포스터 발표 P-20

PVA/PAM/Zirconium phosphate 복합막의 제조

황호상, 임지원
한남대학교 공과대학 화학공학과

PVA/PAM/Zirconium phosphate Composite Membrane for Proton Exchange Membranes

Ho Sang Hwang, Ji Won Rhim
Department of Chemical Engineering Hannam University

1. 서론

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 [1] 등은 투과증발 막분리공정에서 메탄올 저항체로 잘 알려진 폴리비닐알콜(poly vinyl alcohol, PVA)를 이용한 전해질막 연구를 하였다. PVA는 우수한 기계적물성과 인체적합성으로 인하여 친수성과 화학적 안정성이 높고 막 제조가 용이하며 가교결합, grafting 등과 같은 개질이 쉽고 이로 인해 막의 화학적 구조변화를 통한 선택도의 증가를 가져올 수 있다[2]. Rhim 등은 같은 형태의 막으로 대표적인 극성/비극성계인 MTBE(methanol t-butyl ether)/메탄올 혼합용액으로부터 메탄올을 선택적으로 제거하는데 우수한 결과를 확인하여 보고하였다. 이와 더불어 PVA막이 물분자와 에탄올이나 메탄올 분자들을 선택적으로 투과하는 특성 때문에 에탄올-물 공비점을 극복할 수 있으므로 에탄올 탈수화 공정에 많이 이용될 수 있다고 보고한바 있다[3-5]. 그리고 본 실험실에서는 지난 수년동안 PVA와 여러 가교제 및 설폰화 폴리설폰 등을 이용하여 이온교환막과 투과증발 및 여러 막분리공정에 대해 보고해 왔다.

본 연구는 PVA/PAM/ZrP을 이용하여 막을 제조하였으며 가교제인 poly (acrylic acid-co-maleic acid), (PAM)의 함량변화 및 zirconium phosphate의 농도변화에 따른 이온전도도, 메탄올 투과도, 함수율 그리고 이온교환용량을 측정하였다.

2. 실험

2.1 막의 제조

막 재료로 PVA는 평균분자량이 89,000~98,000, PAM은 3,000(Aldrich Co.)을 사용하였다.PVA/PAM solution을 Gardner knife를 이용하여 casting한 후 상온에서 하루이상 건조하였다. 건조된 막을 140℃에서 한 시간 동안 가교한 후 80℃에서 phosphoric acid와 zirconyl chloride octahydrate(Aldrich Co.)로 처리하여 막을 제조하였다. 제조된 막은 24시간 이상 초순수에 침적하여 실험하였다.

2.2 메탄올 투과도

메탄올 투과도 실험은 Fig. 1과 같은 diffusion cell을 이용하여 측정하였다. 메탄올 투과도는 시간에 따른 농도변화를 측정하여 아래의 식 (1)의 기울기부터 계산하였다.

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

2.3 이온전도도

이온전도도를 측정하기 위하여 이온전도도 측정용 cell을 Fig. 2와 같이 제작하였다. 실험에 사용된 전극은 Pt-black (1×1㎠)으로 직접 제작하여 사용하였으며, 막의 저항값을 아래의 식으로 이온전도도 K 값을 구하였다.

$$K = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R \cdot S} \quad (2)$$

3. 결과 및 토론

PVA/PAM/ZrP을 이용한 실험에서 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다. PVA/PAM막에 ZrP한 후의 무게 및 두께변화를 보면 막무게는 약 8~28%, 막두께는 10~50%증가하였다. 메탄올 투과도는 25℃에서 10^{-8}~10^{-7} ㎠/S로 PAM 함량 및 ZrP의 농도가 증가할 수록 감소하는 경향을 보였으며 이온전도도는 25℃에서 10^{-3}~10^{-2} S/㎝로 감소하였으나 그 수준은 미비하였다. 또한 함수율은 0.03~2.3 g H_2O/g membrane으로 점점 감소하는 경향을 보였다. 이는 PAM 함량 및 ZrP 농도 증가에 따른 가교효과의 원인이라 사료되며 일반적인 상용막에서의 메탄올 투과도와 이온전도도와의 비례적인 관계가 PVA/PAM/ZrP막을 이용한 본 실험에서도 같은 경향을 보였다. 이온교환용량은 0.8~3.9 meq./g-dry membrane으로 증가하였는데 이는 PAM 함량의 증가는 양이온교환기의 증가를 의미하므로 이온교환용량도 같이 증가하는 경향을 보였다.

감사의 글

본 논문은 2004년도 한남대학교 학술조성연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

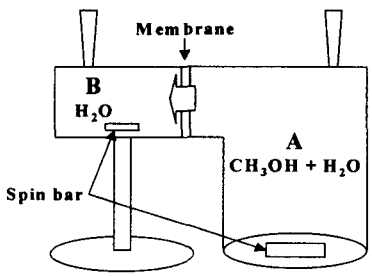

Fig. 1 Two chamber diffusion cell

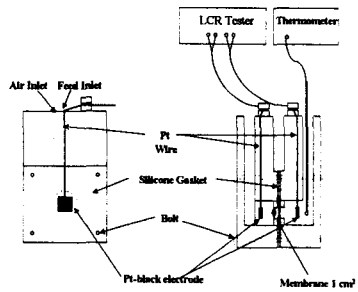

Fig. 2 Experiment apparatus for ion conductivity of membrane

4. 참고문헌

1. Bryan S. Pivovar, Yuxin Wang, E.L. Cussler, "Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells" , *J. Membr. Sci.*, **154**, 155-162 (1999)

2. 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)

3. J. W. Rhim, Y. K. Kim, "Pervaporation separation of MTBE-methanol mixture using PVA/PAA crosslinked membranes " , *Membrane J.*, **8**, 235 (1998)

4. J. W. Rhim, J. H. Jun, "Salt effect of metal ion substituted membranes for water-alcohol systems using pervaporation processes " , *Membrane J.*, **11**, 133-139 (2001)

5. C. S. Lee, S. Y. Jung, J. H. Jun, H. S. Shin, 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)