

## 양이온교환용 PVA/PAM/Zirconium phosphate 막의 제조

황 호 상 · 김 영 진\* · 남 상 용\* · 임 지 원†

한남대학교 공과대학 화학공학과 대전광역시 대덕구 오정동 133

\*경상대학교 공과대학 고분자공학과, 공학연구원

(2004년 5월 19일 접수, 2004년 6월 14일 채택)

### Preparation of PVA/PAM/Zirconium phosphate Membrane for Proton Exchange Membranes

Ho Sang Hwang, Young Jin Kim\*, Sang Yong Nam\*, and Ji Won Rhim†

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 May 19, 2004, Accepted June 14, 2004)

**요 약:** 본 연구는 직접메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell)에 적용가능한 양이온교환막 개발에 관한 것으로 PVA/PAM/ZrP 막을 제조하여 PAM, ZrP의 함량 및 농도 변화에 따른 막의 특성을 연구하였다. PVA/PAM/ZrP 막은 PVA에 가교제인 PAM의 함량을 7~11 wt%로 증가시켜 제조하였으며 그 각각의 막에 80°C에서 zirconyl chloride와 phosphoric acid solution에 침적시켜 제조하였다. ZrP의 농도를 1, 2 M로 변화시켜 메탄올 투과도, 이온전도도, 흡수율 및 이온교환용량을 측정하였다. PVA/PAM/ZrP 막의 메탄올 투과도는  $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ , 이온전도도는  $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ S/cm}$  정도 나타내었으며 흡수율은 0.26~1.17 g H<sub>2</sub>O/g membrane, 이온교환용량은 2.59~5.1 meq/g membrane의 결과를 보였는데 이는 PVA/PAM 막과 비교하여 메탄올 투과도, 이온전도도는 각각 18%, 23% 정도 증가한 것으로 관찰되었다.

**Abstract:** Proton exchange membrane composed of PVA/PAM/ZrP was prepared and effect of PAM and ZrP contents on properties and performance of the membrane were investigated. PAM as a crosslinking agent was mixed into PVA solution with different concentration (7~11 wt%) and the PVA/PAM solution was cast to prepare PVA/PAM crosslinked membrane. The membrane was treated in the solution of zirconyl chloride and phosphoric acid to make a PVA/PAM/ZrP composite membrane. Methanol permeability, ion conductivity, swelling and ion exchange capacity of the membranes with different ZrP concentration were  $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ,  $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ S/cm}$ , 0.26~1.17 g H<sub>2</sub>O/g membrane and 2.59~5.1 meq/g membrane, respectively. Methanol permeability and ion conductivity of the PVA/PAM/ZrP membrane were improved by 18% and 23%, respectively, compared to those of the PVA/PAM membrane.

**Keywords:** poly(vinyl alcohol), poly(acrylic acid-co-maleic acid), zirconium phosphate, proton conductivity

### 1. 서 론

직접메탄올연료전지(Direct Methanol Fuel Cell; DMFC)의 상업화에 있어서의 문제점은 촉매피독현상에 의해 전력밀도가 기존의 연료전지 시스템에 비해 낮은 것과 막-전극 접합체(membrane-electrode assembly, MEA)에 사용되고 있는 Nafion과 같은 기존의 고분자

전해질막이 DMFC의 운전조건에 최적화되지 않았으며, 상업적으로 이용할만한 경제적인 고분자전해질막이 전 세계적으로 개발되지 않고 있다는 점이다. 특히 기존 고분자전해질막들의 사용은 연료가 되는 메탄올이 상당량 anode에서 cathode로 고분자전해질막을 투과하여 cathode 전극과 상호반응을 일으키는 methanol crossover 현상을 발생시킨다는 것이다. 이러한 상호반응으로 인하여 cathode 전위가 감소하며 전지전압의 손실이 발생하게 된다[1]. 즉 DMFC 성능을 개선시키기

†주저자(e-mail : jwrhim@mail.hannam.ac.kr)

위한 연구의 큰 영역은 고분자 전해질막에 있으며 methanol crossover에 대한 영향을 최소화시킬 수 있는 소재개발이 우선적으로 요구되는 실정이다.

이러한 문제의 해결을 위해 Pivovar와 Cussler[2] 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[3]. 그리고 폴리 아크릴산(polyacrylic acid, PAA) 또한 우수한 특성으로 인하여 PVA/PAA 블렌드는 Mulder 등에 의해서 블렌드가 하나의 유리전이온도를 나타내는 것으로 상분리가 없는 균일한 형태의 블렌드임이 밝혀졌다[4]. Mulder 등은 이 막을 이용하여 톨루엔/에탄올 혼합용액으로부터 에탄올을 선택적으로 제거하는데 우수하다는 결과를 발표한 바 있다[5].

또한 Rhim 등은 같은 형태의 막으로 대표적인 극성/비극성계인 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 보고한 바 있다[6-8]. 그리고 본 실험실에서는 지난 수년 동안 PVA와 여러 가교제 및 설폰화 폴리설폰 등을 이용하여 이온교환막과 투과증발 및 여러 막분리공정에 대해 보고해 왔다[9-12].

최근에 들어서 많은 연구자들이 고분자 전해질 연료 전지 및 직접메탄올 연료전지용 이온교환막의 제조를 유/무기 복합막의 형태로 만들고자 하는 시도를 하고 있으며, 특히 zirconium phosphate에 대한 연구가 활성화되고 있다. Zirconium phosphate는 적당한 수분 분위기에서  $10^{-3}$  S/cm 이상의 이온전도도를 나타내고, 브뢴스테드 산으로서 수소이온을 내놓기가 쉬우며, 180°C 이상의 온도에서도 열적으로 안정하며, 친수성이 강하며, 고분자와 쉽게 하이브리드화 될 수 있다는 장점이 있기 때문이다[24]. Nune 등은 SPEK와 SPEEK에 zirconium oxide와 zirconium phosphate를 도입한 복합막을 제조하여 직접메탄올연료전지용 이온교환막의 특성을 보

고한 바 있다[25,26]. SPEK와 SPEEK에 zirconium phosphate를 도입하는 경우 메탄올의 투과도가 60배 가량 감소하는 결과를 나타내었으며, zirconium oxide와 zirconium phosphate를 혼합하여 도입하는 경우에는 메탄올 투과도는 30배 정도 감소하면서도 이온전도도는 30% 정도 밖에 감소하지 않는 우수한 성능을 나타내었다고 보고하고 있다. 또한 Benziger 등도 Nafion에 zirconium phosphate를 도입하여 연료전지용 이온교환막으로서의 특성을 보고한 바 있다[27]. Zirconium phosphate가 도입된 Nafion 115 막은 물에 대한 팽윤이 더욱 증가하는 것으로 나타났으나, Nafion 내의 친수성 도메인의 간격이 zirconium phosphate의 도입으로 더욱 멀어지면서 이온전도도는 떨어지는 것으로 나타났다.

본 고에서는 가교된 PVA/PAM막에 zirconium phosphate 복합막을 이용한 이온교환막의 제조에 관한 것으로 PVA는 우수한 기계적물성과 인체적합성으로 인하여 생체고분자에 응용되며 친수성과 화학적 안정성이 높고 막 제조가 용이하고 가교결합, grafting 등과 같은 개질이 쉽고 이로 인해 막의 화학적 구조변화를 통한 선택도의 증가를 가져올 수 있다. 가교제인 PAM의 함량과 여기에 ZrP의 농도 변화에 따른 무게 및 두께의 변화, 메탄올 투과도, 이온전도도, 함수율 그리고 이온교환용량을 측정하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 막의 제조(Membrane Preparation)

가수화된(99+%) poly(vinyl alcohol) (PVA)는 평균분자량이 89,000~98,000, poly(acrylic acid-co-maleic acid)(PAM)은 3,000(Aldrich Co.)을 사용하였다. PVA/PAM 수용액은 90°C에서 PVA를 초순수에 10 wt%로 6 h 이상 교반하면서 녹인 후 10 wt%로 희석한 PAM을 7~11%로 증가시키며 첨가한 후 상온에서 하루 이상 교반하였다. PVA/PAM solution을 Gardner knife를 이용하여 casting한 후 상온에서 하루 이상 건조하였다. 건조된 막을 140°C에서 1 h 동안 가교한 다음 80°C에서 zirconyl chloride octahydrate에 6 h 동안 침적시키고 과량의 solution을 제거하기 위하여 차가운 물에 막을 세척하고 12 h 동안 phosphoric acid (Aldrich Co.)로 처리하여 막을 제조하였다. 제조된 막은 24 h 이상 초순수에 침적하여 실험하였다.

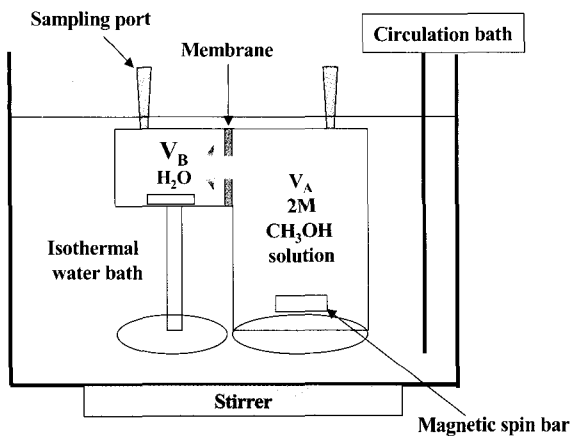


Fig. 1. Two chamber diffusion cells used to measure methanol permeability through membranes in this study.

2.2. 막의 물리적 변화

PVA/PAM막에 ZrP 전·후의 변화를 알아보기 위해 막을 일정한 크기로 잘라 두께 및 무게의 변화를 살펴 보았다.

2.3. 메탄올 투과도(Methanol Permeability)

메탄올 투과도 실험은 Fig. 1과 같은 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. 두 방 사이에 위치한 막의 유효면적은  $7.02 \text{ cm}^2$ 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[13,14].

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

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.

2.4. 이온전도도(Proton conductivity)

이온전도도를 측정하기 위하여 이온전도도 측정용

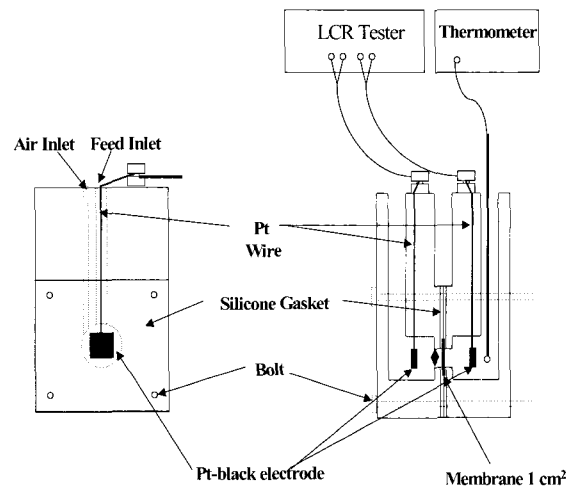


Fig. 2. Experimental apparatus for measuring ion conductivity of membrane.

cell을 Fig. 2와 같이 제작하였다. 먼저 제조된 막을 초순수에서 하루 이상 침적시킨 후 측정용액인 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  수용액에 24 h 침적하였다. 준비된 막을 그림과 같이 cell 중앙에 위치시키고 양쪽 방에 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  수용액을 채워준 뒤 항온수조 중에서 온도를 일정하게 유지되도록 하고 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 전극은 Pt-black ( $1 \times 1 \text{ cm}^2$ )으로 직접 제작하여 사용하였으며, 주파수 1,000 Hz, 전압 1 V에서 LCR hitester (Reactance Capacitor Resistor tester, Hioki Model 3522)로 전기저항을 측정하였다( $R_1$ ). 다음으로 막을 꺼낸 후 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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[15].

$$K = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R \cdot S} \tag{2}$$

여기에서  $K$ 는 이온전도도,  $\rho$ 는 비저항이며,  $l$ 은 막의 두께,  $R$ 은 막의 전기저항이며,  $S$ 는 막의 유효면적이다.

2.5. 흡수율(Water Content)

시료 막을 준비하여 초순수에 하루 이상 충분히 침적한 후 꺼내어 여과지로 표면에 부착한 수분을 빨리 닦아낸 후 밀폐용기에 넣고 무게를 측정하였다. 이를 10회 이상 반복하여 평균값을 취하였다. 다음으로 이

것을 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.

$$\text{함수율}(W) = \frac{g H_2O}{g \text{ dry membrane}} \quad (3)$$

2.6. 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 하루 이상 침적시킨다. -COOH<sup>+</sup> 형태가 -COONa<sup>+</sup> 형태로 치환되도록 한 후 0.1 N HCl을 이용하여 적정함으로서 NaOH의 감소량을 측정하여 아래의 식으로부터 IEC을 구하였다.

$$\text{이온교환용량} = \frac{2 \times (50 \times N_{NaOH} - Y \times N_{HCl})}{g \text{ Membrane}} \quad (4)$$

[meq/g membrane]

여기에서 Y는 소모된 HCl의 양(mL), N<sub>NaOH</sub>는 NaOH의 노르말 농도, N<sub>HCl</sub>는 HCl의 노르말 농도이다.

2.7. 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[16,17].

$$\text{고정이온농도}(A_w) = \frac{IEC}{W} \quad (5)$$

3. 결과 및 토의

3.1. 막의 물리적 변화

PVA/PAM막의 ZrP 처리 전·후의 무게 및 두께의 변화율을 Fig. 3에 나타내었는데 무게는 7~28%, 두께는 10~50% 증가하였다. 가교제인 PAM의 함량의 증가 즉, 가교정도가 많이 된 막일수록 무게 및 두께 변화율이 감소하는 결과를 나타내었다. 이는 가교도가 높은 막일수록 zirconium phosphate의 precursor인 zirconyl chloride와 phosphoric acid의 막 내부로의 도

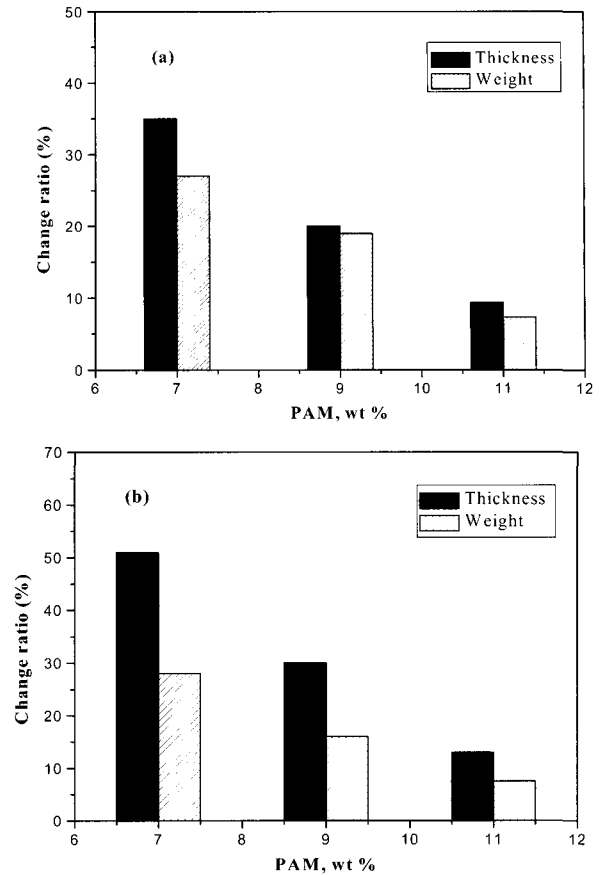
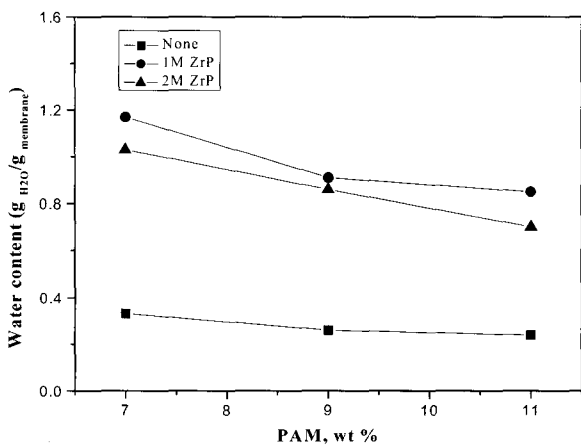
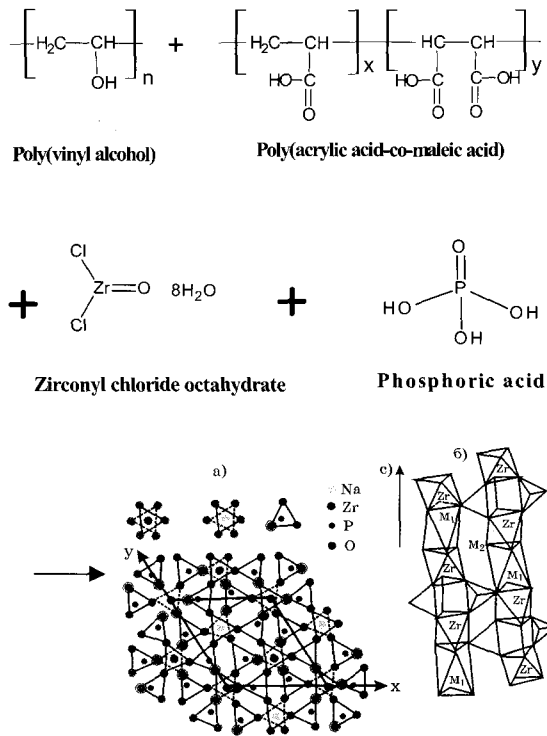


Fig. 3. Water content of PVA/PAM and PVA/PAM/ZrP membranes measured at 25°C, (a) PVA/PAM (b) PVA/PAM/ZrP.

입이 어려워지기 때문인 것으로 사료된다. Zirconyl chloride는 수용액 상에서 가수분해되어서 zirconyl oxide의 형태로 변환되며, phosphoric acid로 처리함으로써 다공성의 친수성 성질을 나타내는 ZrP가 최종적으로 PVA/PAM막 내부에서 생성되어 복합막이 제조되게 된다. PVA/PAM/ZrP 복합막의 제조 scheme을 scheme I에 나타내었다.

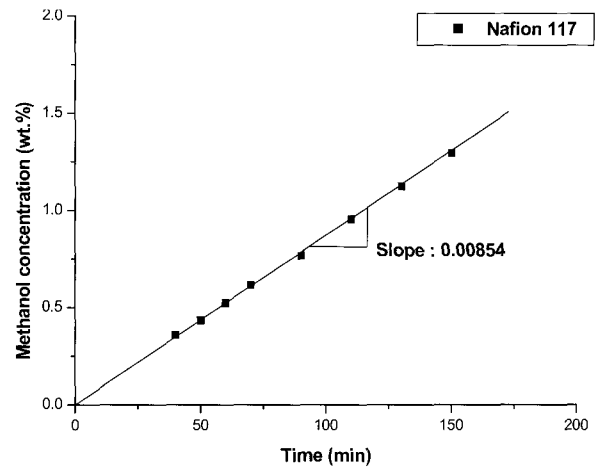
3.2. 함수율

Fig. 4는 가교제인 PAM의 함량 변화와 ZrP의 농도 변화에 따른 함수율을 나타낸 것인데 일반적인 경우 가교제의 증가는 함수율의 감소를 나타내며 함수율이 작은 것은 막의 swelling 효과가 적다는 것을 의미하는 것으로 전해질의 막 내로의 침투가 어렵지만 선택적인 투과에 유리함을 의미한다[19]. 현재 DMFC에 사용되고 있는 Nafion 117의 경우 함수율은 0.37 g H<sub>2</sub>O/g

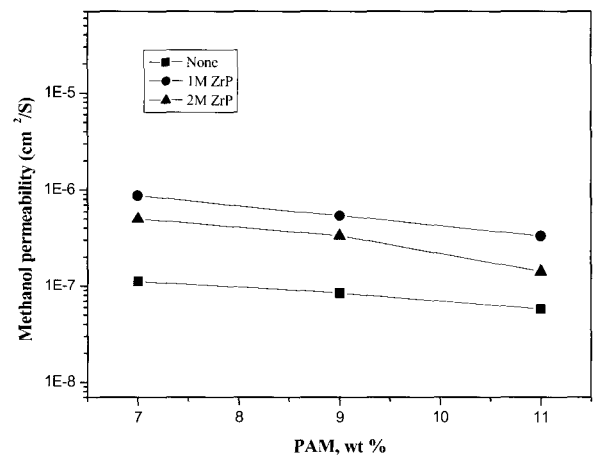


**Fig. 4.** Typical diffusion data: The methanol-water solution was 2 M. The slope of these line is proportional to the methanol permeability.

membrane로 알려져 있다[20]. PAM의 함량이 증가함에 따라 함수율이 감소하는데 이는 PAM의 함량이 증가하면서 고분자 사슬간의 운동성을 억제하고 swelling 효과가 억제되어 함수율이 감소하는 경향을 보였으며 ZrP로 처리된 막의 함수율은 약 0.8~1.17 g H<sub>2</sub>O/g membrane로 처리하지 않은 경우보다 현저하게 증가하



**Fig. 5.** (a) Thickness, weight change ratio of 1 M ZrP (b) Thickness, weight change ratio of 2 M ZrP.



**Fig. 6.** Methanol permeabilities of PVA/PAM and PVA/PAM/ZrP membranes measured at 25°C.

였으며, 1 M의 ZrP의 경우가 2 M의 ZrP의 경우보다 다소 높은 함수율을 나타내었으나, 전체적으로 비슷한 값을 나타내는 것으로 보여진다.

### 3.3. 메탄올 투과도

메탄올 투과도는 diffusion cell을 사용하여 측정하였다. Fig. 5는 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  $2.11 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 이다. Fig. 6은 PAM의 함량변화 및 ZrP의 농도변화에 따른 PVA/PAM/ZrP막의 메탄올 투과도를 나타낸 것이

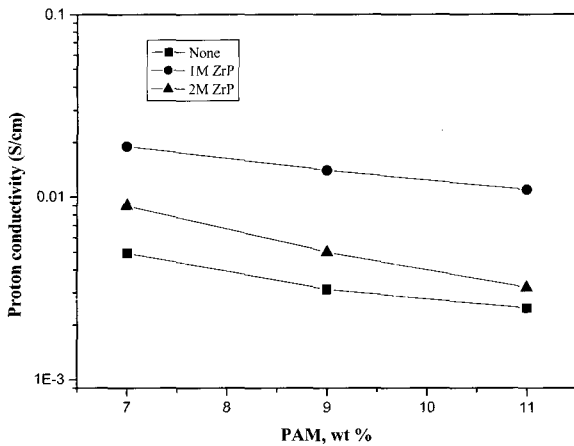


Fig. 7. Proton conductivities of PVA/PAM and PVA/PAM/ZrP membranes measured at 25°C.

다. PAM의 함량이 증가함에 따라 메탄올 투과도가 감소를 하였는데 이는 가교제의 증가에 따른 가교효과가 지배적이라 판단된다. 한편, PVA/PAM막과 PVA/PAM/ZrP막을 비교해 보면 ZrP를 가해준 막의 메탄올 투과도가 증가한 것을 볼 수 있다. 이는 친수성 다공체인 ZrP의 도입에 의한 효과라 사료된다. Benziger 등의 결과에서도 ZrP의 도입에 따라서 물에 대한 팽윤이 증가한다고 보고되고 있다[27]. 이 결과에서는 ZrP 자체가 친수성이 강한 다공체이기 때문에 물을 더욱 많이 함유하게 하나, 이온의 전달채널 역할을 하는 Nafion의 친수성 도메인의 간격을 더욱 벌어지게 해서 이온전도도는 감소한다고 보고하고 있다. 그러나 PVA/PAM/ZrP막에 있어서는 막 전체가 친수성이며 상분리가 일어나지 않는 막 내부구조이기 때문에 ZrP의 도입으로 인하여 전체적으로 물에 대한 팽윤이 증가하면서 물의 투과와 더불어 메탄올의 투과도가 같이 증가하게 되는 것으로 사료된다.

### 3.4. 이온전도도

PVA/PAM/ZrP막의 이온전도도는 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 전해질 용액으로 측정하였으며 상용화된 Nafion 117의 이온전도도의 측정 결과는 25°C에서  $8.24 \times 10^{-2}$  S/cm의 값을 나타내었다. Fig. 7은 측정 온도 25°C에서 준비된 막의 이온전도도를 나타낸 것이다. PAM 함량이 증가할수록 이온전도도가 감소하였는데 PVA 매트릭스에 PAM 함량의 증가는 -COOH기의 증가를 의미하므로 이온전도도가 증가할 것으로 예상되었다. 더구나 이온전도도 실험 전의 PVA/PAM막의 IEC 값에 근거

하여 이런 예상을 할 수 있었다. 이런 거동은 Fig. 4의 함수율과 같은 경향을 보였는데 PAM의 가교정도가 이온전도도에 많은 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다. 이와는 달리 ZrP를 도입된 막의 이온전도도는  $10^{-3} \sim 10^{-2}$  S/cm로 ZrP 처리 전의 막과 비교하여 23% 증가하였다.

일반적으로 막을 통한 이온 전도 메커니즘은 2가지 경로가 있다[18]. 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(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>OH<sub>2</sub><sup>+</sup>)을 형성하여 이동한다는 'Vehicle' 메커니즘이다. PVA/PAM/ZrP막에서 'Jump' 메커니즘을 적용해 보면 수소이온이 물분자에 붙어 이동하므로 이온전도도가 크게 영향을 받지 않았을 것이다. 그래서 'Jump' 메커니즘 보다는 PAM 함량의 증가에 따른 막 내의 자유부피가 감소하여 수소이온과 결합한 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>나 CH<sub>3</sub>OH<sub>2</sub><sup>+</sup>와 같은 착이온이나 이보다 더 큰 H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>7</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>, 그리고 H<sub>9</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>와 같은 큰 형태의 분자들이 막으로 이동하는 것에 영향을 받아서 이온전도도가 감소하는 경향이 나타났다고 사료된다. 특히 여기서 메탄올 투과도와 이온전도도의 결과의 거동을 비교하여 보면 매우 유사함을 알 수 있는데 이는 ZrP의 도입으로 인하여 ZrP의 높은 친수성으로 인하여 물에 대한 팽윤도가 증가하면서 물의 투과도가 함께 증가하기 때문에 메탄올의 투과도가 증가하는 것으로 보이며, 이러한 결과로 이온전도도 같이 증가하는 것으로 사료된다. 위와 같은 이온전도도와 물, 메탄올 투과도의 결과에서 'Vehicle' 메커니즘이 PVA/PAM 막에서 더 우세하게 작용했을거라 생각할 수 있다. 그러나 보다 더 정확한 메커니즘을 규명하려면 각 수소이온에 대한 이동물분자수로 정의되는 이른바 'electro-osmotic drag' 실험을 수행하여야 한다.

### 3.5. 이온교환용량

이온교환용량(IEC)은 막 내의 친수성기인 양이온교환기의 포함정도를 알 수 있는 것으로 전기화학적으로 중요한 특성이다. Nafion 117의 IEC는 일반적으로 약 0.91 meq/g membrane으로 알려져 있다[21]. Fig. 8은 가교제의 함량 증가에 따른 IEC를 나타낸 것으로 약 0.85~3.9 meq/g membrane 결과를 보였다. PAM의 함량이 증가함은 양이온교환기인 -COOH기의 증가를 의

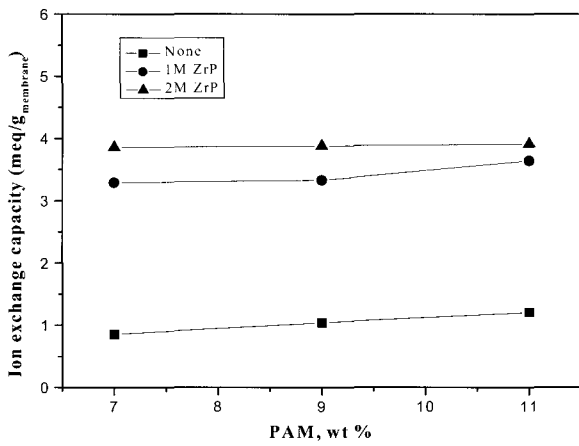


Fig. 8. IEC values of PVA/PAM and PVA/PAM/ZrP membranes.

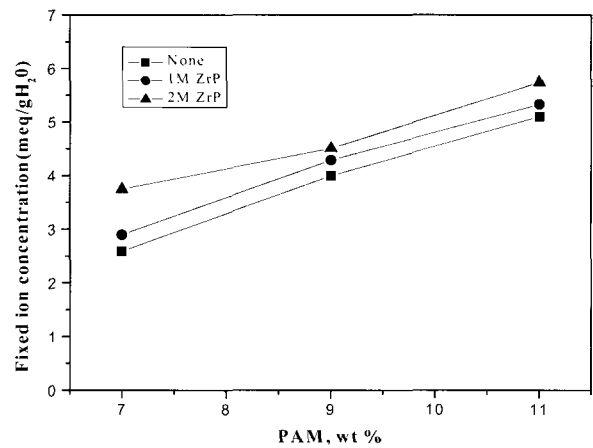


Fig. 9. Fixed ion concentration of PVA/PAM and PVA/PAM/ZrP membranes.

미하므로 IEC도 같이 증가하는 경향을 나타내며, 또한 ZrP의 농도가 증가함에 따라 ZrP의 인산기의 증가로 인하여 IEC도 같이 증가하는 경향을 나타내었다.

### 3.6. 고정이온농도

Fig. 9는 가교제의 함량에 따른 고정이온농도를 나타낸 것이다. 고정이온농도는 선택도에 비례하는 인자로 알려져 있는데 이온교환용량을 함수율로 나눈 값을 말한다[22]. 상용화된 양이온교환막 중 선택도 90% 이상 되는 막의 고정이온농도는 약 5~14.3 meq/g H<sub>2</sub>O의 범위에 있다[23]. PAM의 함량 증가 및 ZrP 농도변화에 따른 고정이온농도는 2.59~5.1 meq/g H<sub>2</sub>O이다.

### 4. 결 론

PVA와 가교제로 PAM의 함량변화 및 ZrP의 농도변화를 통하여 이온교환능력을 향상시키기 위한 실험을 하였다. 연료전지에서 주된 문제 중 하나는 고온 운전시 perfluorosulfonic acid 전해질 막으로부터 물이 소모된다는 것이다. 이를 위한 물 보유성질의 향상을 위해 PVA/PAM막에 ZrP를 도입하여 막을 제조하였고, 그 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. PVA/PAM/ZrP막의 이온전도도는 10<sup>-3</sup>~10<sup>-2</sup> S/cm로 PVA/PAM막과 비교하여 23% 증가하였고 PAM의 친수성기인 COOH와 ZrP의 H<sub>3</sub>(PO)<sub>4</sub>의 반응으

Table 1. Thickness and Weight of Dry PVA/PAM Membranes before and after the Impregnation with Zirconium Phosphate, (a) PAM, 7 wt%, (b) PAM, 9 wt%, (c) PAM, 11 wt%

(a)	Thickness (μm)	Weight (g/cm <sup>2</sup> )
PVA/PAM	95	0.031
PVA/PAM/1 M ZrP	135	0.039
PVA/PAM	76	0.095
PVA/PAM/2 M ZrP	115	0.121
(b)	Thickness (μm)	Weight (g/cm <sup>2</sup> )
PVA/PAM	90	0.078
PVA/PAM/1 M ZrP	112	0.071
PVA/PAM	85	0.076
PVA/PAM/2 M ZrP	104	0.054
(c)	Thickness (μm)	Weight (g/cm <sup>2</sup> )
PVA/PAM	95	0.005
PVA/PAM/1 M ZrP	104	0.061
PVA/PAM	100	0.692
PVA/PAM/2 M ZrP	113	0.768

로 인한 함수율이 약 27% 증가하였으며, 메탄올 투과도도 18% 정도 증가하였다. 일반적인 상용막에서의 메탄올 투과도와 이온전도도와의 비례적인 관계가 PVA/PAM/ZrP 복합막을 이용한 본 실험에서도 같은 경향을 보였다. 앞으로 연구해야 할 영역중의 하나는 이러한 복합막의 구조, 물리적 그리고 화학적 특성을 능률적으로 활용함에 있는데 아직까지는 근본적인 한계가 남아 있기 때문에 물에 기인한 전도 메커니즘과 더불어 새로운 이온전도체 개발에 있다고 하겠다.

### 감 사

이 논문은 2001년도 학술진흥재단의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다(KRF-2001-041-E00359).

### 참 고 문 헌

1. M. P. Hogarth and G. A. Hard, *Platinum Met. Rev.*, **40**, 150 (1996).
2. Bryan S. Pivovar, Yuxin Wang, and E. L. Cussler, "Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **154**, 155-162 (1999).
3. 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).
4. 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).
5. 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).
6. J. W. Rhim and Y. K. Kim, "Pervaporation separation of MTBE-methanol mixture using PVA/PAA crosslinked membranes", *Membrane J.*, **8**, 235 (1998).
7. 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).
8. 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).
9. 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 poly-sulfone", *Membrane J.*, **12**, 247-254 (2002).
10. 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).
11. 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).
12. 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) membranes containing sulfonic acid group", Submitted to *J. Membr. Sci.* (2003).
13. 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).
14. E. L. Cussler, *Diffusion*, Cambridge University Press, (1984).
15. 中垣正幸, 膜學實驗法, 喜多見書房 (昭和 59年)
16. G. J. Hwang, Toshiyuki Nagai, *J. Mem. Soc.*, **156**, 61-65 (1999).
17. W. Cui, J. Kerres, and G. Eigenberger, *Separation and Purification Technology*, **14**, 145-154 (1998).
18. Bryan S. Pivovar, Yuxin Wang, and E. L. Cussler, "Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **154**, 155-162 (1999).



19. 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).
20. T. Lehtinen, G. Sundholm, and *J. A. Electrochem.*, **29**, 677-683 (1999).
21. 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).
22. 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).
23. 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).
24. W. G. Grot and G. Rajendran, "Membranes containing inorganic fillers and membrane electrode assemblies and electrochemical cells employing same", US Patent 5,919,503 (6 July 1999).
25. B. Ruffmann, H. Silve, B. Schulte, and S. P. Nunes, "Organic/inorganic composite membranes for application in DMFC", *Solid State Ionics*, **162-163**, 269-275 (2003).
26. S. P. Nunes, B. Ruffmann, E. Rikowski, S. Vetter, and K. Richau, "Inorganic modification of proton conductive polymer membranes for direct methanol fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **203**, 215-225 (2002).
27. C. Yang, S. Srinivasan, A. B. Bocarsly, S. Tulyani, and J. B. Bezinger, "A comparison of physical properties and fuel cell performance of Nafion and zirconium phosphate/Nafion composite membranes", *J. Membr. Sci.*, in press (2002).