

## 실리카 화합물을 함유한 PVA/PSSA-MA 전해질 막의 제조 및 특성과 연료전지로의 응용

김대훈·이병성·이보성·윤석원\*·임지원·변홍식\*\*†

한남대학교 생명·나노 과학대학 나노생명화학공학과, \*한국전력공사 전력연구원  
\*\*계명대학교 화학시스템공학과

(2008년 12월 12일 접수, 2008년 12월 26일 수정, 2008년 12월 26일 채택)

## Preparation and Characterization of PVA/PSSA-MA Electrolyte Membranes Containing Silica Compounds for Fuel Cell Application

Dae Hoon Kim, Byung Seong Lee, Bo Sung Lee, Seok Won Yoon\*, Ji Won Rhim, and Hong Sik Byun\*\*\*,†

Department of Chemical Engineering, Hannam University, 461-6 Jeonmin Dong, Yuseong-Gu, Daejeon 305-811, Korea

\*Korea Electric Power Research Institute, Daejeon 305-380, Korea

\*\*Department of Chemical System Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Received December 12, 2008, Revised December 26, 2008, Accepted December 26, 2008)

**요약:** 본 연구에서는 Poly(vinyl alcohol) (PVA)을 주쇄부(base polymer)로 하여 화학적 가교를 실시하기 위하여 Poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA)를 첨가하고, 실리카와 술폰산기를 함유한 3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid (THS-PSA)의 함량변화와 열 가교온도 변화를 통하여 직접 메탄올 연료전지(DMFC)에 적용하기 위한 고분자 전해질 막 소재에 관한 연구를 실시하였다. 제조된 막을 Nafion 115와 함께 비교하기 위하여 동일한 조건에서 흡수율, 열 중량 분석(TGA), 이온교환용량, 이온전도도 및 메탄올 투과도를 실시하였다. 실험을 통하여 THS-PSA의 함량과 열 가교 온도변화에 따라서 메탄올 투과도가  $10^{-6}$ 에서  $10^{-8}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ 로 감소된 결과를 얻었으며, 이온전도도는  $10^{-3}$ 에서  $10^{-2}$   $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 으로 향상되어 Nafion 115보다 우수한 결과를 나타내었다.

**Abstract:** This manuscript deals with the investigation of the possibility of the crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes with both poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) and 3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid (THS-PSA) for the fuel cell application. The studies were focused on the characterization of the resulting membranes through water content, thermal gravimetric analysis, ion exchange capacity, ion conductivity and methanol permeability measurements and then compared with the existing Nafion membrane. Typically, the ion conductivity lied in the range of  $10^{-3}$  to  $10^{-2}$   $\text{S}/\text{cm}$  while the methanol permeability showed the range of  $10^{-6}$  to  $10^{-8}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ .

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

### 1. 서론

고효율 에너지 발생원이면서 친환경적인 특성을 갖는 기술에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 연료전지도 이러한 친환경 에너지 기술의 일부를 차지하

고 있다. 연료전지는 사용되는 연료와 공급되는 연료에 따라서 인산형, 용융탄산염형, 고체산화물형, 알칼리형 그리고 고체 고분자형으로 나뉜다. 고체 고분자형 연료전지 중의 하나인 직접메탄올 연료 전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)는 메탄올을 개질 없이 사용하여 전지의 구조가 단순하면서 연료의 취급이 용이하고

†주저자(e-mail : hsbyun@kmu.ac.kr)

다른 연료전지에 비하여 낮은 운전온도를 나타내는 장점을 가지고 있어 최근 고 기능화 되고 있는 노트북이나 핸드폰과 같은 소형전원 시스템에 리튬이차전지를 대체할 차세대 전지로서 잠재성이 높게 평가되어 지고 있다[1,2].

직접메탄올 연료전지는 1몰(mole)의 메탄올로부터 6개의 전자를 발생 시키며 이때, 전자를 잃은 수소양이온은 수분과 함께 고분자 전해질 막을 통과하여 물로 배출되어진다.

현재까지 고분자 전해질 막은 DuPont사에서 제공하는 Nafion이 가장 널리 사용되어 지고 있으며, 이와 유사한 구조를 갖는 Dow membrane, Asahi Kasei의 Aciplex, Asahi glass의 Flemion 등이 있다[1,3]. 이와 같은 고분자전해질 막들은 과불소계 지방족 구조를 갖으면서 술폰기를 이온교환 관능기로 이용하여 일반적인 환경(mild condition)에서는 높은 이온전도도를 나타내며, 불소에 의하여 높은 내화학적 및 열적 안정성을 나타내지만, 그 단가가 매우 높고 고온(>90°C)이나 건조한 환경에서는 물에 대한 젖음성(wettability)이 낮은 특성으로 인하여 이온전도도의 급격한 저하의 문제를 가지고 있으며, 공급된 메탄올이 고분자 전해질 막으로 통과하는 메탄올 크로스 오버(methanol crossover) 현상이 발생되어 전지의 성능이 저하되는 고질적인 문제를 안고 있다.

최근 Gore사에서 Polytetrafluoroethylene (PTFE) 다공질 막의 Perfluoro sulfonic (PFS) 폴리머를 합침시켜 복합시킨 20~30  $\mu\text{m}$  두께의 Gore-Select membrane을 개발하여 이온교환 당량당 막의 중량(Equivalent Weight; EW)은 막의 종류에 따라 다르지만, 약 1,000 (g/eq.) 정도이다. 이때, 술폰산기 1 mole당 최대 약 10 mole의 물을 흡수해, 약  $0.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 의 높은 이온 전도율을 나타내어 가혹한 조건하에 있는 연료전지용 전해질 막으로 유일하게 사용되고 있으나 경제적인 측면을 충족하지 못하고 있는 실정이다.

최근 고분자 전해질 막은 비불소계 또는 부분 불소계 탄화수소 고분자 전해질 막에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 연구의 방향은 크게 비불소계 내열성 고분자에 술폰기 도입을 통한 새로운 소재 개발에 관한 연구 분야와 블록 공중합체(blockcopolymer)나 도핑(doping), 블렌딩(blending)을 통하여 기존 소재의 특성 향상에 관한 연구로 구분 지을 수 있다[3-8].

Rhim 등[1,9]은 그의 연구에서 높은 친수적 특성을

나타내면서 막으로서의 높은 장애역할(barrier)을 하는 PVA를 PSSA-MA, PAA 등과 함께 블렌딩하여 가교에 의한 치수안정성과 이온교환 능력을 갖는 고분자 전해질 막을 제조하여 가교도를 조절함으로써 막의 이온전도도 향상과 메탄올 투과도 감소 효과를 얻을 수 있다는 연구결과를 발표한 바 있다.

이에 본 연구에서는 Poly(vinyl alcohol) (PVA)가 주쇄부를 이루면서 Poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA)와 열 가교를 통하여 가교도를 조절하면서 술폰산기와 실리카를 함유한 단량체 [3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid] (THS-PSA)를 블렌딩하여 고체 고분자 전해질 막에 적용하기 위한 연구를 하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 고분자 전해질막 제조

주쇄 고분자(Base polymer)은 충분히 가수화된(99.9%) 평균분자량 89,000~98,000 g/mol을 갖는 PVA와  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$  그룹으로 인하여 가교와 친수성기 공여체(donor) 역할을 하는 PSSA-MA (sodium salt, styrene(Sty)-sulfonic acid : maleic acid = 3 : 1, 평균분자량 20,000 g/mol)는 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, USA에서 구매하여 사용하였으며, 술폰산기를 포함하는 실리카 화합물 THS-PSA (평균분자량 202.36)는 GELEST Inc., USA에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. 실험에 사용된 초 순수는 Younglin Pure Water System (Seoul, Korea)으로 생산하여 사용하였다.

막을 제조하기 위하여 PVA를 90°C에서 6시간 동안 교반하여 10 wt% PVA 수용액을 제조하였다. PSSA-MA는  $-\text{SO}_3\text{R}$ 기를 차지하는  $\text{Na}^+$  또는  $\text{H}^+$ 를 완전한  $-\text{SO}_3\text{H}$  형태로 치환하기 위해 황산을 당량비로 첨가하여 탈염시켜 10 wt% PSSA-MA 수용액으로 제조한 후에 PVA에 대하여 7 wt%를 첨가하여 상온에서 12시간 이상 교반을 실시하였다. 이렇게 제조된 균일용액에 PVA에 대하여 3~7 wt%의 THS-PSA를 첨가하고 상온에서 하루 이상 교반하여 PVA/PSSA-MA/THS-PSA 수용액을 제조하였다. 이렇게 제조된 용액을 Gardner knife를 이용하여 유리판에 도포한 다음 상온에서 하루 이상 건조시켜 용매를 제거하여 막을 유리판으로부터 떼어낸 후 항온 건조기를 이용하여 120, 130, 140°C로 각각 1시간 동안 가교하여 90~110  $\mu\text{m}$  두께의 막을 제

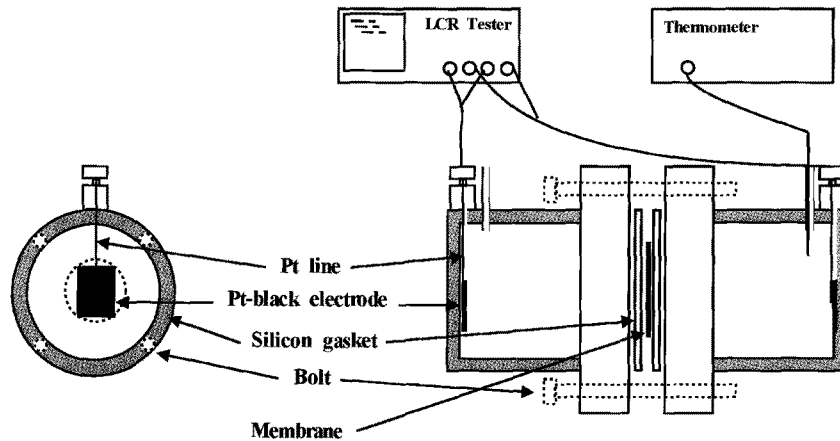


Fig. 1. Schematic diagram of ion conductivity measurement apparatus.

조하였다.

이와 같이 제조된 막의 결합을 확인하기 위하여 FT-IR (PARGON FT-IR 1000PC, PERKIN ELMER)을 통하여  $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  파장범위에서 변화를 관찰하였다.

## 2.2. 물리적 특성 평가

함수율(Water content)을 측정하기 위하여 일정한 크기( $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ )의 시료 막을 준비하여  $25^\circ\text{C}$ 에서 초순수에 하루이상 충분히 침적시킨 후 꺼내어 여과지로 유리 수분을 제거한 후 밀폐용기에 넣고 칭량하였다. 다음으로 이것을 진공오븐에 넣어 수분을 완전히 제거하고 밀폐용기에 옮겨 건조 무게를 칭량하였다. 막을 건조/함수에 의한 질량 변화량을 비교하여 다음의 식 (1)로 정의하여 나타내었다.

$$\text{함수율}(W) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \quad (1)$$

또한, 막을 이루는 소재들은 모두 높은 친수성을 갖는 소재들로 물에 의한 막의 치수(dimension) 변화를 관찰하기 위하여 제조된 막의 함수에 따른 표면적의 증가율을 확인하였다. 실험은 Nafion 115와 함께 실시하여 비교하였다.

Thermo-Gravimetric analysis (TGA)를 통하여 제조된 막의 열에 저항성을 관찰 하였다. 실험은 TA Instruments TGA 2050 (New Castle, DE, USA)을 이용하여 측정하였으며,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 열을 가하여  $50\sim 600^\circ\text{C}$  범위에서 측정하여 확인하였다.

## 2.3. 이온교환 용량 및 이온전도도

이온교환용량(Ion Exchange Capacity, IEC)을 확인하기 위하여 산염기의 적정반응을 이용하는 Fisher의 역적정법을 이용하여 확인하였다. 준비된 시료 막을 적당한 크기로 자른 후 무게를 측정하여 0.1 N NaOH 수용액 100 mL에 침적시킨다. 하루이상  $-\text{SO}_3\text{-H}^+$  형태가  $-\text{SO}_3\text{-Na}^+$  형태로 치환되도록 한 후 0.1 N HCl을 이용하여 적정함으로써 NaOH의 감소량을 측정하여 아래의 식 (2)로부터 이온교환용량을 구하였다.

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

이때, Y : 소모된 HCl의 양,  $N_{\text{NaOH}}$  : NaOH의 노르말 농도,  $N_{\text{HCl}}$  : HCl의 노르말 농도

이온전도도(Proton conductivity) 측정을 위하여 이온전도도 측정용 셀을 Fig. 1과 같이 제작하였다. 먼저 제조된 막을 물속에서 하루이상 침적시킨 후 측정용액인 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  수용액에 하루 침적하였다. 준비된 막을 그림과 같이 셀 중앙에 위치시키고 양쪽 방에 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  수용액을 채워준 뒤 항온수조에서 온도를 평형에 도달하게 하였다. 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( $R_2$ ). 다음은 막을 꺼낸 후 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$

수용액의 저항을 측정하였다( $R_1$ ). 막의 전기저항  $R$ 은  $R_2 \sim R_1$ 으로부터 구하였다. 이렇게 구한 막의 저항값을 아래의 식으로 이온전도도  $K$ 값을 구하였다[1].

$$K = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R \cdot S} \quad (3)$$

이때,  $l$ 은 막의 두께를 나타내고,  $S$ 는 막의 유효단면적을 나타낸다.

#### 2.4. 메탄올 투과도(Methanol Permeability)

메탄올 투과도 실험은 Diffusion cell을 이용하여 측정하였다. 한쪽 방( $V_A=250$  mL)은 2 M 메탄올수용액을 채우고 다른 쪽 방( $V_B=34$  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 Gas chromatography (680D, Younglin)로 수행하였다.

메탄올 투과도는 시간에 따른 농도변화를 측정하여 아래의 식 (3)의 기율기로부터 계산하였다[10,11].

아래 식들은 메탄올 투과도측정을 위한 유도식이다.

$$V_B \frac{dC_B}{dt} = A \cdot J \quad (4)$$

$$J = \frac{DK}{L} (C_A - C_B) \quad (5)$$

이때,  $J$  = the flux per unit area  
 $D$  = diffusivity coefficient  
 $L$  = the membrane thickness  
 $K$  = partition coefficient

식 (4)+ 식 (5)로부터

$$V_B \frac{dC_B}{dt} = A \frac{DK}{L} (C_A - C_B) \quad (6)$$

if...  $C_A \gg C_B$

$$V_B \frac{dC_B}{dt} = A \frac{DK}{L} C_A \quad (7)$$

여기서,  $D = \text{const.}$ ,  $K$ 는 농도에 의존하지 않는다.

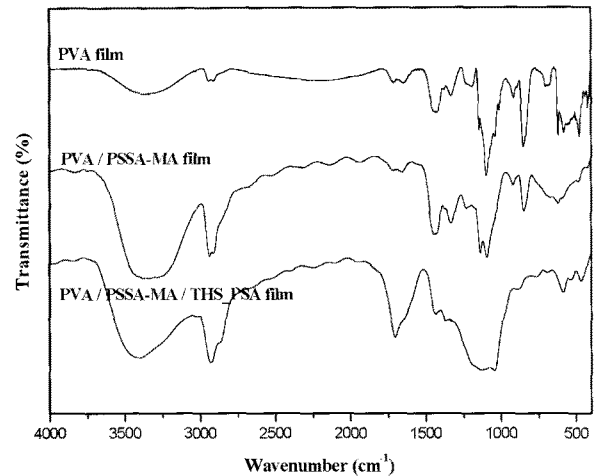


Fig. 2. FT-IR spectra of fabricated membranes.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 고분자 전해질 막 제조

Fig. 2는 제조된 PVA/PSSA-MA/THS-PSA 막의 FT-IR spectra 측정결과를 보여주고 있다. 실험결과  $1,662$   $\text{cm}^{-1}$ 에서 카르보닐기( $-\text{COO}$ ),  $3,000 \sim 3,500$   $\text{cm}^{-1}$  구간에서는 하이드록시기( $-\text{OH}$ ),  $2,968$   $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-H strong & sharp bonding과  $1,329$   $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-OH 특성피크를 확인할 수 있었다. PSSA-MA를 첨가함에 따라서  $1,270 \sim 1,150$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $1,000 \sim 1,100$   $\text{cm}^{-1}$ 에서 술폰산기( $-\text{SO}_3\text{H}$ )를 확인할 수 있었으며, THS-PSA 첨가 후에는 넓게 증가된 세기(intensity)를 나타냄을 확인하였다. 특히  $1,700$   $\text{cm}^{-1}$ 에서 C=O ( $\text{O-R}$ )<sub>2</sub>와  $1,206$   $\text{cm}^{-1}$ 의 C-O (ester group)의 피크에서 PVA와 PSSA-MA 그리고 THS-PSA의 에스테르화반응(esterfication)에 의한 결합을 이루고 있음을 확인 하였다[9,12,13].

#### 3.2. 물리적 특성 평가

본 연구에서 제조된 PVA/PSSA-MA/THS-PSA 막의 각 소재는 모두 매우 높은 친수적 특성을 나타낸다. 그리하여 실제 연료전지 적용 시 친수화에 따른 온도와 습도에 대하여 비교적 안정한 특성을 나타낼 것으로 예상되어진다. 하지만 막의 높은 친수성은 높은 팽윤 (swelling)의 결과를 야기하여 막의 함수에 따른 표면의 치수적 안정성을 낮추거나 고분자 사슬에 영향을 끼쳐 핀홀(pinhole)을 형성할 수 있는 문제점을 가지고 있다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하고자 각 성분

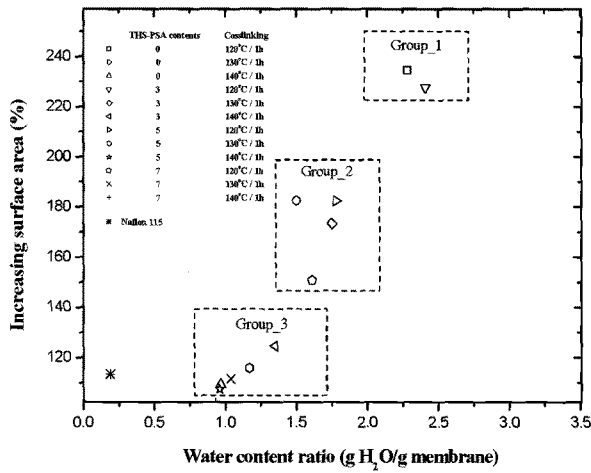


Fig. 3. Water content versus increasing surface area of fabricated membranes as a functions of crosslinking temperature and THS-PSA contents (wt%).

의 에스테르화 반응으로 막 내부에서 수소결합을 통하여 존재하는 물 분자들을 열가교를 통하여 제거하여 막의 사슬간의 반응성을 높이고자 하였다. 또한 열 가교에 의하여 막의 구성 성분인 강직한(rigid) 술폰기와 실리카에 의하여 막이 쉽게 부서지는 현상(brittle)을 제어하기 위하여 열 가교 온도를 조절하여 막을 제조하였다. 일반적으로 PVA의 녹는점( $T_m$ ) 180~190°C 범위로 알려져 있으며[9] 본 연구에서는 120~140°C 범위에서 열가교를 실시하였다.

제조된 막에 대하여 흡수율 및 표면적 변화 실험결과를 Fig. 3에 나타내었다.

THS-PSA의 함량과 열 가교 온도와의 관계에 따라서 3가지 부류의 결과를 나타내었다. 첫 번째 부류(group\_1)는 상대적으로 낮은 THS-PSA 함량과 열 가교 조건에서 제조된 막으로 높은 흡수율과 2배 이상의 높은 표면적의 증가를 나타내고 있으며, 두 번째 부류(group\_2)는 적은 THS-PSA 함량에서 높은 가교 또는 높은 THS-PSA 함량에서 낮은 열가교로 제조된 막을 나타내고 있으며, 세 번째 부류(group\_3)는 높은 THS-PSA 함량에서 높은 온도로 제조된 막으로 높은 반응성으로 인하여 막이 매우 쉽게 부서지는 현상을 나타내었다.

이러한 결과를 토대로 실험결과 막의 흡수율 거동은 이온화된 작용기(charged group,  $-SO_3^-$  혹은  $-COO^-$ )와 하이드록시기(hydroxyl,  $-OH$ )의 반응성에 의존함을 알 수 있었다. PVA의  $-OH$ 와 PSSA-MA, THS-PSA의

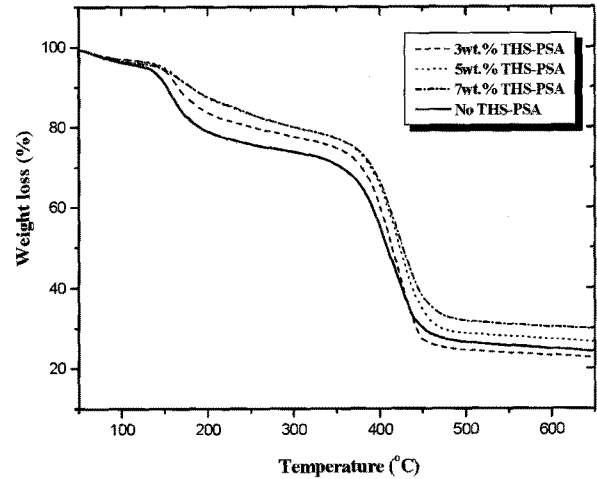


Fig. 4. TGA curve of PVA/PSSA-MA/THS-PSA membranes.

$-SO_3^-$ ,  $-COO^-$ 는 열 가교에 의한 물리적 가교로 에스테르화 반응에 의한 수소결합을 이루게 된다. 따라서 이온화된 작용기의 증가는 하이드록시기 그룹과 물리적 가교 증가로 이어져 결과적으로 THS-PSA의 함량비가 증가 할수록 흡수율은 감소되어지며, 실리카의 함량이 함께 증가되어 이러한 현상을 더욱 증가시킬 것이다[6]. 또한 열에 의한 물리적 가교 조건 변화는 흡수율에 있어 하이드록시기 그룹과 이온화된 작용기들 간의 반응성을 높여 고분자 사슬을 통한 물 분자의 이동도(mobility)와 자유부피(free volume)가 감소하게 되는 결과를 나타내는 것으로 생각되어진다.

PSSA-MA와 THS-PSA 도입에 따른 열 중량 분석 실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 제조된 막은 각 함량에 대하여 130°C에서 1시간동안 열처리를 실시한 막을 이용하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 실험결과 열에 의한 무게의 손실은 180~200°C, 350~450°C의 온도 범위에서 나타났다. 약 180°C까지는 에스테르화 반응으로 생성되어 막 내에 존재하는 수분의 증발로 인한 무게 손실을 보이며, 180~350°C 부근에서 술폰산기와 카르복실기, 하이드록시기의 탈기에 의하여 손실이 진행되어지면서 최종적으로 350~450°C 부근에서의 주쇄부를 이루는 PVA의 분해(decomposition)로 인한 무게 손실로 생각되어진다. THS-PSA의 함량이 증가함에 따라서 술폰산기와 하이드록시기의 함량의 증가에 따라서 실험 전반에 걸친 손실률이 소폭 감소하는 것으로 생각되어진다[14,15].

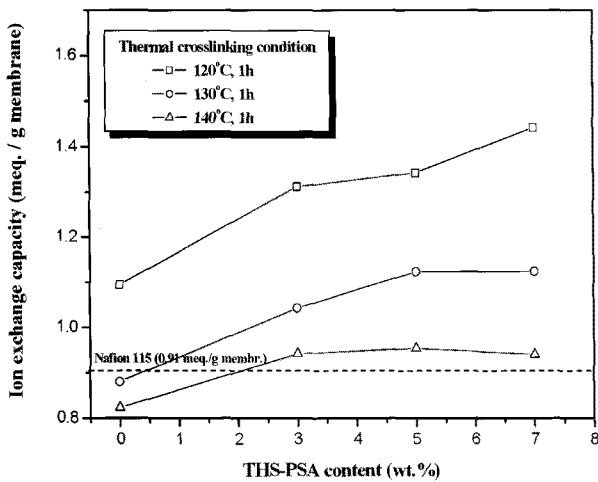


Fig. 5. Ion exchange capacity of PVA/PSSA-MA/THS-PSA membranes.

### 3.3. 이온교환 용량 및 이온전도도(Ion Exchange Capacity & Proton Conductivity)

Fig. 5는 THS-PSA의 함량 변화에 따른 PVA/PSSA-MA/THS-PSA 막의 이온교환용량을 나타내고 있다. 제조된 막의 이온교환용량은 0.82~1.44 (mmol/g<sub>dry membrane</sub>)를 나타내었다. 동일한 함량에서 열 가교온도 변화를 120°C에서 140°C 범위로 증가함에 따라서 이온교환 용량은 감소하는 경향을 나타내었으며, THS-PSA의 함량이 증가함에 따라서 이온성 작용기(-SO<sub>3</sub>H)의 증가로 인한 이온교환 용량의 증가 경향을 나타내었다. 열 가교온도가 증가함에 따라서 PSSA-MA와 THS-PSA의 술폰산기, 카르복실기와 PVA의 하이드록시기(-OH)의 반응성이 증가하여 이온성 작용기로서 작용하는 술폰산기와 카르복실기의 양적 감소에 기인한 것으로 생각되어진다. 참고로 일반적으로 PVA와 산성의 단량체 또는 고분자의 에스테르화 반응은 120~130°C에서 발생되어는 것으로 알려져 있다[13,15,16]. 그리하여 높은 열 가교 조건은 이온교환용량의 감소를 나타내었을 것이다. 실험결과에서 Nafion 115와 비교하였을 때, THS-PSA의 도입으로 인하여 Nafion 115의 이온교환용량 0.91 (mmol/g<sub>dry membrane</sub>)보다 높은 이온교환 능력을 나타내는 것으로 실험결과에서 나타났으며, 이러한 결과로부터 향상된 이온전도도를 예상할 수 있었으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

25°C, RH100%에서 THS-PSA의 함량과 열 가교조건 변화에 따라 제조된 막의 이온전도도를 측정하였다. 이온전도도 측정결과 제막 조건에 따라서 10<sup>-3</sup>~10<sup>-2</sup> S ·

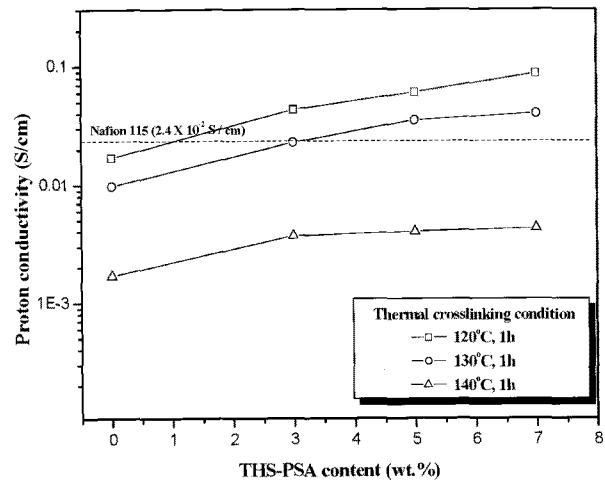


Fig. 6. Proton conductivity of PVA/PSSA-MA/THS-PSA membranes at 25°C.

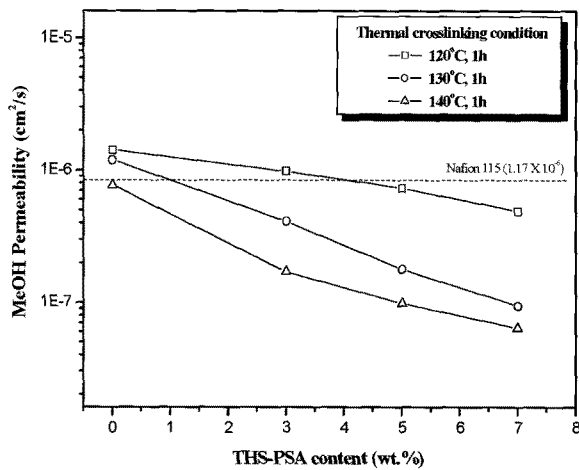
cm<sup>-1</sup>를 나타내었으며, 동일한 조건에서 실시한 Nafion 115와 비교하여 열 가교온도 130°C 이상에서 THS-PSA 도입에 따라서 상대적으로 높은 이온전도도를 나타내는 것을 또한 확인할 수 있었으며 이온교환용량 실험결과와 같은 경향을 나타내었음을 확인할 수 있었다. 이는 THS-PSA를 이루고 있는 술폰산기의 양적 증가에 기인한 결과라 생각이 되며 열 가교로 인한 영향이 크게 작용함을 알 수 있었다. 또한 앞선 함수율 실험결과에서 실리카와 열에 의한 높은 반응성으로 함수율을 감소되어졌으나 고분자 전해질 막으로 수소이온을 수송하기에 충분한 술폰기가 존재한다는 것을 실험을 통하여 알 수 있었다.

### 3.4. 메탄올 투과도(Methanol Permeability)

실험은 Nafion 115 (1.17E-06 cm<sup>2</sup>/s)와 함께 25°C에서 실시하여 비교하였으며 Fig. 7에 실험결과를 나타내었다. 그림에서 보듯이 THS-PSA의 함량과 열 가교온도가 증가되어짐에 따라서 메탄올 투과도는 감소하는 경향을 나타내고 있으며 10<sup>-6</sup>~10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/s 범위를 나타내고 있다. 만약 열 가교온도와 실리카의 영향보다 PSSA-MA와 THS-PSA의 술폰산기나 카르복실기의 영향이 상대적으로 크게 작용하였다면 메탄올 수용액과 친수성 작용기들의 친화력으로 인하여 메탄올 투과도는 증가하였을 것이다. 메탄올 투과는 친수성 작용기를 통하여 발생되어지기 때문이다. 하지만 메탄올 투과도와 함수율은 THS-PSA의 도입과 열 가교온도 증가에 따라서 감소하는 경향을 나타내고 있다. Kang 등은[17]

**Table 1.** The Physicochemical Values of PVA/PSSA-MA/THS-PSA Membranes and Nafion 115

Crosslinking temperature for 1 h	THS-PSA contents (wt%) to PVA / 7 wt% PSSA-MA												Nafion 115
	0			3			5			7			
	120°C	130°C	140°C	120°C	130°C	140°C	120°C	130°C	140°C	120°C	130°C	140°C	
Water content ratio	2.29	1.50	0.97	2.41	1.75	1.35	1.79	1.17	0.97	1.61	1.17	0.94	0.19
Increasing area (%)	234.6	182.4	109.4	227.8	173.3	124.6	182.3	115.8	107.4	150.8	111.6	102.3	113.4
IEC (meq./g)	1.09	0.88	0.82	1.31	1.04	0.94	1.34	1.12	0.95	1.44	1.12	0.94	0.91
MeOH permeability (cm <sup>2</sup> /s)	1.42E-6	1.19E-6	7.72E-7	9.80E-7	4.12E-7	1.72E-7	7.32E-7	1.79E-7	9.87E-8	4.94E-7	9.48E-8	6.423E-8	1.17E-6
Proton conductivity (S · cm <sup>-1</sup> )	0.017	0.010	0.002	0.043	0.023	0.004	0.060	0.035	0.004	0.087	0.040	0.004	0.024

**Fig. 7.** Methanol permeability of PVA/PSSA-MA/THS-PSA membranes at 25°C.

가교된 PVA/PSSA-MA 막을 이용한 SAXS 공정에 관한 연구에서 Nafion 117과 비교하여 가교를 통하여 제한된 이온성 채널 크기를 나타낸다고 보고한 바 있다. 또한 THS-PSA가 포함하는 실리카는 막 내부에서 막의 투과 경로를 제한하여 수분과 메탄올의 이동에 영향을 주는 것으로 생각되어진다. 실험을 통하여 7 wt%의 THS-PSA를 첨가한 막에서 가장 낮은 투과도를 보이고 있으며, 높은 열 가교 조건에서는 각 성분들 간의 높은 반응성과 가교도의 증가로 인하여 막이 점차 소수적인 특성을 나타내기 때문에 함수율과 메탄올 투과도는 감소하였을 것이다.

#### 4. 결 론

직접메탄올 연료전지에 적용하기 위한 고분자 전해질 막을 제조하기 위하여 PVA에 가교와 이온교환능력을 부여하기 위해서 7 wt% PSSA-MA를 첨가하고 실리카와 술폰기를 함유하는 THS-PSA를 도입하여 물리/화학적 특성에 관한 연구를 실시하였다.

FT-IR를 통하여 각 소재의 결합이 에스테르화 반응에 의해서 이루어졌음을 확인하였으며, 열 중량 분석을 통하여 막의 열에 대한 저항성을 관찰하였다.

본 연구에서는 높은 친수성을 갖는 각 소재들의 치수 안정성과 메탄올 투과 저해 및 이온전도도의 향상에 관한 특성을 관찰하기 위하여 THS-PSA의 함량 변화에 따른 실리카의 함량비 조절과 열 가교온도 변화를 통하여 술폰기, 카르복실기와 반응하는 PVA의 하이드록시기의 반응성을 조절하고자 하였다.

함수율과 메탄올 투과 실험에서 THS-PSA의 함량비와 열 가교 온도 증가를 통하여 함수율과 메탄올 투과도가 감소되고 치수 안정성을 갖는 것을 확인하였으며, Nafion 115보다는 상대적으로 높은 친수성을 나타내는 것을 확인하였다. 실험을 통하여 열 가교온도와 실리카의 영향이 PSSA-MA와 THS-PSA의 술폰산기나 카르복실기의 친수성 이온기들의 영향보다 크게 작용하였다는 것을 확인하였다. 메탄올 투과도 실험의 경우 THS-PSA의 함량 증가와 열 가교온도 증가에 따라서 10<sup>-6</sup>에서 10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/s의 투과도 감소를 나타내어 Nafion 115 (10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/s)보다 크게 낮은 메탄올 투과도를 나타내었다.

이온교환용량과 이온전도도 실험을 통하여 막의 수

소 양이온 교환능력을 확인 하고자 하였다. THS-PSA의 함량이 증가함에 따라서 술폰기의 증가로 인한 이온 교환 능력은 향상되어지지만 동일한 함량에서 열 가교 온도를 증가시켰을 때에는 PSSA-MA와 THS-PSA의 술폰산기, 카르복실기와 PVA의 하이드록시기의 반응성이 증가하여 이온성 작용기로서 작용하는 술폰산기와 카르복실기의 양적 감소에 기인하여 이온교환 능력이 감소되어지는 것을 확인하였다. 실험에서 THS-PSA의 함량의 증가와 열 가교온도의 감소에 따라서 막의 이온교환용량은 0.82~1.44 (mmol/g<sub>dry membrane</sub>)의 범위를 나타내었으며 이온전도도는  $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 를 나타내었으며, 동일한 조건에서 실시한 Nafion 115 (0.91 mmol/g<sub>dry membrane</sub>,  $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )와 비교하여 상대적으로 높은 수소 양이온 교환능력을 나타냄을 통하여 고분자 전해질 막으로서의 우수한 특성을 확인하였다.

### 참 고 문 헌

1. S. W. Cheon, J. H. Jun, and J. W. Rhim, "Studies on the Preparation of the Poly(vinyl alcohol) ion Exchange Membranes for Direct Methanol Fuel Cell", *Membrane Journal*, **13(3)**, 191, (2003).
2. Y. M. Lee and H. B. Park, "Development of Membrane Materials for Direct Methanol Fuel Cell", *Membrane Journal*, **10(3)**, 103, (2000).
3. C. H. Lee, C. H. Park, and Y. M. Lee, "Sulfonated polyimide membranes grafted with sulfoalkylated side chains for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) applications", *J. Membr. Sci.*, **313**, 199 (2008).
4. Fuel Cell Handbook, sixth ed., B/T Books, Orinda, CA (2002).
5. G. Y. Moon and J. W. Rhim, "Sulfonated PEEK Ion Exchange Membranes for Direct Methanol Fuel Applications", *Macromol. Res.*, **15**, 379 (2007).
6. Y. Gao, G. P. Robertson, M. D. Guiver, X. Jian, S. D. Mikhailenko, K. Wang, and S. Kaliaguine, "Sulfonation of poly(phthalazinones) with fuming sulfuric acid mixtures for proton exchange membrane materials", *J. Membr. Sci.*, **227**, 39 (2003).
7. H. S. Cheon, M. Oh, and S. U. Hong, "Preparation and Their Characterization of Blended Polymer Electrolyte Membranes of Polysulfone and Sulfonated Poly(ether ether ketone)", *Membrane Journal*, **13(1)**, 47 (2003).
8. J. Jeong, K. S. Yoon, J. K. Choi, Y. J. Kim, and Y. T. Hong, "Preparation and Characterization of the H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-doped Sulfonated Poly(aryl ether benzimidazole) Membrane for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell", *Membrane Journal*, **16(4)**, 276 (2006).
9. D. S. Kim, M. D. Guiver, T. I. Yun, M. Y. S, and J. W. Rhim, "Preparation of ion exchange membrane for fuel cell based on crosslinked poly(vinyl alcohol) with poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid)", *J. Membr. Sci.*, **281**, 156 (2006).
10. W. S. Ho and K. K. Sirkar, "Membrane Handbook" (1992).
11. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", John Wiley & Sons (1985).
12. M. S. Kang, Y. J. Choi, and S. H. Moon, "Water-swollen cation-exchange membranes prepared using poly(vinyl alcohol) (PVA)/poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA)", *J. Membr. Sci.*, **207**, 157 (2002).
13. C. W. Lin, Y. F. Huang, and A. M. Kannan, "Semi-interpenetrating network based on cross-linked poly(vinyl alcohol) and poly(styrene sulfonic acid-co-maleic anhydride) as proton exchange fuel cell membranes", *J. Power Sources*, **164**, 449 (2007).
14. I. Honma, O. Nishikawa, T. Sugimoto, S. Nomura, and H. Nakajima, "A sol-gel derived organic/inorganic hybrid membrane for intermediate temperature PEFC", *Fuel Cells*, **2**, 52 (2002).
15. D. S. Kim, H. B. Park, J. W. Rhim, and Y. M. Lee, "Proton conductivity and methanol transport behavior of cross-linked PVA/PAA/silica hybrid membranes", *Solid State Ionics*, **176**, 117 (2005).
16. D. S. Kim, H. B. Park, J. W. Rhim, and Y. M. Lee, "Preparation and characterization of cross-linked PVA/SiO<sub>2</sub> hybrid membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cell application", *J. Membr. Sci.*, **240**, 37 (2004).



17. M. S. Kang, J. H. Kim, J. G. Won, S. H. Moon, and Y. S. Kang, "Highly charged proton exchange membranes prepared by using water soluble polymer blends for fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **247**, 127 (2005).