

## 산소전극 시스템에 사용되는 고분자막에 관한 연구

박희영(화), 김현준(정), 정용섭(정)\*, 홍석인(정)  
고려대학교 화학공학과  
전북대학교 식품공학과\*

### A Study on Polymeric Membrane for Oxygen-electrode System

H.Y. Park, H.J. Kim, Y.S. Jung\*, S.I. Hong  
Dept. of Chemical Engineering, Korea University  
Dept. of Food Engineering, JeonBook University\*

#### 1.서론

현재 상용화 되어있는 산소/질소 분리용 고분자 분리막은 비교적 낮은 선택도를 가지고 있다[1]. 즉, 이 점은 확산도와 용해도를 조절함으로써 분리막의 투과 선택도를 높일수 있는 가능성을 보여주고 있으며 보다 높은 투과도와 투과선택도를 갖는 새로운 고분자 재료의 선택이 분리막을 통한 기체 분리를 그 상업적 이용에 절실히 요구되고 있다. PSf는 상용성, 화학적 내구력, 강도, 높은 유리전이온도와 우수한 기체투과성질을 가진 고분자로 분리막에 많이 응용되고 있다[2]. Erb 등[3]은 용매로 DMF(dimethylformamide)와 THF(tetrahydrofuran)를 사용하여 막을 제조하였다. 상부 흐름압력이 5atm일때 각 기체의 투과도 계수는, 헬륨이 11, 이산화탄소가 5.5, 메탄이 0.5, 질소가 0.2였으며, PSf막에 대한 각 기체의 투과는 Henry mode보다 Langmuir mode에서 더욱 우세하게 일어난다고 생각하였다. 또한 Ghosal 등[4]은 PSf에 nitro기를 도입한nitrated PSf의 투과특성을 조사하였다. 실험결과 nitro group이 치환된 PSf막이 nitro group이 없는 막에 비해 투과도는 낮았지만 선택도는 증가하였다. 구조가 다른 여러가지의 PSf막을 통한 기체 투과성질은 Chem 등[5]에 의해 밝혀졌다. Membrane-covered probes를 이용한 폴라로그래프(polarogram) 방법[6]은 산소를 측정하는데 가장 보편적인 방법으로, 산소 탐침(oxygen probe)의 원리는 소위 효소 전극을 발전시키는데 이용되어 왔다. 효소전극은 산소와 실험하고자 하는 물질간의 특정한 효소반응에 기초를 둔 다양한 물질의 선택적 측정을 위한 것이다. 이 때 센서에 응용되는 합성막은 산소에 대해 선택적인 투과를 해야하며, 상대적으로 높은 산소확산계수와 물에 대해서는 낮은 투과도를 가져야 한다. 높은 산소확산계수는 반응을 빠르게 하는 잇점이 있으며 물에 대한 낮은 투과도는 센서내의 전해질 물질을 유지보호하는 역할을 한다. 분리막이 산소전극에 이용될 경우 높은 산소 확산계수이외에도 적절한 기계적 강도, 열적 안정성 등이 요구된다.

#### 2.이론

비공성 막을 통한 기체 투과는 용해-확산 메카니즘을 통해 이루어진다[7-8]. 막의 한쪽 면에 기체 압력이 주어지면 다음의 과정으로 투과가 일어나게 된다. 기체 투과 과정은 세부적으로 다음의 3단계를 거쳐서 일어난다고 알려졌다. 흡탈착 단계인 (1), (3)은 빠르게 일어나고 분리막의 계면에 일정한 기체압력이 유

지될 때 기체 흡착은 평형을 이룬다. 반대로 확산 과정인 (2)단계는 매우 느리게 일어나고 이 단계가 투과과정중 속도 결정 단계가 된다.

- (1) 막 고압 경계층에서의 기체의 흡착과 용해 (수착 과정)
- (2) 용해된 기체분자의 막을 통한 불규칙한 운동 (확산 과정)
- (3) 막 저압 경계층에서의 기체의 탈착 (탈착 과정)

산소 탐침의 전극 시스템은 막에 의해 주위와 분리되어 있으며, 막은 산소와 다른 기체( $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $Cl_2$  등)는 투과시키지만, 이온과 흔히 용액내에 존재하는 다른 불순물은 투과시키지 않는다. 만일 막이 없다면, 산소가 관여하는 음극 환원(cathodic reduction)에 의한 측정을 이온과 불순물이 방해하여 전류 신호를 증가시키며, 음극의 촉매 활성도를 감소시켜 산소의 환원을 방해한다. 따라서 산소 전극내에 사용되는 분리막은 다음과 같은 조건을 충족시켜야 한다. 첫째로 실험하고자 하는 물질의 성분에 의한 전극 시스템의 오염을 막아야 하며, 둘째는 음극으로의 산소운반에 있어서 재현성있는 상태를 유지할 수 있어야 한다. 마지막으로 전해질 성분의 원하지 않는 변화를 최소화해야 한다. 이상적인 막은 산소에 대하여 선택적인 투과를 해야하고 높은 산소확산 계수를 가져야 한다. 이외에도 적절한 기계적 강도, 열적, 화학적 안정성,  $CO_2$ ,  $H_2O$ 와 그 외의 방해요소로 작용하는 기체들에 대한 낮은 투과도 계수, 그리고 시간에 따라 변하지 않는 물리적 성질 등의 조건이 갖춰져야 한다. Elastic rubber나 silicone막은 산소에 대한 투과도계수는 높지만, 막과 음극사이에 있는 전해질 저장 지역으로부터 나머지 공간까지의 전해질의 이동을 방해하며, 실험하고자 하는 물질내에 있는 원하지 않는 성분에 대해서도 투과도가 좋기 때문에 산소 전극 시스템에서 분리막으로 사용되기에는 부적절하다.

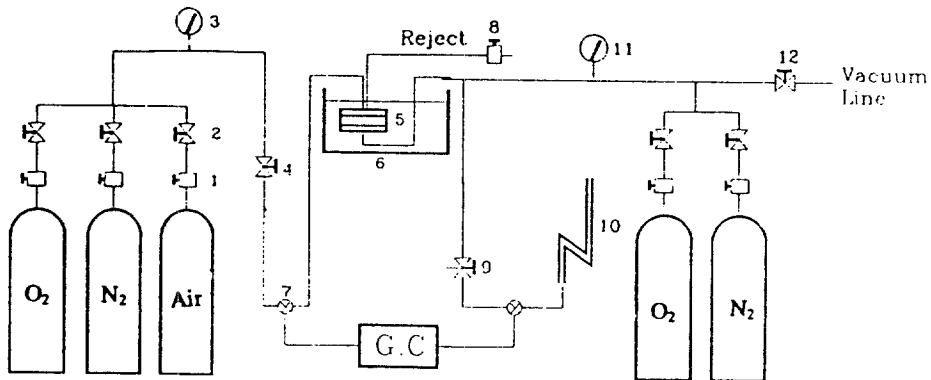
### 3. 실험

본 실험은 산소전극에 적합한 높은 산소확산계수를 갖는 막의 재질 선정에 목표를 두고, 고분자로서 CA(cellulose acetate), CTA(cellulose triacetate) 및 PSf(polysulfone)을 선정하고, 용매와 건조조건등의 제막 조건을 달리하여 분리막을 제조하였으며, Fig.1의 실험장치를 이용하여 이중 재현성(reproducibility)이 가장 우수한 PSf막에 대하여 산소의 투과 특성을 조사하였다. 또한 질소의 투과특성을 조사함으로써 실험하고자 하는 물질내에 존재하는 원하지 않는 대상물에 대한 투과특성도 함께 검토해 보고자 하였다. 특히 효소 고정화가 용이한 분리막을 제조하고, 생물학적 반응이나 식품공학에서 주로 막의 오염(fouling)을 일으키는 음이온을 억제하기 위한 양이온 교환 분리막(cation exchange membrane)제조를 비롯한 PSf막의 modification을 수행하여 산소의 투과도를 증가시켜 보고자 하였다. 또한 가소제를 첨가하여 막의 기계적 성질을 변화시켰으며, 제조된 막의 SEM자료로 기계적 물성과의 관계를 연구하였고, Instron을 이용한 인장 실험을 하여 modulus, 인장 강도, 선율등을 측정하여 기계적 물성을 분석하고, DSC에 의하여 유리 전이 온도를 측정하여 제조된 고분자 막의 열적 안정성을 검토하였다.

### 4. 결과 및 토론

CA(cellulose acetate)막과 CTA(cellulose triacetate)막은 막 제조과정이 복잡하며, 건조 방법에 따른 막의 특성 변화가 심하고, 또한 막 제조시 재현성이 낮아 산소 센서용 막으로 사용하기에 부적당하였다. PSf막은 건조 조건에 따른 막의 수축

현상이 다른 고분자 막에 비해 작을 뿐만 아니라, 재현성이 우수하며, 또한 화학적 modification이 용이하여 산소 전극에 유용하리라 생각된다. 먼저 용매로서 NMP를 사용한 경우, NMP자체의 끓는점이 높기 때문에 건조 방법(용매치환법)이 어렵고, 또한 건조시간이 오래 소요되어 재현성있는 막을 제조하기가 어려웠다. 또한 제조된 막은 투명하기는 하지만, 표면이 갈라지는 현상을 보였다. DMF를 용매로서 사용한 경우, SEM 분석 결과로부터 알 수 있듯이 용매로서 THF를 사용하여 제조한 막과 비교해 볼 때, 분리 기능이 거의 없으므로 분리막으로 사용되기에는 부적합하다고 생각된다. 용매로 THF를 사용한 막은 질소 분위기하에서 24시간 건조 후, 상온에서 155°C까지 승온 진공 건조하였으며, 고분자 함량을 조절하여 막의 특성 변화를 관찰하였다. 고분자 함량이 15wt%일때 문헌에 비해 낮은 분리인자 값을 나타내었으며, 20wt%일때 산소의 투과도는 문헌과 비슷한 값을 나타내었으나, 질소의 경우는 높은 투과도 값을 보였다. Methylene chloride로부터 제조된 막은 건조 조건에 따른 막의 두께 변화가 거의 없었으므로 막의 두께와 건조 조건은 동일하게 유지하고, 고분자 함량만을 변화시키며 관찰하였다. 고분자 함량이 5wt%에서는 고분자 용액 자체가 너무 묽어 주형(casting)이 용이하지 않았을 뿐 아니라 제조된 막 자체도 작게 부스러지는 현상을 보였다. 20wt%인 경우 또한 막의 표면이 거칠어 역시 분리막으로 사용되기에는 부적합한 것으로 생각된다. 고분자 함량이 10wt% 및 15wt%의 경우에는 비교적 표면이 깨끗하며, 무색의 투명한 막을 제조할 수 있었다.



- |                    |                  |
|--------------------|------------------|
| 1. Needle Valve    | 7. Sampling Port |
| 2. On/Off Valve    | 8. Needle Valve  |
| 3. Pressure Gauge  | 9. 3-Way Valve   |
| 4. On/Off Valve    | 10. Capillary    |
| 5. Permeation Cell | 11. Vacuum Gauge |
| 6. Water Bath      | 12. ON/Off Valve |

Fig.1 The experimental apparatus for permeability measurement

PSf막을 통한 산소와 질소의 투과 특성은 THF보다는 methylene chloride를 용매로 사용하였을때 보다 우수한 결과를 보였으며, methylene chloride의 경우에 있어서도 고분자 함량이 10wt%인 막이 15wt%인 막에 비해 좀 더 좋은 투과특성을 나타내었으며, 그 결과를 Fig.2-3에 도시하였다.

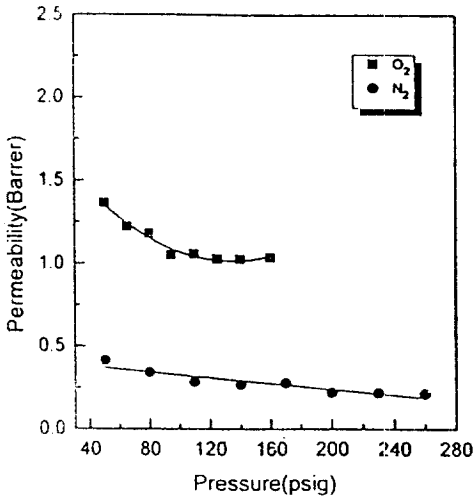


Fig.2 The permeability coefficients for oxygen and nitrogen in PSf membrane at 25°C [PSf(10wt%)+methylene chloride(90wt%)]

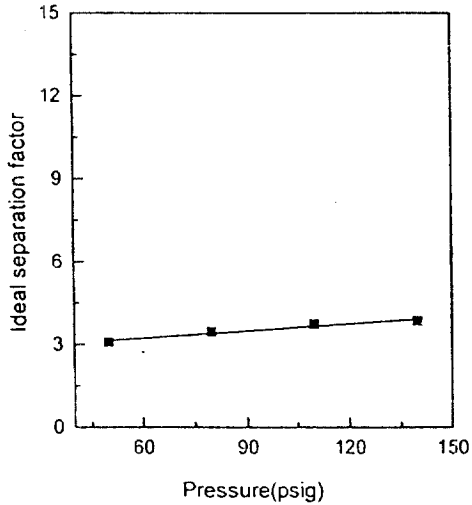


Fig.3 The ideal separation factors for oxygen and nitrogen in PSf membrane at 25°C [PSf(10wt%)+methylene chloride(90wt%)]

#### 4.참고문헌

1. V.T.Stannet, chap.2 in Diffusion in polymers. Ed. J. Crank and G.S.Park, Academic Press. New York, (1968)
2. Henis, J.M.S and Tripodi, M.K. *Sep. Sci. Tech.* 15, 1059 (1980)
3. A.J.Erb and D.R.Paul, *J. memb. Sci.*, 8, 11 (1981)
4. K.Ghosal and R.T.Chern, *J. Memb. Sci.*, 72, 91 (1992)
5. K. Ghosal, R.T.Chern and B.D.Freeman, *J. Polym. Sci.*, 31, 891 (1993)
6. V.Linek, V.Vacek and J.Sinkule, "Measurement of Oxygen by Membrane-Covered probes," John Wiley & Sons, New York, 1988.
7. S.A.Stern, "Gas Permeation process," in Industrial Processing with Membranes, Wiley Interscience, New York, 1972.
8. W.J.Koros and R.T.Chern, "Separation of Gaseous mixtures Using Polymer Membranes," Wiley Interscience, New York, 1987.