

## 실리카 화합물을 함유한 PVA/PAM 전해질 막의 제조 및 특성과 직접메탄올 연료전지로의 응용

윤석원 · 김대훈 · 이병성 · 이보성 · 문고영\* · 변홍식\*\* · 임지원†

한남대학교 생명·나노과학대학 나노생명화학공학과,

\*LS산전 선행기술연구소, \*\*계명대학교 화학시스템공학과

(2009년 8월 29일 접수, 2009년 11월 13일 수정, 2009년 11월 14일 채택)

## Preparation and Characterization of PVA/PAM Electrolyte Membranes Containing Silica Compounds for Direct Methanol Fuel Cell Application

Seok Won Yoon, Dae Hoon Kim, Byung Seong Lee,  
Bo Sung Lee, Go Young Moon\*, Hongsik Byun\*\*, and Ji Won Rhim†

Department of Chemical Engineering, Hannam University,

461-6 Jeonmin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-811, Korea

\*LS Industrial Systems Co., Ltd., Advanced Sci. & Tech. Division, Gyeonggi-do, Anyang 431-080, Korea

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

(Received August 29, 2009; Revised November 13, 2009; Accepted November 14, 2009)

**초록:** 본 연구는 직접메탄올 연료전지에 적용하기 위하여 poly(vinyl alcohol)를 주쇄부로 하여 poly(acrylic acid-co-maleic acid) (PAM)와 [3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid] (THS-PSA)를 도입하여 열 가교된 막을 제조하였다. 제조된 막의 특성화를 평가하기 위하여 FT-IR, 열 중량분석, 함수율, 이온교환용량, 이온전도도, 메탄올 투과도 등의 측정을 실시하여 Nafion 115와 비교하였다. 제조된 막의 이온교환용량은 Nafion 115의 0.91 meq./g membrane보다 향상된 1.6~1.8 meq./g membrane을 얻었다. 또한, 이온전도도의 경우 THS-PSA를 도입하여 Nafion 115(0.024 S·cm<sup>-1</sup>)보다 우수한 0.042~0.056 S·cm<sup>-1</sup>을 얻을 수 있었으며, 가교온도에 의하여 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 또한, 메탄올투과도의 경우 PAM과 THS-PSA의 도입으로 인하여 이온교환용량 및 이온전도도가 증가한 반면에 메탄올투과도는 모든 막의 경우 Nafion 115의 경우보다 높은 메탄올투과도를 나타냄을 확인하였다.

**Abstract:** This study focuses on the investigation of the possibility of the crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes with both poly(acrylic acid-co-maleic acid) (PAM) and 3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid(THS-PSA) for the direct methanol fuel cell application. In order to characterize the prepared membranes, the water content, the thermal gravimetric analysis, the ion exchange capacity, the ion conductivity and the methanol permeability measurements were carried out and then compared with the existing Nafion 115 membrane. The ion exchange capacity of the resulting membranes showed 1.6~1.8 meq./g membrane which was improved than Nafion 115, 0.91 meq./g membrane. In the case of the proton conductivity, the THS-PSA introduced membranes gave more excellent 0.042~0.056 S·cm<sup>-1</sup> than Nafion 115, 0.024 S·cm<sup>-1</sup>. On the other hand, the methanol permeability was increased more than Nafion 115 for all the range of THA-PSA concentration.

**Keywords:** poly(vinyl alcohol), poly(acrylic acid-co-maleic acid), 3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid, polymer electrolyte membrane, direct methanol fuel cell.

## 서 론

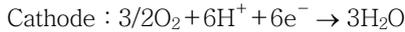
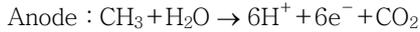
일반적으로 연료전지는 높은 효율을 나타내는 전력원이면서 재생 가능하고 또한 친환경적이라는 장점을 가지고 있다. 그 중에서도 직

접메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC)는 현재 이용되어지는 리튬이온 전지보다 10배 높은 전류밀도를 나타내는 것으로 알려져 있어 휴대용 전자장치(portable electronic device)에 적용하기 위한 연구가 각광을 받고 있다.<sup>1</sup>

직접메탄올 연료전지는 메탄올을 양극으로 공급하고 촉매 층에서 산화되어 수소 양이온과 전자를 생산하게 된다. 수소 양이온은 고분자

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jwrhim@hnu.kr

전해질 막(polymer electrolyte membrane, PEM)을 통하여 음극으로 확산되어 전자와 결합되어 전기에너지를 생산하고 부산물로 물과 이산화탄소를 배출한다. 양극과 음극 그리고 총 반응식을 다음에서 나타내었다.



현재까지 고분자 전해질 막은 DuPont사에서 제공하는 Nafion이 가장 널리 사용되어지고 있으며, 이와 유사한 구조를 갖는 Dow membrane, Asahi Kasei의 Aciplex, Asahi Glass의 Flemion 등이 있다.<sup>13</sup> 이와 같은 고분자 전해질 막들은 과불소계 지방족 구조를 갖으면서 술폰기를 이온교환 관능기로 이용하여 실험실적 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.<sup>2</sup>

이러한 문제의 해결을 위하여 최근 고분자 전해질 막은 비불소계 또는 부분 불소계 탄화수소 고분자 전해질 막에 대한 연구가 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.<sup>3-8</sup>

Pivovar와 Cussler 등은<sup>20</sup> 투과증발 막분리 공정에서 메탄올 저항체로 잘 알려진 폴리(비닐 알콜)(poly(vinyl alcohol), PVA)을 전해질 막으로 적용하기 위한 연구에서 수분에 대한 선택적 투과로 인한 메탄올 투과도 저해 효과를 나타냄을 확인한 바 있다.

또한, Rhim 등은<sup>2,10,11</sup> PVA를 poly(sulfonic acid-co-maleic acid)(PSSA-MA),<sup>12,13</sup> poly(acrylic acid)(PAA) 등과<sup>14</sup> 함께 블렌딩하여 가교에 의한 치수안정성과 이온교환 능력을 갖는 고분자 전해질 막을 제조하고 가교도를 조절하여 막의 이온전도도 향상과 메탄올 투과도 감소 효과를 얻을 수 있다는 연구결과를 발표한 바 있다.

이에 본 연구에서는 PVA를 주쇄부로 이용하여 카복실기 이온 교환 관능기로 갖는 고분자로서 제막이 용이하고, 열에 대한 저항성이 매우 높은 친수성 고분자 poly(acrylic acid-co-maleic acid)(PAM)와 단량체로서 실리카와 술폰산기를 함유한 3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid(THS-PSA)를 이용하여 직접 메탄올 연료전지에 적용을 위한 전해질 막 소재를 제조하고자 하였다.

## 실 험

**고분자 전해질 막 제조.** 주쇄부를 이루는 PVA(Aldrich Co. Milwaukee, USA)는 평균분자량 89000~98000으로 충분히 가수화된 것을(99.9%) 이용하였으며, poly(acrylic acid-co-maleic acid)(PAM)는 평균 분자량 3000(Aldrich Co. Milwaukee, USA)으로

10 wt% 수용액으로 제조하여 사용하였다. 3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid(THS-PSA)는 평균분자량 202.36으로(GELEST Inc., USA) 정제 없이 사용하였다. 초순수는 Younglin pure water system(Seoul, Korea)으로 생산하였다.

제막을 위하여 PVA를 90 °C의 증류수에서 6시간 동안 녹여 10 wt% PVA 수용액을 제조하였다. 10 wt% PAM을 PVA 함량에 대하여 7, 9 wt% 첨가 후 12시간 이상 교반하고 혼합된 균일 용액에 3-7 wt%의 3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid(THS-PSA)를 각각 첨가하여 상온에서 하루 이상 강렬하게 교반하였다. 이렇게 제조된 용액을 gardner knife를 이용하여 유리판에 도포한 다음 상온에서 하루 이상 건조시키고 막을 유리판에서 떼어낸 후 항온 건조기를 이용하여 120, 130, 140 °C로 각각 1시간 동안 가교하여 90-110 μm 두께를 갖는 막을 제조하였다. 실험에 사용된 막은 진공오븐에서 잔류 수분을 제거하기 위해 40 °C에서 12시간 건조한 후 사용하였다.

이와 같이 제조된 막의 결합을 확인하기 위하여 FT-IR(PARGON FT-IR 1000PC, PERKIN ELMER, USA)을 통하여 500-4000 cm<sup>-1</sup> 파장범위에서 변화를 관찰하였다.

**물리/화학적 특성 평가.** 함수율(water content)을 측정하기 위하여 일정한 크기(5 cm×5 cm)의 시료 막을 준비하여 25 °C에서 초순수에 하루이상 충분히 침적시킨 후 꺼내어 여과지로 유리 수분을 제거하고, 밀폐용기에 넣고 칭량하였다. 다음으로 이것을 진공오븐에 넣어 수분을 완전히 제거하고 밀폐용기에 옮겨 건조 무게를 칭량하였다. 건조/함수에 의한 질량 변화량을 식 (1)로 정의하여 나타냈다.

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

열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA)을 통하여 제조된 막의 온도변화에 따른 무게 손실률을 관찰하였다. 실험은 TGA 2050(New Castle, USA)을 이용하여 측정하였으며, 10 °C/min으로 열을 가하여 50-600 °C 범위에서 측정하였다.

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 침적하여 카복실기의 H<sup>+</sup>가 Na<sup>+</sup>와 치환이 되도록 유도한 후 용액의 일부를 채취하여 0.1 N HCl로 적정하고 NaOH의 감소량을 적량하고 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<sub>NaOH</sub>: NaOH의 노르말 농도, N<sub>HCl</sub>: HCl의 노르말 농도를 의미한다.

이온전도도(proton conductivity) 측정을 위하여 이온전도도 측정용 셀을 Figure 1과 같이 제작하였다. 먼저 제조된 막을 물속에서 하루이상 침적시킨 후 다시 측정용액인 1 M 황산수용액에 하루 동안 침적하였다. 준비된 막을 그림과 같이 셀 중앙에 위치시키고 셀에 1 M

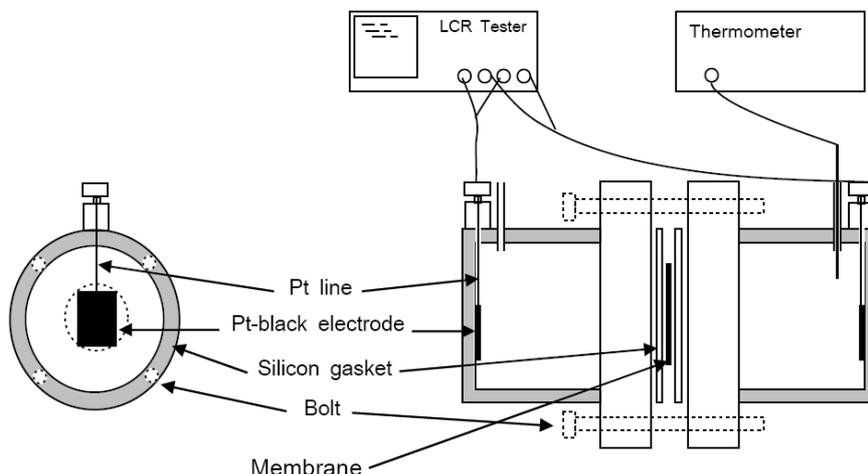


Figure 1. Schematic diagram of the proton conductivity measurement apparatus.

황산수용액을 채우고 황온수조에서 온도를 평형에 도달하게 하였다. 실험에 사용된 전극은 Pt-black(1×1 cm<sup>2</sup>)으로 직접 제작하여 사용하였으며 주파수 1000 Hz, 전압 1 V에서 LCR hitester (reactance capacitor resistor tester, Hioki Model 3522, Japan)로 전기저항을 측정하였다(R<sub>2</sub>). 다음은 막을 꺼낸 후 1 M 황산수용액의 저항을 측정하였다(R<sub>1</sub>). 이때, 막의 전기저항 R은 R<sub>2</sub>-R<sub>1</sub> 으로부터 구하였다. 이렇게 구한 막의 저항 값을 식 (3)으로 이온전도도 K 값을 구하였다.<sup>10</sup>

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

이때, l은 막의 두께를 나타내고, S는 막의 유효단면적을 나타낸다. 메탄올 투과도(methanol permeability) 실험은 확산 셀을 이용하여 측정하였다. 셀의 한쪽(V<sub>A</sub>=250 mL)에는 2 M 메탄올수용액을 채우고 반대쪽에(V<sub>B</sub>=34 mL) 초순수를 채웠다. 셀 사이에 위치한 막의 유효단면적은 7.02 cm<sup>2</sup>이며 클램프를 이용하여 기밀을 유지하였다. 실험시 농도 변화를 줄이기 위하여 교반을 시켜주었으며 온도측정은 thermocouple을 이용하여 측정하고 농도변화는 gas chromatography(680D, Younglin)로 수행하였다. 시간에 따른 농도변화를 측정하여 식 (8)의 기율기로부터 계산하였다.<sup>15,16</sup>

$$V_B \frac{dC_B}{dt} = AJ \quad (4)$$

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

여기서, J=flux per unit area  
 D=diffusivity coefficient  
 L=membrane thickness  
 K=partition coefficient

식 (4)+식 (5)으로부터

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

만일, C<sub>A</sub> >> C<sub>B</sub> 이라면

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

여기서, D=const., K는 농도에 의존하지 않는다.

$$dC_B = A \frac{DK}{LV_B} C_A dt$$

$$\int_{t_0}^t dC_B = A \frac{DK}{LV_B} \int_{t_0}^t C_A dt$$

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

여기서, P=DK : permeability

$$\therefore C_B(t) = \frac{AP}{V_B L} C_A (t - t_0) \quad (8)$$

## 결과 및 토론

**고분자 전해질 막 제조.** Figure 2는 제조된 PVA/PAM/THS-PSA 막의 FT-IR spectra 측정결과를 보여주고 있다. 실험결과 1600~1800 cm<sup>-1</sup>에서 카르보닐기(-COO)를 확인할 수 있었으며, 3200~3500cm<sup>-1</sup> 구간에서는 -OH의 특성피크를 확인할 수 있었다. PVA에 PAM과 THS-PSA를 각각 첨가함에 따라 2968 cm<sup>-1</sup>에서 C-H strong & sharp bonding과 1329 cm<sup>-1</sup>에서 C-OH의 intensity가 증가되어짐을 확인하였다. 또한, THS-PSA를 첨가함에 따라 각 특성 피크의 intensity가 sharp하게 증가되어지는 것을 확인할 수 있었으며, 특히 1096 cm<sup>-1</sup>에서 술폰기(-SO<sub>3</sub>)의 변화가 크게 나타남을 확인하였다.<sup>7,17</sup>

**물리/화학적 특성 평가.** 직접 메탄올 전지 작동 시 양극에서 발생되는 수소 양이온은 전해질 막을 통한 음극으로의 확산이동시 수분과 함께 이동되기 때문에 전해질 막의 수분에 대한 영향은 매우 중요한

요소가 된다. Figure 3에서 점선으로 표시된 Nafion 115의 함수율은 0.195로 단위 무게당 19 wt%의 함수능을 갖는다. 본 연구를 통하여 제작된 PVA/PAM 막의 경우 모두 Nafion 115보다 높은 함수능을 나타낸 반면, PAM 함량이 증가되고 열 가교 온도가 증가에 따라 최대 40%의 감소율을 나타냈다.

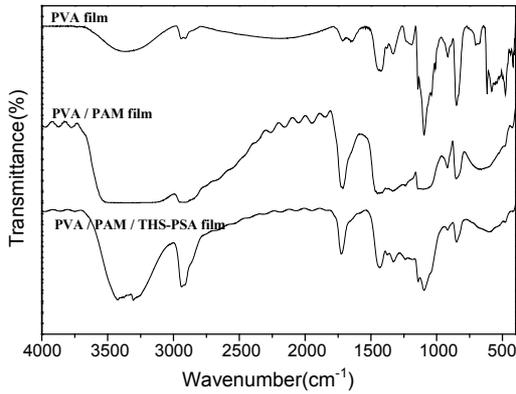
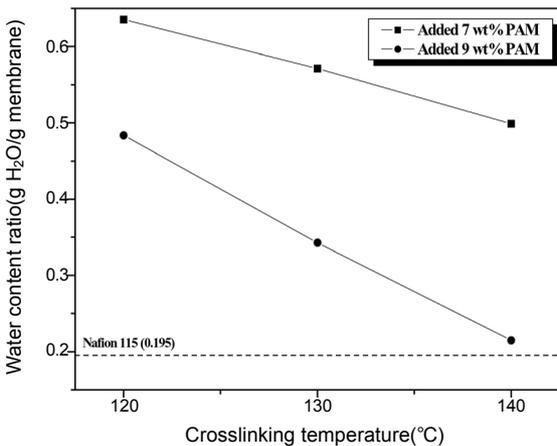
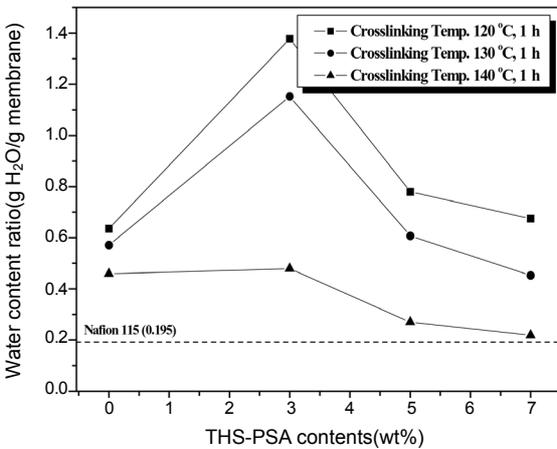


Figure 2. FT-IR spectra of synthesized membranes.



(a)



(b)

Figure 3. Water contents measured at room temperature as a function of (a) PAM contents; (b) THS-PSA contents added 7 wt% PAM according to thermal crosslinking temperature.

THS-PSA의 첨가량 변화에 따른 함수율 변화를 관찰하기 위하여 7 wt% PAM이 첨가된 용액에 THS-PSA를 3 wt%, 5 wt%, 7 wt% 첨가 후 제막하고, 열 가교를 실시한 막의 함수율을 Figure 3(b)에 나타냈다. THS-PSA 함량 증가에 따라 물질간의 반응으로 배출된 수분의 영향으로 취성(brittle)이 증가하여 7 wt% 이상의 함량에서는 막의 성형이 불가능한 결과를 나타냈다. THS-PSA가 첨가된 막의 경우 술폰기와 히드록실기로 인하여 친수성이 급격히 증가되고 결과적으로 함수율이 높아지는 결과를 나타내었으나 THS-PSA 함량 증가에 따라 함수율은 점차 감소되는 경향을 나타내었다. 이는 고분자 사슬의 가교도와 이오노머(ionomer)의 관계로부터 영향을 받는다. 만일 가교도의 영향이 이오노머 함량보다 낮다면 함수율은 증가되어지나 가교도가 지대한 영향을 미칠 경우 고분자 사슬간의 결합 반응성이 증가하여 수분 이동 채널이 감소하여 함수율은 감소된다.<sup>18</sup> 이러한 막의 가교도는 막을 구성하는 소재간 반응성에 따른 화학적 가교와 열에 의한 물리적 가교로 이루어지며, THS-PSA에 포함된 실리카의 함량 증가에 따라 함수율은 감소하게 된다.

Figure 4는 PAM과 THS-PSA를 도입하여 제조된 막의 열중량 분석 결과를 나타내었다. 실험결과 PVA는 약 180~190 °C에서 녹는점( $T_m$ )을 나타낸 반면에 PAM이 첨가됨에 따라서 약 200 °C 부근에서 녹는점을 나타내어 PAM의 첨가에 따라 막의 녹는점이 소폭 증가한 것을 알 수 있었다. 또한, THS-PSA의 따른 녹는점의 변화는 거의 관찰되지 않았다.

온도에 따른 무게 감소의 경우 0~200 °C까지는 막에 흡착되어 있는 수분의 증발로 인한 무게감소를 나타내며, 200~280 °C에서는 급격한 막의 무게 손실은 술폰산기와 카르보닐기의 탈기에 의하여 발생되어지며,<sup>6,12</sup> 280~460 °C에서는 주사슬의 분해가 이루어져 이후에는 재(ash)만 남게 된다. 본 연구에서 적용될 DMFC의 경우 사용시 발생하는 온도 범위는 80~100 °C이다.<sup>19</sup>

양이온교환 작용기를 정량화하기 위하여 이온교환용량을 측정하였다(Figure 5). PAM 첨가에 따라 제조된 막의 이온교환용량은 0.84~1.1 meq/g membrane을 나타냈다. 실험에서 PAM의 함량이 증가할수록 열 가교온도가 감소함에 따라 이온교환용량은 증가 경향을 나타내었다. 이는 PAM이 가지고 있는 고정이온인 음전하의 카르보닐기의 함량의 증가함에 따라서 이온교환용량의 증가를 야기시킨다. 하지만, 반응 온도 증가에 따라 PVA의 친수성과 PAM의 반복 단

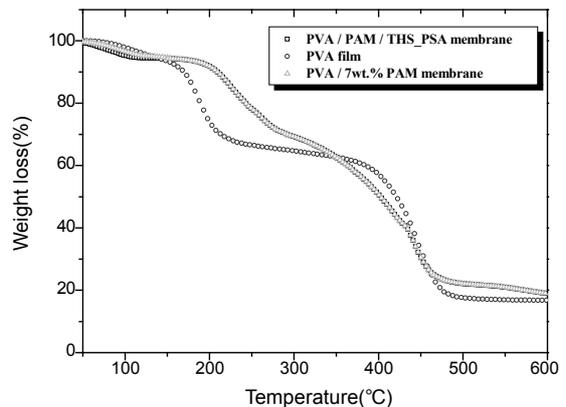
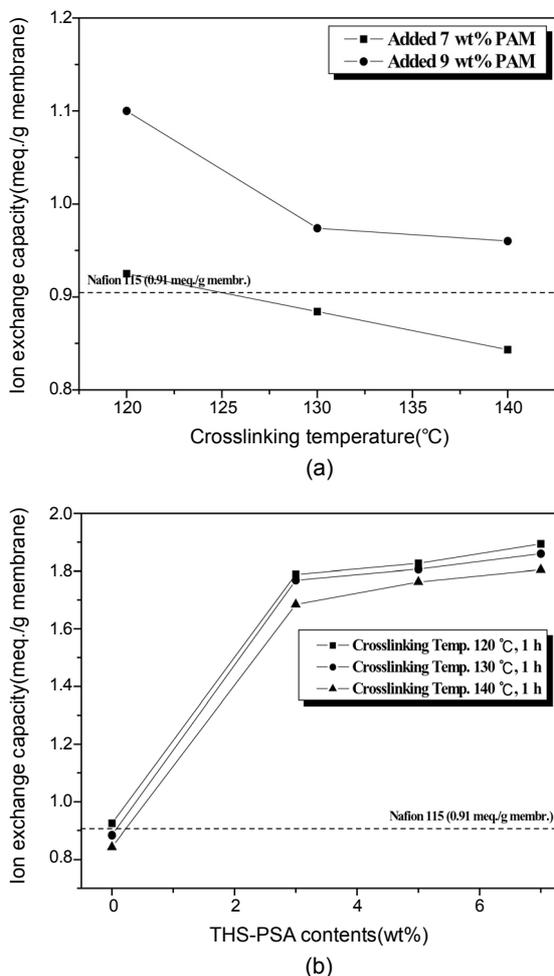


Figure 4. Thermal gravimetric analysis curve according to added PAM and/or THS-PSA.

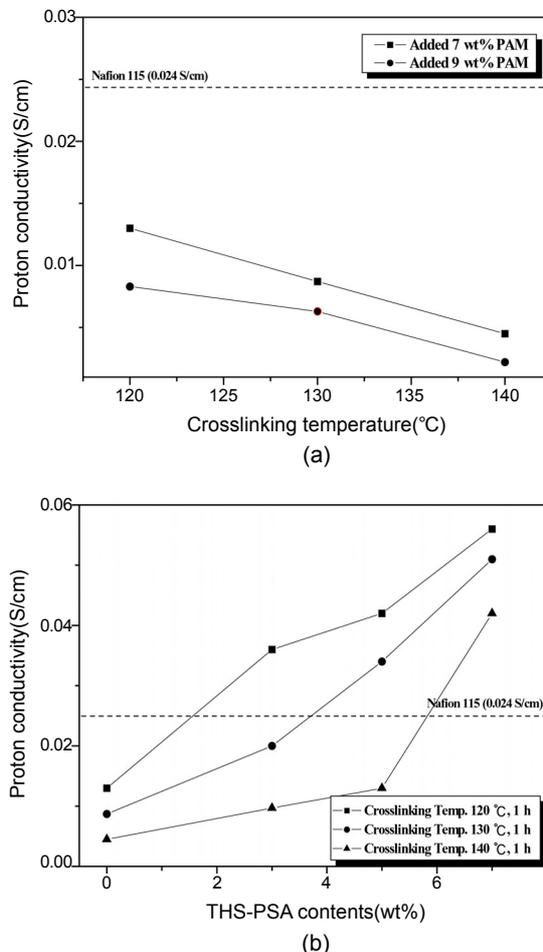


**Figure 5.** Ion exchange capacities measured at room temperature as a function of (a) PAM contents; (b) THS-PSA contents added 7 wt% PAM according to thermal crosslinking temperature.

위인 카르복실기의 반응에 기인하여 좀 더 높은 반응 온도에서 낮은 이온교환용량을 나타낸다.

THS-PSA가 도입됨에 따라서 막의 이온교환용량은 1.6~1.8 meq./g membrane으로 THS-PSA의 술폰기로 인하여 최고 90% 높은 수치를 나타냈다(Figure 5(b)). 우수한 이온교환 능력을 나타내는 술폰기는 1 mole당 최대 약 10 mole의 물 흡수능을 나타내어 양이온 교환막에 대표적인 관능기로서,<sup>15</sup> 이온교환용량과 그에 따른 이온전도도의 향상에 지대한 영향을 미친다. 그리하여, THS-PSA의 함량 증가에 따라 고정 이온의 함량은 더욱 증가되고 결과적으로 이온교환용량은 높아진다. 동일한 조건에 측정된 Nafion 115의 경우 0.91 meq./g membrane을 나타냈으며, 본 연구에서 제조된 PVA/PAM/THS-PSA 막에서 상대적으로 높은 이온교환 능력을 나타내었다.

이러한 결과를 토대로 이온전도도 실험에서의 높은 이온전도도를 예상하였으나, Figure 6에서 보는 것과 같이 PAM의 함량 증가에 따라 이온전도도가 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 결과를 토대로 이온전도도가 가교제 역할을 하는 PAM의 함량과 가교 온도에 기인한다는 것을 알 수 있다. 수소이온의 이동은 용매 분자들과 착이온(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>OH<sub>2</sub><sup>+</sup>)을 형성하면서 이동하는 'Vehicle' 메커니즘의 거



**Figure 6.** Proton conductivities measured at room temperature as a function of (a) PAM contents; (b) THS-PSA contents added 7 wt% PAM according to thermal crosslinking temperature.

동을 따른다. 그리하여, PAM의 함량 증가에 따라 막 내부 자유부피가 감소되고 수소이온과 결합한 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>나 CH<sub>3</sub>OH<sub>2</sub><sup>+</sup>와 같은 착이온과 같은 큰 형태의 분자들이 막으로 이동을 저해하여 이온전도도가 감소하는 경향을 나타내었을 것으로 생각된다.

THS-PSA를 첨가에 따라 이온전도도는 급격한 증가 경향을 나타낸다. Figure 6(b)는 7 wt% PAM이 첨가된 용액에 THS-PSA를 첨가하여 제조된 막의 이온전도도를 첨가된 함량과 가교온도 변화로 나타냈다. 하지만, 앞선 자유부피의 감소로 인한 급격한 이온전도도의 감소보다는 THS-PSA 함량이 증가함에 따라서 점차 이온전도도가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 자유부피의 감소를 THS-PSA의 관능기들(-OH, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)이 수소이온의 이동경로가 다양화되었기 때문으로 생각된다. 하지만, 이러한 효과는 가교온도의 변화에 크게 영향을 받는다는 것을 실험을 통하여 알 수 있다. 이는 가교온도 증가에 따라 PVA, PAM, THS-PSA의 가수분해가 촉진되어 막 내부에 존재하는 채널 감소 및 분자들의 높은 반응성으로 자유부피 감소로 인하여 나타난 결과이다. 실험을 통하여 PVA와 PAM으로 제조된 막의 경우 10<sup>-2</sup>-10<sup>-3</sup> S · cm<sup>-1</sup>의 범위를 나타내어 10<sup>-2</sup> S · cm<sup>-1</sup>의 Nafion 115보다 낮은 범위의 이온전도도를 나타냈으며

THS-PSA 첨가에 따라 Nafion 115 보다 높은 이온전도도를 나타내는 이온교환막을 제조할 수 있었다.

Figure 7은 PAM, THS-PSA 그리고 열 가교온도 변화에 따른 메탄올 투과도의 변화를 나타내고 있다. Figure 7(a)는 PAM의 함량과 열 가교온도가 증가함에 따라서 메탄올 투과도는 감소하는 경향을 나타냈으며  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s를 범위를 나타내어  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s의 Nafion 보다 낮은 메탄올 투과도를 나타내었다. 하지만, THS-PSA가 도입됨에 따라서 메탄올 투과도는 급격한 투과도의 증가를 나타내고 있다. 이는 앞선 함수율 측정결과에서 THS-PSA가 도입됨에 따라서 막 내부의 친수성 관능기인 히드록실기의 함량 증가 때문으로 해석하였다. 또한, THS-PSA의 함량 증가에 따라 함수율이 감소되고 이와 함께 Figure 7(b)에서 보는 것과 같이 메탄올 투과도 또한 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 THS-PSA에 포함된 실리카의 영향에 따른 원인과 함께 막으로 투과되는 수분과 메탄올 모

두의 투과도의 감소가 이루어졌음을 알 수 있으며 자유부피의 감소에 따른 원인으로 생각된다.<sup>20</sup>

결과를 통하여 메탄올 투과도와 이온전도도의 선택도를 확인하여 Table 1, 2에 나타냈다. PAM을 이용하여 제조된 막의 경우 1–3 배 높은 선택도를 나타내었으며, THS-PSA 도입에 따라 0.1–0.45 정도의 선택도를 나타내었다. 또한, 열 가교 온도 증가에 따라 선택도가 감소되는 결과를 나타내었다.

결론

직접 메탄올 연료전지에 적용을 위하여 PVA를 주쇄부로 하여 가교 역할과 카르복실기를 포함하는 poly(acrylic acid-co-maleic acid) (PAM)과 단량체로서 실리카와 술폰산기를 함유한 [3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid] (THS-PSA)를 도입하여

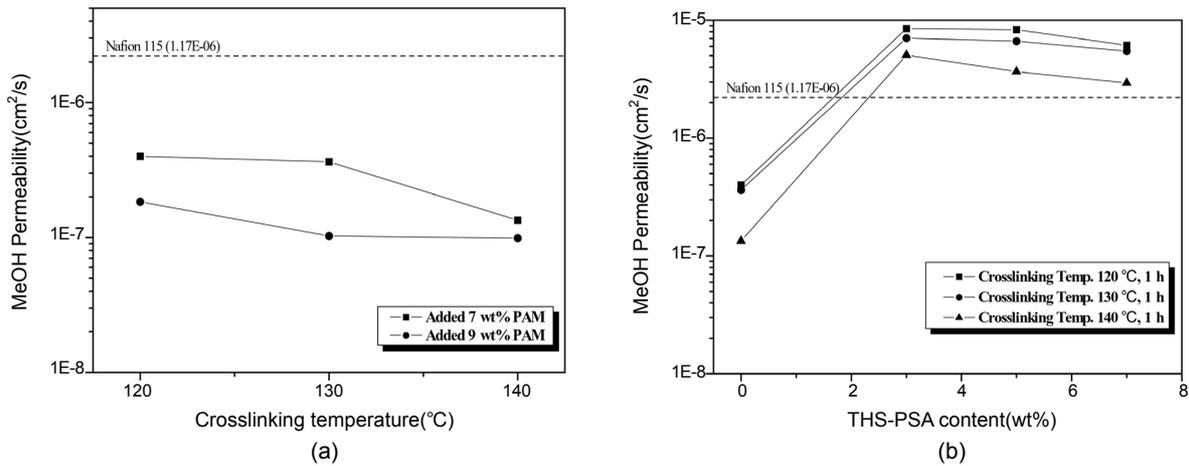


Figure 7. Methanol permeabilities measured at room temperature as a function of (a) PAM contents; (b) THS-PSA contents added 7 wt% PAM according to thermal crosslinking temperature.

Table 1. The Physicochemical Property Values of PVA/PAM Membranes

PAM contents (wt%)	7			9			Nafion 115
	120 °C	130 °C	140 °C	120 °C	130 °C	140 °C	
Crosslinking temperature for 1 h	120 °C	130 °C	140 °C	120 °C	130 °C	140 °C	
Water content ratio	0.64	0.57	0.50	0.48	0.34	0.21	0.19
IEC (meq./g)	0.92	0.88	0.84	1.10	0.97	0.96	0.91
MeOH permeability (cm <sup>2</sup> /s)	4E-7	3.64E-7	1.34E-7	1.84E-7	1.024E-7	9.89E-8	1.17E-6
Proton conductivity (S·cm <sup>-1</sup> )	0.013	0.0087	0.0045	0.0083	0.0063	0.0022	0.024
Selectivity*	1.58	1.17	1.64	2.20	3.01	1.08	1

\*Selectivity = [fabricated membrane conductivity/permeability (×10<sup>6</sup>) selectivity]/[Nafion 115 conductivity/permeability (×10<sup>6</sup>) selectivity].

Table 2. The Physicochemical Property Values of PVA/PAM/THS-PSA Membranes

THS-PSA contents (wt%) added 7 wt% PAM	0			3			5			7			Nafion 115
	120 °C	130 °C	140 °C	120 °C	130 °C	140 °C	120 °C	130 °C	140 °C	120 °C	130 °C	140 °C	
Crosslinking temperature for 1 h	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	0.63	0.57	0.45	1.37	1.152	0.47	0.77	0.60	0.27	0.67	0.45	0.21	0.19
IEC (meq./g)	0.92	0.88	0.84	1.79	1.77	1.69	1.82	1.80	1.76	1.89	1.86	1.80	0.91
MeOH permeability (cm <sup>2</sup> /s)	4E-7	3.64E-7	1.34E-7	8.51E-6	7.049E-6	5.06E-6	8.32E-6	6.65E-6	3.67E-6	6.11E-6	5.47E-6	2.93E-6	1.17E-6
Proton conductivity (S·cm <sup>-1</sup> )	0.013	0.0087	0.0045	0.036	0.02	0.0097	0.042	0.034	0.013	0.056	0.051	0.042	0.024
Selectivity	1.58	1.17	1.64	0.21	0.14	0.09	0.25	0.25	0.17	0.45	0.45	0.70	1

양이온 교환막을 제조하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) FT-IR 분석을 통하여 막의 PVA/PAM/THS-PSA가 각각 에스테르화 반응에 의하여 결합을 이루고 있음을 확인하였다. 또한, TGA 분석을 통하여 200 °C 부근에서 카르보닐기와 술폰기의 탈기가 이루어짐을 확인하였다.

(2) 이온교환용량과 이온전도도 실험을 통하여 PAM의 함량과 THS-PSA의 함량이 증가함에 따라서 높은 이온교환용량을 나타내었다. 하지만, 실제 이온전도도의 경우 PAM의 함량과 열 가교온도가 증가함에 따라서 이온전도도가 감소하는 경향을 나타내어 수소이온의 이동이 막내 자유부피에 의하여 영향을 받는다는 것을 확인하였다. 하지만, THS-PSA가 도입됨에 따라서 막내 수소이온 채널의 증가로 인하여 향상된 이온전도도를 나타냄을 확인하였다.

(3) 함수율과 메탄올 투과도 실험을 통하여 THS-PSA가 도입됨에 따라서 카르복실기와 술폰산기의 영향으로 인하여 급격한 함수율 및 메탄올 투과도의 증가를 나타내었으며 THS-PSA의 함량이 증가함에 따라서 실리카의 영향으로 인한 함수율과 메탄올 투과도의 감소를 나타내었다.

본 연구를 통하여 제조된 PVA/PAM/THS-PSA막을 Nafion 115와 비교하여 실험한 결과 향상된 이온전도도를 나타낸 반면 메탄올 투과도의 경우 비교적 높은 값을 보여 주었다.

**감사의 글:** This study was supported by the R & D Fund of Renewable Energy, Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP).

### 참 고 문 헌

1. N. W. Delluca and Y. A. Elabd, *J. Polym. Sci.*, **44**, 2001 (2006).
2. D. H. Kim, B. S. Lee, B. S. Lee, S. W. Yoon, J. W. Rhim, and H. S. Byun, *Membrane Journal*, **18**, 336 (2008).
3. C. H. Lee, C. H. Park, and Y. M. Lee, *J. Membr. Sci.*, **313**, 199 (2008).
4. U. S. Department of Energy, *Fuel Cell Handbook*, 6th ed., B/T Books, Orinda, CA, 2002.
5. G. Y. Moon and J. W. Rhim, *Macromol. Res.*, **15**, 379 (2007).
6. Y. Gao, G. P. Robertson, M. D. Guiver, X. Jian, S. D. Mikhailenko, K. Wang, and S. Kaliaguine, *J. Membr. Sci.*, **227**, 39 (2003).
7. H. S. Cheon, M. Oh, and S. U. Hong, *Membrane Journal*, **13**, 47 (2003).
8. J. Jeong, K. S. Yoon, J. K. Choi, Y. J. Kim, and Y. T. Hong, *Membrane Journal*, **16**, 276 (2006).
9. B. S. Pivovar, Y. Wang, and E. L. Cussler, *J. Membr. Sci.*, **154**, 155 (1999).
10. S. W. Cheon, J. H. Jun, and J. W. Rhim, *Membrane Journal*, **13**, 191 (2003).
11. D. S. Kim, M. D. Guiver, T. I. Yun, M. Y. S, and J. W. Rhim, *J. Membr. Sci.*, **281**, 156 (2006).
12. C. W. Lin, Y. F. Huang, and A. M. Kannan, *J. Power Sources*, **164**, 449 (2007).
13. M. S. Kang, Y. J. Choi, and S. H. Moon, *J. Membr. Sci.*, **207**, 157 (2002).
14. D. S. Kim, H. B. Park, J. W. Rhim, and Y. M. Lee, *Solid State Ionics*, **176**, 117 (2005).
15. W. S. Winston Ho and K. K. Sirkar, *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
16. R. E. Kesting, *Synthetic Polymeric Membranes*, John Wiley & Sons, New York, 1985.
17. D. S. Kim, H. B. Park, J. W. Rhim, and Y. M. Lee, *J. Membr. Sci.*, **240**, 37 (2004).
18. M. S. Kang, J. H. Kim, J. G. Won, S. H. Moon, and Y. S. Kang, *J. Membr. Sci.*, **247**, 127 (2005).
19. Y. M. Lee and H. B. Park, *Membrane Journal*, **10**, 103 (2000).
20. I. Honma, O. Nishikawa, T. Sugimoto, S. Nomura, and H. Nakajima, *Fuel Cells*, **2**, 52 (2002).