

## Ethyl cellulose-금속 복합막의 합성 및 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 투과 특성

홍병표, 서성호, 손제홍, 변홍식  
계명대학교 공과대학 공업화학

### Preparation of Ethyl cellulose-metal complexed membrane and permeation characteristics of O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

Hong Byung-Pyo, Seo Sung-Ho, Son Je-Hong, Byun Hong-Sik  
Department of Industrial Chemistry, Keimyung University

#### 1. 서론

공기 중 20%를 차지하는 산소는 생명체의 생명 유지 및 자연계에서 일어나는 모든 현상에 관여하고 있다. 이러한 산소는 무한에 가까우나 공기 중 또는 오염된 공간에서 분리해 내기란 쉽지가 않다. 그러므로 이러한 산소와 같은 유용한 기체를 쉽고, 적은 비용으로 간단한 장치를 이용하여 분리하는 기술이 개발되고 있는데, 화공 및 환경, 의약분야에서 막을 이용하여 분리하는 기술이 활발히 진행되고 있다. 이러한 기체 막 분리는 상업적으로 에너지의 고효율, 저 자본금과 운전비, 설비의 간편함, 낮은 유지비, scale-up이나 scale-down의 용이한 장점이 있어 기술 개발의 연구가 계속 이루어지고 있다.<sup>1,2</sup> 최근 고분자에 의한 기체 막 분리는 중공사 막 모듈을 이용하여 모듈에서 흐름의 형태 및 모듈 형태에 따라 단위 부피 당 투과 면적을 극대화 할 수 있어 실용화 단계에 있으나 더욱 넓게 이용하기 위해서는 높은 투과도(permeability)와 높은 선택도(permeability)가 동시에 요구되어 진다. 기체 투과성과 선택성은 일반적으로 반비례의 특성을 가지고 있으며, 많은 연구자들은 선택성을 유지하면서도 투과성을 증가시키는데 노력을 기울였다. 그러나 대부분의 상용 고분자 막(polysulfone, polycarbonate, cellulose acetate 등) 들은 기계적 강도가 크고, 높은 선택도를 나타내지만

산소 투과도는 그리 우수하지 못하다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 비대칭 막(asymmetric membrane)과 복합 막(composite membrane)이 개발되었으며, 고분자-금속 복합물을 사용하면 특정 기체에 대한 투과성이 향상된 결과도 있었다.<sup>3,4</sup> 따라서 본 연구에서는 선택도가 우수한 고분자 물질에 산소와의 친화력이 우수한 금속염(Cobalt(II) acetate와 Palladium(II) acetate)을 혼합하여 산소 투과도가 우수한 고분자-금속 복합막을 제조하였다. 이때 금속염의 종류와 조성에 따른 변화를 관찰, 분석하여 다른 상업적인 기체 분리 막에도 활용할 수 있는 기초 자료를 확립하였다.

## 2. 실험

EC의 wt%에 따라  $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{Pd}(\text{Ac})_2$ 를 조성을 달리하여 극성 용매인 NMP에 용해시킨다. 이를 상온에서 48시간 이상 교반하여 완전히 용해시킨 뒤 막 제조 방법 중 하나인 상 전이(phase separation)법을 이용하여 고분자-금속 복합막을 제조하였다. EC-금속 복합막의 제막 순서는 다음과 같다. Casting 용액을 유리 막대를 이용하여 유리판에 도포 시킨 후 대기 중에서 30분 가량 안정화를 시켰다. 그 후 안정화된 casting 용액은 30°C에서 24시간 이상 진공 오븐에 넣어 용매가 증발되면 최종 분리막이 형성되었다. 감압 시 bubble 발생을 방지하기 위하여 압력을 조절하면서 실시하였으며 고분자-금속 복합막의 조성은 EC에 대하여 1, 2, 3, 4, 7, 10 wt%로 조절하였다. EC-금속 복합막에서 Co(II)와 Pd(II)의 착체 형성 유무를 확인하기 위하여 FT-IR을 이용하였다. EC-금속 복합막에서 Co(II)와 EC 막과 EC-금속 복합막의 금속염 조성비별 sample의 표면 구조(surface structure)와 단면 구조(cross-section structure)를 SEM으로 관찰하였으며, EC 막과 금속염의 조성비에 따른 Co 및 Pd 복합막의 산소 및 질소의 투과도와 선택도를 GTR-30 Permeability를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 토론

### 1. FT-IR과 EDS을 이용한 성분분석

FT-IR을 이용하여 EC-금속 복합막에서 Co(II)와 Pd(II)의 착체 형성 유무를 확인하였다. Fig. 1은 EC의 막 형성 전·후를 비교한 것으로 1000~1200 $\text{cm}^{-1}$ 에서 순수 EC powder에서와는 달리 EC 막에서는 broad한 강한 peak가 확인되었다. 이는 용매인 NMP와의 반응에 의한 C-O stretch 때문이며, 또한 1500 $\text{cm}^{-1}$ 에서의 N-H peak와 1700 $\text{cm}^{-1}$ 에서 C=O의 peak들도 용매로 사용한 NMP에 기인한 것으로 생각되어진다. 이로써 반응이 용이하게 진행되었음을 확인할 수 있었다. EDS의 경우 복합막 내

의 금속염의 존재 유무를 확인할 수 있었다. 측정 결과를 도시한 Fig. 2~3에서 보면 EC-Co(Ac)<sub>2</sub> 복합막은 Co의 peak가 0.76, 0.79, 5.16, 6.90, 7.64 keV에서 관찰되었으며, EC-Pd(Ac)<sub>2</sub> 복합막에서의 Pd peak는 1.07, 2.70, 2.97, 3.16 keV에서 관찰할 수 있었다. 이로써 FT-IR과 EDS를 통하여 EC-금속 복합막이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

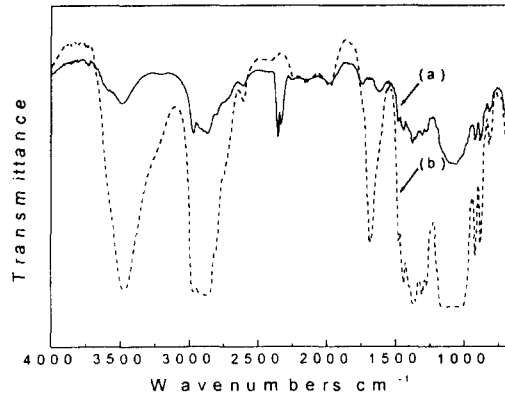


Fig. 1. FT-IR spectra of EC powder and EC membrane;  
(a) EC powder, (b) EC membrane

## 2. SEM을 이용한 구조분석

EC 막과 EC-금속 복합막의 금속염 조성비별 sample의 표면 구조 (surface structure)와 단면 구조(cross-section structure)를 관찰하였다. EC-Co(Ac)<sub>2</sub>의 경우 Co의 조성비가 증가할수록 표면이 조밀(dense)하고 부드러워지다가(soft) 3wt% 이상 일때부터 표면이 거칠며(rough) 응집(agglomeration) 현상이 다시 나타난다. 이것은 Co염의 함량이 3wt%이상 일 때는 EC 분리막 내에서 더 이상 결합하지 못하고 남아있는 Co(Ac)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O가 응집되어 있는 상태라고 생각된다. 이러한 현상은 EC-Pd 복합막에서도 뚜렷하게 볼 수 있다.

## 3. O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 기체투과특성

산소의 투과도를 보면 Co 금속염의 경우 금속염의 조성이 증가할수록 투과도가 증가하는 특성을 보이다가 3wt%에서 감소하는 특성을 보이면서 4wt%이상에서는 EC 막보다 감소하는 특성을 보였다. 일반적인 고분자 막에서는 투과도가 증가하면 선택도는 감소하는 특성을 볼 수 있다.

#### 4. 결론

1. FT-IR과 EDS를 통한 성분 분석 결과 FT-IR에서 용매 NMP에 의한 peak 변화를 관찰함으로써 반응이 용이하게 진행되었음을 알 수 있었고, 금속염에 함유된 acetate 기의 peak와 EDS의 결과로 막 내에 금속염이 착체 되어있음을 확인하였다.
2. SEM을 통한 구조 분석으로 금속염의 조성비에 따른 변화를 관찰하였으며, 3wt%이상에서는 금속염이 EC에 고르게 분산이 이루어지지 못함으로 인하여 표면에서 응집 현상의 증가를 보여 주었으며, 단면에서는 더욱 조밀한 구조를 형성하였다.
3. 기체 투과 측정결과 금속염 각각 2wt%일 때 최대의 산소 및 질소 투과도를 보여주었다. 일반적으로 투과도가 증가하면 선택도가 감소하는 경향을 보이나 본 연구에서는 선택도의 감소는 관찰할 수 없었다. EC-Co 복합막의 경우 산소 투과도는 EC 막과 비교하여 14.85%, 그리고 EC-Pd 복합막에서는 39.41%가 증가하였다. 이로써 금속염의 조성이 2wt%일 때 선택도의 감소없이 산소 투과도를 증가시킨다는 것을 알 수 있었다.

#### 5. 참고문헌

1. R. E. Kesting and A. K. Fritzsche, Polymeric Gas Separation Membranes
2. R. E. Lacey and S. Loeb, Eds., Industrial Processing with Membranes, Wiley Interscience Press, New York(1972)
3. H. Nishide, M. Ohyanagi, O. Okada and E. Tsuchida, Macromol., 20, 417(1987)
4. J. M. Yang, G. H. Hsiue, J. Memb. Sci., 87, 233(1994)

### 감 사

본 연구는 한국과학재단 지정 계명대학교 저공해 자동차 부품기술개발센터의 연구기금으로 수행되었습니다.