

RA-3

Impedance Spectroscopy에 의한 Poly(acrylamidocaproic acid)막의 이온 투과 특성 연구

김희탁, 박정기, 이규호*

한국과학기술원 화학공학과

*한국화학연구소 분리소재연구실

Introduction

고분자 분리막의 구조가 투과율에 미치는 영향에 대해서는 지금까지 많은 연구가 행하여져 왔지만, 분자구조가 투과경로에 미치는 영향에 대한 연구는 아직 미미하며, black box approach만으로는 투과경로를 기술하기 어렵다.

Impedance spectroscopy는 막에 alternating electric field를 가해줌으로써 얻어지는 전류와 전압의 상관관계를 이용하여, 막내의 전해질의 투과에 대한 정보를 얻어내는 기기로써, dielectric loss spectra를 분석하면 투과물의 투과경로에 대한 정보도 얻을 수 있다. 전해질을 포함한 막의 dielectric loss (ϵ'') spectra는 다음의 식과 같이 두 부분으로 나뉘어진다.

$$\epsilon'' = \epsilon_{ac}'' + \epsilon_{dc}'' \quad (1)$$

ϵ_{dc}'' 는 막을 통한 이온의 투과에 관계된 항이며, ϵ_{ac}'' 는 강한 dipole의 relaxation에 의해 나타나는 항이다. ϵ_{dc}'' 는 다음의 실험식에 의해 잘 기술되어진다.
[1]

$$\epsilon_{dc}'' = A\omega^{-n} \quad 0 < n < 1 \quad (2)$$

ω 는 applied electric field의 교류주파수이며, n 은 이온의 투과경로와 관계가 있는 parameter로서 1인 경우에는 균일한 투과경로, 곧 unidirectional drift를 의미하며, 1/2인 경우는 구불구불한 불규칙적인 투과경로(diffusive pathway)를 나타낸다. 곧 n 값은 분리막내의 이온의 투과경로의 특성을 조사하는데 중요한 인자가 된다.

한편 Poly(acrylamidocaproic acid)는 pH에 따라 conformational transition을 일으키는 고분자로서, 낮은 pH에서는 소수기의 응집에 의해 그 dimension이 감소하는

특징을 나타낸다. 본 연구에서는 impedance spectroscopy를 이용하여 산성화된 수용액에 담근 poly(acrylamidocaproic acid) membrane의 dielectric loss spectra를 분석하여, 소수기의 용집이 이온의 투과경로에 미치는 영향을 온도와 pH를 변화시켜가면서 조사하였다.

Results and Discussion

Radical 중합된 poly(acrylamidocaproic acid)는 ^1H NMR 및 ^{13}C NMR을 사용하여 분석하였다. Impedance test에 사용된 막은 solution casting하여 제조하였으며, 두께는 약 0.15mm 였다.

Dielectric loss spectra에서 ϵ_{dc}'' 와 ϵ_{ac}'' 를 분리해내기 위하여, 아래의 식으로 curve fitting을 행하였다. (그림 1 참조)

$$\epsilon'' = A\omega^{-n} + \omega C/[1+(\omega\tau_c)^2] \quad (3)$$

상대적으로 높은 pH의 수용액(7, 3.6)에 담근 막의 경우, ϵ_{dc}'' 항만이 분리되었으며, 이보다 낮은 pH의 수용액에 담근 막의 경우, 낮은 온도에서는 ϵ_{dc}'' 뿐만 아니라 ϵ_{ac}'' 항도 분리되어 나타났다. Curvefitting에 의해 얻어진 n 값의 온도에 따른

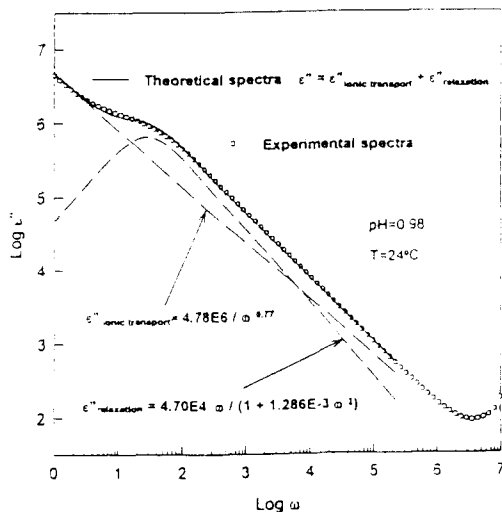


Fig. 1 Typical dielectric relaxation spectra showing ionic transport term and relaxation term.

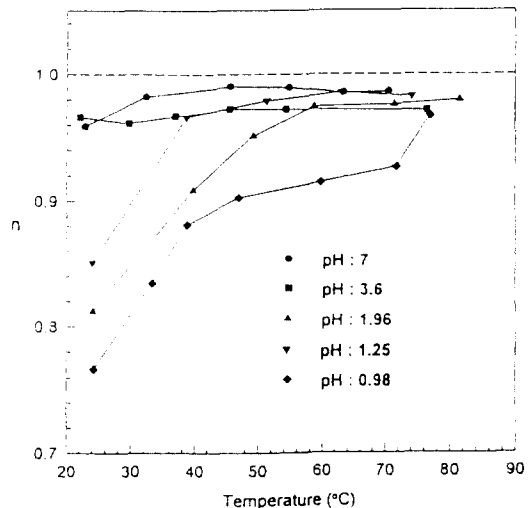


Fig. 2 The changes of n with pH and temperature for the poly(acrylamidocaproic acid).

변화를 관찰해 본 결과, 그림 2와 같이 높은 pH(7, 3.6)에 담긴 막의 경우, 모든 온도에 대해서 0.95 이상의 값을 나타내었다. 이는 이온이 소수성기의 응집에 의한 투과에의 방해받지 않고 투과됨을 의미한다.

그러나 보다 낮은 pH의 수용액에 담긴 막의 경우, 낮은 온도에서는 비교적 낮은 n 값을 나타내며, pH가 낮을수록 n 값은 작아지는 경향을 보였다. 이는 pH가 감소함에 따라 보다 복잡한 투과경로를 가지게 됨을 의미한다. pH가 낮아지는 경우에 막 내의 카르복실산기가 해리되는 정도가 낮아져 수화도가 감소하여 카르복실산기나 아마이드기를 둘러싼 hydration shell의 크기가 감소하게 된다. 이온은 hydration shell의 연결부위를 통해 투과될 것으로 예상되며, 낮은 pH에서 보다 꾸불꾸불한 투과경로를 나타내는 것은 수화도의 감소에 의해 hydration shell이 이웃한 hydration shell과 부분적으로 연결되어 있기 때문으로 여겨진다. 곧 수화도가 감소할수록 고분자의 소수기들이 효과적으로 이온의 투과를 저해시킴을 의미한다. 낮은 pH에서도 온도가 증가함에 따라 n 값이 1에 가까워지는 것은 고분자의 thermal motion에 의해 보다 균일한 미세구조를 이루게 되며, 소수기의 운동도도 증가하여 더이상 이온의 투과에 장벽으로 작용하지 않기 때문으로 여겨진다.

n 값이 낮은 경우에는 relaxation peak도 역시 명확하게 구분되었다. 관찰된 relaxation time의 scale은 대략 1/100초에서 1/1000초 범위였다. 이러한 relaxation peak는 이온 응집체내에서의 이온의 운동에 의한 dielectric relaxaion에 의한 것으로 해석된다. 낮은 pH, 곧 낮은 수화도에서는 matrix의 소수성이 증가하며, 이온간의 상호작용력이 물에 의해 shielding되는 정도가 약하므로 이온응집체의 형성이 유리하게 된다.

References

- [1]. Ngai. K. L, Jonscher. R. K., White. C. T., On the origin of the universal dielectric response in condensed matter, *Nature*, 277 (1979) 185
- [2]. K. A. Mauritz, Dielectric relaxation studies of ion motions in electrolyte-conducting perfluorosulfonate ionomers. 4. Long-range ion transport, *Macromolecules*, 22 (1989) 4483
- [3]. Z. D. Deng, K. A. Mauritz, Dielectric relaxation studies of acid-conducting short side-chain perfluorosulfonate ionomer membranes, *Macromolecules*, 25 (1992)