멤브레인(Membrane Journal)
Vol. 26 No. 4 August, 2016, 291-300

Print ISSN: 1226-0088
Online ISSN: 2288-7253
DOI: http://dx.doi.org/10.14579/MEMBRANE_JOURNAL.2016.26.4.291

Anodic Aluminum Oxide Membrane을 통한 고분자 사슬의 선택적 투과

최 용 준 · 이 한 섭†

인하대학교 유기응용재료공학과
(2016년 7월 1일 접수, 2016년 8월 24일 수정, 2016년 8월 25일 채택)

Sieving the Polymer Chains through Anodic Aluminum Oxide Membranes

Yong-Joon Choi and Han Sup Lee†

Polymer Nano-Structure Lab, Dept. of Applied Organic Materials Engr., Inha Univ., Incheon, Korea
(Received July 1, 2016, Revised August 24, 2016, Accepted August 25, 2016)

요 약: 분리막(Separation membrane)을 이용하여 기체 또는 액체상태로 존재하는 분자들을 선택적으로 분리하는 기술은 화학, 생물, 제약, 석유화학 등의 산업에서 매우 다양하게 응용되고 있으며 산업적으로 매우 큰 비중을 차지하고 있다. Anodic aluminum oxide (AAO) 막은 nanochannel의 직경, nanochannel 간의 거리 및 원통형 nanochannel의 길이 등을 정밀하게 조절할 수 있어 AAO 막을 이용하여 혼합분자를 효과적으로 분리하려는 다양한 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 양 말단이 열려있어 through-hole 구조로 다양한 직경의 nanochannel을 가지는 AAO 막을 제작하였으며, 이것을 이용하여 용매에 녹아 있는 고분자 사슬의 수력학적 부피에 따른 선택적 투과를 관찰하였다. Nanochannel을 투과한 고분자 사슬의 회전반지름과 nanochannel의 직경 사이에 정량적인 관계가 있음을 확인하였다. 또한 AAO 막의 nanochannel을 흐르는 고분자 용액의 유동률(flow rate)이 Hagen-Poiseuille 관계식으로 정확하게 설명될 수 있음을 확인하여 AAO 내에 존재하는 원통형태의 nanochannel 내에서 흐르는 용액의 나노흐름(nanoflow)에 대한 이론적 해석이 가능함을 증명하였다.

Abstract: Techniques for selectively separating molecules of gas and liquid states using various separation membranes have been widely used in variety of applications such as chemical, biological, pharmaceutical, and petrochemical industries. As the nanochannel diameter, inter-channel distance and length of the nanochannel of the anodic aluminum oxide (AAO) membranes can be precisely controlled, various studies to effectively separate mixture of various molecules using AAO membrane have been widely carried out. In this study, we fabricated AAO membranes of cylindrical nanochannels of various diameter sizes and of through-hole structure, that is, nanochannels of which both ends of each nanochannel are open. Using those AAO membranes of through-hole nanochannel structure, we studied the selective permeation polymer chains dissolved in a solvent based on hydraulic volume of the polymer chains. We found a precise, quantitative relationship between the radius of gyration of polymer chains that permeated through nanochannels inside AAO membrane and the diameter of nanochannels. In addition, we demonstrate that the behavior of the polymer solution flowing through nanochannel of the AAO membrane can be successfully described with the Hagen-Poiseuille relationship. It is, therefore, possible to theoretically interpret the nanoflow of the solution flowing inside the cylindrical nanochannel.

***Keywords**: AAO membrane, hydraulic volume, separation, nanochannel, nanoflow*

1. 서 론

분리막(Separation membrane)을 이용하여 기체 또는 액체상태로 존재하는 분자들을 선택적으로 분리하는 기술은 화학, 생물, 제약, 석유화학 등의 분야에서 매우 다양하게 응용되고 있으며 산업적으로 매우 중요한 분야이다. 따라서 높은 물리적 안정성과 선택성, 충분한 내구성을 갖는 분리막 개발에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[1]. 또한 분리막의 효율을 극대화하기 위하여 투과되는 분자들의 특성과 분리막의 구조와의 상관

†Corresponding author(e-mail: hslee@inha.ac.kr, http://orcid.org/0000-0001-9176-402X)

관계를 이해하려는 연구가 다양하게 진행되고 있다.

혼합되어 있는 분자들을 효과적으로 분리하기 위해서 분리막은 몇 가지 중요한 요소를 갖추어야 한다. 분리막이 높은 선택성과 투과율을 갖기 위해서는 분리막에 존재하는 nanochannel의 직경이 나노미터 수준에서 정밀하게 조절되어야 하며, nanochannel의 균일도가 높아야 하고, 다공성(porosity)이 높아야 하며, 분리막의 두께는 두껍지 않아야 하며, 높은 기계적 강도와 화학적 안정성을 가져야 한다[2,3]. 다양한 직경의 nanochannel을 가지는 분리막은 일반적으로 유기, 무기 및 복합재료 등의 여러 재료로 만들어진다[4-9].

일반적으로 광범위하게 사용되는 유기고분자 분리막은 유기재료의 특성상 열적 안정성이 제한적이다. 반면에 무기재료인 anodic aluminum oxide (AAO) 막은 열적 특성이 매우 우수하며, 화학적으로 높은 안정성 및 높은 강도를 보이며, 유기재료에 의한 막에 비하여 매우 균일하고 높은 밀도의 나노 크기의 nanochannel를 갖는다. 또한 AAO 막을 제작하기 위하여 사용되는 양극산화(anodization) 과정의 온도, 인가전압 및 전해질의 종류를 조절함으로써 nanochannel의 직경, nanochannel 간 거리 및 nanochannel의 길이 등을 정밀하게 조절할 수 있다. 이러한 다양한 양극산화의 장점으로 인하여 AAO 막을 이용하여 기체상태의 분자분리[10], 유사한 크기의 단백질 분자 분리[3], 나노복합물질의 분리[11,12], 다양한 DNA[13] 등을 선택적으로 분리하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

2단계 양극산화 공정을 통하여 일반적으로 제작되는 알루미늄 기반 AAO 막 내에 존재하는 원통형 구조의 nanochannel은 한쪽 끝이 닫혀있는 구조로 제작된다. AAO 막을 분리막으로 사용하기 위해서는 nanochannel의 한쪽 끝을 막고 있는 차단층(barrier layer)을 열고, 알루미늄 기질을 제거하여 결과적으로 AAO 내에 존재하는 nanochannel의 양끝이 열려있는 through-hole 구조를 갖게 하는 것이 필수적이다. 차단층(barrier layer)을 제거하는 tip opening 방법으로는 chemical wet etching [3,14-23], hard anodization[24,25], re-anodization[26,27], ion milling[28], voltage pulse detachment[10,29-33] 등의 방법이 사용된다. 그러나 보편적으로 사용되는 chemical wet etching 공정으로 차단층을 제거하면, 형성된 nanochannel의 크기가 변화할 수 있다[34,35]. 반면에 voltage pulse detachment 방법은 적당한 용액에서 짧은 시간 전압을 인가하여 알루미늄기질과 그 위에 형성된 산화알루미늄의 AAO 막을 분리하는 것으로, 이 과정에서 nanochannel을 닫고 있는 차단층이 완전히 제거되며, 결과적으로 양 끝이 열려있는 원통형 nanochannel이 형성된다. 일반적으로 사용되는 다른 공정과 달리 voltage pulse detachment을 이용하면 빠른 시간 안에 AAO 막을 분리할 수 있어 그 과정 중에 nanochannel의 구조적 변형이 거의 일어나지 않는다.

분리막을 이용한 선택적 투과 방법으로 혼합 분자들을 분리하는 연구는 많이 진행되고 있으나, 용액상의 고분자 사슬을 그 수력학적 부피(hydrodynamic volume)에 따라 분리하고 이들 분리된 사슬의 수력학적 부피와 분리막 내부에 존재하는 nanochannnel의 크기 사이의 정량적인 상관관계를 밝히려는 학문적인 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 논문에서는 다양한 크기의 nanochannel을 함유하는 AAO 분리막을 사용하여 용액상태의 고분자 사슬의 선택적 투과를 관찰하였다. 이를 바탕으로 nanochannel의 크기와 액체 상태의 고분자 사슬의 수력학적 부피와의 정략적 상관관계를 관찰하였으며, nanochannel을 흐르는 액체의 거동을 Hagen-Poiseuille (HP) 관계식을 이용하여 이론적으로 해석하는 연구를 진행하였다.

2. 실 험

2.1. Through-hole AAO 막 제조

2단계 양극산화[36-41]

전처리: 고순도 알루미늄(99.999%, Goodfellow)을 20분간 아세톤에 초음파 세척하고, 60°C의 왕수(HCl 20 mL + HNO_3 10 mL + 탈이온수 70 mL + HF 1 mL)에 1분간 담가주어 표면의 불순물 제거한 후 DI water로 충분히 씻어주었다. 알루미늄의 결정영역의 크기를 넓혀주기 위해 질소 분위기에서 400°C로 3시간 동안 열처리하였다.

전기연마(Electropolishing) : 전처리된 알루미늄 표면에 형성된 산화막을 제거하고 알루미늄 표면의 평탄도로 높여주는 공정을 진행하였다. 60% $HClO_4$와 C_2H_5OH를 1 : 3의 부피 비로 혼합하여 제조된 전해질을 사용하였다. 음극으로 백금선을 사용하였으며, 25°C에서 20 V의 전압을 180초 동안 인가하였다. 전해질 교반 속도를 조절하여 1.1 mA/mm^2 정도의 전류가 유지되도록 하였다.

1차 양극산화 : 전기연마 공정이 끝난 알루미늄을 탈이온수로 세척하고 적절한 전해질을 사용하여 양극산

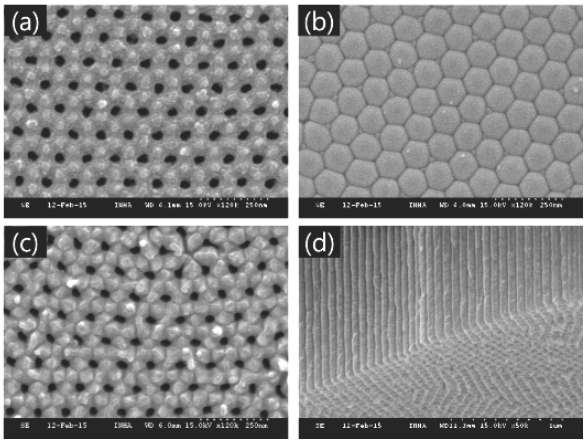


Figure 1. SEM images of AAO membranes. Top (a) and bottom (b) sides of AAO membrane before removal of barrier layer. Bottom side of through-hole AAO membrane after voltage pulse detachment process (c), (d).

화를 진행하였다. 공정 온도를 0°C (5°C 이하)로 유지하고 초당 1~2회 정도의 속도로 교반하며 전압을 인가해 주었다. 0.3 M 옥살산 전해질을 사용한 경우에는 40 V 전압을 인가하였고, 1 M 황산 전해질을 사용한 경우에는 19 V를 인가하였다. 1차 양극산화는 약 24~48시간 동안 진행하였다. 이어서 산화알루미늄 제거액(CrO_3 1.8 g + H_3PO_4 (85%) 7.1 g + 탈이온수(100 mL))에 일차 양극산화 과정을 거친 기질을 담가 알루미늄 표면에 생성된 산화알루미늄 막을 선택적으로 제거하였다. 이때 온도를 60°C로 유지하였고 적당한 속도로 교반하면서 약 12~24시간 동안 진행하였다.

2차 양극산화 : 1차 양극산화와 동일한 조건으로 2차 양극산화공정을 진행하였다. 2차 양극산화 공정 시간에 의하여 형성되는 AAO 막의 두께가 결정된다. 40 V, 0.3 M 옥살산, 0°C의 조건에서는 시간당 3 μm의 속도로 산화알루미늄 막이 형성되며, 19 V, 1 M 황산, 0°C의 조건에서는 시간당 7 μm의 속도로 형성된다. 본 연구에서는 2차 양극산화 공정 시간을 조절하여 20 μm의 두께를 가지는 AAO 막을 제작하였다.

Nanochannel 직경 크기 확장 : 2차 양극산화 공정이 끝난 막을 30°C의 0.3 M 옥살산에 담가 nanochannel의 직경을 확장하였다. 담가 두는 시간을 조절하여 21~45 nm의 다양한 nanochannel 직경을 가지는 AAO 막을 얻었다.

Through-hole nanochannel 구조 제조 : 2차 양극산화 공정이 끝나면 nanochannel을 함유하는 산화알루미늄 막이 알루미늄 기질 위에 형성된다. 산화알루미늄 막에 존재하는 nanochannel은 알루미늄 기질 쪽의 말단이 차단막(barrier layer)으로 닫혀있는 구조이다. AAO 막을 분리막으로 사용하기 위해서는 nanochannel을 막고 있는 차단막을 제거하고, 산화알루미늄 막을 알루미늄 기질로부터 분리하여 결과적으로 through-hole 구조의 nanochannel을 갖게 하는 것이 필수적이다.

본 연구에서는 voltage pulse detachment[10,29-33] 공정을 사용하여 차단막(barrier layer)을 제거하였다. 적당한 전해질 용액 내에서 짧은 시간 전압을 인가하여 산화알루미늄 막과 알루미늄 기질을 분리할 수 있다. 전해질 용액은 $HClO_4$ (72%)와 $(CH_3CO)_2$을 1 : 1 부피비로 제조하여 사용하였다. 양극산화공정에서 사용된 전압보다 5~10 V 높은 전압을 3초 동안 인가해준다. Figure 1에 차단막을 제거하기 전의 AAO 막의 윗면(Figure 1(a))과 아랫면(Figure 1(b))의 SEM (scanning electron microscope, Hitachi) 사진을 나타내었으며, voltage pulse detachment 공정을 통해 차단막을 제거한 through-hole AAO 막의 아랫면(Figure 1(c), (d))의 SEM 사진을 나타내었다. Voltage pulse detachment 공정을 통해 nanochannel을 닫고 있는 차단막이 완전히 제거되어 nanochannel의 끝이 열려있는 상태가 된 것을 확인할 수 있다.

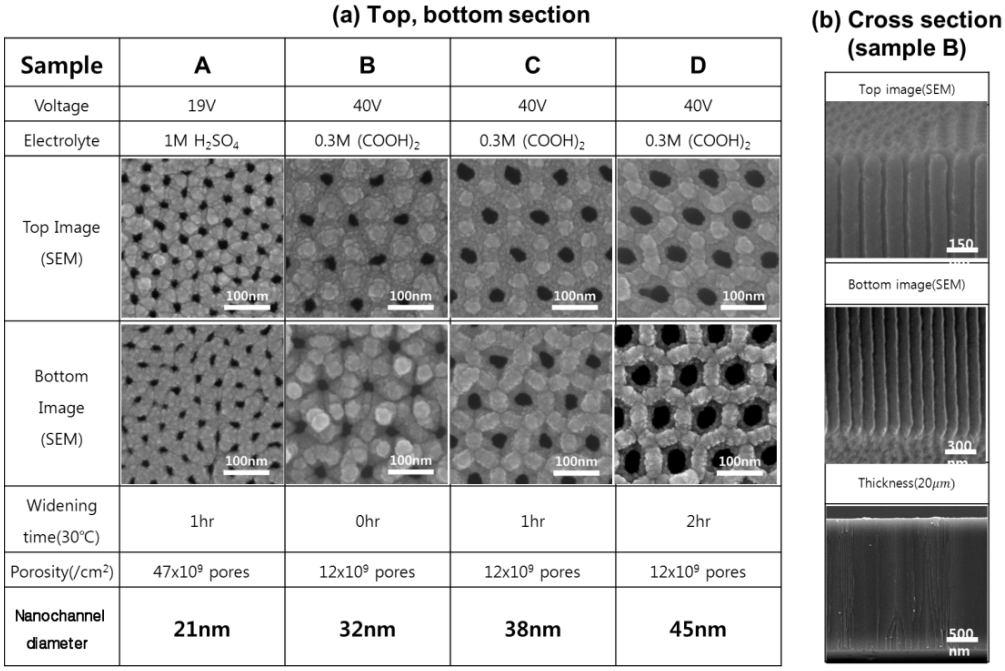
본 연구에서는 21~45 nm의 nanochannel 직경을 갖는 AAO 막을 제조하였다. Figure 2에 양극산화 조건과 nanochannel의 직경을 나타내었고 AAO 막의 윗면, 아랫면, 단면 SEM 사진을 첨부하였다.

2.2. 재료

고분자 사슬의 수력학적 부피에 따른 선택적 투과를 관찰하기 위해 넓은 분자량 분포를 가지는 polystyrene (PS, Aldrich, M_w 280,000 g/mol, 중량평균분자량/수평균분자량(M_w/M_n) 6.01)을 사용하였다. PS를 DMF (Duksan reagents, N,N-Dimethyl formamide HPLC grade)용매에 용해시켜 PS 용액을 제조하였다. Figure 3에 2 wt%로 제조된 PS 용액(feed 용액)의 GPC (gel permeation chromatograph, Waters) 곡선과 M_w, Z 평균분자량(M_z)의 위치를 나타내었다.

2.3. 투과 분리 실험

Figure 4에 PS 고분자 사슬의 수력학적 부피에 따른 선택적 투과를 관찰하기 위하여 제작된 장치를 나타내었다. Polytetrafluoroethylene (PTFE)로 만든 두 개의



Sample	A	B	C	D
Voltage	19V	40V	40V	40V
Electrolyte	1M H_2SO_4	0.3M $(COOH)_2$	0.3M $(COOH)_2$	0.3M $(COOH)_2$
Top Image (SEM)	100nm	100nm	100nm	100nm
Bottom Image (SEM)	100nm	100nm	100nm	100nm
Widening time(30℃)	1hr	0hr	1hr	2hr
Porosity(/cm²)	47x10⁹ pores	12x10⁹ pores	12x10⁹ pores	12x10⁹ pores
Nanochannel diameter	**21nm**	**32nm**	**38nm**	**45nm**

Figure 2. Through-hole AAO membranes of various diameters (a) Top and bottom SEM images, anodization conditions (anodization time and electrolyte used), widening time, porosity, and nanochannel diameters. (b) Cross section SEM images of sample B(top, bottom part, overall view).

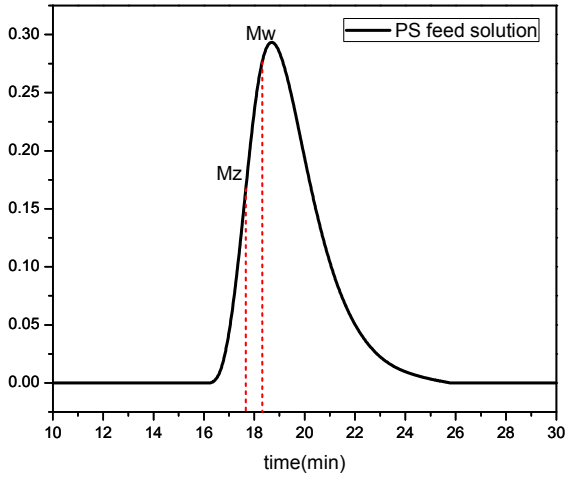


Figure 3. GPC curve of feed solution (2 wt% PS in DMF). Positions of M_w, M_z are shown.

셀(cell)은 AAO 막을 경계로 분리되어 있다. Figure 4(a)의 좌측 feed cell에는 2 wt% PS feed 용액을 220 mL 채우고, 우측 permeate cell에는 순수한 DMF 용매를 70 mL 채웠다. Feed cell과 permeate cell 사이에 실리콘 오링(O-ring)을 이용하여 직경 10 mm의 AAO 막을 장착하였다. 양쪽 셀의 압력 차에 의해 feed cell의 "feed 용액"이 AAO 막 내부에 형성된 nanochannel을 통과하여 permeate cell로 이동하여 "permeate 용액"이 된다. Figure 4(b)에 AAO 막 내부에 형성된 nanochannel을 일부 수력학적 부피가 작은 고분자 사슬들이 선택적으로 투과하는 형상을 도식적으로 나타내었다. Nanochannel을 선택적으로 통과하여 permeate 용액 내에 존재하는 고분자 사슬의 크기를 관찰하기 위하여 일정 시간(12~24시간)마다 permeate cell에서 소량의 "permeate 용액"을 채취하여 GPC 곡선을 얻었다.

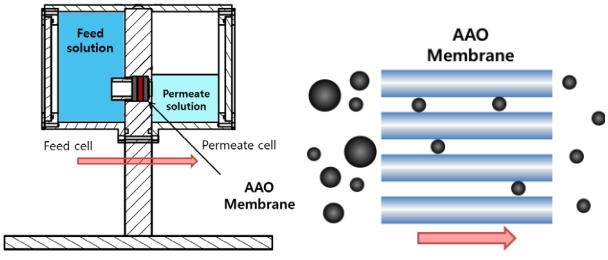


Figure 4. Experimental setup to monitor the selective permeation of polymer chains (a). Schematic diagram showing the selective permeation of polymer chains through nanochannel inside AAO membrane (b).

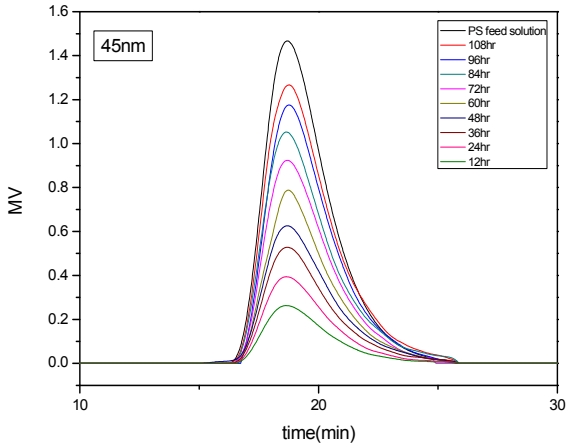


Figure 5. GPC curves of polymer solution at various permeation time permeated through AAO nanochannel of 45 nm diameter. Intensity-adjusted GPC curve of PS feed solution is also included for comparison.

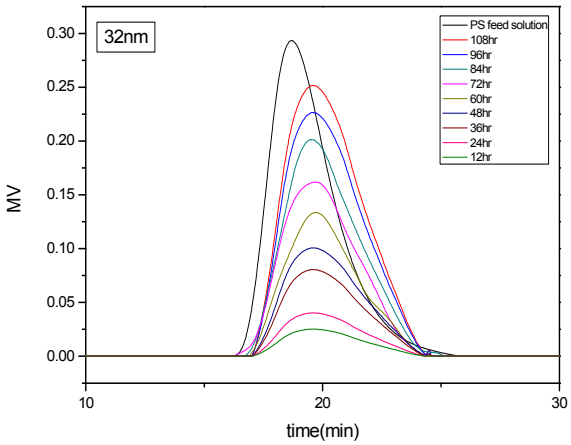


Figure 7. GPC curves of polymer solution at various permeation time permeated through AAO nanochannel of 32 nm diameter. Intensity-adjusted GPC curve of PS feed solution is also included for comparison.

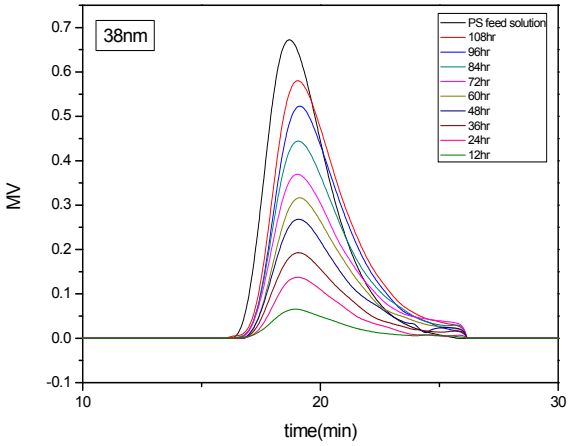


Figure 6. GPC curves of polymer solution at various permeation time permeated through AAO nanochannel of 38 nm diameter. Intensity-adjusted GPC curve of PS feed solution is also included for comparison.

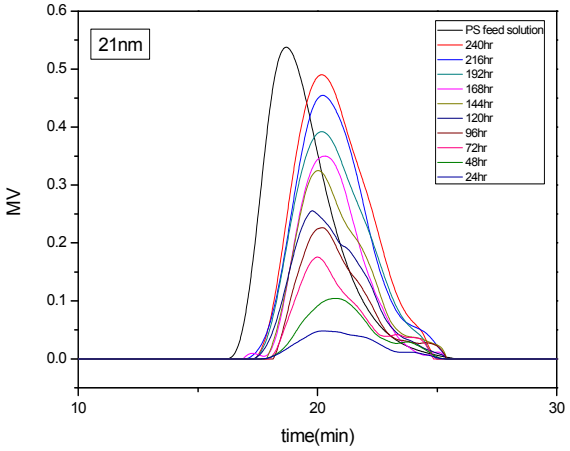


Figure 8. GPC curves of polymer solution at various permeation time permeated through AAO nanochannel of 21 nm diameter. Intensity-adjusted GPC curve of PS feed solution is also included for comparison.

3. 결과 및 고찰

3.1. Permeate 용액 내의 고분자 사슬의 크기

본 연구의 주목적은 투과된 고분자 사슬의 3차원적 수력학적 부피와 AAO 막에 존재하는 nanochannel의 크기와의 상관관계를 확인하는 것이다. 투과된 고분자 사슬의 회전반지름(radius of gyration, R_g)의 두 배 값으로 고분자 사슬의 3차원적 구의 지름으로 사용하였다. Permeate cell로 투과되어 나온 permeate 용액의 GPC 곡선을 얻어 nanochannel을 투과한 고분자 사슬의 평균분자량을 측정하였다. 21 nm의 nanochannel 직경을 갖는 AAO를 투과한 용액은 24시간 마다, 32~45 nm는 12시간 마다 GPC 곡선을 얻었다(Figures 5~8). 각 GPC 곡선의 용이한 비교를 위하여 Figures 5~8에 크기가 조절된 feed 용액의 GPC 곡선을 함께 나타내었다.

투과 시간이 증가할수록 feed 용액 내에 존재하는 고분자 사슬의 농도가 증가하므로 GPC 곡선의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한 투과 시간이 증가함에도 permeate 용액의 GPC 곡선의 최대값이 거의 일정한 값을 보이는 것으로 보아 nanochannel을 통과하는 고분자의 평균적 크기는 투과 시간에 크게 영향을 받지 않음을 확인할 수 있다. Nanochannel의 크기가 45 nm

Table 1. Characteristics of Polymer Chain Permeated through Nanochannel and Parameters of Polymer Solution Flowing Inside Nanochannel

Nanochannel diameter (nm)	M_w	M_z	$2R_g(M_w)$ (nm)	$2R_g(M_z)$ (nm)	AQ	AQ/D_p^4
21	52,000	144,000	12.80	21.20	0.00188	9.6400
32	111,200	360,000	18.70	33.60	0.00957	9.1300
38	137,000	483,000	20.80	38.90	0.0193	9.2600
45	221,000	698,000	26.30	46.80	0.0392	9.5600

M_w : weight average molecular weight, M_z : Z-average molecular weight, R_g : radius of gyration, Q : volumetric flow rate, D_p : nanochannel diameter. A is arbitrary constant.

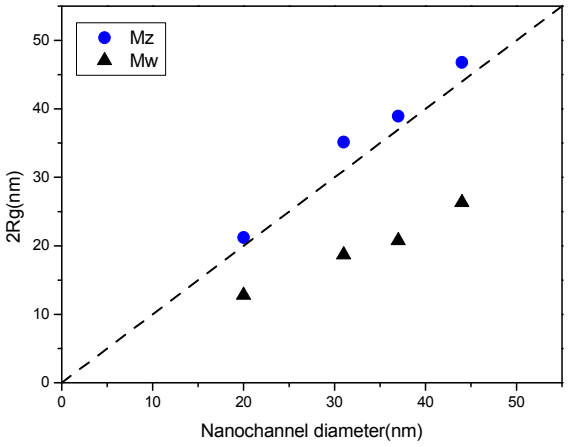


Figure 9. $2R_g(M_w)$ (▲), $2R_g(M_z)$ (●) of polymer chains in permeate solution obtained from M_w and M_z, respectively, as a function of nanochannel diameter.

인 경우에는(Figure 5), permeate 용액의 GPC 곡선의 최대값과 feed 용액의 GPC 곡선의 최대값이 거의 같음을 확인할 수 있다. 이 결과로부터 nanochannel의 크기가 45 nm인 경우에는 feed 용액 내의 거의 모든 고분자 사슬이 45 nm의 nanochannel을 통과하고 있음을 알 수 있다. 반면에 38 nm nanochannel의 경우에는 permeate 용액의 GPC 곡선의 최대값이 feed 용액의 GPC 곡선의 최대값보다 약간 다른 것을 확인할 수 있으며(Figure 6), nanochannel의 크기가 감소할수록 그 차이가 점점 커지는 것을 확인할 수 있다(Figures 7, 8). 이 결과는 nanochannel의 크기가 45 nm 이하로 감소하면 feed 용액 내에 존재하는 다양한 크기의 고분자 사슬 중에서 일부 크기가 작은 사슬들만이 선택적으로 nanochannel을 통과하고 있음을 의미한다.

아래의 식 (1)은 θ-용매에 용해되어 있는 PS 사슬의 회전반지름(R_g)과 분자량(M)의 관계를 나타낸 식이다[42]. 이때, N과 l은 각각 고분자 사슬을 구성하는 분절(segment)의 개수와 길이이며, C_∞ (characteristic ratio)는 비례상수이다. GPC 곡선으로부터 중량평균분자량(M_w)과 Z-평균분자량(M_z)을 구하였고 각각을 식 (1)에 대입하여 R_g를 계산하였다. Table 1에 AAO 막의 nanochannel의 직경에 따른 permeate 용액의 M_w, M_z 값과 이들 값과 식 (1)을 이용하여 계산한 $2R_g(M_w)$, $2R_g(M_z)$를 나타내었다. Figure 9에 AAO 내의 nanochannel의 직경과 $2R_g(M_w)$, $2R_g(M_z)$의 상관관계를 나타내었다. 세모는 M_w로 계산한 $2R_g$ 값을, 동그라미는 M_z로 계산한 $2R_g$ 값을 나타낸다. 그래프의 점선은 nanochannel 직경과 계산한 $2R_g$ 값이 같을 때, 즉 y = x를 나타낸다. Figure 9에서 볼 수 있듯이 nanochannel의 직경이 증가할수록 nanochannel을 통과하는 고분자 사슬의 크기가 비례적으로 증가함을 확인할 수 있다. 또한 nanochannel을 투과한 permeate 용액 내의 고분자 사슬의 M_w로 계산한 $2R_g$ 값보다 M_z로 계산한 $2R_g$ 값이 AAO 막에 존재하는 nanochannel의 직경과 유사함을 확인할 수 있다.

고분자 사슬의 3차원적 크기인 수력학적 부피는 사슬의 회전반지름에 의하여 결정된다. 이 값들은 고분자 사슬에 외력이 작용하지 않는 상태인 θ-용매에 용해되어 있을 때에 해당하며 일반적으로 고분자 사슬은 3차원적 구형의 모양을 가지게 된다. 그러나 본 실험에서와 같이 두 cell 사이의 압력 차에 의하여 고분자 용액이 nanochannel을 흐르는 경우에는 고분자 사슬이 nanochannel을 흐르는 용액 내에 존재하게 되므로 3차원적 대칭성을 가지는 구 형태에서 벗어나 nanochannel 내에서 용액이 흐르는 방향으로 장축이 형성된 타원체의 모양을 띨 수 있다. 따라서 nanochannel의 직경에 비하여 $2R_g(M_w)$ 값이 좀 더 큰 고분자 사슬도 nanochannel을 통과할 수 있을 것으로 보인다. Figure 9에서 $2R_g(M_w)$보다 $2R_g(M_z)$ 값이 nanochannel의 직경과 일대일 대응하는 정량적인 관계를 보이는 것은 이와 같이 타원체 형태로 nano-

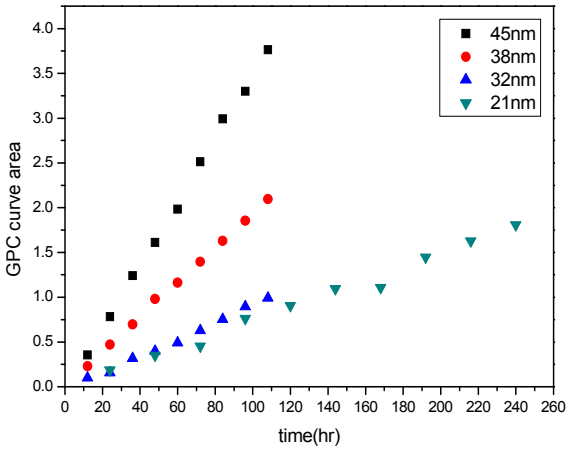


Figure 10. Total area of GPC curves (total mass of polymer permeated through nanochannel) as a function of permeation time of four AAO membranes used. Number in the inset is the diameter of nanochannel in AAO.

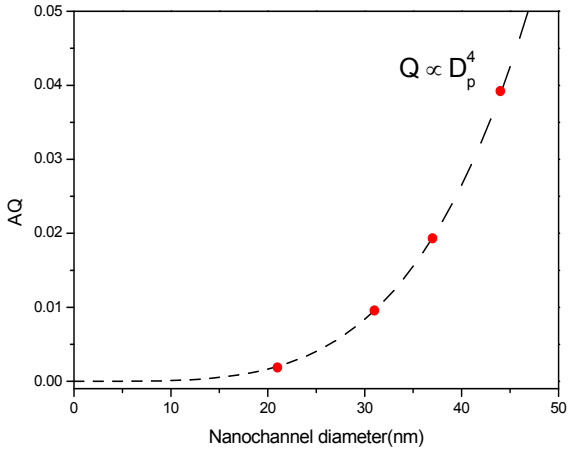


Figure 11. Volumetric flow rate (Q) through one nanochannel as a function of nanochannel diameter (D_p). A is an arbitrary constant. Dotted line corresponds to $Q \propto D_p^4$.

channel을 흐르는 고분자 사슬의 형태에 기인하는 것으로 해석할 수 있다. Figure 9의 결과로부터 nanochannel의 크기를 조절함으로써 투과하는 고분자 사슬의 크기를 정량적으로 조절할 수 있음을 확인할 수 있다.

$$R_g = C_\infty \frac{M^2}{6} = 0.028 M^{1/2} (nm) \quad (1)$$

3.2. Nanochannel 내의 고분자 용액의 흐름

AAO 막을 투과하는 고분자 용액의 거동을 분석하기 위해서 permeate 용액으로부터 얻은 GPC 곡선을 이용하여 nanochannel을 흐르는 고분자 용액의 흐름속도(flow rate)를 구할 수 있다. 고분자 용액의 흐름속도는 단위시간에 nanochannel을 흐르는 용액의 부피이고 단위시간 동안 nanochannel을 통과하는 총 고분자의 질량과 비례하게 된다. 통과하는 고분자의 총 질량은 GPC 곡선의 총 면적과 비례하게 되므로 이를 이용하여 nanochannel의 통과하는 고분자 용액의 총 부피의 상대 값을 구할 수 있다. Figure 10에 permeate용액의 GPC 곡선의 면적과 AAO nanochannel을 투과한 총 시간의 관계를 nanochannel의 직경에 따라 나타내었다. Figure 10을 보면 그래프의 기울기는 일정하며 시간이 지남에 따라 permeate 용액의 농도가 선형적으로 증가함을 알 수 있다.

2차 양극산화로 제조된 AAO 막은 단위면적당 일정한 개수의 nanochannel을 갖는다. 40 V 조건으로 양극산화된 AAO 막은 1 cm^2당 12 × 10^9개의 nanochannel을 갖고, 19 V는 47 × 10^9개의 nanochannel을 갖는다. 하나의 nanochannel당 흐름속도를 비교하기 위하여 Figure 10의 기울기를 channel수로 나누어 주었으며, Table 1에 AAO nanochannel 직경에 따른 단위 nanochannel당 부피흐름속도(Q)를 나타내었다.

$$Q_{HP} = \frac{\pi D_p^4 \triangle P}{128 \mu L} \quad (2)$$

Hagen-Poiseuille (HP) 관계식(식 (2))은 압력 차에 의해 원통형 channel을 흐르는 점성 유체의 흐름속도에 관한 법칙이다. 이때, Q_{HP}는 부피흐름속도, D_p는 channel의 직경, $\triangle P$는 압력 차, μ는 용액의 점도, L은 channel의 길이를 나타내며 본 실험의 경우에는 AAO 막의 두께에 해당한다. HP 식에 의하면 압력 차($\triangle P$), 용액의 점도(μ), 막의 두께가 일정하다면 부피흐름속도는 channel의 직경(D_p)의 4승에 비례한다.

HP 식에서 예측된 비례관계를 확인하기 위하여, AAO 막의 nanochannel의 직경과 GPC 곡선의 총면적을 이용하여 계산한 단위 nanochannel당 부피흐름속도의 관계를 Figure 11에 나타내었다. Figure 11에 나타낸 점선은 실험값을 지나는 보간 다항식(interpolation polynomial)으로 nanochannel의 직경과 부피흐름속도의 관계를 최적으로 묘사하는 그래프이다. 여기서 A는 임의의 비례상수이다. Figure 11의 결과로부터, 단위 nanochannel당 부피흐름속도는 nanochannel의 직경의 4승에 정확하게 비례하는 것을 알 수 있다. 따라서 AAO 막의 nano-

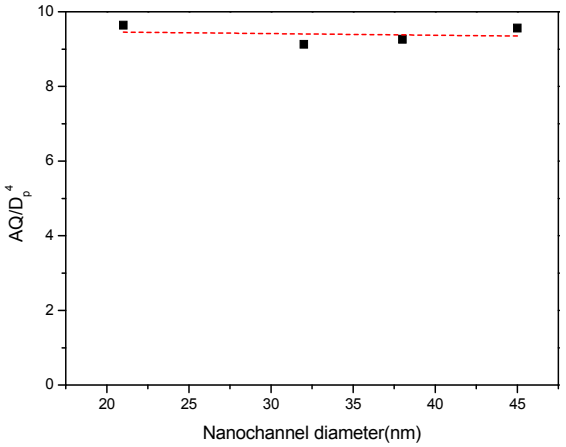


Figure 12. $A\frac{Q}{D_p^4}$ as a function of nanochannel diameter. A is arbitrary constant.

channel을 흐르는 고분자 용액의 흐름 거동은 Hagen-Poiseuille 이론으로 잘 설명될 수 있음을 확인하였다.

Nanochannel의 직경의 크기가 45 nm에서 21 nm로 극단적으로 작아지는 경우에도 원동형 channel을 흐르는 용액의 흐름 거동을 나타내는 HP 식을 적용할 수 있음을 추가적으로 확인하기 위하여 (식 (2))를 변형하여 (식 (3))으로 나타내었다. (식 (3))의 좌항은 부피흐름속도를 nanochannel 직경의 4승으로 나누어준 값이다. 압력차, 용액의 점도, 막의 두께가 일정하다면 식 (3)의 좌항은 nanochannel의 직경에 영향을 받지 않는 일정한 상수를 나타낼 것이라 예상할 수 있다. 부피흐름속도를 nanochannel 직경의 4승으로 나누어 준 값(Q/D_p^4)을 Table 1에 나타내었으며 Figure 12에 nanochannel 직경에 따른 Q/D_p^4를 그래프로 나타내었다. Figure 12의 결과로부터 Q/D_p^4의 값은 nanochannel의 직경이 21 nm로 작아지는 경우에도 일정한 값을 보이는 것을 확인할 수 있다. 그러므로 AAO 막의 nanochannel을 흐르는 고분자 용액의 거동은 nanochannel의 크기가 21 nm로 작은 경우에도 이상적으로 Hagen-Poiseuille이론과 일치함을 확인하였다.

$$\frac{Q_{HP}}{D_p^4} = \frac{\pi \triangle P}{128 \mu L} \tag{3}$$

4. 결 론

본 연구에서는 2단계 양극산화 공정과 voltage pulse detachment 기법을 사용하여 21~45 nm의 직경을 가지는 through-hole nanochannel 구조를 갖는 AAO 막을 성공적으로 제작하였다. 이것을 이용하여 용매에 녹아 있는 고분자 사슬의 크기에 따른 선택적 투과를 관찰하였다. 또한 투과된 고분자 사슬의 3차원적 크기와 nanochannel의 크기가 정량적인 상관관계를 있음을 확인하였다. AAO 막의 nanochannel의 직경이 증가할수록 permeate 용액 내의 고분자 사슬의 평균분자량이 선형적으로 증가하는 것을 확인하였다. 또한 permeate 용액의 고분자 사슬의 M_z 값으로 계산한 $2R_g(M_z)$ 값이 AAO 막 내부에 존재하는 nanochannel의 직경과 정량적으로 일치함을 확인하였다.

AAO 막의 nanochannel을 통과하는 고분자 용액의 거동을 Hagen-Poiseuille (HP) 식으로 해석하였다. GPC 분석결과를 토대로 계산한 부피흐름속도와 nanochannel 직경의 상관관계를 분석하여, HP 식에서 예측된 바와 같이, 부피흐름속도와 nanochannel 직경의 4승이 정확하게 비례하는 것을 확인하였으며, 흐름속도를 nanochannel 직경의 4승으로 나누어준 값이 일정한 상수를 가짐을 확인하였다. 즉, AAO 막의 nanochannel 내에서 흐르는 고분자 용액의 거동이 HP이론으로 설명할 수 있음을 확인하였다.

본 연구를 통하여 AAO 막의 nanochannel의 크기를 조절하여 고분자 사슬의 크기에 따른 선택적 분리가 가능함을 확인하였으며 이러한 현상을 HP식을 이용하여 이론적으로 해석하였다. 이 결과를 통해 AAO 막을 수처리 필터, 바이오 메디칼 등의 분야에서 효과적으로 활용할 수 있을 것이다.

감 사

이 논문은 2013년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단 기초연구사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2013R1A1A2011992).

Reference

1. B. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. Willson, and G. Whitesides, “New approaches to nanofabrication: Molding, printing, and other techniques”, *Chem. Rev.*, **105**, 1171 (2005).
2. J. L. Snyder, A. Clark Jr., D. Z. Fang, T. R. Gaborski, C. C. Striemer, P. M. Fauchet, and J. L.

McGrath, "An experimental and theoretical analysis of molecular separations by diffusion through ultrathin nanoporous membranes", *J. Membr. Sci.*, **369**, 119 (2011).
3. H. U. Osmanbeyoglu, T. B. Hur, and H. K. Kim, "Thin alumina nanoporous membranes for similar size biomolecule separation", *J. Membr. Sci.*, **343**, 1 (2009).
4. S. W. Kang, "Review on facilitated olefin transport membranes utilizing polymer electrolytes and polymer nanocomposites", *Membr. J.*, **26**, 38 (2016).
5. A. Mozalev, S. Magaino, and H. Imai, "The formation of nanoporous membranes from anodically oxidized aluminium and their application to Li rechargeable batteries", *Electrochim. Acta*, **46**, 2825 (2001).
6. Y. S. Jeon and J. W. Rhim, "Preparation and performance of composite membrane prepared by layer-by-layer coating method", *Membr. J.*, **25,** 538 (2016).
7. S. Letant, T. van Buuren, and L. Terminello, "Nanochannel arrays on silicon platforms by electrochemistry", *Nano Lett.*, **4**, 1705 (2004).
8. H. Tong, H. Jansen, V. Gadgil, C. Bostan, E. Berenschot, C. van Rijn, and M. Elwenspoek, "Silicon nitride nanosieve membrane", *Nano Lett.*, **4**, 283 (2004).
9. C. C. Striemer, T. R. Gaborski, J. L. McGrath, and P. M. Fauchet, "Charge- and size-based separation of macromolecules using ultrathin silicon membranes", *Nature*, **445**, 749 (2007).
10. H. Lira and R. Paterson, "New and modified anodic alumina membranes - Part III. Preparation and characterisation by gas diffusion of 5 nm pore size anodic alumina membranes", *J. Membr. Sci.*, **206**, 375 (2002).
11. A. Yamaguchi, F. Uejo, T. Yoda, T. Uchida, Y. Tanamura, T. Yamashita, and N. Teramae, "Self-assembly of a silica-surfactant nanocomposite in a porous alumina membrane", *Nat. Mater.*, **3**, 337 (2004).
12. S. S. Penumetcha, R. Kona, J. L. Hardin, A. L. Molder, and E. D. Steinle, "Monitoring transport across modified nanoporous alumina membranes", *Sensors*, **7**, 2942 (2007).
13. I. Vlassiouk, A. Krasnoslobodtsev, S. Smirnov, and M. Germann, ""Direct" detection and separation of DNA using nanoporous alumina filters", *Langmuir*, **20**, 9913 (2004).
14. M. Lillo and D. Losic, "Pore opening detection for controlled dissolution of barrier oxide layer and fabrication of nanoporous alumina with through-hole morphology", *J. Membr. Sci.*, **327**, 11 (2009).
15. T. Xu, R. Piner, and R. Ruoff, "An improved method to strip aluminum from porous anodic alumina films", *Langmuir*, **19**, 1443 (2003).
16. Y. Zhao, M. Chen, Y. Zhang, T. Xu, and W. Liu, "A facile approach to formation of through-hole porous anodic aluminum oxide film", *Mater. Lett.*, **59**, 40 (2005).
17. J. Schneider, N. Engstler, K. Budna, C. Teichert, and S. Franzka, "Freestanding, highly flexible, large area, nanoporous alumina membranes with complete through-hole pore morphology", *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 2352 (2005).
18. C. Y. Han, G. A. Willing, Z. Xiao, and H. H. Wang, "Control of the anodic aluminum oxide barrier layer opening process by wet chemical etching", *Langmuir*, **23**, 1564 (2007).
19. G. D. Sulka, A. Brzozka, L. Zaraska, and M. Jaskula, "Through-hole membranes of nanoporous alumina formed by anodizing in oxalic acid and their applications in fabrication of nanowire arrays", *Electrochim. Acta*, **55**, 4368 (2010).
20. J. Cui, Y. Wu, Y. Wang, H. Zheng, G. Xu, and X. Zhang, "A facile and efficient approach for pore-opening detection of anodic aluminum oxide membranes", *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 5305 (2012).
21. S. A. Yang, Y. C. Choi, and S. D. Bu, "Effects of etching time on the bottom surface morphology of ultrathin porous alumina membranes for use as masks", *J. Korean Phys. Soc.*, **61**, 1660 (2012).
22. H. Han, S. Park, J. S. Jang, H. Ryu, K. J. Kim, S. Baik, and W. Lee, "In situ determination of the pore opening point during wet-chemical etching of the barrier layer of porous anodic aluminum oxide:

Nonuniform impurity distribution in anodic oxide", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 3441 (2013).
23. H. Leese and D. Mattia, "Electroosmotic flow in nanoporous membranes in the region of electric double layer overlap", *Microfluid. Nanofluid.*, **16**, 711 (2014).
24. A. Santos, L. Vojkuvka, J. Pallares, J. Ferre-Borrull, and L. F. Marsal, "In situ electrochemical dissolution of the oxide barrier layer of porous anodic alumina fabricated by hard anodization", *J. Electroanal. Chem.*, **632**, 139 (2009).
25. J. Liu, S. Liu, H. Zhou, C. Xie, Z. Huang, C. Fu, and Y. Kuang, "Preparation of self-ordered nanoporous anodic aluminum oxide membranes by combination of hard anodization and mild anodization", *Thin Solid Films*, **552**, 75 (2014).
26. I. Vrublevsky, V. Parkoun, V. Sokol, and J. Schreckenbach, "Study of chemical dissolution of the barrier oxide layer of porous alumina films formed in oxalic acid using a re-anodizing technique", *Appl. Surf. Sci.*, **236**, 270 (2004).
27. J. Oh and C. V. Thompson, "Selective barrier perforation in porous alumina anodized on substrates", *Adv. Mater.*, **20**, 1368 (2008).
28. T. Xu, G. Zangari, and R. Metzger, "Periodic holes with 10 nm diameter produced by grazing Ar+ milling of the barrier laver in hexagonally ordered nanoporous alumina", *Nano Lett.*, **2**, 37 (2002).
29. W. Chen, J. Wu, J. Yuan, X. Xia, and X. Lin, "An environment-friendly electrochemical detachment method for porous anodic alumina", *J. Electroanal. Chem.*, **600**, 257 (2007).
30. J. Yuan, F. He, D. Sun, and X. Xia, "A simple method for preparation of through-hole porous anodic alumina membrane", *Chem. Mat.*, **16**, 1841 (2004).
31. L. Gao, P. Wang, X. Wu, S. Yang, and X. Song, "A new method detaching porous anodic alumina films from aluminum substrates", *J. Electroceram.*, **21**, 791 (2008).
32. A. Brudzisz, A. Brzozka, and G. D. Sulka, "Effect of processing parameters on pore opening and mechanism of voltage pulse detachment of nanoporous anodic alumina", *Electrochim. Acta*, **178**, 374 (2015).
33. J. H. Yuan, W. Chen, R. J. Hui, Y. L. Hu, and X. H. Xia, "Mechanism of one-step voltage pulse detachment of porous anodic alumina membranes", *Electrochim. Acta*, **51**, 4589 (2006).
34. A. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gosele, "Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina", *J. Appl. Phys.*, **84**, 6023 (1998).
35. G. Ding, M. Zheng, W. Xu, and W. Shen, "Fabrication of controllable free-standing ultrathin porous alumina membranes", *Nanotechnology*, **16**, 1285 (2005).
36. O. Jessensky, F. Muller, and U. Gosele, "Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina", *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1173 (1998).
37. O. Jessensky, F. Muller, and U. Gosele, "Self-organized formation of hexagonal pore structures in anodic alumina", *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3735 (1998).
38. H. Masuda, F. Hasegwa, and S. Ono, "Self-ordering of cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulfuric acid solution", *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L127 (1997).
39. H. Masuda, K. Yada, and A. Osaka, "Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution", *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 - Lett.*, **37**, L1340 (1998).
40. A. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gosele, "Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina", *J. Appl. Phys.*, **84**, 6023 (1998).
41. H. Masuda and K. Fukuda, "Ordered Metal Nanohole Arrays made by a 2-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina", *Science*, **268**, 1466 (1995).
42. K. Terao and J. Mays, "On-line measurement of molecular weight and radius of gyration of polystyrene in a good solvent and in a theta solvent measured with a two-angle light scattering detector", *Eur. Polym. J.*, **40**, 1623 (2004).