

SA-2

Perfluorosulfonate Ionomer (Nafion)막을 이용한 촉진수송 기체분리 특성

한국과학기술연구원 고분자부

강 용 수

머릿말

Perfluorosulfonate ionomer는 다음과 같은 화학구조를 갖고 있으며(그림 1) 대표적인 예는 DuPont사의 Nafion이다. Nafion은 불소화합물의 고유한 특성 때문에 내약품성과 내용매성이 뛰어나다.

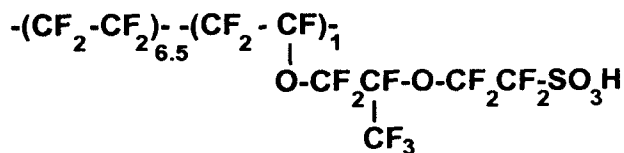


그림 1. Nafion의 화학구조

Nafion의 Morphology: Nafion은 소수성의 매트릭스 속에 친수성의 술폰산기가 있기 때문에 이들은 서로 상분리된 상태로 존재한다. 그러나 이들의 미세구조는 정확히 알려져 있지 않으며, 대개 다음의 두 종류의 morphology중 하나를 갖는다고 알려져 있다 (그림 2.) 그 첫번째의 것은 친수성의 술폰산 cluster가 불소화 매트릭스 속에 규칙적으로 분산되어 있으며, cluster들이 서로 연결되어 channel을 만들고 있는 구조를 갖고 있다 (그림 2-1) [1,2]. 두번째의 구조는 친수성 cluster (core)가 술폰산기가 거의 없는 소수성의 즉 화학적으로 poly(tetrafluoro ethylene)과 비슷한 구조를 갖는 껍질(shell) 속에 싸여 있으며, 이 core-shell은 술폰산기가 미량 포함된 매트릭스 속에 불규칙적으로 분산된 것인데, core-shell model이라 알려져 있다 (그림 2-2) [1,3]. 이 두 종류의 morphology 는 모두 X-ray scattering에 의하여 확인 되었으나 첫번째 것이 여러가지 현상을 설명하기에 더욱 타당하다고 판단된다.

Nafion의 용도: Nafion은 전술한 바와 같이 내약품성과 내용매성이 우수할 뿐만 아니라 전해질이 때문에 전기투석용 이온교환막으로 대부분 사용되고 있으며, 연료전지용 고분자 전해질로써의 용도가 크게 기대되고 있다 [4]. Nafion은 다량의 물을 (~ 50 wt %) 빨리 흡수할 수 있는 특징이 있기 때문에 액체 분리막의 지지체로 특히 촉진수송용 지지체로 많이 사용되고 있다.

촉진수송 : 일반적으로 고분자막은 투과도와 선택도는 서로 역상관관계가 있다. 그런데 촉진수송막은 혼합물 중의 특수한 물질과 가역적으로 반응하는 운반체를 사용하기 때문에 투과도와 선택도를 동시에 증가시킬 수 있는 좋은 방법이다. 촉진수송의 개념은 액막에서 시작되었고 응용되었으나 고체막에서도 가능하다는 것이 증명된 후 많은 연구가 진행되고 있다 [5].

본 연구에서는 Nafion을 지지체로 사용하고 이산화탄소와 가역적 및 선택적 반응성이 있는 일차아민을 운반체로 사용하여 메탄과 이산화탄소 혼합물의 분리특성에 관하여, 특히 막에 사용된 매체가 분리특성에 미치는 영향에 관하여 연구하였다.

CO₂/CH₄ 혼합물의 분리

이산화탄소와 메탄 혼합물의 분리에서 이산화탄소 운반체인 ethylene diamine (EDA)에 의한 촉진수송 현상의 영향을 연구하기 위하여 여러 종류의 다른 매체 (물, 메탄올, 에탄올 및 프로판올)를 사용하였다. 이때 Nafion에서 K 염을 EDA 염으로 치환하므로써 촉진수송효과에 대한 연구를 수행하였다. K 염은 기준물질로 이용한 이유는 사용된 매체에 따른 Nafion의 팽윤도가 비슷하기 때문이다. 그림 3은 Nafion 매체의 종류에 따른 Nafion-K염에서의 CO₂ 및 CH₄ 투과도를 나타냈다. 이산화탄소의 투과도는 물, 에탄올 및 프로판올에 따라 큰 변화가 없으나 메탄올에서의 투과도가 크게 증가하였는데, 이는 메탄올에서 이산화탄소의 투과도가 매우 크기 때문이다. 그러나 메탄의 투과도는 매체의 종류에 상관없이 거의 일정하였다. 그림 4는 Nafion의 K 염을 EDA 로 치환한 후의 투과특성을 나타냈다. 물을 매체로 사용했을 때 이산화탄소의 투과도는 기대한 대로 크게 증가하였으며 에탄올에서도 많이 증가하였다. 이는 EDA가 이산화탄소와 선택적이

며 가역적인 반응을 하기 때문이며, 촉진수송 투과현상의 전형적인 예이다 [6]. 반면에 메탄올과 프로판올에서는 촉진수송현상이 뚜렷하게 나타나지는 않았다. 메탄올에서는 메탄올 자체에서의 투과도가 크기 때문에 촉진수소의 영향을 쉽게 볼 수 없고, 프로판올에서는 이산화탄소와 운반체간의 친화도가 감소하기 때문이라 판단된다 [6]. 그림 5에는 이산화탄소와 메탄 혼합물의 선택도인 분리계수를 나타냈다. K 염을 사용 했을 때는 물을 매체로 사용했을 때 가장 큰 값을 주나 변화의 폭이 작았으며, EDA염으로 치환했을 경우에는 물을 매체로 사용했을 때 매우 큰 분리계수 값을 주었으며, 메탄올에서는 매우 작았다. 이는 전술한바와 같이 매체에서의 투과도가 클 때 촉진수송의 영향을 적게 받는다는 것과 일치한다.

맺는 말

Nafion막의 sulfonic acid 기를 EDA로 치환하므로써 이산화탄소 및 메탄의 혼합물 분리에서 이산화탄소의 촉진수송현상을 발견하였으며, 매체의 종류에 따른 촉진수송현상에 대한 영향을 연구하였다. 투과도를 증가시키기 위해서는 이산화탄소의 투과도가 가장 우수한 매체 즉 메탄올 사용해야하나 촉진수송효과는 대신 매우 적다. 그리고 선택도를 증가시키기 위해서는 이산화탄소와 운반체인 EDA와의 산-염기의 친화력을 극대화 시킬 수 있는 매체인 물을 사용하여야 한다.

참고문헌

1. K.A. Mauritz, J. Macromol. Sci. , vol. C28(1), 65-98 (1988)
2. T.D. Gierke, G.E. Munn and F.C. Wilson, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., vol. 19, 1687-1704 (1981)
3. M. Fujimura, T. Hashimoto and H. Kawai, Macromolecules, vol. 15, 136-144 (1982)
4. R. Holze and J. Ahn, J. Memb. Sci., vol. 73 87-97 (1992)
5. H. Nishide, H. Kawakami, T. Suzuki, Y. Azechi, Y. Soejima and E. Tsuchida, Macromolecules, vol. 24, 6306-6309 (1991)
6. Y.S. Kang, J.M. Hong, U.Y. Kim and J.Jang, J. Memb. Sci. (submitted)

Interconnected Morphology :



Core-Shell Morphology :

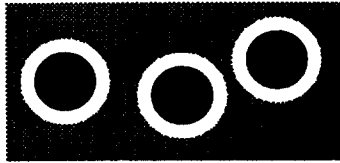


그림 2. Nafion의 Morphology
1. Interconnected morphology and
2. Core-Shell Model.

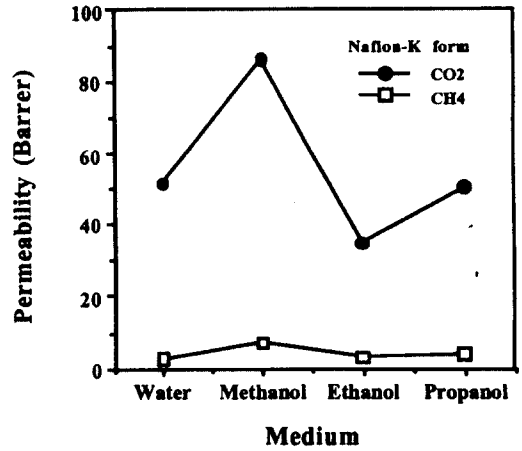


그림 3. Nafion-K 염에서 매체의 종류에 따른 CO2 및 CH4 의 투과도 변화.

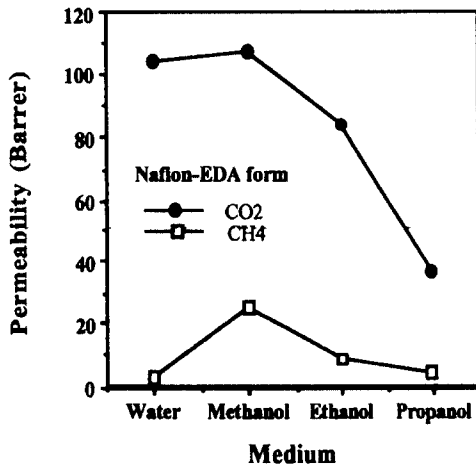


그림 4. Nafion-EDA 염에서 매체의 종류에 따른 CO2 및 CH4 의 투과도 변화.

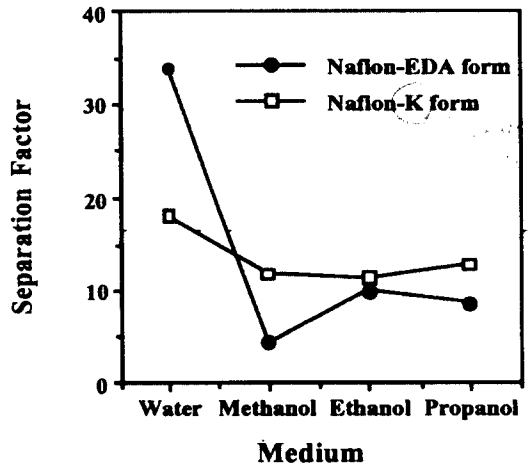


그림 5. 매체의 종류에 따른 분리계수의 변화.