

# 다전극 산소 센서를 이용한 고분자 막의 산소 투과도 측정 장치 연구

정일손 · 정재철\* · 김태진

## A Study on the Apparatus for Measuring Oxygen-Permeability of Membranes with a Multi-Electrode Oxygen Sensor

Il-Son Jeong, Jae-Chil Jung\*, and Tai Jin Kim

### Abstract

The existing permeability measurements based on pressure differential between the polymer membrane that is permeable to measure the amount of oxygen used, but these methods must be kept in a vacuum, and the measurement of the membrane with low permeability in the membrane is too time consuming. In recent years by using electrochemical method polymer membrane currents caused by the amount of oxygen is a measure of how much is used. In this study, apparatus consisting of one anode and six cathodes for multi-oxygen permeability tester used the same number of membranes produced by electrochemical oxygen permeation characteristics. In this study, one silver/silver chloride anode electrochemical method with a hexagonal sensor to put various kinds of polymer membranes with the six oxygen permeability for simultaneous measurement in real-time systems. Six cathodes (Pt), and one of the coil-shaped anode (Ag/AgCl) to form a hexagonal one of the polarographic oxygen sensor in a single measurement system by six sensors. Each sensor for making hexagonal specificity of the sensor to compensate for the conditions obtained in a pure nitrogen gas and pure oxygen gas conditions. With this study, self-developed hexagonal sensor capable of measuring sensors and oxygen permeability tester, for a multi-six different oxygen permeability characteristics of the membrane measured at the same time.

**Keywords :** Oxygen, Sensor, Hexagonal, Oxygen-Permeability, Membrane

### 1. 서론

고분자막의 산소 투과도 측정은 고분자막 사이에 압력차를 두어 투과되는 기체의 양을 측정하는 압력법을 사용하고 있다. 그러나 압력법을 이용한 산소 투과도의 측정은 고진공을 유지시켜 주도록 설계되어야 하며, 낮은 투과도를 가진 막은 측정에 많은 시간이 소요되고 막에 기계적인 결함이 있으면 매우 부정확한 결과의 문제점을 가지고 있었다. 이와 같은 압력법의 한계를 극복하기 위하여 전기화학적인 산소 센서를 이용하여 고분자막을 투과한 산소의 양을 측정함으로써 고분자막의 산소투과 특성을 계산할 수 있는 방법이 개발되었으며, 전기화학적인 방법에 의한 투과도 측정은 액체 전해질을 사용하므로 물의 영향을 피할 수 없지만 압력법에 비하여 실험오차가 적으므로 투과특성의 미세한 변화도 안정적으로 측정할 수 있으며 1% 미만의 물을 흡수하는 소수성 고분자의 경우 투과도의 변화를

무시할 수 있으므로 압력법과 상호보완적으로 이용된다면 고분자막의 산소 확산도를 연구하는데 좋은 방법이 될 것이다. [Nocodemo et, al., 1992] 그러나, 기존의 산소센서를 이용한 고분자막의 산소 투과도를 측정하는 방법은 1개의 음극과 1개의 양극으로 구성된 센서를 이용하여 한 개의 막의 산소투과 특성을 측정하는 1-디바이스 파라미터 방식이므로, 다수의 막에 대한 투과도 측정에 어려움이 있었다.

이에 본 연구에서는 1개의 양극과 2개 이상의 음극으로 구성되고 두 개의 전극간에 전해질로 채워진 폴라로그래픽(polarographic)형 다전극 센서를 개발하였으며, 다전극 센서에 전압을 공급할 때 각각의 출력 전압을 독립적으로 측정하여 고분자막의 개별 특성으로 변환시키는 측정장치를 개발하여 다수의 고분자막 산소투과 특성을 전기화학적으로 동시에 신속하고 간편하게 측정할 수 있는 시스템을 개발하였다. 본 연구를 통하여 개발한 다전극 산소센서를 이용한 막의 산소 투과도 측정장치를 통하여, 다수의 고분자막에 대한 산소 투과도를 동시에 신속하게 측정할 수 있었으며, 개별적으로 여러 번 측정할 때와 비교하여 동일한 조건에서 동시에 측정함으로써 인

수원대학교 화학공학과(University of Suwon, Department of Chemical Engineering)

\*Corresponding author: jungjaechil@paran.com

(Received : Jan. 28, 2012, Revised : May 5, 2012, Accepted : May 16, 2012)

하여 측정 오차를 줄일 수 있었으며, 전극에서의 막 교체시 발생 할 수 있는 음극표면의 손상을 방지할 수 있었다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 다전극 산소 센서의 제작

측정 전극은 Polarographic Type 으로 제작하였으며 전극에 사용된 Ag/AgCl 양극은 Coil 형태의 1.0 mm 은선을 사용하고 염다리로 분리한 H자형태의 500 ml cell 의 한쪽에 설치하고 다른 쪽에는 4 cm<sup>2</sup> 을 설치한 후 약 10분간 20 mA/cm<sup>2</sup> 의 전류를 흘려 AgCl 을 침착시켜 제작하고 코일 형태로 감은 후 FeCl3 용액에 넣어 코팅하는데 전극의 표면을 No. 2000에서 No. 6000까지의 사포로 매끄럽게 연마한 후 coating 하였다. 음극은 은(Ag) Disk로 직경이 1 mm 의 disk 형태로 가공하여 15 mm 아크릴관에 넣고 이를 Acetal 몸체에 충진물(Epoxy 수지 ; ITW Devcon S-209)을 사용하여 고정하였다. 전극 내부 전해질로는 0.5 M KCl 을 사용하고 고분자 막의 부착은 전극의 앞 부분에 홈을 내어 넣고, 각 오링과 고정캡으로 고정하였으며 전극의 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

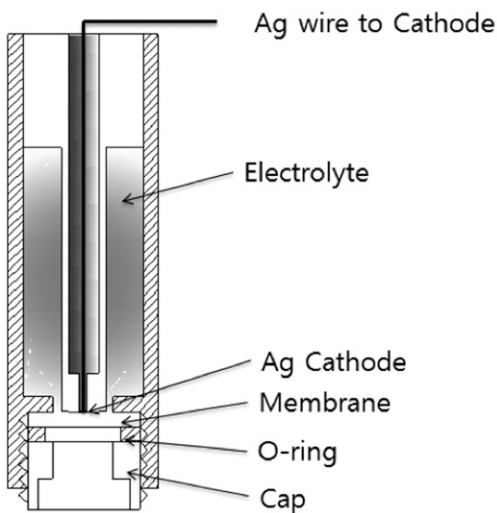


Fig. 1. Schematic diagram of polarographic type measuring electrode.

## 2.2 측정방법

### 2.2.1 다전극의 성능평가

제작한 다전극 산소 센서를 사용하여 하나의 동일한 고분자막 (BOPP 40 μm)으로 산소 분압에 따른 전압값의 선형성을 검토하여 전극의 성능을 평가하였다. 산소의 분압은 0에서 21 % 까지의 범위를 5단계로 나누어 실험하였고 반응시간은 정상상태가 유지되는 약

3 ~ 5 분 사이로 정하고 실험결과에 따라 조절하였다. 또한 소형전극을 제작하여 대형전극과 같은 방법으로 성능을 평가한 후 두가지 결과값의 선형성 및 반응시간을 비교하여 다전극 산소센서의 성능을 점검하였다.

### 2.2.2 다전극의 상호영향 유무의 측정

6개의 센서가 동시에 측정될 때 하나의 음극을 사용함에 따른 상호 영향이 발생할 수 있다면 고분자 막의 특성을 측정시 문제점이 발생할 수 있으므로 확인할 필요가 있었다. 산소를 0에서 21 % 까지 5단계로 나누어 각 단계에서 6개의 센서를 동시에 측정하고, 다시 하나씩 개별 센서를 연결하여 두 방법을 비교하여 상호 간섭현상에 대하여 성능을 평가하였다.

### 2.2.3 투과도 측정

먼저 측정하고자 하는 각각의 다른 고분자 막을 전극에 씌운 후 O-링으로 고정하였다. 산소의 분압은 0 % ~ 100 % 까지 5단계로 나누어 실험하였고 컴퓨터를 이용하여 데이터를 연속으로 측정하였으며 측정된 데이터의 초기값을  $V_{N_2}$  로 빼주어 시작점을 같게 한 후, 보정계수를 각 전극의 데이터에 나누어 전극의 특성을 상세 시킨 후 전압값을 전류값으로 변환하여 결과값을 분석하였다. 각 산소의 분압에서 정상상태 값을 산소분압(mmHg)에 따른 전류값의 변화를 나타내는 그래프에 포인트로 표시한 후 선형회귀(linear-regression) 하면 기울기를 구할 수 있는데 이것을 이용하여 식 (1) 과 같은 계산을 통하여 투과도를 계산하였다.

$$P_m = \frac{B \cdot d_m}{n \cdot F \cdot A} \tag{1}$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 다전극 산소센서 및 투과특성장치의 제작

#### 3.1.1 다전극 센서의 제작

하나의 양극과 여러 개의 음극이 존재하여 다수의 고분자막 산소 투과도를 동시에 측정할 수 있는 다전극 센서를 Fig. 2와 같이 설계하였다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 1개의 양극과 6개의 음극으로 구성되도록 설계하였으며, 이와 같은 다전극 센서를 통하여 6개의 고분자 막에 대한 산소 투과도를 동시에 신속하고 간편하게 측정할 수 있었다.

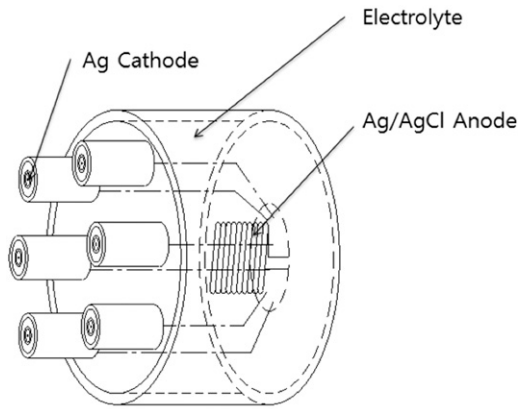


Fig. 2. Design of fabricated hexagonal sensor.

3.1.2 투과특성 시스템의 제작

제작된 다전극 센서는 6개의 고분자 막에 대한 산소 투과도를 동시에 측정할 수 있었으며, 각각의 전극 출력 데이터는 변환보드를 통해 mV 단위로 출력되어 실시간 모니터링 패널에 장치의 설정과, 설정에 따른 표준 고분자막 1개와 5개의 실험 고분자막의 투과도가 표시된다. 또한 모니터링 패널 상단에 개별 전극에 대한 Zero span 값을 설정할 수 있도록 데이터 설정 장치를 장착함으로써 수동식 보정이 가능하도록 함으로써 정확한 측정이 가능하도록 하였다. 또한, 산소와 질소가스의 정확한 혼합을 위해 장치의 측면에 Rotameter를 부착하고 제어 시스템을 제작하여 부착하였다. 이와 같이 제작된 고분자 막의 산소 투과도 측정 시스템을 Fig. 3에 나타내었다.



Fig. 3. Permeation measurement system designed.

3.2 전극의 성능 평가 및 비교

3.2.1 전극의 성능 평가

제작된 시스템을 이용하여 전극의 성능 평가를 수행하였으며 실험 대상 고분자 막으로 BOPP(Bio-axially Oriented Poly Propylene) 40 μm 을 사용하였다. Fig. 4와 같이 산소분압이 0 %

~ 21 % 까지 변화할 때 약 4분 ~ 5분의 반응성을 보였고 반대로 21 % ~ 0 % 까지의 변화에서도 동일한 정도를 보였다. 전극의 출력 전압 변화가 세밀하고 안정된 평형상태를 유지하므로 전극과 제작된 측정 시스템은 정상임을 확인 할 수 있었다. 또한 산소분압을 5 단계(0, 4.2, 8.4, 12.6, 16.8, 21.0 % O<sub>2</sub>)로 나누어 분압 대 전압의 선형성을 평가한 결과 Fig. 5와 같이 우수한 선형성을 보여주었다.

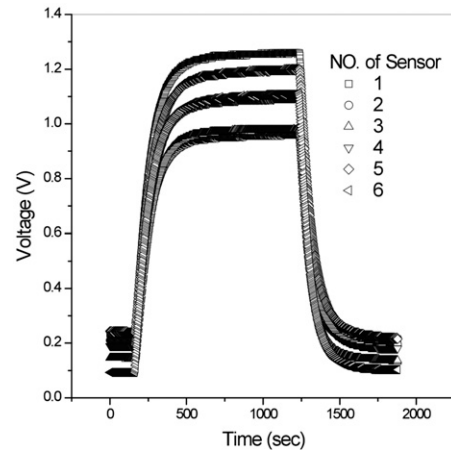


Fig. 4. Time distribution curves of hexagonal sensors at 0 % to 21 % O<sub>2</sub> conditions with sensor measurement system.

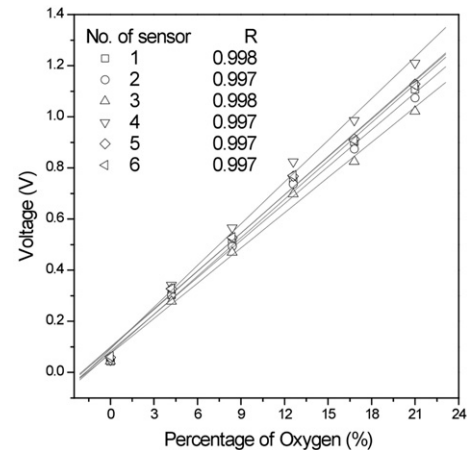


Fig. 5. Linear relationship between voltage output and oxygen concentration of small hexagonal sensors with sensor measurement system.

3.2.2 전극간 간섭현상 평가

1개의 양극과 6개의 음극을 사용할 때, 양극을 공유함으로 인하여 전자의 이동시 상호 간섭현상이 나타날 수 있다. 따라서 개별 전극간의 간섭 여부를 확인하기 위해 각 음극을 측정할 결과와 각각 하나씩 측정된 결과를 비교하였다. 그 결과 Fig. 6과 같이 개별 측정값과 동시 측정값을 비교한 결과 거의 유사한 반응시간 분포를 나

타내었다. 따라서 서로 상호간 간섭현상은 없는 것으로 나타났으므로, 본 연구의 목적인 다전극을 이용한 다양한 고분자 막의 산소투과특성 동시 측정 방법이 타당함을 알 수 있었다.

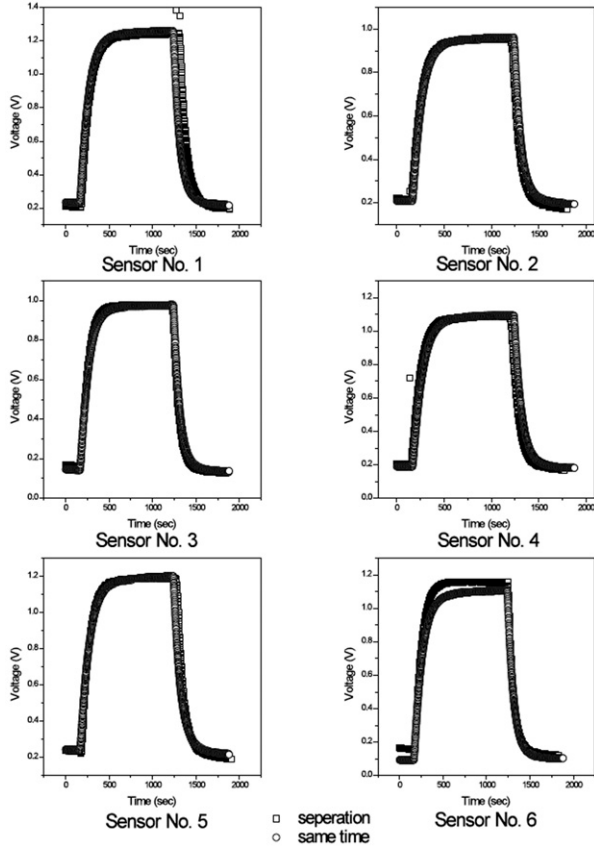


Fig. 6. Individual time distribution curves of hexagonal sensors in its simultaneous and independent measurements at 0 % to 21 % O<sub>2</sub> conditions with sensor measurement system.

### 3.3 산소 투과 특성 결과

Table 1. Description of various membranes for oxygen sensors

No. of Sensor	Membrane	Thickness ( μm )	Remarks
1	BOPP	40	(주)서통
2	CPP	60	(주)서통

본 실험에서는 다양한 종류의 고분자 막의 산소투과특성을 다전극 산소 센서 시스템을 이용하여 동시에 측정된 투과도와 확산계수

를 구하였다. 사용한 고분자 막은 BOPP(Biaxially Oriented Poly Propylene)와 CPP(Cast Poly Propylene)로서 Table 1과 같다.

### 3.3.1 산소 투과도 측정 결과

다른 종류의 고분자 막의 전극 출력을 3회 반복 측정된 결과 Fig. 7과 같다. 각각의 그래프에서 산소의 분압은 0 % 에서 20 % 씩 100 % 까지 증가시키면서 결과 값을 측정하였다.

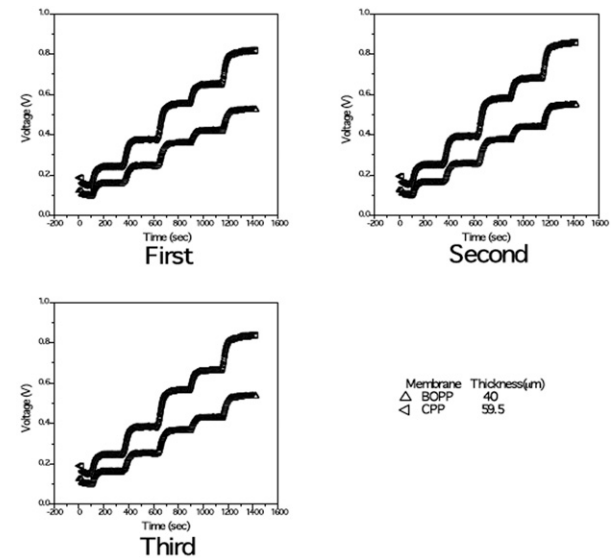


Fig. 7. Time distribution curves of hexagonal sensors at various O<sub>2</sub> % for membranes of BOPP and CPP with various thickness prior to correction.

Fig. 7에 나타난 바와 같이 3회에 걸친 전극의 출력 측정 결과 동일한 시료에 대하여 유사한 출력값을 나타내고 있으며, 센서의 반응 시간은 산소농도를 변화시킬 때마다 단계별로 약 60 sec 정도의 동일한 반응 시간을 나타내었다.

따라서 본 연구를 통해 여러 가지의 다양한 종류의 고분자 막의 산소투과 특성을 동시에 측정할 수 있음을 확인 하였다.

### 3.4 투과특성 장치의 유효성 평가

제작된 다전극 산소 센서를 이용한 고분자 막의 산소 투과도 측정 장치의 유효성을 검사하기 위해 KEMIT(한국생활환경시험연구원)에 동일한 시료를 이용한 검사 결과와 제작된 투과특성 장치의 결과를 비교하여 장치의 유효성을 확인 하여 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다. KEMIT의 시험결과와 투과특성 장치의 결과는 CPP의 경우 약 12.1 %의 오차를 확인 할 수 있으며, BOPP의 경우 CPP와는 달리 약 2.1 %의 오차가 생성된 것을 확인할 수 있었다. BOPP의 오차는 표준 오차 범위 ±3 %에 속해 있으므로

무시할 수 있으나 CPP 의 경우는 범위를 초과한 것을 확인할 수 있고 오차범위를 줄이기 위해 BOPP의 Zero span 값을 11.0 % 범위로 설정하여 동일한 환경에서 재 측정하였다. 재 측정된 값은 표준 오차 범위에 포함되는 것을 확인 할 수 있다.

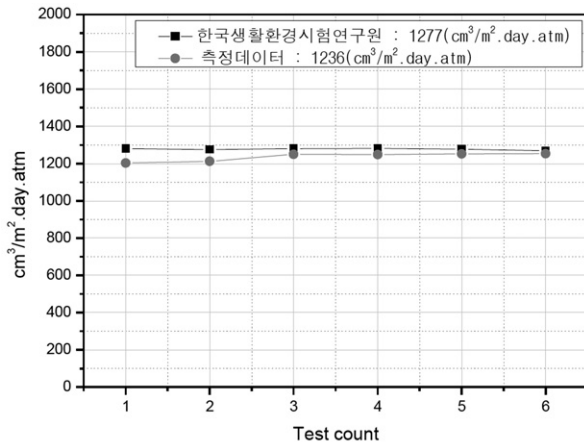


Fig. 8. Permeability of the sample compared to CPP 60 μm.

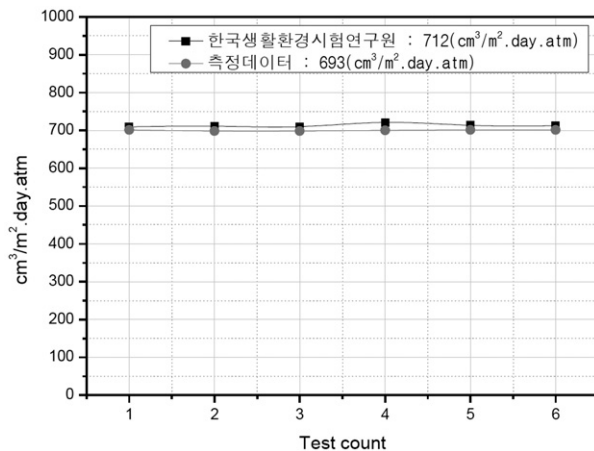


Fig. 9. Permeability of the sample compared to BOPP 40 μm.

### 5. 결론

1. 전기화학적 방법에 의한 투과도 측정이 압력법에 비해 더 빠르고 간편하였으며 압력법에 비해 실험오차가 적어 고분자 막의 산소 투과 특성의 미세한 변화도 안정적으로 측정이 가능하였다.
2. 기존 1개의 음극과 1개의 양극으로 구성된 센서를 이용한 1-디바이스 파라미터 방식의 단일 투과도 측정에서 1개의 양극과 6개의 음극으로 구성된 다전극 센서를 제작하여 동시에 6개의 막을 측정할 수 있었다.
3. 다전극 센서를 전용으로 동시에 측정할 수 있도록 고안된 다중 산소 투과 시험기를 제작함으로써 보다 간편하고 빠르게 측정할

수 있었으며, 최종 측정된 결과를 장착된 LCD 와 컴퓨터와의 통신을 통해 실시간으로 확인이 가능하였다.

4. BOPP 40 μm, CPP 60 μm 를 각각 6개의 센서에 부착하여 실험한 결과 선형성, 재현성 등에서 오차한계 ±5 % 내에서 확인할 수 있었으나 KEMIT 에서 발행된 표준 실험 결과와는 약간의 차이를 확인하였다. 이에 따라 Zero span 을 이용한 결과 보정법을 사용하여 오차범위로 데이터 보정이 가능하였다.

### 감사의 글

본 연구는 한국발명진흥회의 우수발명품시작품 제작지원사업의 재정적 지원으로 수행되었습니다.

### REFERENCES

- [1] Aiba, S. and Huang, S. Y. “Oxygen permeability and diffusivity in polymer membranes immersed in liquids”, *Chemical Engineering Science*, vol. 24, pp. 1149-1159, 1969.
- [2] Alway, B., Sangchantra, R., and Stewart, P.J “Modeling the dissolution of diazepam in lactose interactive mixtures”, *International journal of Pharmaceutics*, vol. 130, no. 2, 1996.
- [3] Berkenbosch, A. “Time course of response of the membrane-covered oxygen electrode”, *Acta Physiol. Pharmacol. Neerl.* vol. 14, pp. 300-316. 1967.
- [4] Lazik, D. and Geistlinger. H., “A new method for membrane-based gas measurements”, *Sensors and Actuators A*, vol. 117, pp. 241-251, 2005.
- [5] Minoura, N., Fujiwara, Y., and Nakagawa, T. “Permeability of synthetic poly(α-amino acid membranes to oxygen dissolved in water”, *Industrial Products Research Institute*, Shimomaruko, Otaku, Tokyo 146, Japan, 1979.
- [6] Pasternak, R. A., Christensen. M. V. and Heller, J., “Diffusion and permeation of oxygen, nitrogen, carbon dioxide, and nitrogen dioxide through polytetrafluoroethylene”, *Macromolecules*, vol. 3, no. 3, p. 336, 1970.
- [7] Qin, Zongyi, Wang. Pei-Nan, and Wang. Yujiang., “Enhanced sensing performance of the amperometric gas sensor by laser-patterning of the polymer membrane electrode”, *Sensors and Actuators B*, vol.

107, pp. 805-811, 2005.

[8] Tri, Ho. Q., Verlinden. Bert E., Verboven. Pieter, and Nicolai. Bart M., "Gas diffusion properties at different positions in the pear", *Postharvest Biology and Technology*, vol. 41, pp. 113-120, 2006.

[9] Yong, Zhang., Junhua. Liu., Xin. Li. and Changchun. Zhu., "The structure optimization of carbon nanotube film cathode in the application of gas sensor", *Sensors and Actuators A*, vol. 128, pp. 278-289, 2006.



정 일 손 (Il-Son Jeong)

- 2001년 건국대학교 산업대학원 전자공학과 전파통신시스템 전공(공학석사)
- 2012년 수원대학교 일반대학원 화학공학과(공학박사)



정 재 칠 (Jae-Chil Jung)

- 2004년 수원대학교 화학공학과(공학사)
- 2006년 수원대학교 일반대학원 화학공학과(공학석사)
- 2012년 수원대학교 일반대학원 화학공학과(공학박사)



김 태 진 (Tai-Jin Kim)

- 1975년 고려대학교 화학공학과 (공학사)
- 1981년 Pennsylvania 주립대학교 화학공학 (공학석사)
- 1986년 Syracuse 대학교 화학공학(공학박사)
- 1986년 ~ 1989년 동양제철화학 중앙연구소 책임연구원
- 1997년 ~ 2002년 수원대학교 첨단과학기술연구원 원장
- 1989년 ~ 현재 수원대학교 화학공학과 교수
- 1999년 ~ 현재 (주)바이오텔 대표이사