

## 금속/세라믹 중공사형 복합 한외여과막의 제조

정 보 림·이 동 옥·박 주 영·권 자 영·이 규 호·김 인 철<sup>†</sup>

한국화학연구원 신화학연구단 환경에너지연구센터

(2008년 10월 15일 접수, 2008년 12월 11일 수정(1), 2009년 2월 25일 수정(2), 2009년 3월 23일 채택)

### Preparation of Metal/Ceramic Composite Ultrafiltration Hollow Fiber Membranes

Bo-Reum Jeong, Dong-Wook Lee, Joo-Young Park, Ja-Young Kwon, Kew-Ho Lee, and In-Chul Kim<sup>†</sup>

Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, 100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received October 15, 2008, Revised(1) December 11, 2008, Revised(2) February 25, 2009, Accepted March 23, 2009)

**요 약:** 본 연구의 목적은 금속 중공사형 필터에 무기 입자를 코팅하여 금속/세라믹 복합 한외여과막을 제조하는 것이다. 직경이 2.0 mm이며 기공 크기가 2~8  $\mu\text{m}$  범위를 갖는 니켈 중공사 필터에 급냉건조법과 침지-건조법으로 실리카 졸과 티타니아 졸을 코팅하여 금속/세라믹 복합 한외여과막을 제조하였다. SEM과 PMI 결과로부터 기공 크기가 50 nm 수준을 갖는 것을 확인하였다. 기공 크기는 입자 크기, 소성시간 및 온도에 따라 차이를 보였다.

**Abstract:** The aim of this paper is to prepare metal/ceramic composite ultrafiltration membranes by coating inorganic particles on a metallic hollow fiber filter. The diameter and the pore size of the filter was 2.0 mm and 2~8  $\mu\text{m}$ . The metal/ceramic composite ultrafiltration membranes were obtained by a coating process of silica and titania sols on top of the metallic filter. For this purpose the method of fast freeze drying and dip-coating were used. It was found that the pore size of the membrane was about 50 nm from SEM and PMI characterization. The pore size was controlled by changing the size of the particles, sintering period and temperature.

**Keywords:** metal, ceramic, composite, silica, titania

### 1. 서 론

분리막 기술은 관리의 용이성과 폐수 및 정수 처리 후의 우수한 수질로 수처리 분야에 널리 적용되고 있을 뿐만 아니라[1], 액상 에너지 운반체, 화학물질의 생산, 정밀여과, 산소발생, 이산화탄소의 저장출기, 수소 관련 기술 그리고 탄소화합물 포획 등의 발전된 시스템에 적용될 수 있으며[2], 고분자, 세라믹, 메탈 등 다양한 소재의 막을 사용한다.

고분자 분리막은 단위부피당 높은 표면적과 높은 분리 선택도로 인하여 대부분의 수처리 공정에서 사용되고 있지만 화학적, 열적 안정성이 약하고 막오염이 쉽

게 일어나는 단점이 있으며[3], 이에 반하여 고분자 분리막이 적용이 힘든 고온 및 유기용매 함유 폐수 처리에는 금속 및 세라믹 분리막이 사용되고 있다. 무기 분리막은 정밀여과 뿐 아니라 한외여과, 고온에서의 기체 분리에 적용가능하다[4].

금속막은 강도와 역세척 내구성이 우수하지만 시판되는 분리막은 튜브형태로 모듈 유효면적이 작고 세라믹 분리막은 내열성과 내화학성에서 뛰어나지만 특정 한계 이상의 압력 내지 저항을 가했을 때 쉽게 깨지는 성질에 의한 역세척 과정에서의 파손의 우려가 존재한다[5]. 두 분리막의 장점을 융합한 복합막의 제조와 관련한 노력이 있어왔다. Padilla는 다공성 세라믹 지지체에 코팅한 은막의 정수에 관하여 연구하였고, Zhao는 WPS 법을 통해 평균 기공 크기가 0.11~0.12  $\mu\text{m}$ 를 갖

<sup>†</sup>주저자(e-mail : ickim@kRICT.re.kr)

는 정밀여과 수준의  $\text{TiO}_2$ 를 코팅한 금속 평막을 제조하였으며, 수소분리 목적의 니켈을 입힌 세라믹 튜브형 막의 제조를 연구한 Barbara의 연구 등이 있다[6-8].

이전 연구들은 금속 분리막을 지지체로 사용했을 경우 단위부피당 표면적이 높은 중공사형 금속 분리막이 아닌 평막을 사용하였고, 또한 아직까지 한외여과 수준의 기공 크기를 갖는 금속/세라믹 복합막의 제조에 관한 연구는 미비하였다.

정밀여과 및 한외여과는 미세입자, 유기물 및 에멀전의 분리에 효과적인 공정으로서 적용되어 왔다[9].

중형기공 무기막은 높은 투과율을 요구하는 한외여과 공정에 적합한 것으로 기대된다. 미세기공 무기막은 매우 높은 분리선택도를 갖지만 상당히 낮은 투과율을 보이는 반면에, 중형 기공 무기막은 knudsen 확산에 의한 높은 투과율을 보인다[10,11].

본 연구에서는 금속 중공사형 분리막을 지지체로 하여 세라믹 및  $\text{TiO}_2$ 를 코팅한 후 금속/세라믹 복합 한외여과막을 제조하고 특성평가를 실시하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료 및 시약

금속/세라믹 복합 한외여과막의 지지체가 되는 금속 중공사 필터는 평균 입자크기가 8~15  $\mu\text{m}$ 인 니켈입자(HDNP, INCO, Canada)를 사용하였으며 중공사막 방사를 위한 고분자로는 폴리술폰(Udel P 3500, Amoco, USA)을 용매로는 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Duksan, Korea)를 사용하였다. 한외여과막을 제조하기 위한 무기 콜로이드 입자로 실리카 졸과 티타니아 졸이 사용되었으며, 실리카 졸의 합성에는 tetraethyl orthosilicate (TEOS, Aldrich), 에탄올(Aldrich) 및 암모니아(Aldrich)가 쓰였고, 티타니아 졸의 합성에는 titanium isopropoxide (TIP, Aldrich), 에탄올 및 염산(Aldrich)을 사용하였다.

### 2.2. 금속 중공사막의 제조

금속 중공사 전구체를 제조하기 위하여 니켈입자 650 g를 NMP 280 g에 첨가한 뒤 1,000 rpm의 속도로 회전, 분산시켰다. 7 wt%의 폴리술폰을 이 금속 슬러리에 넣은 후 70°C에서 24시간 교반하여 제조된 균일한 용액에서 기포를 제거하였다. 질소압력 1.5  $\text{kg}/\text{cm}^2$ 에서 air gap은 1 cm로 유지하면서 물을 내부 응고속으로서 9 mL/min 속도로 주입하여 외경/내경(2.0/1.0 mm) 크

기를 갖는 방사노즐을 통해 중공사 형태의 전구체를 제조하였다. 방사 후에는 용매를 제거하기 위해 24시간 동안 물에 침지한 뒤, 건조하고 소결과정을 실행하였다[12]. 소결은 일반 공기 분위기로 600°C에서 1시간 동안 유지하여 고분자를 제거한 후, 수소/질소의 비가 15/85 vol/vol%인 혼합가스를 주입하면서 3°C/min의 속도로 승온하여 1,100°C에서 3시간동안 유지하였으며 냉각은 5°C/min의 속도에서 이루어졌다.

### 2.3. 실리카 졸 및 티타니아 졸의 합성

금속 무기 복합 한외여과막의 제조를 위한 실리카 졸 및 티타니아 졸의 합성을 수행하였다.

실리카 졸의 합성은 TEOS 31.85 mL와 에탄올 328.85 mL를 혼합하여 충분히 교반시키고, 이와 별도로 초순수 135 mL에 암모니아 수 4.3 mL를 혼합하여 입구를 밀봉한 뒤 충분히 교반시킨 후, TEOS-에탄올 혼합액에 암모니아 용액을 첨가한 뒤 50°C에서 3시간 동안 교반하여 이루어졌고[15], 에탄올과 암모니아의 양을 변화시킴으로서 실리카 졸의 입자크기를 조절하였다.

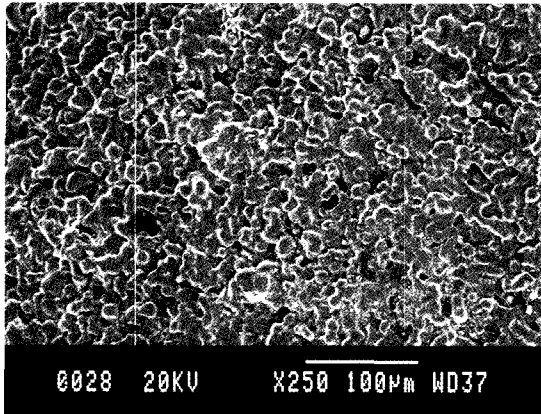
티타니아 졸의 합성 과정은 TIP 14.76 mL과 에탄올 5 mL를 혼합한 용액에 초순수 100 mL를 첨가한 뒤, 실온에서 1시간 동안 교반하고 90°C에서 교반을 진행하면서 HCl 1.33 mL를 첨가하였다. 합성 중에 생성되는 프로판올은 60~90분 동안 증발시키고, 이후 9시간 동안은 응축하여 재순환시킨다[14].

### 2.4. 금속/세라믹 복합 한외여과막의 제조

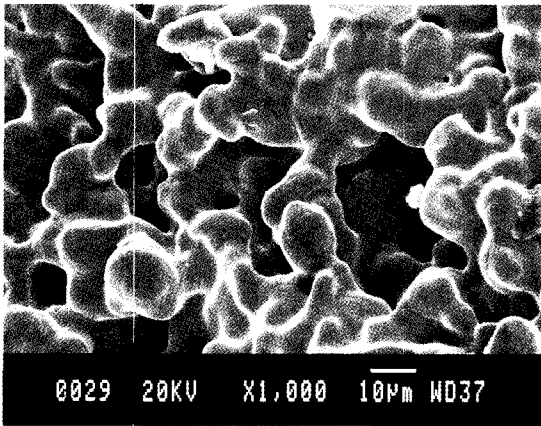
금속/세라믹 복합 한외여과막은 금속 중공사형 필터에 실리카 졸을 코팅한 다음 티타니아 졸을 코팅하는 두 단계를 거쳐 제조된다.

실리카 졸은 급냉건조법으로 지지체에 코팅되었다. 금속 필터를 실리카 졸에 30초 동안 침지하고 금속 필터에 실리카 졸 입자가 빠르게 흡착되도록 신속히 액체 질소에 담가 급냉각시킨 후, 실리카 졸의 용매를 제거하기 위하여 300°C에서 30초 동안 급건조시킨다. 일련의 과정을 실리카 졸마다 10회 반복한 뒤, 수소/질소의 비가 15/85 vol/vol%인 혼합가스 분위기에서 650°C에서 2시간 동안 소성하였다. 막의 균열을 보완하기 위하여, 위의 소성한 막을 급냉건조법으로 앞서 사용한 동일한 입자크기의 졸로 5회 코팅한 후 동일한 조건으로 소성하였다.

실리카 졸이 코팅된 복합 정밀여과막 위에 티타니아



(a)



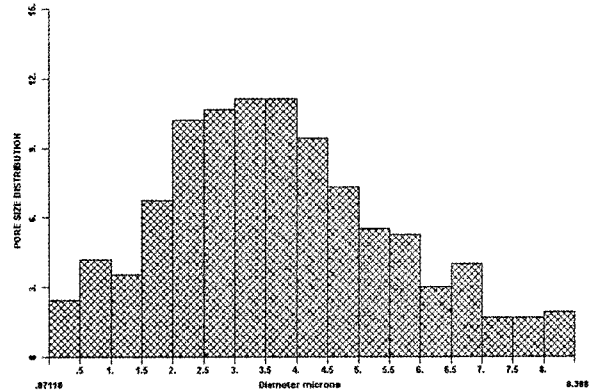
(b)

**Fig. 1.** SEM of nickel hollow fiber filter of (a) surface and (b) magnified surface.

졸을 코팅하였다. 티타니아 졸은 침지-건조법으로 코팅하였으며, 0.3 cm/초의 속도로 침지하였으며 30초간 침지한 뒤 침지속도와 동일한 조건으로 티타니아 졸 용액에서 복합 정밀여과막을 제거하였다. 티타니아 졸에 침지하였던 복합막을 24시간 동안 건조시킨 뒤 650°C에서 2시간 동안 소성하여 금속/세라믹 복합 한외여과막을 완성하였다.

2.5. 금속/세라믹 복합 한외여과막의 특성평가

금속 중공사 필터 및 한외여과막의 표면과 단면을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(FE-SEM, Philips XL30S, Japan)을 사용하였고, 평균기공 크기 및 기공분포도를 측정하기 위하여 capillary flow porometer (Porous Material Inc., CFP-1500-AEL, USA)를 사용하였다. 또한 실리카 및 티타니아 졸의 성상은 투과 전자현미경(TEM, Tecnai G2 T-20, Netheland)을 사용하여 관찰하였다.



**Fig. 2.** Pore size distribution of nickel hollow fiber filter.

3. 결과 및 고찰

3.1. 금속 중공사 막 제조

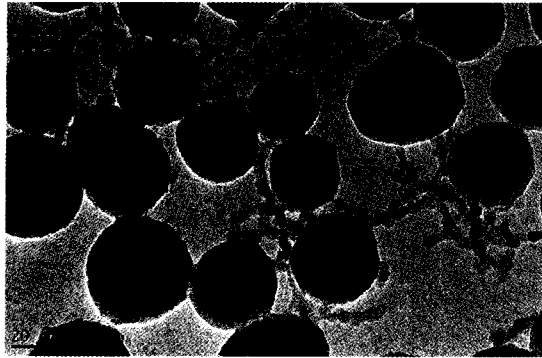
흔히 사용되던 압축소결법으로 제조된 금속필터가 아닌 연속적 제조가 가능한 상전환법과 소결법을 이용한 금속 중공사 필터를 금속 무기 복합 한외여과막의 지지체로 사용하였다.

금속 입자의 균일한 분산이 이루어지지 않으면 지지체는 일정하지 않은 기공분포를 갖게 되고 이로 인하여 코팅 이후의 기공분포에도 영향을 미치기 때문에 1,000 rpm 이상의 고속회전으로 1시간 이상의 충분한 분산이 필요하다[12].

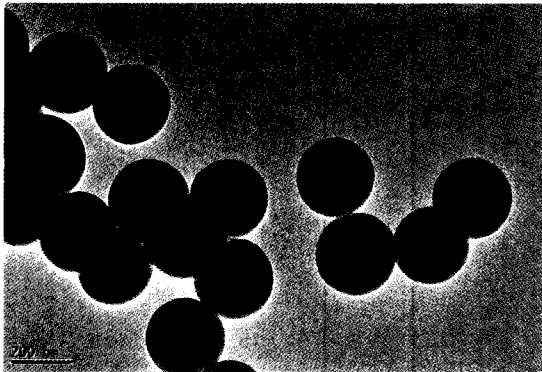
Fig. 1은 제조된 니켈 중공사 필터의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 표면에 약 2~8 µm 크기의 기공들이 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. Fig. 2는 제조된 니켈 중공사 막의 기공 분포를 PMI로 측정된 자료이다. SEM에서 관찰된 것과 같이 기공들의 주된 분포 범위는 1~6 µm이며, 니켈 중공사 필터의 최대 기공 크기와 평균 기공 크기는 8.388 µm와 3.54 µm로 각각 측정되었다.

3.2. 세라믹 졸 합성 및 금속/세라믹 복합 한외여과막의 제조

본 연구에서는 위에서 제조된 금속 중공사 필터의 기공 크기를 줄이기 위한 코팅 물질로 실리카 졸 및 티타니아 졸을 선택하였다. 기존의 금속 입자를 코팅하여 만든 정밀여과막은 0.1 µm 범위의 기공 크기를 가지며 [12], 이보다 더 작은 기공 크기를 갖는 분리막의 제조에 있어서 금속 입자의 코팅에 의한 방법은 코팅 방법의 어려움과 더 미세한 크기의 금속 입자가 필요하다는 한계가 있으나, 세라믹 졸은 합성 조건에 따라 입자 크



(a)



(b)

Fig. 3. TEM photographs of silica sols of (a) 50 nm and (b) 250 nm.

기 조절이 용이하여 다양한 크기의 입자를 제조할 수 있으며 동일한 입자 크기를 갖는 금속보다 다루기 쉬운 장점이 있다[15]. 여러 세라믹 졸 중에서 입자 크기의 조절이 비교적 용이하면서 크기가 다양한 실리카 졸로 지지체의 기공 내부를 충전하여 기공 크기의 전반적 감소가 필요한 1차 코팅을 수행하며, 또한 티타니아 졸을 통한 2차 코팅에서 기공 크기를 더욱 줄일 수 있다.

Fig. 3은 합성된 실리카 졸의 TEM 사진을 나타낸 것으로, 이를 통하여 실리카 졸 입자들은 각각 약 50, 250 nm의 크기를 갖는 것을 확인할 수 있다. 합성된 실리카 졸 입자들은 대부분이 완전한 구형을 가지며, 균일한 크기의 입자인 것을 알 수 있다. Fig. 4는 합성된 티타니아 졸의 TEM 사진을 나타낸 것으로, 합성된 티타니아 졸 입자는 5~7 nm 범위를 가지며, 일부분의 입자들이 타원형을 보이지만 대부분의 입자들은 구형을 띠는 것을 확인할 수 있었다.

위에서 제조된 실리카 졸 및 티타니아 졸을 각각 급냉건조법 및 침지-건조법으로 금속 중공사 막에 코팅하여 한외여과막을 제조하였다. 급냉건조법은 지지체를

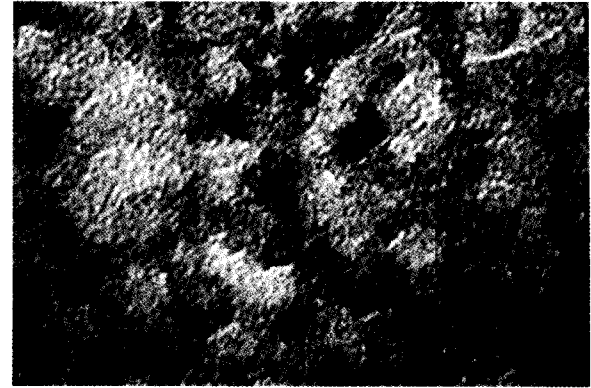


Fig. 4. TEM photograph of titania sol.

콜로이드 졸에 함침 후 급냉각 및 급건조 과정으로 이루어지는 코팅 방법으로, 코팅된 지지체를 급냉하여 졸 입자들의 밀도있는 충진을 유도할 수 있고, 급냉 후 즉시 고온에서 급건조함으로써 저온에서의 급냉된 상태로 존재하는 콜로이드 용액을 구성하는 용매를 쉽게 제거할 수 있으므로 이를 소성하여 얻은 무기 복합막의 높은 기계적 및 열적 안정성을 기대할 수 있다[16]. 게다가 짧은 시간 내에 매우 간단한 방법으로 무기 복합막을 제조할 수 있기에, 코팅 횟수의 조절이 용이하며 보다 수월하게 코팅을 수행할 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 각기 다른 입자 크기를 가진 실리카 졸을 코팅하여 그 성상을 살펴보았다. Fig. 5의 SEM 사진에서도 보이는 바와 같이 실리카 입자들이 상당히 적은 양이 존재하며, PMI로 측정된 기공 크기 및 기공 범위를 지지체와 비교하였을 때, 1  $\mu\text{m}$  이상의 기공들이 다수 줄어들었으나 여전히 3~5  $\mu\text{m}$  범위의 기공이 상당부분 존재하는 것으로 보아 거대기공을 줄이기엔 50 nm 크기의 실리카 졸은 적합하지 않은 것으로 확인되었다. 이는 코팅 입자의 크기가 지지체의 기공 크기에 비해 상당히 작아 대부분의 입자가 동결되어 고착되기도 전에 빠져나와 효과적인 코팅이 이루어지지 않은 것으로 여겨진다.

한편, 250 nm 졸을 코팅하였을 때의 기공 크기는 60~80 nm 범위이며, Fig. 6의 SEM 사진에서도 보여지듯이 기공내부에 실리카 입자들이 충분히 충전되어 기공 크기의 감소가 확연히 눈에 띄었다. PMI 측정 결과 대부분의 기공들은 위의 범위에서 발견되었으며 평균 기공 크기는 76 nm로 측정되어 실리카 졸의 코팅을 통하여 기공 분포 범위를 집중시킬 수 있다는 것을 알게 되었다. 이는 실리카 졸 입자가 지지체 기공 내부에 충

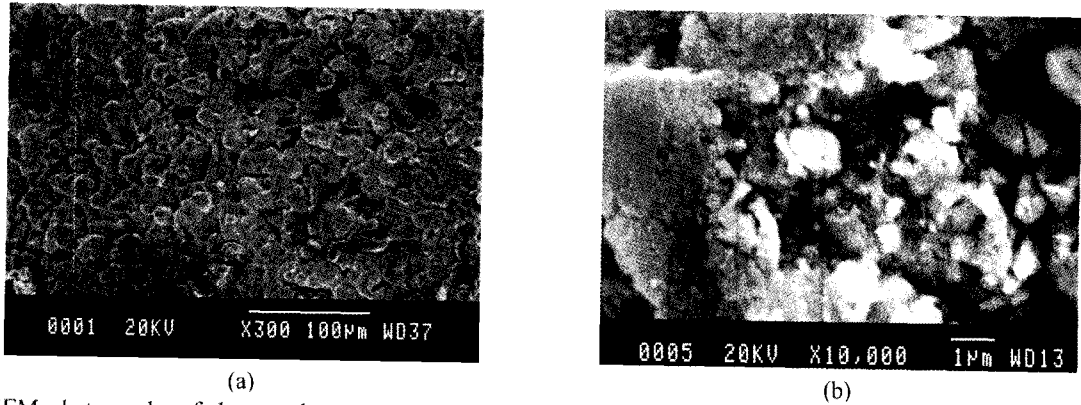


Fig. 5. SEM photographs of the membrane coated with 50 nm silica sol. (a) surface and (b) magnified surface.

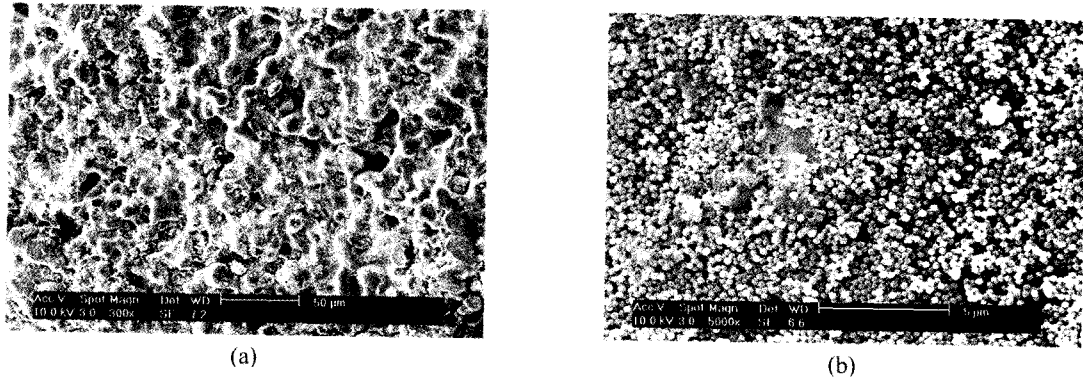


Fig. 6. SEM photographs of the membrane coated with 250 nm silica sol. (a) surface and (b) magnified surface.

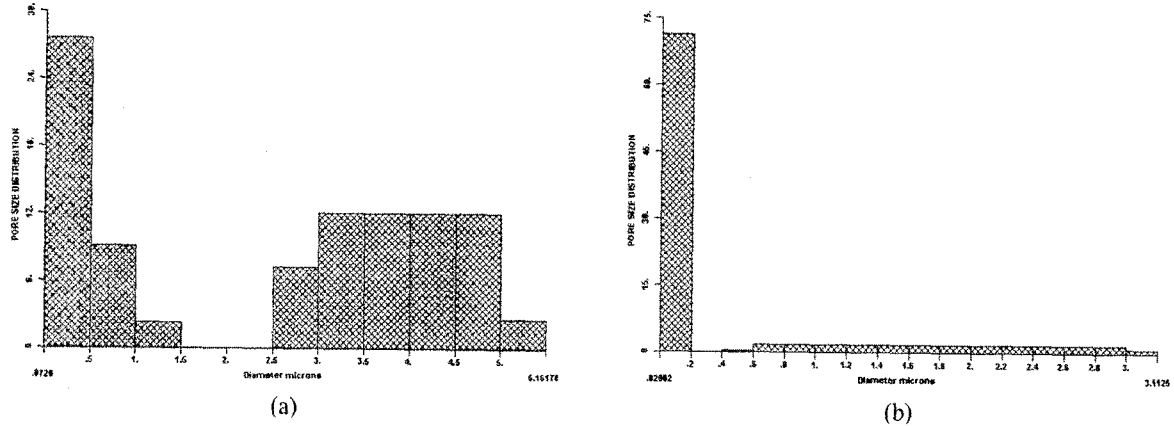


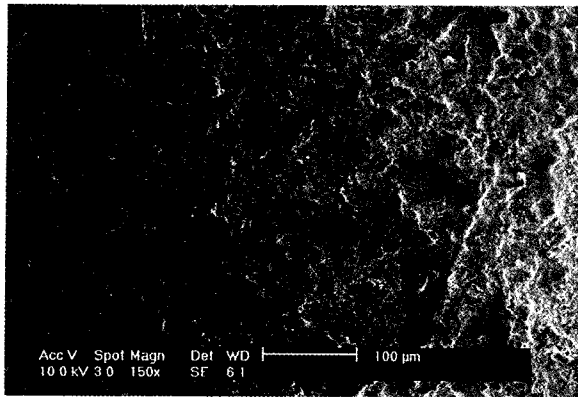
Fig. 7. Pore size distributions of the membranes coated with (a) 50 nm silica sol and (b) 250 nm silica sol.

진되면서 배열될 때, 입자들의 간극으로 새로운 기공을 형성하며 일정한 크기의 입자들로 하여금 입자 사이의 기공 또한 비슷한 범위 내에서 존재하게 되는 것으로 여겨진다.

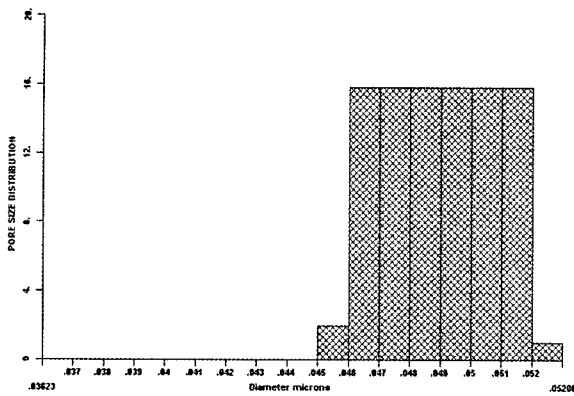
티타니아 코팅은 기존의 세라믹 코팅 방법인 침지-건조법으로 수행하여 금속/세라믹 복합 한외여과막을 완

성하였다.

Fig. 8에서 SEM 사진에서 보이는 바와 같이 표면에 티타니아 층이 형성되었으며, PMI로 측정된 결과 기공 크기가 40~50 nm 범위에서 나타났다. 50 nm의 실리카 졸이 2~8 µm인 금속 지지체 기공 크기 범위에 대해 40 배 이상 작아 코팅이 제대로 이루어지지 않았으나, 5~



(a)



(b)

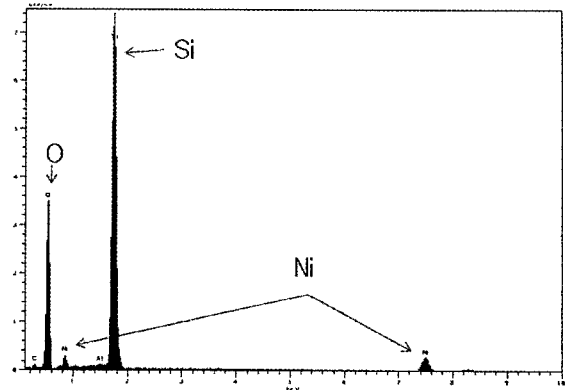
**Fig. 8.** (a) SEM photograph and (b) pore size distribution of titania-coated membrane.

7 nm 범위의 티타니아 졸 입자 크기는 산술적으로 비교하면 복합 정밀여과막의 기공 크기범위인 60~80 nm 보다 작지만 기공 범위의 1/10 정도로 복합 정밀여과막 표면에 코팅이 가능하였다.

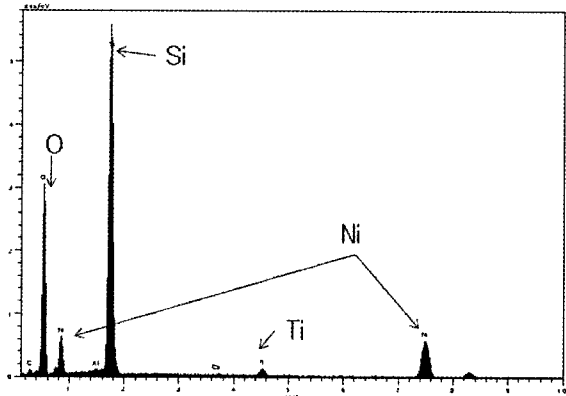
또한 각각 제조된 복합 정밀여과막과 한외여과막을 EDS를 이용하여 표면의 원소들을 확인해본 결과, 실리카와 티타늄이 존재하는 것을 알 수 있었다. 실리카 입자들과 티타니아 입자들이 지지체에 코팅이 된 것과 특히 티타니아 입자들이 실리카 입자 및 니켈 지지체 표면에 코팅을 통하여 분포하고 있음을 EDS 측정 결과를 통해 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

급냉건조법과 침지-건조법을 이용하여 금속/세라믹 복합 한외여과막을 제조하였다. 기존의 상전환법 및 소결법을 이용하여 제조한 금속 중공사 필터는 기공 크기



(a)



(b)

**Fig. 9.** Elementary consistence of metal/ceramic composite ultrafiltration membrane using EDS; (a) after silica coating (b) after titania coating.

**Table 1.** Pore Size After Silica Sol and Titania Sol Coating using PMI

	최대 기공 크기(μm)	평균 기공 크기(μm)
금속 지지체	8.388	3.540
실리카 졸 코팅 후	1.955	0.0821
티타니아 졸 코팅 후	0.619	0.0597

가 2~8 μm에서 형성되었으며, 급냉건조법에 의한 실리카 졸 코팅은 80~100 nm의 기공 크기를 갖는 복합 정밀여과막이 제조되었으며 침지-건조법에 의한 티타니아 코팅은 40~60 nm 크기의 기공을 갖는 한외여과막이 형성되었다. 최종적으로 제조된 무기 복합막 및 한외여과막에서 실리카 및 티타니아 성분이 존재함을 확인함으로써 코팅에 의한 기공 크기 축소가 이루어졌음을 알 수 있다.

## 감 사

본 연구는 환경부 차세대 핵심환경기술개발사업의 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. J. H. Chung, K. H. Choo, and H. S. Park, "Low pressure hybrid membrane processes for drinking water treatment", *Membrane Journal*, **17**(3), 161 (2007).
2. L. K. Mansur, B. L. Bischoff, K. D. Adcock, L. E. Powell, and R. R. Judkins, "Nanoporous inorganic membranes for high selectivity hydrogen separations", In the *Proceedings of 8th International Conference on Inorganic Membranes*, pp. 167-170 (2004).
3. R. A. Terpstra, J. P. G. M. Van Eijk, and F. K. Feenstra, "Method for the production of ceramic hollow fibers", US Patent No. 5,707,584 (1998).
4. X. Tan, S. Liu, and K. Li, "Preparation and characterization of inorganic hollow fiber membranes", *J. Membr. Sci.*, **188**, 87 (2001).
5. J. D. Jong, N. E. Benes, G. H. Koops, and M. Wessling, "Towards single step production of multi-layer inorganic hollow fibers", *J. Membr. Sci.*, **239**, 265 (2004).
6. A. P. Padilla, J. A. Rodriguez, and H. A. Saitfa, "Synthesis and water ultrafiltration properties of silver membrane supported on porous ceramics", *Desalination*, **114**, 203 (1997).
7. L. Zhaoa, M. Brama, H. P. Buchkremera, D. Stovera, and Z. Lib, "Preparation of TiO<sub>2</sub> composite microfiltration membranes by the wet powder spraying method", *J. Membr. Sci.*, **244**, 107 (2004).
8. B. Ernst, S. Haag, and M. Burgard, "Permselectivity of a nickel/ceramic composite membrane at elevated temperatures: A new prospect in hydrogen separation", *J. Membr. Sci.*, **288**, 208 (2007).
9. R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons, Chichester, England (2004).
10. J. C. D. da Costa, G. Q. Lu, V. Rudolph, and Y. S. Lin, "Novel molecular sieve silica (MSS) membranes: characterization and permeation of single-step and two-step sol-gel membranes", *J. Membr. Sci.*, **198**, 9 (2002).
11. P. Kumar, J. Ida, S. Kim, V. V. Guliants, and J. Y. S. Lin, "Ordered mesoporous membranes: effects of support and surfactant removal conditions on membrane quality", *J. Membr. Sci.*, **279**, 539 (2006).
12. I. C. Kim, K. H. Lee, J. Y. Park, B. R. Jeong, and J. Y. Kwon, "Preparation and characterization of microfiltration membrane by metal particles", *Membrane Journal.*, **17**(4), 381 (2007).
13. S. J. Park, D. W. Lee, C. Y. Yu, K. Y. Lee, and K. H. Lee, "Effect of Silica Particle Size on Performance of Porous Stainless-Steel-Supported Silica Membranes Prepared by the DRFF and SRFF Method", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 6211 (2008).
14. Y. G. Lee, D. W. Lee, S. K. Kim, B. K. Sea, M. Y. Youn, K. Y. Lee, and K. H. Lee, "Vapor Permeation Characteristics of TiO<sub>2</sub> Composite Membranes Prepared on Porous Stainless Steel Support by Sol-Gel Method", *Bull. Korean Chem. Soc.*, **25**(5), 687 (2004).
15. W. A. Meulenberg, J. Mertens, M. Bram, H. P. Buchkremer, and D. etlef Stöver, "Graded porous TiO<sub>2</sub> membranes for microfiltration", *J. the European Ceramic Soc.*, **26**, 449 (2006).
16. D. W. Lee, S. J. Park, C. Y. Yu, S. K. Ihm, and K. H. Lee, "Novel synthesis of a porous stainless steel-supported Knudsen membrane with remarkably high permeability", *J. Membr. Sci.*, **302**, 265 (2007).