

## PVA/HPA 고분자 전해질 복합막의 제조 및 특성 연구

Tongzhai Gao, 오세중\*  
 선문대학교 화학공학과  
 (sjoh@sunmoon.ac.kr\*)

## A Study on the preparation of PVA/HPA Polymer Electrolyte Composite Membranes and their Characterization

Tongzhai Gao, Sae-Joong Oh\*  
 Department of Chemical Engineering Sunmoon University  
 (sjoh@sunmoon.ac.kr\*)

서론

최근에 연료전지는 화석연료의 한계 및 대기오염에 의한 지구온난화문제를 해결하기 위한 대체에너지의 개발과 관련하여 큰 주목을 받고 있다[1]. 연료전지의 에너지원으로는 수소가 주로 사용되어 왔으며 수소와 산소를 반응시켜 직접 전기에너지를 생산하여 이용한다. 그러나 수소는 대량생산이 어렵고 값이 비싸며 저장이 어렵기 때문에 최근에는 수소와 더불어 메탄올을 연료로 이용하는 직접메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC)에도 많은 연구가 이루어지고 있다. DMFC는 연료의 개질장치 없이 메탄올을 직접 연료로 사용할 수 있는 장점 때문에 노트북, 휴대폰, 카메라 같은 소형 휴대용 전자제품의 에너지원으로 적합하다[2].

고분자 전해질 연료전지의 전해질막(electrolyte membrane)으로는 미국의 Dow사에서 개발한 Nafion이 주로 이용되고 있다. Nafion(perfluorosulfonic polymer)은 불소계 고분자로서 Nafion 분자내의 설펜산(SO<sub>3</sub>H) 작용기는 친수성을 지니며 perfluorinated backbone은 소수성(hydrophobicity)을 가지는 고분자이다. Nafion은 가격은 비싸지만 열적 화학적 안정성이 뛰어나고 수소이온전도도(proton conductivity)가 우수하기 때문에 수소를 연료로 사용하는 고분자 전해질 연료전지의 막으로 많이 이용되어 왔다[3]. 그러나, Nafion은 물 및 메탄올에 대한 투과도가 크기 때문에 이 막을 DMFC에 이용할 경우 메탄올이 연료전지의 음극(anode)으로부터 전해질막을 투과하여 양극(cathode)으로 이동하게 되어 양극의 전위가 감소하고 전지전압의 손실이 발생하게 된다. 이러한 메탄올의 crossover 현상은 DMFC막의 상용화에 장애요인이 되고 있다. 또한 최근의 저온형 연료전지는 일산화탄소에 의한 연료전지 촉매의 피독을 방지하기 위하여 100℃ 이상의 온도에서 조업이 요구되는데, 이 온도에서 Nafion의 수소이온 전도도는 급격히 감소하는 경향을 나타낸다. 그 이유는, 일반적으로 이온전도도는 수분함수율에 비례하는데 높은 온도에서 Nafion이 함유하고 있는 수분의 증발로 인하여 이온전도도가 감소하기 때문이다. 따라서 이온전도도의 안정성을 유지시키기 위해서는 전해질막의 함유수분이 온도에 크게 영향을 받지 않는 전해질 소재가 필요하다. 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 Nafion에 실리카, 실리케이트 등의 무기물(inorganic compounds)을 결합시킨 복합막에 대한 연구가 많이 시도되었는데 이들 복합막은 메탄올의 투과도는 감소시킬 수 있었으나 수소이온전도도도 따라서 감소하는 경향을 나타내었다[4,5].

그리고, Nafion 이외에 고분자 전해질막으로는 Polystyrene, Polyetherketone, Poly-sulfone, Polyimide 등의 탄화수소계 유리상 고분자막 및 고분자-무기물 복합

막 등이 연구되어 왔다. 이들 탄화수소계 고분자막들은 메탄올의 투과저항성은 Nafion 보다 우수한 특성을 나타내었지만 수소이온전도도는 아직까지 만족스러운 결과를 보여주지 못하고 있다[6].

HPA(heteropolyacid)는 결정성을 가진 무기화합물로서 여기에는 TPA(tungstophosphoric acid), MoPA(molybdophosphoric acid) 등이 있다. TPA( $H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$ )의 분자구조를 예로 들면 한 가운데에 P(인)가 있고 그 주위에 각각의 W(텅스텐)이 5개의 O(산소)에 둘러싸인 octahedral 구조를 이루고 있으며 종류에 따라 6-12개의 물 분자를 포함하고 있다. HPA는 고체 무기물중에서 이온전도도가 가장 높은 화합물로 알려져 있다[7]. 최근에 탄화수소계 고분자와 HPA의 복합막을 이용하여 수소이온전도도를 향상시키기 위한 연구결과가 몇 편 발표되었는데 HPA가 막의 이온전도도를 향상시키는데 크게 기여하였다[8].

본 연구에서는 값이 비싼 Nafion을 대체하기 위하여 물에 대한 친수성이 우수한 PVA(polyvinylalcohol)를 선택하여 PVA/HPA 복합막을 제조하고 이 막의 연료전지 특성을 조사하고자 한다.

## 본 론

### 실 험

복합막을 제조하기 위하여 PVA 와 TPA를 각각 물에 용해시켜 10%의 용액을 만든 다음 두 용액을 일정비율로 혼합하여 용액을 제조하였다. 그리고 제조한 혼합용액을 용액주조법을 이용하여 막을 제조하여 60°C에서 5시간동안 건조시킨 다음 100-120°C 사이에서 일정시간 동안 annealing을 시켰다. 그리고, 제조한 복합막의 구조분석을 위하여 FT-IR/ATR, TEM, XRD 분석을 수행하였으며, 복합막의 수분함유율, 이온교환능력, 메탄올 투과도 및 이온전도도 등의 특성을 조사하였다. 복합막의 수분함수율은 복합막을 50°C에서 탈이온수에 24시간동안 담근 다음 실험 전후의 무게변화로 부터 함수율(%)을 계산하였다. HPA의 수분안정성을 조사하기 위하여 복합막을 탈이온수에 일정시간 방치한 후 물 속의 HPA 농도를 자외선분광기를 이용하여 측정한다. 다음 복합막에서 HPA의 용출율(%)를 계산하였다. 복합막의 이온교환능력(ion exchange capacity, IEC)은 복합막을 0.1M NaCl 용액에 24시간 동안 soaking 시킨 다음 Na 이온과 교환된 수소이온( $H^+$ )농도를 0.1M NaOH 용액을 이용하여 적정(titration)하여 IEC를 계산하였다.

### 결과 및 토론

Fig. 1은 복합막의 수분함유율과 annealing time과의 관계를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 함수율은 annealing time이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. PVA/TPA 복합막을 annealing을 시키면 PVA와 HPA 사이에 강한 화학적 interaction이나 수소결합에 의한 가교결합이 형성되는 것으로 알려져 있다. 따라서 annealing time이 증가하면 가교결합이 증가하면서 막의 자유부피가 감소하고 견고한 구조를 형성하기 때문에 함수율이 감소하게 된다.

Table 1은 TPA의 물에 대한 용출율(bleeding out)을 나타낸 것이다. 처음 24시간 동안의 용출실험에서 annealing time이 4시간 이하일 경우에는 용출량이 크고 거의 변화가 없었으나, annealing을 6시간으로 증가시켰을 경우에는 TPA의 용출량이 크게 감소하였다. 24시간 이상의 용출실험에서는 용출율은 감소하였으나 용출율과 annealing time 과의 관계는 24시간 이하의 용출실험과 유사한 경향을 나타내었다. annealing time을 6시간으로 증가시킬 경우 용출율이 감소하는 이유는 TPA가 PVA와

강한 결합을 이루어 복합막이 안정한 구조를 가지기 때문에 TPA의 용출속도가 감소되는 것으로 생각된다.

Fig. 2는 PVA/TPA 복합막의 IEC 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2에서 IEC 값은 annealing time이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. annealing time이 짧을수록 IEC값이 커지는 이유는 TPA가 복합막에서 수소이온의 제공자 역할을 하기 때문이며, annealing time이 커질수록 TPA와 PVA 사이의 결합이 증대되어 PVA와 결합하지 못한 TPA의 이온이 감소하기 때문에 IEC값이 감소하는 것으로 생각된다. Fig. 2에서 annealing time에 따른 IEC 값의 변화는 Fig. 1의 수분함수율의 변화와 유사한 경향을 나타내었다.

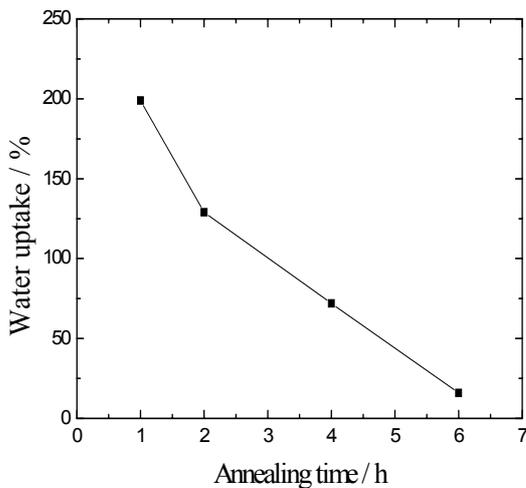


Fig.1. Water uptake of PVA/HPA composite membranes with different annealing time

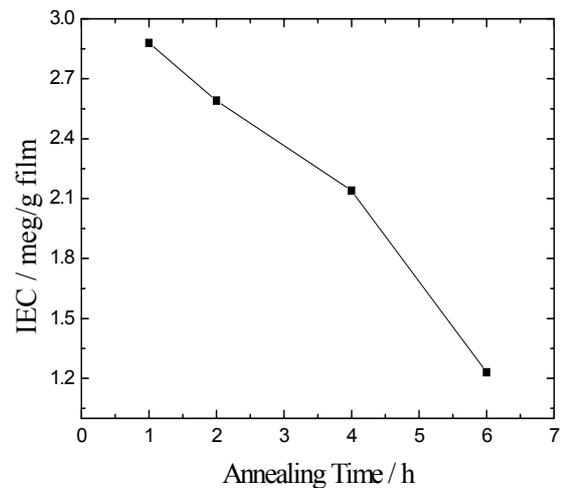


Fig.2. Ion exchange capacity of PVA/HPA composite membranes with different annealing time

Table 1. HPA bleeding out from the composite membranes with different annealing time

annealing time(hr)	soaking time(hour)	
	24 h	48 h
1 hr	56%	16%
2 hr	54%	16%
4 hr	46%	14%
6 hr	23%	4%

## 결론

본 연구에서는 PVA/HPA 복합막을 제조하였으며 HPA로서는 TPA를 사용하였다. 제조한 복합막의 수분함유율과 IEC값은 annealing time이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 그리고, TPA의 용출율은 annealing time이 4시간 이하에서는 용출율이 크게 나타났으며 annealing time이 6시간 이상에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 막의 이온전도도는 수분함수율 및 IEC값과 밀접한 관계가 있기 때문에 견고한 구조를 가지면서 높은 함수율 및 IEC 값을 가지는 막의 제조조건을 찾는 것이 매우 중요하며 현재 이 연구를 진행 중에 있다.

## 참고문헌

1. S.W. Cheon, J.H. Jun and J.W. Rhim, "Studies on the preparation of poly-vinylalcohol ion exchange membranes", Membrane J., **13**(3), 191(2003)
2. Lei Li, Jun Zhang and Yuxin Wang, "Sulfonated poly(etheretherketone) membranes for direct methanol fuel cell", J. Membr. Sci., **226**, 159(2003)
3. V. Ramani, H.R. Kunz and J.M. Fenton, "Investigation of Nafion/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation", J. Membr. Sci., **232**, 31(2004)
4. N. Miyake, J.S. Wainright and R.F. Savinell, "Evaluation of a sol-gel derived Nafion/silica hybrid membrane for proton electrolyte membrane fuel cell applications", J. Electrochem. Soc., **48**(8), A898(2001)
5. D.H. Jung, S.Y. Cho, D.H. Peck, D.R. Shin and J.S. Kim, "Preparation and performance of a Nafion/montmorillonite nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell", J. Power Sources, **118**, 205(2003)
6. H.B. Park, H.S. Shin, Y.M. Lee and J.W. Rhim, "Annealing effect of sulfonated polysulfone ionomer membranes on proton conductivity and methanol
7. K.D. Kreuer, M. Hampele, K. Dolde and A. Rabenau, "Proton transport in some heteropolyacid hydrates - A single crystal PFG-NMR and conductivity study", Solid State Ionics, **28**, 589(1988)
8. Y.S. Kim, F.Wang and James E. McGrath, "Fabrication and characterization of HPA directly polymerized poly(aryleneethersulfone) copolymer composite membranes for high temperature fuel cell", J. Membr. Sci., **212**, 263(2003)