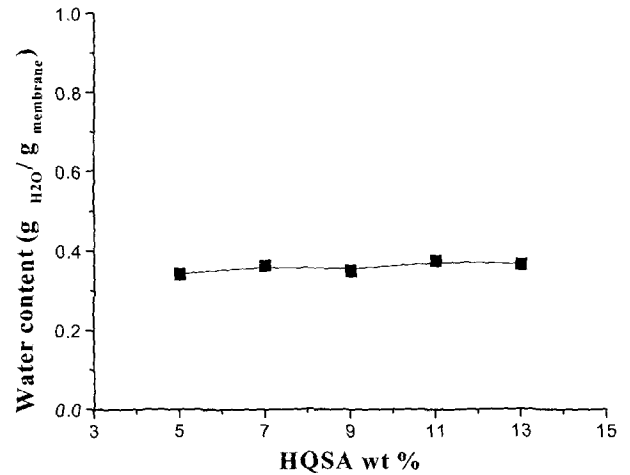


Fig. 9. Water content of PVA/PAM/HQSA membranes measured at 25°C as a function of HQSA content (wt%).

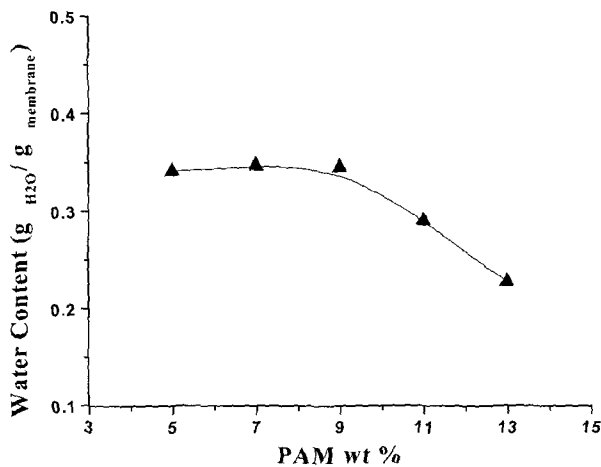


Fig. 8. Water content of PVA/PAM/HQSA membranes measured at 25°C as a function of PAM content (wt%).

에 따라 나타낸 것이다. PAM의 함량이 증가함에 따른 이온전도도 역시 메탄올 투과도와 유사하게 증가하다가 감소하는 경향을 보였는데 이는 가교제의 함량이 증가함에 따라 가교효과의 영향이 지배적으로 작용한 것으로 사료되며 이와는 달리 HQSA의 함량을 증가시킬 때 따라 이온전도도가 조금씩 증가하였지만 큰 경향은 보이지 않았다.

일반적으로 막을 통한 이온 전도 메커니즘은 2가지 경로가 있다[21]. 그 중 하나는 수소이온이 물분자 한 쪽에 붙어 있다가 다시 옆에 있는 다른 물분자에 붙으면서 이동하는 'Grotthus' 또는 'Jump' 메커니즘이다. 그리고 다른 하나는 수소이온이 용매 분자들과 착이온

(H₃O⁺, CH₃OH₂⁺)을 형성하여 이동한다는 'Vehicle' 메커니즘이다. PVA/PAM/HQSA 막에서 'Jump' 메커니즘을 적용해보면 수소이온이 물분자에 붙어 이동하므로 이온전도도가 크게 영향을 받지 않았을 것이다. 그래서 'Jump' 메커니즘 보다는 PAM함량의 증가에 따른 막내의 자유부피가 감소하여 수소이온과 결합한 H₃O⁺나 CH₃OH₂⁺와 같은 착이온이나 이보다 더 큰 H₅O₂⁺, H₇O₃⁺, 그리고 H₉O₄⁺와 같은 큰 형태의 분자들이 막으로 이동하는 것에 영향을 받아서 이온전도도가 감소하는 경향을 나타냈다고 사료된다. 특히 여기서 메탄올 투과도와 이온전도도의 결과의 거동을 비교하여 보면 매우 유사함을 알 수 있다. 위와 같은 이온전도도와 메탄올투과도의 결과에서 'Vehicle' 메커니즘이 PVA/PAM 막에서 더 우세하게 작용했을 거라 생각할 수 있다. 그러나 보다 더 정확한 메커니즘을 규명하려면 각 수소이온에 대한 이동 물분자수로 정의되는 이른바 'electro-osmotic drag' 실험을 수행하여야 한다.

3.3. 흡수율(Water Content)

Fig. 8과 9는 가교제인 PAM과 HQSA의 함량 변화에 따른 흡수율을 나타낸 것인데 일반적인 경우 가교제의 증가는 흡수율의 감소를 나타내며 흡수율이 작은 것은 막의 swelling 효과가 적다는 것을 의미하는 것으로 전해질의 막내로의 침투가 어렵지만 선택적인 투과에 유리함을 의미한다[22]. 현재 DMFC에 사용되고 있는 Nafion 117의 경우 흡수율은 0.37 g H₂O/g membrane로 알려져 있다[23]. PAM의 함량이 증가함에 따라 함

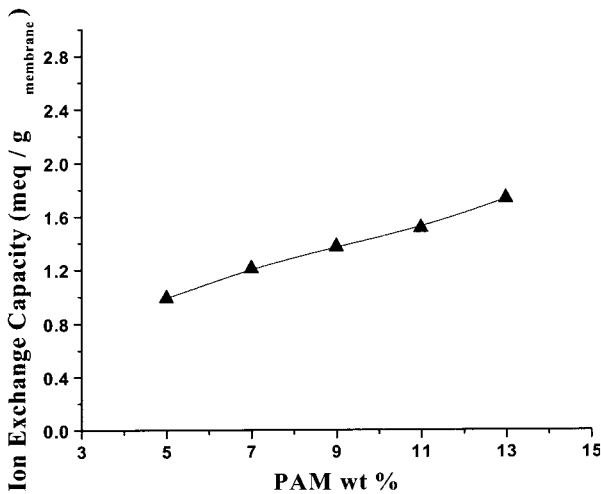


Fig. 10. IEC values of PVA/PAM/HQSA membranes as a function of PAM content (wt%).

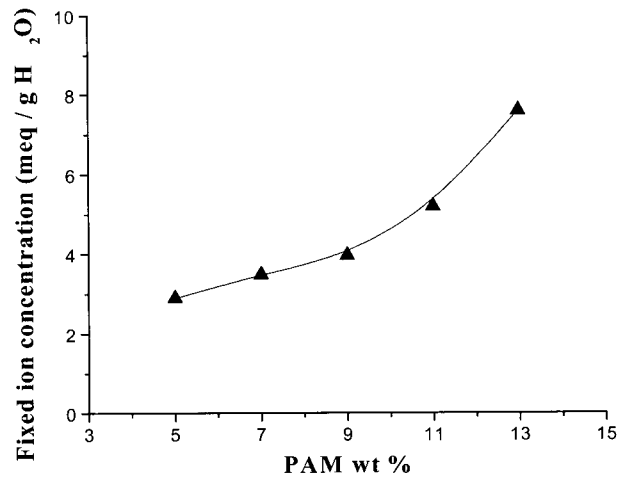


Fig. 12. Fixed ion concentration of PVA/PAM/HQSA membranes as a function of PAM content (wt%).

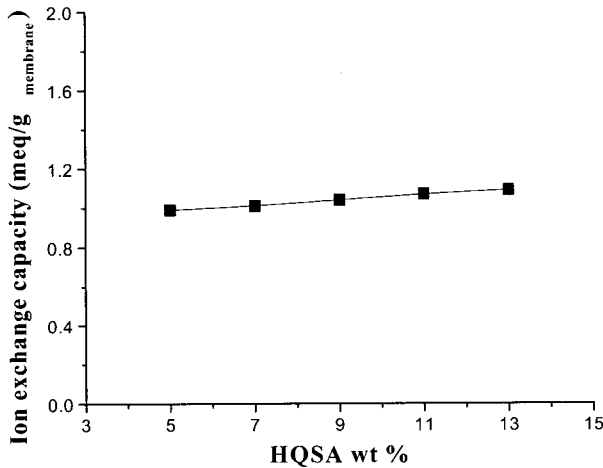


Fig. 11. IEC values of PVA/PAM/HQSA membranes as a function of HQSA content (wt%).

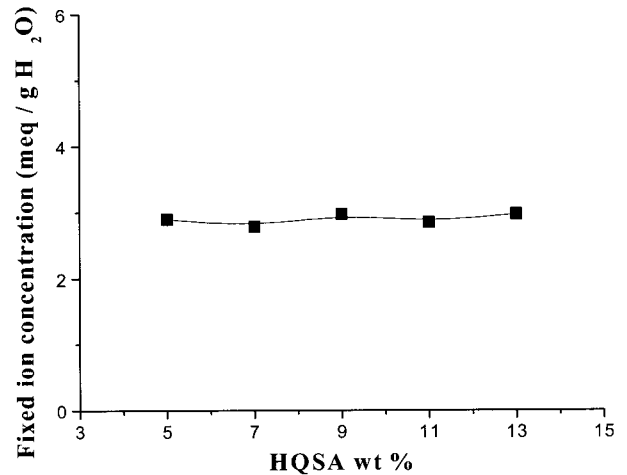


Fig. 13. Fixed ion concentration of PVA/PAM/HQSA membranes as a function of HQSA content (wt%).

수율이 감소하는데 이는 PAM의 함량이 증가하면서 고분자 사슬간의 운동성을 억제하고 swelling 효과가 억제되어 감소하는 경향을 보이는 것으로 사료되며 HQSA의 함량이 증가함에 따라 막의 함수율에는 큰 영향을 보이지 않음을 알 수 있다.

3.4. 이온교환용량(Ion Exchange Capacity, IEC)

이온교환용량(IEC)은 막내의 친수성기인 양이온교환기의 포함 정도를 알 수 있는 것으로 전기화학적으로 중요한 특성이다. Nafion 117의 IEC는 일반적으로 약 0.91 meq/g membrane으로 알려져 있다[24]. Fig. 10과 11은 가교제의 함량 증가에 따른 IEC를 나타낸 것이

다. PAM의 함량이 증가함은 양이온교환기의 증가를 의미하므로 IEC도 같이 증가하는 경향을 나타내며 또한 HQSA의 함량이 증가하면서 IEC가 증가하였지만 큰 경향성을 보이지는 않았다.

3.5. 고정이온농도(Fixed Ion Concentration)

Fig. 12와 13은 가교제의 함량에 따른 고정이온농도를 나타낸 것이다. 고정이온농도는 선택도에 비례하는 인자로 알려져 있는데 이온교환용량을 함수율로 나눈 값을 말한다[25]. 상용화된 양이온교환막 중 선택도 90%이상 되는 막의 고정이온농도는 약 5~14.3 meq/g H₂O의 범위에 있다[26]. PAM의 함량 증가에 따른 고

정이온농도는 2.89~7.59 meq/g H₂O이며 PAM의 함량 11~13 wt%의 막들이 이 범위에 만족한다.

4. 결 론

PVA와 가교제 PAM, HQSA를 이용한 막의 이온교환능력을 향상시키기 위한 실험에서 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 첫째, PVA에 HQSA를 5 wt%로 고정시키고 PAM함량을 증가시키에 따라 메탄올 투과도는 1.16×10^{-7} cm²/S에서 증가하다가 감소하는 경향을 보였으며 이온전도도 또한 9.33×10^{-3} S/cm에서 증가하다가 감소하였으나 증가폭은 미비한 수준이었다. 이는 PAM함량의 증가에 따른 가교효과의 원인이라 사료된다. 두 번째로 PVA에 PAM을 5 wt%로 고정하고 HQSA 함량을 증가시켰을 경우 메탄올투과도, 이온전도도 그리고 흡수율이 전반적으로 증가하였지만 그 증가폭 역시 미비한 것으로 나타났다. 일반적인 상용막에서의 메탄올 투과도와 이온전도도와는 비례적인 관계가 PVA/PAM/HQSA막을 이용한 본 실험에서도 같은 경향을 보였다. 또한, 이온교환용량은 PAM의 함량을 증가시킬 경우가 더 우세한 결과를 보였는데 PAM의 친수성기가 HQSA보다 지배적이었음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 2003년도 한남대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Stephens, *Fuel Cells Bulletins*, No. 12, 6 (1999).
2. J. H. Hirschenhofer, et al. *Fuel Cell Handbook Fourth Edition*, FETL (1999).
3. C. K. Dyer, *Scientific American*, July, 88 (1999).
4. M. P. Hogarth and G. A. Hard, *Platinum Met. Rev.*, 40, 150 (1996).
5. Bryan S. Pivovar, Yuxin Wang, E. L. Cussler, "Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells", *J. Membr. Sci.*, 154, 155-162 (1999).
6. 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. Appl. Polym. Sci.*, 73, 1675 (1999).
7. 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).
8. 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).
9. J. W. Rhim and Y. K. Kim, "Pervaporation separation of MTBE-methanol mixture using PVA/PAA crosslinked membranes", *Membrane J.*, 8, 235 (1998).
10. 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).
11. 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).
12. 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).
13. 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).
14. 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).
15. 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) mem-

- branes containing sulfonic acid group”, Submitted to *J. Membr. Sci.* (2003).
16. V. Tricoli, “Proton and methanol transport in poly(perfluorosulfonate)membranes containing Cs⁺ and H⁺ cations”, *J. Electrochem. Sci.*, **145**, 3798 (1998).
 17. E. L. Cussler, Diffusion, Cambridge University Press (1984).
 18. 中垣正幸, 膜學實驗法, 喜多見書房 (昭和 59年).
 19. G. J. Hwang and Toshiyuki Nagai, *J. Mem. Soc.*, **156**, 61-65 (1999).
 20. W. Cui, J. Kerres, and G. Eigenberger, Separation and Purification Technology, **14**, 145-154 (1998).
 21. Bryan S. Pivovar, Yuxin Wang, and E. L. Cussler, “Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells”, *J. Membr. Sci.*, **154**, 155-162 (1999).
 22. G. J. Hwang and Toshiyuki Nagai, “Ion exchange membrane based on block copolymers. Part III: preparation of cation exchange membrane”, *J. Membr. Sci.*, **156**, 61-65 (1999).
 23. T. Lehtinen and G. Sundholm, *J. A. Electrochem.*, **29**, 677-683 (1999).
 24. Qunhui Guo, Sally O'Connor, Peter N. Pintauro, and Hao Tang, “Sulfonated and crosslinked polyphosphazene-based proton-exchange membranes”, *J. Membr. Sci.*, **154**, 175-181 (1999).
 25. 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 and 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).
 26. 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).