멤브레인(Membrane Journal)
Vol. 24 No. 6 December, 2014, 472-483

Print ISSN: 1226-0088
Online ISSN: 2288-7253
DOI: http://dx.doi.org/10.14579/MEMBRANE_JOURNAL.2014.24.6.472

Clathrochelate계 금속 착물을 이용한 고분자 멤브레인 구조 제어

김 노 원† · 정 보 람*

동의대학교 환경공학과, *동의대학교 산업기술개발연구소
(2014년 12월 13일 접수, 2014년 12월 15일 수정, 2014년 12월 17일 채택)

Study on Morphology Control of Polymeric Membrane with Clathrochelate Metal Complex

Nowon Kim† and Boram Jung*

Department of Environmental Engineering, Dong-Eui University, Busan 614-714, Korea
*Institute of Industrial Technology, Dongeui University, Busan 614-714, Korea
(Received December 13, 2014, Revised December 15, 2014, Accepted December 17, 2014)

요 약: 본 연구는 거대고리 금속 이온 착화합물과 유도체를 이용하여 미세 다공성 구조를 가지는 분리막의 제조에 관한 것이다. 고분자와 금속이온 리간드 착물 시스템을 이용함으로써 기존의 방법들에 비해 상 전이 과정을 보다 정교하게 제어할 수 있었다. 금속염, cyclohexanedione dioxime, hydroxyphenylboronic acid와의 축합 반응을 통하여 금속 clathrochelate 착물을 얻을 수 있었다. PES, PVP, BE와 금속 clathrochelate 착물을 DMF에 녹인 후 비용매 유도 상 전이법을 통하여 유무기 혼성 고분자막을 제조하였다. 제조된 분리막의 구조는 FE-SEM과 microflow permporometer로 조사하였다. p-Hydroxyphenyl group을 가지는 Fe(II) clathrochelate 착물의 첨가는 분리막의 구조에 있어 기공 크기 분산도를 좁혀주고, 표면의 기공 밀도를 높여주었으며 최대 기공 크기를 감소시킴을 볼 수 있었다.

Abstract: This study is preparation of microporous membranes by using macrocyclic metal ion complexes and extended cage complexes. It is a more favorable way to existing methods because polymer and metal ion-ligand complex system provides a fine control over the phase transition behavior. Chemical functionalization of the polar surface can be obtained. Metal-templated condensation of cyclohexanedione dioxime, hydroxyphenylboronic acid in the presence of metal salts proceeds cleanly in methanol to furnish the metal clathrochelate complexes. Organic/inorganic hybrid membranes were prepared with polyethersulfone (PES), polyvinylpyrrolidone (PVP), ethyleneglycol butyl ether (BE), metal clathrochelate s and DMF by using nonsolvent induced phase inversion method. The structure of membranes was characterized with scanning electron microscopy (SEM) and microflow permporometer. The addition of Fe(II) clathrochelate complex with p-hydroxyphenyl group leads to changes of membrane morphology such as narrow mean pore size distribution, increase of surface pore density and decrease of the largest pore size.

***Keywords**: microfiltration membrane, phase inversion, polyethersulfone, porosity, pore size distribution*

1. 서 론

고분자 정밀여과 분리막을 이용한 분리공정은 입자나 콜로이드와 같은 특정 크기 이상의 불순물을 용액상에서 정제하는데 있어 가장 유용한 방법 중 하나로 음용수, 식품, 생명공학, 환경, 화공, 전자재료, 제약 등 광범위한 분야에서 적용되고 있다. 기존의 정수 및 하수 처리에 사용되어지던 고분자 분리막 소재에서 반도체, 전기/전자 재료, 정밀화학 등과 같은 고부가가치 산업의 정제 기술에 적용이 확대되어지면서 멤브레인의 성능도 투과 수량보다는 제거 효율 향상에 대한 요구가 커지고 있다[1]. 일반적으로 polysulfone (PSF), polyethersulfone (PES), polyphenylsulfone (PPS)과 같은 sulfone계 고분자는 polyolefin계, fluoropolyolefin계, 방

†Corresponding author(e-mail: knwon@deu.ac.kr)

향족 polyester계 등의 엔지니어링 플라스틱 고분자보다 친수성이 크고 상 전이 공정에 대한 특성이 많이 알려져있어 수처리 정밀여과 또는 한외여과 소재로 광범위한 산업분야에서 적용되고 있다[2]. Sulfone계 고분자를 이용한 분리막 제조는 대부분 용매-비용매 치환 상 전이 방법에 의존하고 있다. 열역학적으로 안정한 용액상태의 고분자 용액을 비용매와 접촉시킴으로써 meta-stable한 상태를 지나 응고핵이 형성되고 이때 조성에 따라 열역학적 안정도(Gibbs energy) 차이를 보이며 고분자와 용매가 상 분리를 일으키는 원리로 다공성이 부여된 분리막을 제조할 수 있다. 용매-비용매 치환 상 전이 방법은 이미 많은 연구들이 진행되었으며 고분자의 특성, 용매와 비용매의 선택, 고분자 용액의 조성, 응고조의 조성 등의 분리막 구조에 영향을 주는 parameter들이 연구되어져 왔다. 그러나 상 전이가 일어나는 영역이 분리막 표면에서 내부로 진행되어 상 전이가 일어나는 동안 내부 구조의 제어가 쉽지 않다. 표면 구조 제어를 통한 내부 구조의 제어 방법으로 증기 유도 상 전이 공정(vapor induced phase separation, VIPS)이 시도되었다[3-6]. Lai 등은 비용매를 첨가제로 사용한 경우 비대칭형 고분자 막의 다공도와 구조 형성에 미치는 영향을 coagulation value와 solubility parameter로써 설명하고, 이들 변수가 적절한 첨가제 선정의 척도가 됨을 제안하였다[7-9]. Polyvinylpyrrolidone (PVP)와 같이 친수성 고분자를 첨가하여 macrovoid를 감소시키면서 상 전이 과정에서 내부 고분자 용액 내부 조성물의 친수성을 향상시키는 방법[2,3], 비용매 고분자인 poly (ethylene glycol)과 같이 고분자 및 용매와 친수성을 가지는 고분자를 액상으로 첨가하여 혼화성이 우수한 첨가제 함량을 조절하는 방법[8-11], 표면층의 nucleation 속도 조절을 통하여 상 전이 공정의 용매-비용매 치환 속도 조절 및 morphology 조절을 하고자 하는 시도가 고분자 내 유기산의 첨가를 통하여 가능함을 보인바 있다[13-16]. 이러한 방법들은 대부분 상 전이 과정이 진행되면서 용매층으로 흡수되어 치환되는 단점을 가지고 있어 분리막 내부 구조 제어에 영향을 줄 수는 있으나 제어는 어려운 단점을 가지고 있다. 한편, 상 전이 과정이 진행되면서 PES에 상 전이 속도 조절 인자들이 잔존할 수 있는 연구 결과들도 발표되어왔다. TiO_2 나노입자를 블렌딩하여 반영구적인 친수성을 가지게 하는 분리막 소재에 관한 내용이 대표적인 예라고 할 수 있다[17]. 하지만 입자의 사용은 고분자 멤브레인의 구조를 균일하게 형성하는데 많은 어려움이 따른다. 이를 해결하기 위한 연구 방법으로 Fe(II) clathrochelate complex가 첨가된 유무기 복합막 제조에 있어 고분자 및 용매 혼화성이 뛰어난 무기 금속 이온 착화합물 상태의 첨가제가 복합막의 구조 변화와 투과 성능에 미치는 영향을 제시한 바 있다[18,19].

본 연구에서는 Fe(II) clathrochelate complex의 리간드에 hydroxy 관능기를 도입한 후 Co(III) 이온과 Fe (II) 이온을 함유한 화합물의 첨가가 분리막 제막 후 단면 구조 및 표면 구조에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다. 대부분의 유무기 복합막 제조에 관련된 선행 연구가 금속 옥사이드 형태의 입자를 blending하여 멤브레인에 분산을 시키는 연구 형태로 진행되어 왔다. 이러한 입자를 blending 방법은 고분자 멤브레인 표면의 무기 나노 입자 농도가 낮을 뿐만 아니라 분산도 역시 낮을 수밖에 없어 유무기 복합화 효과를 충분히 발휘하기 어렵다. 본 연구에서는 cyclohexanedione dioxime, p-hydroxyphenylboronic acid를 Fe(Ⅱ)·$(BF_4)_2$와 함께 사용하여 상온에서 쉽게 얻을 수 있는 metal-templated condensation 방법이다. 본 연구의 용매로 사용된 DMF와 같은 aprotic 용매에 일정량 이상의 용해도를 가지며, 고분자 용액에 완전 용해된 상태에서 상 전이 과정을 거치기 때문에 고분자 전체에 균일하게 함유되어 고형화가 진행되므로 상 전이가 진행되어지는 동안 지속적인 친수성 환경을 유지할 수 있다는 특징을 가진다. 또한 리간드 내부 phenyl 그룹의 혐수성을 줄여주기 위하여 p-hydroxyphenylboronic acid와 m-hydroxyphenylboronic acid를 사용함으로써 금속 중심 영역과의 극성 차이를 미세하게 변화시키면서 전체적으로 고른 극성을 유지하는 구조를 가지도록 조절하였다. 본 연구에서는 무기 금속을 착화합물 상태로 합성하여 aprotic solvent에 균일하게 용해되는 유기화합물-금속이온 착물을 멤브레인 상 전이 공정에 적용하고자 하였다. 상 전이 공법을 이용하여 제막 공정에서 용액을 캐스팅 후 외부 습도를 고정 시킨 후 Fe(II) clathrochelate complex가 첨가된 복합막의 구조 변화와 투과 성능에 어떤 영향을 미치는지 살펴보았으며 궁극적으로 PES 멤브레인을 금속착물 첨가제를 통하여 특히 상 전이 초기에 형성되는 표면 기공 밀도와 이의 영향를 크게 받는 기공 크기 분산도를 제어함으로써 막 오염을 줄일 수 있고 기계적 물성을 높있으며 비대칭성이 향상된 복합막을 제조하는 방법을 제시하고자 하였다.

Table 1. The Composition of the Casting Solutions (wt%)

Membranes	PES (g)	PVP (g)	BE (g)	DMF (g)	p-hydroxyphenyl Fe(II) clathrochelate (g)	m-hydroxyphenyl Fe(II) clathrochelate (g)
PES-blank					0	0
PES-0.6-p					0.6	0
PES-1.2-p	56	100	10	333	1.2	0
PES-0.6-m					0	0.6
PES-1.2-m					0	1.2

2. 실 험

2.1. 시약

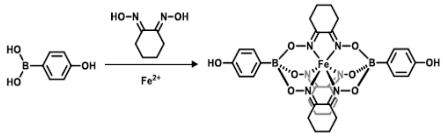
금속 clathrochelate 착화합물의 합성에 사용된 1,2-cyclohexanedione dioxime (96%, Sigma-aldrich, USA), p-Phenylboronic acid (95%, Sigma-aldrich, USA), m-Phenylboronic acid, (95%, Sigma-aldrich, USA), Iron(II) tetrafluoroborate hexahydrate (97%, Sigma-aldrich, USA), Cobalt(II) Chloride (97%, Sigma-aldrich, USA)는 시약급으로 구매하여 사용하였다.

다공성 고분자 멤브레인 제막에 사용된 polyethersulfone (PES, Ultrason-E-6020 P, BASF, Germany), polyvinylpyrrolidone (PVP, Acros, M.W. 58,000), ethyleneglycol butyl ether (99%, BE, Sigma-aldrich, USA)를 정제없이 상용화된 시약을 사용하였다. Casting 용매로는 dimethylformamide (DMF, 삼성정밀화학)를 사용하였고, 여기에 무기 나노 입자를 첨가한 후 완전히 녹인 상태에서 PES, PVP, BE를 첨가하여 균일하게 녹은 용액을 만들었다. 캐스팅 지지체로는 polyester film Skyrol G31 (SK Chemical)을 구매하여 사용하였다.

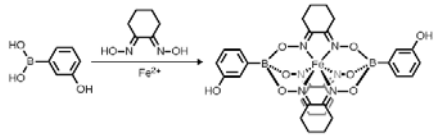
2.2. 금속 착화합물의 합성

p-Hydroxyphenylboronic acid를 리간드로 사용한 Fe(II) clathrochelate complex [Fe(II) clathrochelate complex 1]은 일반적인 합성 방법을 따랐다[18]. 1,2-Cyclohexanedione dioxime (0.16 g, 1.1 mmol)과 p-hydroxyphenylboronic acid (0.10 g, 0.73 mmol) 을 15 ml의 메탄올 용액에 가한 후 상온에서 충분히 교반한다. $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.12 g, 0.36 mmol)를 50 ml의 메탄올 용액에 가한 후 초음파 진동기에서 충분히 분산시킨 후 dioxime과 p-hydroxyphenylboronic acid가 함유된 용액에 천천히 가한다. 상온에서 4시간 이상 교반하면 붉은색의 침전이 형성되며 이 침전을 glass filter로 감압하여 여과한다. 0°C로 냉각한 메탄올 5~10 ml로 2~3차례 glass filter 안에 조심스럽게 부어 씻어준 후 남은 침전물(0.32 g, yield = 67%)을 60°C에서 건조시킨다. Methlyene chloride 용매로 재결정 및 건조하였으며 세라믹 막자 사발에 갈아서 고운 가루 상태로 보관하였다. 아래 식 (1)에 Fe(II) p-hydroxyphenyl clathrochelate 착화합물의 합성 화학 반응식을 나타내었다. Fe(II) p-hydroxyphenyl clathrochelate 착화합물의 구조는 ^{1}H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2, 298 K)로 확인하였다.

동일한 방법으로 p-hydroxyphenylboronic acid를 m-hydroxyphenylboronic acid로 바꾸어 반응하면 붉은색의 침전이 생기며 메탄올 세척 후 남은 침전물(0.36 g, 90%)을 건조하여 Fe(II) m-hydroxyphenyl clathrochelate 착화합물[Fe(II) clathrochelate complex 2]를 얻을 수 있었다. 아래 식 (2)에 Fe(II) m-hydroxyphenyl clathrochelate 착화합물의 합성 화학 반응식을 나타내었다. Fe(II) m-hydroxyphenyl clathrochelate 착화합물의 구조는 ^{1}H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2, 298 K)로 확인하였다.



Fe(II) clathrochelate complex 1 (1)



Fe(II) clathrochelate complex 2 (2)

2.3. 복합막의 제조

고분자 복합막을 제조하기 위하여 PES 고분자, 친수성 첨가제 PVP, 응고 촉진 비용매 첨가제 BE, 그리고 무기 나노 입자의 종류와 첨가량을 달리하여 용매인 DMF에 70°C에서 24시간 이상 교반하여 균일한 용액이 될 때까지 녹였다. 각 캐스팅 용액의 조성을 Table 1에 정리하였다.

상 전이 공정은 평막 캐스팅은 polyester film 상에서 knife casting 방식으로 실시되었으며 캐스팅 용액의 온도를 25°C로 조절하여 실험하였다. Casting knife의 gap 두께는 250 μm로 고정하여 제막을 실시하였다. 상 전이 공정의 비용매계로는 물을 사용하였으며 polyester film과의 탈리가 일어나는 응고조의 온도는 18-20°C로 유지하였다. 고분자 용액이 casting된 후 응고조까지 체류시간은 30 sec로 조절하였으며 이때 온도는 상온, 습도는 75%가 유지되도록 조절하였다. 침지세정이 끝난 막은 60°C 이상의 세정조에 재침지한 후 상온의 물에서 하루 동안 보관하였다. 제조된 고분자 복합막에 Fe(II) clathrochelate complex가 안정적으로 정착되었는지를 확인하기 위하여 Energy Dispersive Spectrometer (EDAX)를 이용하여 금속 Fe의 함량을 조사하였다.

2.4. 투과 성능 평가

복합막의 투과 성능 평가는 cross-flow cell에서 1.0 kg_f/cm^2의 압력으로 실시하였다. 고분자 멤브레인의 투과 유효 면적은 28.5 cm^2이며 직사각형 형태의 투과셀을 사용하였다. 필름에서 탈리된 표면이 feed water쪽을 향하게 장착되었다. 고분자 멤브레인의 투과수로는 증류수를 사용하였으며 투과 유량만을 살펴보았다. 투과수의 유속은 1.7 L/min으로 조절되었으며 25°C에서 투과량을 측정하였다. 유량은 아래 식 (3)을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Flux (ml / kg}_f \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min)} = Q / (A \cdot T \cdot P) \quad (3)$$

여기서, Q는 수투과 부피, A는 멤브레인의 유효 단면적, T는 운전 시간이며 P는 구동압력을 나타낸다.

2.5. Morphology 분석

복합막의 표면 및 단면 구조를 알아보기 위해 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM, Quanta 200 FEG, Chalmers)를 이용하였다. 멤브레인의 단면을 분석하기 위하여 액체 질소로 냉각한 후, 단면 방향으로 부러뜨려 부서진 모양을 그대로 관측할 수 있도록 샘플을 준비하였다. 단면, 표면 모두 보다 높은 해상도를 얻기 위하여 고진공 상태에서 촬영하였으며 명암 대비를 극대화하기 위하여 Au 코팅을 한 후 고해상도 사진을 촬영하였다. SEM-EDX (Energy dispersive X-ray, Stereoscan 440)를 통해 나노 입자로 추측되는 Fe(Ⅱ) clathrochelate complex의 산재된 정도를 알아보았다.

다공성 멤브레인의 morphology 기공 분석은 Microflow porometer (CFP-1200-AE, Porous Material Inc.)를 이용하여 고분자 멤브레인의 평균 기공 크기 (average pore size), 공기 투과도(air permeability), 기공 분포도 값을 측정하였다. Galwick solution (Porous Material Inc.)을 사용하여 기공을 충진한 후 미세 압력 변화에 따른 공기 투과도를 측정하였다. 복합막의 porosity는 식 (2)로 계산하였다.

$$\text{porosity}(\%) = \frac{D \cdot A - \left(\frac{W_m}{\rho_m}\right)}{D \cdot A} \times 100 \quad (2)$$

여기서, D는 멤브레인의 두께, A는 멤브레인의 유효 단면적, W_m은 멤브레인의 질량, ρ_m는 멤브레인의 밀도를 나타내는 값이다.

2.3. 멤브레인 구조

멤브레인의 morphology 분석은 FE-SEM (Quanta 200 FEG, Chalmers co.)과 Flow Porometer (CFP-1200-AE, Porous Material Inc.)를 이용하여 분석하였다. FE-SEM 분석 시 단면, 표면 모두 carbon coating 전처리 후 고진공 고해상도 분석을 실시하였으며 특히 단면 분석 시료는 액화질소로 얼린 후 파쇄된 단면을 촬영하였다. Microflow Permporometer 분석에서 사용된 wet liquid는 galwick solution (Porous Material Inc.)을 사용하여 미세 압력 변화에 따른 공기 투과도를 측정하였다[19].

3. 결과 및 고찰

Fe(II) clathrochelate complex 1와 Fe(II) clathrochelate complex 2는 이미 문헌에 알려진 metal-templated condensation 방법을 통하여 쉽게 얻을 수

Table 2. Morpholgy Data of Blank and Fe(II) Clathrochelate Added PES Membranes

Membranes	Mean pore size (μm)	Bubble point pressure (psi)	Maximum pore diameter (μm)	Porosity (%)
PES-blank	0.470	6.398	1.03	68.8
PES-0.6-p	0.244	10.301	0.646	62.8
PES-1.2-p	0.241	11,985	0.550	63.6
PES-0.6-m	0.331	6.675	0.9885	65.3
PES-1.2-m	0.267	6.644	0.9931	64.2

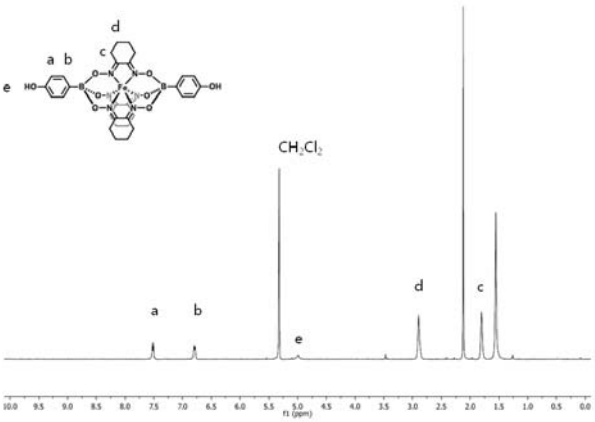


Fig. 1. ^{1}H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2, 298 K) spectrum of p-hydroxyphenyl clathrochelate : 7.52-7.51 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 6.80-6.78 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 4.99 (s, 4H), 2.90 (s, 12H), 1.80 (m, 12H).

있었다. 선행 연구에서 2-cyclohexanedione dioxime과 phenylboronic acid를 Fe(II) sulfate heptahydrate를 반응시켜 Fe(II) clathrochelate complex를 얻는데 성공한 바 있으며 용액 내 안정성, 내산성, 상 전이 후 분리막 표면에 안정적으로 고르게 분포함을 밝히는 데 성공한 바 있다[19]. 본 연구에 사용된 Fe(II) clathrochelate complex 1과 2 역시 메탄올 상에서 반응이 진행되면서 침전이 일어나 분리 정제가 쉽다는 장점이 있다. 또한 물, 알코올과 같은 극성 용매에 녹지 않아 상 전이 공정에 사용되는 비용매 응고 용매에 녹지 않으면서도 DMF, NMP와 같은 고분자 용액에 대하여 용해하는 성질이 있다. 이러한 용해도 특성은 상 전이 공정에서 용매-비용매 치환이 일어나는 동안 비용매인 물의 조성이 올라가면서 고분자 표면에서 고형화가 진행될 수 있어 분리막이 형성된 후에도 제거되지 않고 고분자 표면에 잔존하여 고분자의 극성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대되

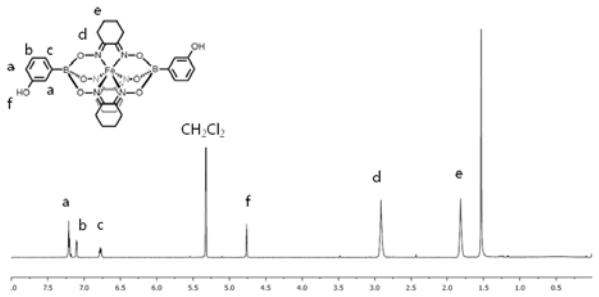


Fig. 2. ^{1}H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2, 298 K) spectrum of m-hydroxyphenyl clathrochelate : 7.21-7.18 (m, 4H), 7.11-7.10 (d, J = 2.8 Hz, 2H), 6.79-6.76 (m, 2H), 4.76 (s, 2H), 2.91 (s, 12H), 1.81 (s, 12H).

어진다. 특히 Fe(II) clathrochelate의 phenyl 그룹에 OH 관능기를 m-와 p-위치에 도입함으로써 전체 극성의 symmetry를 변화시켰으며 이러한 변화가 분리막의 구조 및 투과 성능에 미치는 영향을 아래 3.2-3.3절에서 다루었다.

3.1. Fe(II) clathrochelate 분석

Fig. 1에 정제된 Fe(II) clathrochelate complex 1의 1H-NMR spectrum을 제시하였다. δ 7.52-7.51 (d, 4H)와 δ 6.80-6.78 (d, 6H)의 수소는 phenyl 그룹의 수소이며 δ 2.91 (s, 12H), δ 1.81-1.80 (m, 12H)은 3개의 cyclohexyl에 연결된 수소이며 δ 4.99(s, 2H)는 phenyl에 연결된 hydroxy 그룹의 수소이다. δ 1.52에서 나타나는 singlet peak는 CD_2Cl_2 용매에 섞여있는 물로 추정되며 δ 2.2에서 나타나는 singlet peak는 정제과정에서 사용된 aceton이 분석 시 잔존하여 발생된 것으로 사료된다.

Fig. 2에 정제된 Fe(II) clathrochelate complex 2의 1H-NMR spectrum을 제시하였다. 7.21-7.18 (m, 4H)와

Table 3. Results of Element Analysis of Membrane Surface by EDX

Membrane	Wt%				At%			
	C	*O*	*Fe*	*S*	*C*	*O*	*Fe*	*S*
PES-0.6-p	69.63	15.00	2.46	12.91	80.72	13.06	0.61	5.61
PES-1.2-p	67.04	15.20	3.73	14.02	79.33	13.51	0.95	6.21
PES-0.6-m	66.76	15.96	3.28	14.0	78.83	14.15	0.83	6.19
PES-1.2-m	70.30	13.91	3.76	12.03	81.69	12.13	0.94	5.24

7.11-7.10 (d, J = 2.8 Hz, 2H) 그리고 6.79-6.76 (m, 2H)의 수소는 phenyl 그룹의 수소이다. δ 2.91 (m, 12H), 1.81 (m, 12H)은 3개의 cyclohexyl에 연결된 수소이며 δ 4.76 (s, 2H)는 phenyl에 연결된 hydroxy 그룹의 수소이다. Aromatic hydrogen 영역이 복잡하게 나온 것은 OH 관능기에 의해 대칭성이 사라진 결과라 할 수 있다. δ 1.52에서 나타나는 singlet peak는 CD_2Cl_2 용매에 섞여있는 물로 추정되며 이를 제외하면 다른 특징적인 signal이 없음을 보아 순수한 화합물임을 확인할 수 있었다.

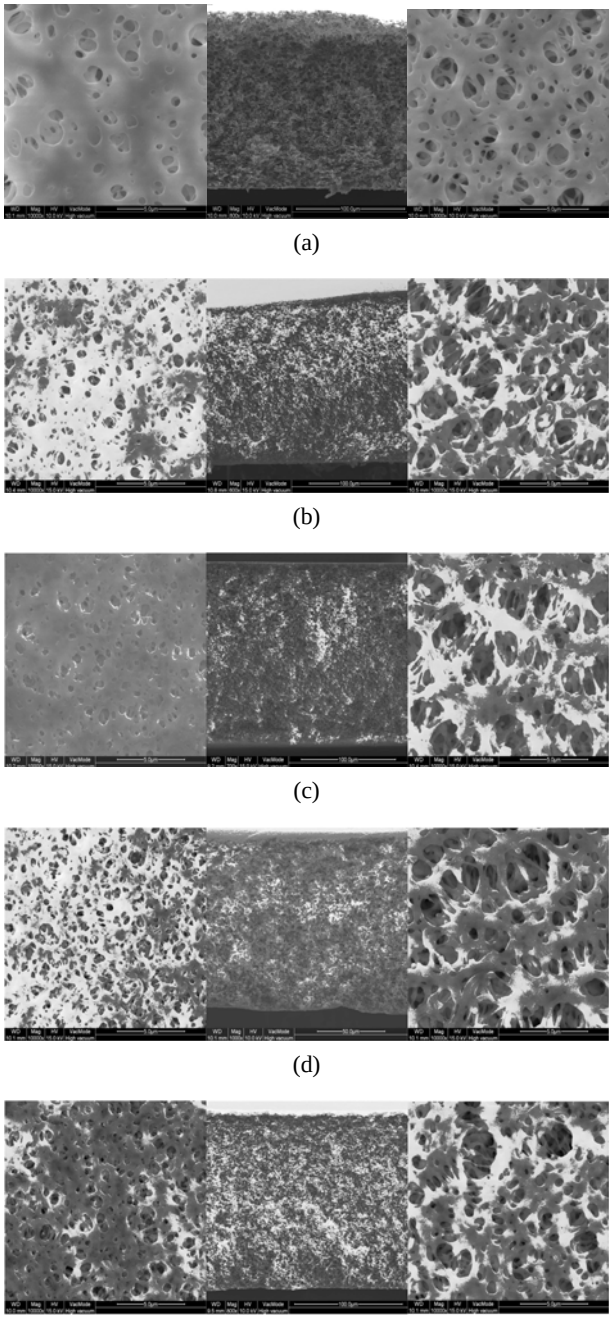
Table 3에 EDX를 이용한 분리막 표면의 원소 분석 결과를 제시하였다. 캐스팅 용액의 PES 함량 100 g 당 Fe(II) clathrochelate complex는 0.6, 1.2 g을 첨가하였으며 Fe(II) clathrochelate complex 분자량 836.4 g 중 Fe 원자량은 55.8 g으로 전체의 6.70%로 구성되어 있어 PES 첨가량 대비 각각 0.0402, 0.0804 wt%에 해당하는 양이다. 반면 EDX 결과로 얻은 값들은 2.46-3.76 wt%에 달하는 많은 Fe 원소가 표면에서 검출 되었다. 이는 Fe가 상 전이 과정에서 분산 상태로 고분자 매트릭스 내에 함몰되는 것이 아니라 용해 상태에서 표면으로 이동하여 고형화 되어 졌음을 의미한다. 다른 표현으로는 고분자와 용매/비용매 경계면에서의 Fe(II) clathrochelate complex 농도가 높아짐을 의미한다고 할 수 있으며 경계면의 극성을 최대화하는 결과를 가져왔을 것으로 예상할 수 있다. 첨가한 Fe 함량과 EDX분석 결과로 나온 함량이 정확히 비례하지는 않음은 용매에 의해 일부 Fe(II) clathrochelate complex가 용해된 상태로 응고조로 유출되어진 결과로 예상되며 그 양은 용매/비용매 치환이 일어나는 경계면의 농도 조성에 의해 결정되어진 것으로 사료된다.

3.2. Morphology 조사

비대칭막의 단면 구조는 투과 성능과 밀접한 관계를 가지는 것으로 알려져 있다[20]. Fig. 3에 제시한 멤브레인들은 Fe(II) clathrochelate complex의 유무, 농도, 리간드의 구조에 상관없이 sponge-like 구조를 가지는 비대칭막의 전형적인 구조를 보여 준다. 이는 물, 알코올, 유기산 등의 비용매 첨가제의 첨가에서 일어나는 finger-like 구조, macrovoid 구조 등과 같은 급격한 구조 변화와는 달리 Fe(II) clathrochelate complex의 첨가에서는 기본 골격을 sponge-like 구조를 유지하면서 미세한 구조 변화를 유발함을 보여 주며 경향성을 가진다면 미세 구조 변화의 제어가 가능함을 의미한다.

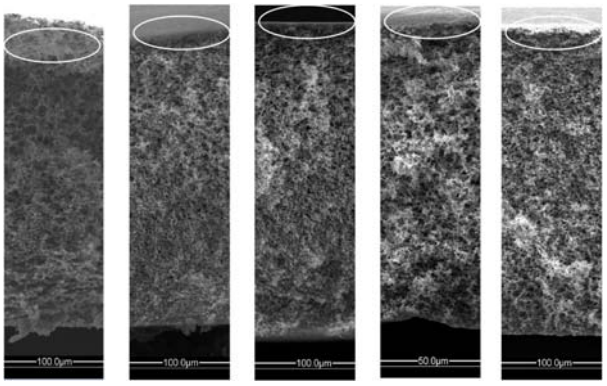
상 전이법으로 제조되어지는 sponge-like 구조를 가지는 비대칭막은 공급수가 인입되는 비교적 큰 pore size를 갖는 다공층(bottom layer)과 가장 작은 기공을 갖는 활성층(active layer), 그리고 중간 기공을 가지는 표면층(surface layer)을 갖는 형태로 이루어진다. 멤브레인의 수 투과량은 멤브레인의 두께, 공극률, 평균 기공 크기, 단위 면적에서의 기공 크기의 분포, 활성층의 두께, 활성층의 기공밀도 등 다양한 인자의 복합적인 작용에 의해 결정되므로 특정 인자의 변화만으로는 그 해석이 어렵다. 반면 제거 효율은 활성층의 두께와 기공 구조 해석만으로 어느 정도 그 성능의 예측이 가능하다. Fig. 3의 SEM 분석 결과를 통하여 알 수 있는 캐스팅 용액의 Fe(II) clathrochelate complex의 종류 및 조성과 멤브레인의 구조와의 상관 관계를 살펴보았다.

표면 기공의 밀도 차이가 가장 뚜렷한 변화로 관찰된다. Fe(II) clathrochelate complex 첨가제가 없이 제조된 Fig. 3 (a)의 PES-blank 막의 표면 기공은 아주 크고 기공의 밀도는 크게 떨어진다. Fig. 3 (b)의 PES-0.6-p와 (c)의 PES-1.2-p의 경우, 표면 기공의 크기가 전반적으로 줄어들고 밀도도 향상되는 경향을 보이고 있다. 그리고 Fig. 3 (d)의 PES-0.6-m와 (e)의 PES-1.2-m의 경우 표면 기공의 크기는 Fig. 3 (b), (c)와 비슷하나 현저히 향상된 표면 기공 밀도를 보여준다. 이러한 현격한



(a) (b) (c) (d) (e)

Fig. 3. SEM micrographs of PES membranes prepared by using of PSF casting solutions; (left) top surface, (center) cross-section and (right) bottom surface micrographs; (a) PES-blank, (b) PES-0.6-p, (c) PES-1.2-p, (d) PES-0.6-m and (e) PES-1.2-m.



(a) (b) (c) (d) (e)

Fig. 4. Magnified cross-sectional SEM micrographs of PES membranes; (a) PES-blank, (b) PES-0.6-p, (c) PES-1.2-p, (d) PES-0.6-m and (e) PES-1.2-m.

차이를 NIPS (비용매 유도 상 전이) 공정에서 다루어지는 용매 치환 속도로 설명한다는 것은 실험적으로나 이론적으로 불가능하다. 반면 75%의 습도 하에서 VIPS (증기 유발 상 전이) 공정에서 캐스팅 후 비용매 응고조에 침지되기 전 수증기에 의한 표면의 metastable 상이 template로 형성이 된 후 표면층에서 상 전이가 일어날 경우 설명이 가능하다. 표면 기공 밀도는 metastable 상의 진행이 빠르게 진행된 Fig. 3 (d), (e)의 경우 polymer-rich 영역과 solvent-rich 영역이 구분된 상태에서 물에 침지되어 상 전이가 진행되고, Fig. 3 (b), (c)의 경우 metastable 상의 Fig. 3 (a) 막의 형성보다 빠르게 진행은 되나 Fig. 3 (d)와 (e)보다 느린 것으로 추정되어진다.

동일한 sponge-like 구조를 가지는 비대칭막이지만 단면의 구조에서도 현저한 차이가 관찰되었다. 확대된 단면 SEM 사진을 Fig. 4에 제시하였다. Fig. 4(a)의 PES-blank막의 경우 전체적으로 기공크기가 크고 최소기공층이 형성되는 영역이 상층부에 존재함을 볼 수 있었다. 표면의 기공 밀도가 낮음은 VIPS 공정의 수증기가 캐스팅 용액 표면 아래로 충분히 침투하지 못하고 아주 얇게 존재하게 되며 물의 접촉이 시작되면서 표면의 준안정 상태로 존재하는 영역에서는 큰 기공을, 확산으로 침투된 하층부 균일한 용액 영역에서는 최소기공층을 형성하게 된다. 최소기공층이 형성된 후에는 물이 용액상에서 확산하는 것이 아니라 최소기공층 기공을 통하여 이동하게 되므로 물의 이송시간이 지연되게 되며, 그 결과 충분한 시간을 두고 상 전이가 진행되면서 거대 기공층을 형성한 것으로 설명할 수 있다. 거대 기공층 하부에는 다시 조밀층이 약하게 발생하는 현상이 관찰되었는데 이는 아래에서 다시 설명하고자 한다.

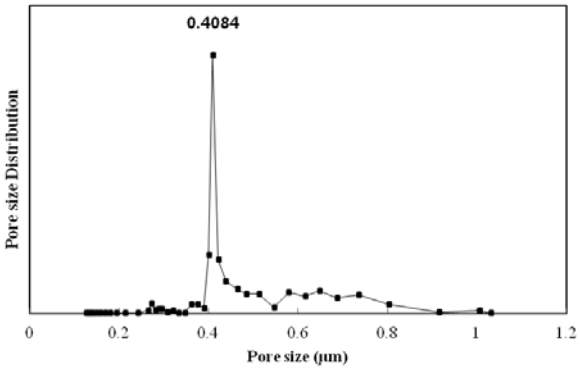
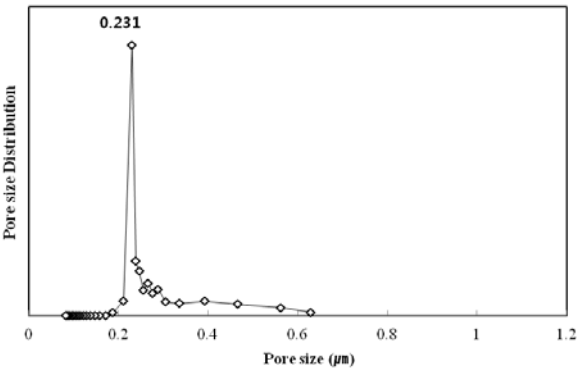
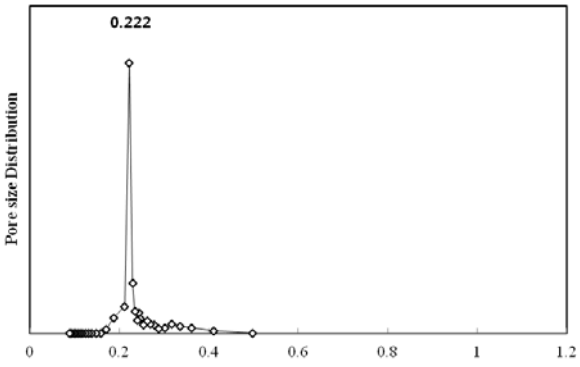


Fig. 5. Pore size distribution of the PES-blank membrane.



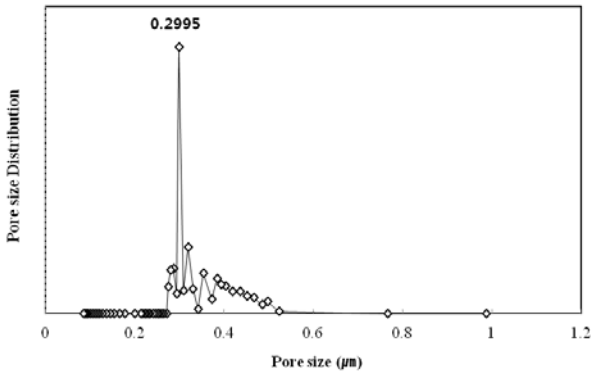
(a)



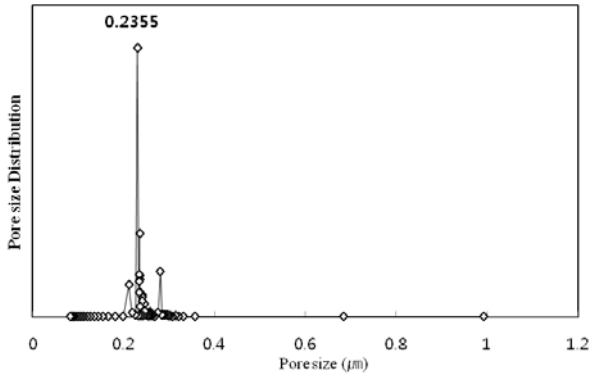
(b)

Fig. 6. Pore size distribution of the PES membranes with p-hydroxyphenyl clathrochelate complex; (a) PES-0.6-p and (b) PES-1.2-p.

Fig. 4 (b)와 (c)의 PES-0.6-p, PES-1.2-p 역시 최소 기공층이 형성되는 영역이 상층부에 존재하였지만 기공크기가 아주 작고 조밀한 최소 기공층의 형태를 보인다. 표면층에서 물과 캐스팅 용액 간의 용매 치환이 일



(a)



(b)

Fig. 7. Pore size distribution of the PES membranes with m-hydroxyphenyl clathrochelate complex; (a) PES-0.6-m and (b) PES-1.2-m.

정 두께에서 아주 빠르게 진행되었다는 것을 추측할 수 있다. 기공 크기가 작고 dense한 영역을 가지는 최소 기공층의 영향으로 비용매인 물의 침투가 느려져 멤브레인 내부 방향으로 다시 기공이 커지는 현상을 보인다.

Fig. 4 (d)와 (e)의 PES-0.6-m, PES-1.2-m 역시 최소 기공층이 형성되는 영역이 상층부에 존재하였지만 최소 기공층의 조밀도가 Fig. 4 (b)와 (c)와 완연한 차이를 보이고 있다. Fig. 3의 좌측 사진에서 볼 수 있듯이 Fig. 3 (d)와 (e) 표면의 기공 밀도가 Fig. 3 (a)-(c)와는 큰 차이를 나타내고 있다. 즉 PES-0.6-m, PES-1.2-m은 VIPS 공정 중에 이미 metastable 상태를 넘어선 상 분리가 시작되었으며 그 template 상에서 용매/비용매 치환이 되어 표면층의 기공도 많아지고 그 하부층의 물의 접촉도 표면 기공을 통해 지나온 물들이 상 전이에 참여하게되어 최소기공층의 영역이 상대적으로 낮은 조밀도를 보이는 것으로 판단되어진다.

Fig. 4 (a)-(c)의 단면사진에서는 최소기공층 하부에 기공 크기가 증가한 후 다시 작아지는 영역이 발생하는 특이한 점을 발견할 수 있다. 이는 다음과 같이 설명할 수 있다. 먼저, 상 전이 과정이 진행되면서 PET와 분리막은 탈리가 일어나는데 이때 하부에서 PET와 분리막 사이에 물이 침투하면서 표면층과 유사하게 접촉면 상부에 다시 작은 기공층이 발생하게 된다. PET와 분리막 사이의 좁은 공간으로 물이 침투하면서 일어나는 상 전이인 이유로 침투되는 물의 양이 적어 하층부 표면에서의 상 전이는 상층부와 같이 급격한 상 전이와 같이 아주 조밀한 영역이 발생하는 것과는 다른 양상을 보인다. Fig. 3 우측의 하층부 표면 사진에서 볼 수 있듯 표면 기공이 수 μm의 큰 기공을 가지며 큰 그물 형태의 구조를 가짐을 볼 수 있다. 상층부가 VIPS 공정의 template 형성 정도에 따라 표면 기공 밀도나 기공 크기에 변화가 큰 반면, 하층부는 VIPS 공정의 영향은 배제되어 순수하게 캐스팅 용액의 조성에 의한 용매/비용매 치환 속도로 그 구조가 결정되어진다고 할 수 있다. Fig. 4 (d)와 (e)에서도 정도 차이는 있으나 최소기공층 하부에 기공 크기가 증가한 후 다시 작아지는 영역이 발생하는 경향을 약하게나마 보여 주고 있다.

Figs. 5-7에 제조된 각 분리막의 기공분포도, 최빈 기공 크기를 제시하였으며 Table 2에 평균 기공 크기, bubble point 압력, 최대 기공 크기, 공극률을 제시하였다. 이 값들은 모두 microflow porometer로 측정한 값들이며 각각의 인자들은 상 전이 과정에 관여되는 인자들과 연관 관계를 가지고 있다.

PES-blank의 평균 기공 크기 0.4695 μm, 최대 기공 크기 1.0313 μm, 최빈 기공 크기 0.4084 μm로 모두 다른 분리막에 비해 값을 가진다. 표면의 큰 기공과 낮은 기공 밀도는 표면층을 투과한 상 전이에 참여하는 물의 양을 한정하게 되고 기공 형성에서 낮은 비용매 조성으로 고형화가 일어나게 된다. 그 결과 기공분포도, 최빈 기공 크기, 평균 기공 크기, 최대 기공 크기, 공극률 모두 큰 값을 가지며 bubble point 압력은 낮아지는 결과를 가져온다.

반면 PES-0.6-p와 PES-1.2-p 분리막은 0.244와 0.241 μm의 낮은 평균 기공 크기 값을 가진다. 최대 기공 크기 역시 0.646, 0.550 μm로 크게 낮아진다. 반면 분리막 전체의 공극률은 62.8, 63.6%로 다른 분리막과 큰 차이를 보이지 않는다. 이는 분리막의 기공 특성에 관련된 대부분의 특성이 최상부층의 조밀한 최소기공층에 의해 결정되었음을 의미하며 Fe(II) clathrochelate complex 1의 첨가에 의해 표면층의 상 전이 치환 속도가 변화되었음을 의미한다. 특히 앞에서 언급한 VIPS 공정에 의해 metastable 상태에서의 급격한 상 전이가 표면층 전반에서 이루어짐에 따라 조밀하고도 기공의 분포가 아주 좁게 형성된 분리막이 얻어질 수 있게 된다. PES-0.6-p와 PES-1.2-p 분리막의 기공 특성의 차이가 PES-blank, PES-0.6-m, PES-1.2-m가 보여주는 기공 특성의 차이에 비해 아주 작다. 이는 Table 3의 EDX 결과에서 볼 수 있듯이 Fe(II) clathrochelate complex의 함량 차이가 나더라도 상 전이 과정에서 PES 고분자와 물/DMF 경계층에 존재하는 Fe(II)의 농도가 정비례하지 않고 유사한 함량을 보이는 것에서 기인한 결과로 추측된다. PES-0.6-p의 최대 기공 크기가 PES-1.2-p의 최대 기공 크기보다 다소 크게 나타난 사유도 표면 가까이 있는 최소기공층의 균일도가 차이를 보이고 있다는 점에서 설명이 가능하다.

PES-0.6-m와 PES-1.2-m의 평균 기공 크기는 각각 0.331, 0.267 μm로 PES-0.6-p와 PES-1.2-p에 비해 증가하는 결과를 보였다. 표면층에 형성된 최소기공층의 조밀도와 균일도에 의한 결과로 보인다. 떨어진 균일도는 최대 기공 크기가 0.988, 0.993 μm로 평균 기공 크기에 비해 비약적으로 증가한 값을 나타낸다. 이는 전체적으로 작은 기공들이 형성되어 있으나 최소기공층 중 몇몇 기공은 아주 큰 기공을 가졌음을 의미한다(Fig. 7). VIPS 공정에 의해 metastable 상태가 물에 침지되기 전에 빠르게 template를 형성하고 상 전이가 시작되었기 때문에 대다수의 기공은 작은 기공 크기를 형성하는 반면 일부 polymer rich 영역으로 상 전이가 시작된 후 응고조 물과 접촉하여 형성된 결과로 추정된다. Fe(II) clathrochelate complex의 첨가로 형성되는 막의 구조 변화는 물과의 접촉이 일어난 후의 NIPS 인자보다는 물에 입수될 때까지의 metastable 상태로의 진행 속도 차이에 의한 결과로 예상되어진다.

멤브레인의 구조 결정은 용매와 비용매의 solubility parameter, 용매와 고분자의 affinity, 용매 확산에 관련된 온도, 압력, 조성과 같은 열역학적 인자를 들 수 있다. Casting 용액 내 용매의 solubility parameter는 멤브레인의 morphology 결정의 이해에 큰 도움이 된다. Solubility parameter (δ_t)는 다음 식 (4)으로 표현된다.

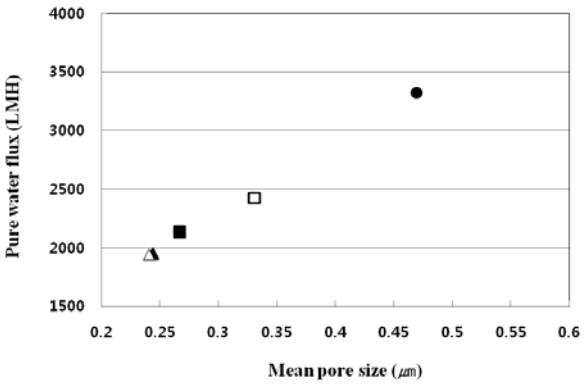


Fig. 8. Mean pore size profiles of PSF membrane on water flux; PES-blank (●), PES-0.6-p(▲), PES-1.2-p(△), PES-0.6-m(□) and PES-1.2-m(■).

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (4)$$

여기서 δ_d는 분산 효과(dispersion component), δ_h는 극성 효과(polar component), δ_p는 수소결합 효과(hydrogen bonding component)를 반영하는 solubility parameter 값들이다. 본 연구에 적용된 metal clathrochelate complex는 용매인 DMF에는 가용성이나 응고조인 물에서는 불용성의 특징을 가진다. 상 전이가 일어나는 동안 고분자 표면과 액상 용액의 계면에서 고형화하기 때문에 분산 효과(δ_d)에서 metal clathrochelate complex의 delocalization 현상이 일어나 상 전이 계면에서의 유효 농도 상승이 예상되어진다. Fe는 2가의 양이온 상태를 유지하여야만 안정적인 metal clathrochelate complex로 존재할 수 있다. 이는 상 전이 과정 중 이온 상태의 첨가제가 용액 내 존재함으로써 극성 효과(δ_p)를 일반 다른 중성의 극성 첨가제보다 훨씬 큰 효과를 볼 수 있을 것으로 추정된다.

본 연구에 사용된 metal clathrochelate complex는 p-hydroxyphenyl와 m-hydroxyphenyl 관능기를 가진다. 지금까지 알려진 결과에 의하면 물, 알코올과 같은 극성 용매 첨가제는 소량의 첨가만으로도 상 전이 속도에 큰 영향을 주어 분리막의 morphology를 크게 바꿀 수 있는 특성을 가진다. 수소 결합 효과(δ_h)로 설명되는 극성 용매 첨가 효과가 metal clathrochelate complex에서도 나타날 수 있을 뿐만 아니라 p-hydroxyphenyl와 m-hydroxyphenyl 관능기의 미세 구조 차이에 따른 결과에 따른 경향성도 예측이 가능해진다. p-Hydroxyphenyl 관능기를 가진 Fe(II) clathrochelate complex 1의 경우 최대 기공 크기와 평균 기공 크기에 있어 감소를 보인다. 특히 최대 기공 크기는 정밀여과막의 제거 효율을 의미하는 rating 값과 β-ratio 값을 결정하는 중요한 인자이다. 같은 함량의 Fe(II) clathrochelate complex를 첨가하였을 때 p-hydroxyphenyl 관능기를 가진 Fe(II) clathrochelate complex 1가 훨씬 우수한 성능을 보인다고 할 수 있다. 반면 고분자와 용매로 상 분리가 일어나는 동안 용매층으로 이송되어 제거되어 상 전이가 진행되는 동안 멤브레인 표면층으로부터의 깊이에 따라 농도 조절이 불가능하며 내부 구조의 제어 자체가 불가능하다. 반면 clathrochelate 금속 착물 첨가제의 경우 VIPS 공정에서 먼저 metastable 상태로 캐스팅 용액의 표면 조성을 바꾸어 놓은 후 응고조로의 침지가 가능하다는 점, 비록 실험 수치로 측정할 수는 없지만 이온 상태를 유지하고 있는 clathrochelate 금속 착물의 존재가 δ_d와 δ_p가 상 전이가 일어나는 용액과 고분자 경계면에서 작용할 것이라는 예상, 그리고 상 전이가 진행되면서 clathrochelate 금속 착물의 농도가 경계면에서 점점 높아질 뿐만 아니라 고분자에 침착되어짐으로써 나타나는 극성화 효과가 상 전이 과정 중에 지속되어질 수 있다는 점에서 의미를 갖는다고 할 수 있다.

3.3. 수투과도 조사

멤브레인 성능을 평가하는데 있어 가장 정확한 방법은 물질을 직접 투과시켜 나오는 투과량을 측정하는 것이다. Fig. 8에 각 멤브레인의 1 bar에서의 순수 투과량을 제시하였다. 동일한 고분자/용매/비용매계에서 동일한 공정 조건으로 실시한 실험 결과 metal clathrochelate complex의 함량에 따라 평균 기공크기와 수투과량에 있어 차이를 보이고 있다. 여기서 metal clathrochelate complex의 함량보다는 구조, 즉 p-hydroxyphenyl 관능기를 가지는 Fe(II) clathrochelate complex 1이 첨가되어 제조된 PES-0.6-p와 PES-1.2-p가 m-hydroxyphenyl 관능기를 가지는 Fe(II) clathrochelate complex 2가 첨가되어 제조된 PES-0.6-m와 PES-1.2-m에 비해 작은 기공과 낮은 수투과도를 보인다. Table 2에서 볼 수 있듯이 분리막 간의 공극률 차이가 크지 않음에도 불구하고 수투과도 차이는 크다. 이는 수투과도가 보다는 최소기공층의 막 저항이 수투과에 가장 큰 영향을 받는다고 할 수 있다. 아주 조밀한 최소기공층을 형성하고 최대기공 크기가 작았던 PES-0.6-p와 PES-1.2-p의 수투과도가 각각 1950, 1942 LMH로 가장 낮게 나타났으며, 최소기공층

의 기공 크기가 작지만 큰 기공들을 일부 함유하고 있었던 PES-0.6-m와 PES-1.2-m의 수투과도는 각각 2425, 2137 LMH로 상대적으로 큰 값을 보여준다. 최소기공층의 구조 형성은 VIPS 공정의 template 형성과 상 전이 과정에서의 고분자/용액간의 상 전이 속도에 의존하며 이 때 metal clathrochelate complex의 구조와 함량에 의해 두 인자의 제어가 가능함을 볼 수 있었다. Metal clathrochelate complex가 첨가되지 않았던 PES-blank의 3322 LMH에 비해 첨가된 막의 기공 크기는 크게 감소하고 기공 크기 분포의 균일도도 향상되었음을 볼 수 있었다. 정밀여과막의 경우 유량보다 더 중요한 것이 size cut-off인 점을 감안하면 metal clathrochelate complex의 첨가가 제거 효율을 크게 향상시킴을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 극성 조절을 위하여 metal clathrochelate complex를 첨가한 고분자 용액에 관하여 용매-비용매 치환 상 전이 공정을 적용함에 있어, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) DMF 용매계에서 metal clathrochelate complex의 첨가는 template pore의 형성, 표면구조, 최소기공층의 현저한 변화를 유발할 수 있음을 확인할 수 있었다.

2) Metal clathrochelate complex의 리간드 구조, 특히 수소결합이 가능한 -OH 관능기의 치환 위치에 따른 멤브레인 구조 변화에서 나타나는 특징으로 p-hydroxyphenyl 관능기를 가지는 Fe(II) clathrochelate complex 1의 첨가가 m-hydroxyphenyl 관능기를 가지는 Fe(II) clathrochelate complex 2의 첨가에 비해 최소 기공층 제어가 용이하며 보다 좁은 기공 크기 분산도를 가짐을 확인할 수 있었다.

3) Metal clathrochelate complex의 첨가는 특히 VIPS 공정의 수분 흡수에 따른 metastable 상태에 민감한 변화를 줌으로써 최소 기공층 제어가 가능하며 이러한 수분 흡수에 따른 metastable 상태를 제어하는 방법이 멤브레인 전체 투과 성능, 구조 제어에 유용한 방법이 될 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구(No. 2012R1A1A2009062) 및 동의대학교 일반연구과제의 연구비 지원(2014AA028)을 받아 수행된 연구이며 이에 감사드립니다.

References

1. M. Mulder, “Basic Principles of Membrane Technology”, pp. 71-89, Kluwer Academic Publishers, London (1996).
2. M. Cheryan, “Ultrafiltration handbook”, pp. 1-26, Technomic Publishing Company, Inc. (1998), Basel (1986).
3. R. M. Boom, I. M. Wienk, Th. Van den Boomgaard, and C. A. Smolders, “Microstructures in phase inversion membranes. Part 2. The role of a polymeric additive”, *J. Membr. Sci.*, **73**, 277 (1992).
4. I. M. Wienk, R. M. Boom, M. A. M. Beerlage, A.M. W. Bulte, and C. A. Smolders, “Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers”, *J. Membr. Sci.*, **113**, 361 (1996).
5. D. B. Mosqueda-Jimenez, R. M. Narbaitz, T. Matsuura,G. Chowdhury, G. Pleizier, and J. P. Santerre,“Influence of processing conditions on the properties of ultrafiltration membranes”, *J. Membr. Sci.*, **231**, 209 (2004).
6. S.-J. Shin, J.-P. Kim, H.-J. Kim, J.-H. Jeon, and B.-R. Min, “Preparation and characterization of polyethersulfone microfiltration membranes by a 2-methoxyethanol additive”, *Desalination*, **186**, 1 (2005).
7. J. Y. Lai, F. C. Lin, C. C. Wang, and D. M. Wang, “Effect of nonsolvent additives on the porosity and morphology of asymmetric TPX membranes”, *J. Membr. Sci.*, **118**, 49 (1996).
8. C. Stropnik and V. Kaiser, “Polymeric membranes preparation by wet phase separation: mechanisms and elementary processes”, *Desalination*, **145**, 1 (2002).

9. B. K. Park, S. H. Kong, and S. Y. Nam, “Phase behavior and morphological studies of polysulfone membranes; The effect of alcohols used as a non-solvent coagulant”, *Membrane Journal*, **15**, 272 (2005).
10. B. Chakrabarty, A. K. Ghoshal, and M. K. Purkait, “Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties”, *J. Membr. Sci.*, **309**, 209 (2008).
11. Y. Ma, F. Shi, M. Wu, J. Zhang, and C. Gao, “Effect of PEG additive on the morphology and performance of polysulfone ultrafiltration membranes”, *Desalination*, **272**, 51 (2011).
12. D. Ranaa, T. Matsuuraa, and R. M. Narbaitzb, “Novel hydrophilic surface modifying macromolecules for polymeric membranes: Polyurethane ends capped by hydroxy group”, *J. Membr. Sci.*, **282**, 205 (2006).
13. M.-J. Han, Effect of propionic acid in the casting solution on the characteristics of phase inversion polysulfone membranes, *Desalination*, **121**, 31 (1999).
14. N. Kim, C.-S. Kim, and Y.-T. Lee, “Preparation and characterization of polyethersulfone membranes with p-toluenesulfonic acid and polyvinylpyrrolidone additives”, *Desalination*, **233**, 218 (2008).
15. M.-J. Han, Effect of propionic acid in the casting solution on the characteristics of phase inversion polysulfone membranes, *Desalination*, **121**, 31 (1999).
16. M. Han, “Effect of Nonsolvent Additive in Casting Solutions on Polysulfone Membrane Preparation”, *Membrane Journal*, **6**, 157 (1996).
17. S. J. Oh, N. Kim, and Y. T. Lee, “Preparation and characterization of PVDF/TiO2 organic–inorganic compositemembranes for fouling resistance improvement”, *J. Membr. Sci.*, **345**, 13 (2009).
18. J. Gribble and S. Wherland, “Electron transfer in a series of cobalt clathrochelate s in nonaqueous solution”, *Inorg. Chem.*, **28**, 2859 (1989).
19. B. Jung, Y. Son, Y. T. Lee, and N. Kim, “Preparation of Organic-inorganic Hybrid PES Membranes using Fe(II) Clathrochelate”, *Membrane Journal*, **23**, 80 (2013).
20. N. Kim, C.-S. Kim, and Y.-T. Lee, “Preparation and characterization of polyethersulfone membranes with p-toluenesulfonic acid and polyvinylpyrrolidone additives”, *Desalination*, **233**, 218 (2008).