

## Gas-Liquid Displacement Porometer와 Liquid-Liquid Displacement Porometer를 이용한 세라믹 분리막 특성 분석

김 여 진<sup>\*,\*\*</sup> · 김 성 중<sup>\*\*\*</sup> · 김 정\* · 조 영 훈\* · 박 호 식\* · 이 평 수\* · 박 유 인\* · 박 호 범<sup>\*\*</sup> · 남 승 은<sup>\*,†</sup>

\*한국화학연구원 그린화학소재연구본부 분리막연구센터, \*\*한양대학교 에너지공학과, \*\*\*과학기술연합대학원대학교  
(2017년 6월 23일 접수, 2017년 6월 28일 수정, 2017년 6월 28일 채택)

### Characterization of Ceramic Membranes by Gas-Liquid Displacement Porometer and Liquid-Liquid Displacement Porometer

Yeo-Jin Kim<sup>\*,\*\*</sup>, Seong-Joong Kim<sup>\*\*\*</sup>, Jeong-Kim<sup>\*</sup>, Yeong-Hoon Jo<sup>\*</sup>, Hosik Park<sup>\*</sup>,  
Pyung-Soo Lee<sup>\*</sup>, You-In Park<sup>\*</sup>, Ho-Bum Park<sup>\*\*</sup>, and Seung-Eun Nam<sup>\*,†</sup>

\*Membrane Research Center, Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT)

\*\*Department of Energy Engineering, Hanyang University

\*\*\*University of Science & Technology (UST)

(Received June 23, 2017, Revised June 28, 2017, Accepted June 28, 2017)

**요 약:** 분리막의 기공 크기 및 분포도를 분석하기 위한 다양한 측정법이 있지만 10-50 nm 범위의 한외여과막 기공크기를 정확하게 측정하기가 까다롭다. 따라서 gas-liquid displacement porometer (GLDP)와 liquid-liquid displacement porometer (LLDP) 기공 특성 측정법 두 가지를 이용하여, 10-100 nm의 기공크기를 갖는 세 종류의 세라믹 분리막(K-100, A-100, A-20)의 기공 크기 및 분포도를 비교 분석하였다. GLDP는 한외여과막의 최대 기공크기를 측정하는데 적합한 분석법으로 확인되었고, LLDP로 측정된 평균 기공크기가 분리막의 분리 성능 결과와 더 연계되어 있었다. 또한 LLDP는 10-50 nm 범위의 기공크기를 측정하는데 적합한 기공 분석법으로 확인되었으나, GLDP 보다 낮은 정밀도와 높은 민감도를 나타내었다. 다양한 기공 특성 분석법 가운데, 최근 상용화된 LLDP 기술은 종래의 측정법으로 알지 못했던 유용한 결과들을 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

**Abstract:** There are several different methods to characterize membrane pore size distribution, however, it is yet difficult to accurately measure pore size range of 10-50 nm. In this work, we employed gas-liquid displacement porometer (GLDP) and liquid-liquid displacement porometer (LLDP) to characterize in-house alumina hollow fiber membrane (K-100) and commercial membranes (A-100, A-20) that exhibit pore sizes between 10-100 nm. GLDP method was more suitable for measuring the maximum pore size, and the measured mean pore size of the membranes by LLDP were better correlated with water permeability and solute rejection. It was determined that LLDP is effective for measuring pore sizes between 10-50 nm; however, the method holds intrinsic disadvantages such as low precision and high sensitivity compared to that of GLDP. Nevertheless, it is expected that the recently commercialized LLDP technique can provide useful data that other methods cannot.

**Keywords:** pore size, pore size distribution, gas-liquid displacement porometer (GLDP), liquid-liquid displacement porometer (LLDP), ceramic hollow fiber membrane

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: [senam@kRICT.re.kr](mailto:senam@kRICT.re.kr), <http://orcid.org/0000-0003-0090-5056>)

**Table 1.** Pore Size Analysis Methods

기공크기 분석법	기본원리	장 점	단 점	기공 측정 범위	문헌
1. Scanning Electron Microscope (SEM)	<ul style="list-style-type: none"> <li>표면 이미지를 통해 표면 기공 크기 측정</li> <li>이미지 분석 소프트웨어를 이용</li> <li>명암 조절을 통해 1 pixel 단위로 확인</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>표면 기공 확인</li> <li>표면 기공률도 확인 가능</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>샘플 전처리</li> <li>표면 기공만 확인</li> <li>기공 형태 확인 불가</li> </ul>	30 nm-500 μm	[8-11]
2. Atomic Force Microscope (AFM)	<ul style="list-style-type: none"> <li>부도체 표면을 나노 크기의 팁을 갖는 캔틸레버를 이용하여 표면 스캔</li> <li>팁과 샘플 간의 반데르발스 힘을 이용</li> <li>표면 스캔 동안 수직 진동을 보임</li> <li>이미지 분석 프로그램을 이용하여 색과 명암 차이를 통해 기공 분석</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>샘플 전처리 불필요</li> <li>샘플 재사용 가능</li> <li>표면의 roughness와 동시 확인</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>좁은 면적</li> <li>표면 기공 분석법</li> </ul>	1 nm-500 μm	[12-15]
3. Molecular Weight Cut-Off (MWCO)	<ul style="list-style-type: none"> <li>다양한 분자량을 갖는 물질을 같은 농도의 용액으로 제조</li> <li>분리막을 통해 용액 내 용질 분리 후 permeate의 농도 확인</li> <li>90% 이상의 제거율을 보이는 분자량: MWCO</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>평가된 분리막을 원하는 사용처에 적절히 적용 가능</li> <li>분리 성능 확인</li> <li>상대적으로 저렴하고 손쉬운 측정방법</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>용액 제조의 번거로움</li> <li>막 재사용 불가</li> <li>기공 형태 확인 불가</li> <li>평가 중 용질의 퇴적 영향 고려</li> </ul>	[18] (solute : dextran) 1 nm-10 nm	[16-19]
4. GLDP	<ul style="list-style-type: none"> <li>분리막을 액체에 적신 후 기공에 존재하는 액체를 질소와 같은 inert 가스로 빼는데 필요한 압력과 가스 유량을 통해 기공 크기 분석</li> <li>액체의 표면 장력에 크게 영향</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>분리막 전체의 기공 확인 가능</li> <li>기공 크기 분포도 확인 가능</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>작은 기공 크기를 측정하기 위해서는 고압으로 측정해야 하며 50 nm 이하의 mesopore 측정 불가</li> </ul>	30 nm-300 μm	[20-23]
5. LLDP	<ul style="list-style-type: none"> <li>GLDP와 비슷한 방식으로 분리막을 액체에 적심</li> <li>기공 내 액체를 또 다른 액체로 밀어내는데 필요한 압력과 유량을 통해 기공 크기 분석</li> <li>액체-액체 간의 interfacial tension에 크게 영향</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>저압 운전</li> <li>미세기공 측정 가능</li> <li>기공 크기 분포도 확인 가능</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>단순 wet curve 측정</li> <li>액체와 액체 간의 interfacial tension 선택의 까다로움</li> </ul>	2 nm-500 nm	[24-28]
6. Brunauer-Emmett-Teller (BET)	<ul style="list-style-type: none"> <li>질소의 흡-탈착 등온선을 이용하여 비표면적 계산</li> <li>압력에 따른 흡착량 계산</li> <li>BJH model을 이용하여 기공크기분포도를 계산</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Surface area, pore volume 측정가능</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>기공크기 간접적 계산</li> <li>낮은 신뢰도</li> <li>액체 질소에 의한 막 손상</li> </ul>	1 nm-100 μm	[3,4, 29,30]
7. Permporometry	<ul style="list-style-type: none"> <li>응축된 증기에 의해 기공을 막고 압력변화에 의해 열린 기공을 따라 흐르는 가스의 유량을 측정</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>기공분포도 측정가능</li> <li>작은 기공크기 측정가능</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>장시간 측정</li> </ul>	0.5 nm-50 nm	[31-34]
8. Mercury porosimetry	<ul style="list-style-type: none"> <li>Non-wetting 액체인 수은 이용</li> <li>기공 내 수은을 침투시키기 위한 기체의 압력과, 침투된 수은 부피 측정을 통해 기공 크기 확인</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>기공분포도 측정가능</li> <li>기공률 확인</li> <li>Surface area, pore volume 측정가능</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>고압 운전으로 인한 막손상</li> <li>수은 사용의 위험성</li> </ul>	3 nm-360 μm	[35-39]

1. 서 론

분리막 특성 평가는 분리막 고유의 성질을 확인하여 실질적인 적용 가능성을 예측할 수 있어 매우 중요하다. 특히 다공성 분리막은 투과, 선택성 등 분리 성능 정보를 얻기 위해 정확한 기공 크기 및 분포도 측정이 필요하다[1]. 분리막의 기공 특성을 분석하는 방법으로는 일반적으로 Scanning Electron Microscope (SEM) 표면분석, 수은압입법, Brunauer-Emmett-Teller (BET) 법, GLDP 등이 있다[2]. 분리막의 기공크기 분석법은

Table 1에 정리하여 나타내었다. SEM과 Atomic Force Microscope (AFM)를 이용한 기공크기 분석의 경우, 표면에 존재하는 기공을 확인하는 방법으로 기공 측정의 한계가 있다. BET법의 경우 막의 비표면적 측정에 있어 매우 유용한 분석법으로 알려져 있으나, 간접적으로 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method 및 여러 수식으로 기공크기를 계산하여 결과값을 얻기 때문에 신뢰도가 낮다는 단점이 있다[3,4]. 수은압입법 역시 기공 크기 및 분포도와 기공률을 직접적으로 측정, 분석할 수 있다는 장점이 있는 반면, 수은 사용에 따른 위험성이

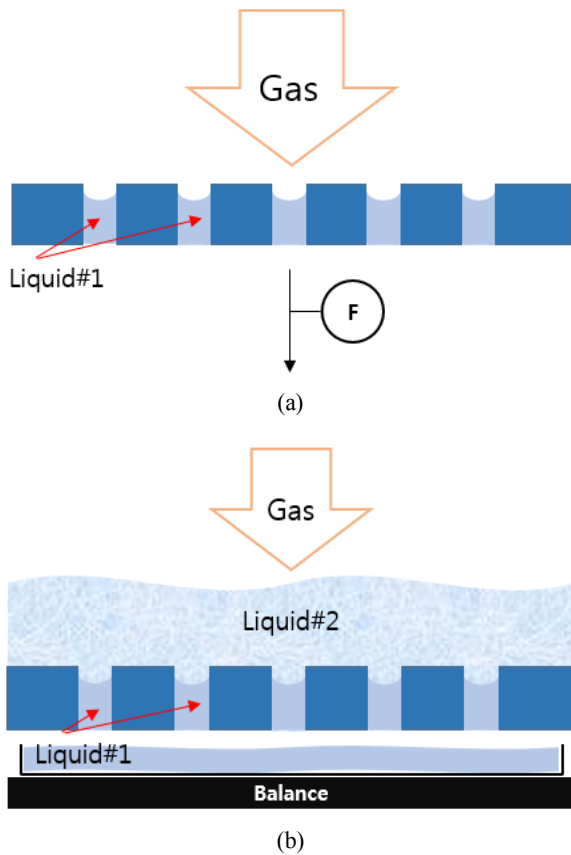


Fig. 1. The schemes of (a) GLDP and (b) LLDP.

존재하고 non-wetting 액체이기 때문에 기공에 수은을 채우기 위해 고압 운전이 요구되어 미세기공 측정에 한계가 있다. 또한 유체의 표면장력을 이용한 GLDP는 50 nm 이상의 기공 크기 및 분포도를 확인하는데 매우 효과적이지만, 미세기공 측정에 한계가 있다[5-7].

한외여과막(Ultrafiltration, 기공크기 : 2-50 nm)은 단백질, 효소 등의 바이오 물질 분리 정제, 콜로이드 용액 내 미세입자 분리, 저농도 폐수처리, 해수담수화 전처리 공정 등에 적용 가능한 미세기공을 갖는 다공성 분리막으로 정확한 기공 측정이 요구된다. 한외여과막의 기공 크기 측정법으로 실제 산업계에서 Molecular weight cut-off (MWCO)가 가장 널리 적용되고 있는데, 1-10 nm 범위의 기공 크기 분석에 용이하다. 그러나 10 nm 이상의 기공 크기를 측정하기 위해서는 매우 큰 분자량을 갖는 고분자가 필요할 뿐만 아니라, 용액 내 용질의 침전 등이 발생할 수 있어 정확한 측정에 어려움이 있으며, 분석에 사용하는 용질이 서로 달라 신뢰도가 떨어진다는 단점이 있다[24-26]. 앞서 서술한 바와 같이,

기공의 크기가 50 nm 이상일 경우 종래의 기공 측정법으로 분석 가능한 반면, 50 nm 이하의 기공 측정에 어려움이 있기 때문에 10-50 nm 범위의 정확한 기공크기와 기공분포도를 확인할 수 있는 분석법이 필요하다.

최근 들어 기공 크기 10-50 nm 범위를 분석할 수 있는 방법으로 LLDP에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 그중 Calvo 연구 그룹의 결과에서[24-28], LLDP 분석법을 이용하여 세라믹 분리막의 미세기공 크기(10-30 nm)를 측정할 수 있다고 확인하였다. 이러한 참고문헌을 토대로, 본 연구에서는 10-100 nm의 기공 크기를 가질 것으로 예상되는 세 종류의 세라믹 중공사막(K-100, A-100, A-20)의 기공 크기 및 분포도를 GLDP, LLDP로 측정하여 비교, 분석하였으며, GLDP와 LLDP를 이용한 기공 크기 측정, 분석 이론을 본문 section 2와 4에 자세히 서술하였다. 또한 기공크기와 분리막 특성의 연계성을 확인하기 위해서 수투과도 및 배제율을 측정하였다.

## 2. GLDP & LLDP Theory

Fig. 1에는 GLDP와 LLDP의 측정 원리를 도식화하여 나타내었다. Fig. 1(a)는 GLDP에 대한 도식으로, 분리막을 액체(Liquid#1)로 충분히 적신 후 질소와 같은 불활성 기체로 기공에 존재하는 액체(Liquid#1)를 밀어내고 기공을 통과한 기체의 유량을 측정한다. Fig. 1(b)는 LLDP에 대한 도식으로, 분리막을 액체(Liquid#1)로 적신 후 서로 섞이지 않는 또 다른 액체(Liquid#2)를 채워 밀어낸다. 사용 압력을 측정하고 기공을 빠져 나온 액체(Liquid#1)의 유량을 미세정밀 저울로 측정하는 방법을 통해, 기공 크기 및 분포도를 측정, 분석할 수 있다.

분리막의 기공 크기 및 분포도를 확인하는 porometry 법은 미세기공과 유체, 압력의 상관관계를 계산적으로 설명할 수 있는 Young-Laplace 식을 활용하고 있다. 일정 크기의 미세 기공 내에 유체가 채워져 있을 때 유체의 표면은 공기와 접촉하고, 그 접촉면은 유체의 표면장력에 의해 곡률이 생기게 된다. 기공의 중심으로부터 접촉면까지의 거리를 R이라고 할 때 식 (1)이 세워지고, 완전한 구형의 곡률을 가지면 R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>의 거리가 같게 되어 식 (2)로 표현할 수 있다. 또한 R의 값은 기공 반지름인 r로 변환할 수 있는데, 식 (3)에 나타내었다. 유체와 기공 사이 접촉각( $\theta$ )의 경우, 기공이 완전히 젖

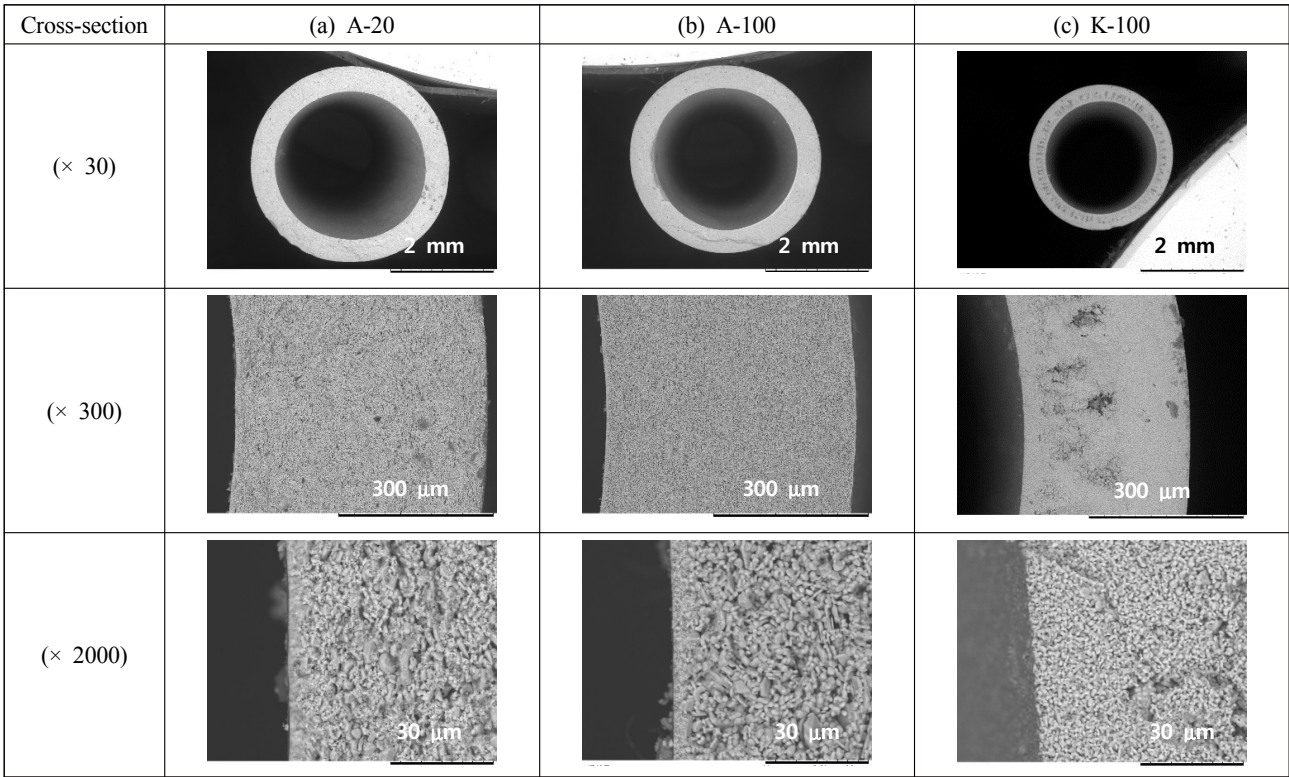


Fig. 2. SEM cross-section images : (a) A-20, (b) A-100 and (c) K-100.

은 상태일 때  $0^\circ$ 가 되어  $\cos \theta = 1$ 이므로 식 (4)와 같이 간단히 표현할 수 있다. 이는 Washburn 식으로 표현되며 GLDP와 LLDP에 모두 적용하여 사용한다.

$$P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \tag{1}$$

$$P = \frac{2\gamma}{R} \tag{2}$$

$$R = \frac{r}{\cos \theta} \tag{3}$$

$$P = \frac{2\gamma}{r} \tag{4}$$

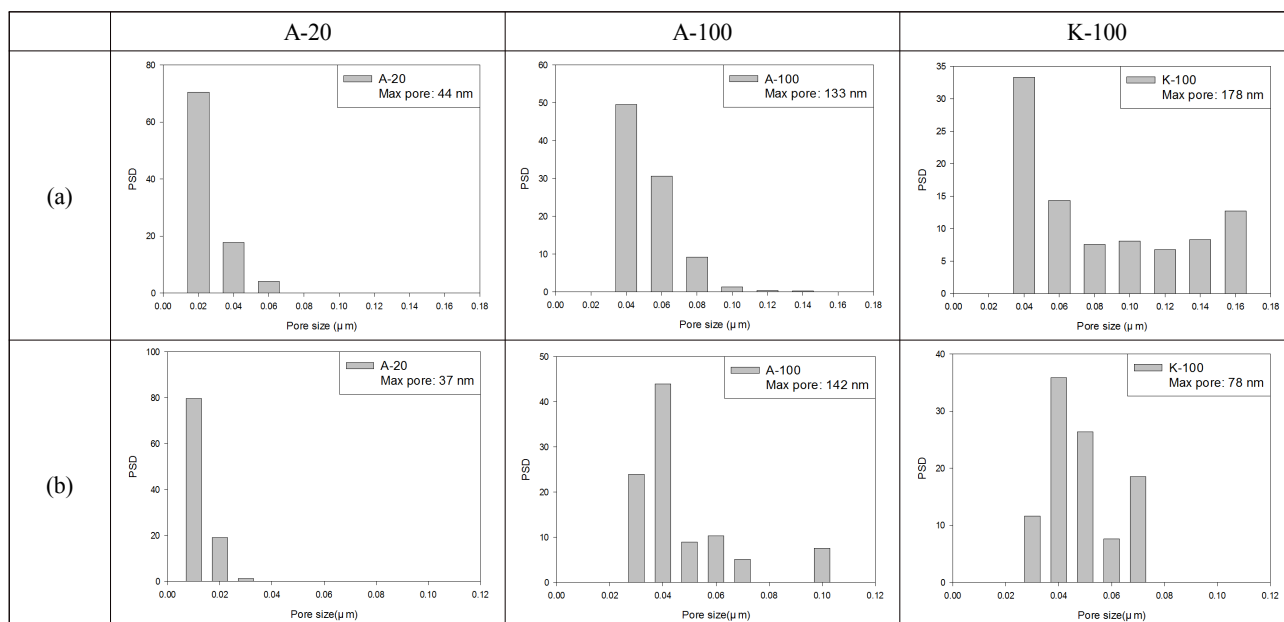
$\gamma$  (dyne/cm)는 유체의 표면장력,  $r$  (mm)은 기공 반지름,  $P$  (Pa)는 액체를 밀어내는데 사용한 실제 압력을 나타낸다. Jena 그룹의 연구[40]에 따르면, 식 (4)에서 기공의 모양에 따라 달라지는 파라미터인 shape factor를 곱하여 식을 완성한다. 실제로 분리막 내에 기공의

단면은 원형뿐만 아니라 타원형도 존재하고, 이러한 기공들은 서로 다른 굴절성(tortuosity)을 갖는다. 따라서 기공 측정 장치를 이용한 실제 측정 결과값에는 shape factor 값을 포함한 식으로 계산하여 기공 크기 및 분포도 결과를 얻는다.

### 3. 실험방법

#### 3.1. 세라믹 중공사 분리막의 제조

세라믹 중공사 분리막(K-100)은 알루미늄 분말( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $d_{50} = 1.1 \mu\text{m}$ , Sumitomo, 99.9%)과 고분자 바인더 Polysulfone (BASF, Ultrason S6010), 용매 N-methyl-2-pyrrolidone (99%, 삼전순약공업), 분산제(Disperbyk-190, BYK), 기공형성제(PEG200, 삼전순약공업), 소결 보조제( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 99.9%, 삼전순약공업)를 혼합하여 dope 용액을 제조하였으며, 이때 알루미늄 분말과 polysulfone의 비율은 92 : 8로 고정되었다. 제조된 dope 용액을 상전이-압출법으로 연속 압출-방사하고, 상온에서 건조한 후  $1450^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 소결하여 알루미늄 중공사막을 제조하였다.



**Fig. 3.** Max pore size and pore-size distribution measured by (a) GLDP and (b) LLDP.

### 3.2. 특성평가

제조된 막(K-100)과 상용막 A-100 ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pore size: 100 nm), A-20 ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pore size : 20 nm) 막의 구조와 형태 확인을 위해 SEM (Scanning Electron Microscope, HITACHI, TM-3000, Japan)을 사용하였다. 기공 크기 및 분포도는 GLDP (Porous Material Inc., CFP-1500-AEL, USA)와 LLDP (Porous Material Inc., LLP-1100A, USA)를 이용하여 측정하였다. GLDP는 Galwick (15.9 dyne/cm, Porous Material Inc.)에 분리막을 침지한 후 기체(N<sub>2</sub>) 압력 (0-200 psi)하에서 측정하였고, LLDP는 Isobutanol (99%, 삼전순약공업)에 분리막을 침지한 후 DI (deionized) water을 사용하여 (Isobutanol/water-1.7 dyne/cm) 기체(air) 압력(0-70 psi)하에서 측정하였다. 수투과도를 측정하여 세 종류 막의 투과특성을 비교하였으며, 배제율을 측정, 분석하기 위해 30 ppm, PS 용액(polystyrene 100, 30 nm, DI water)을 제조하였다. 배제율 측정은 1 bar에서 직교류 (cross-flow)로 용액을 분리막으로 투과시킨 후, UV spectrometer (UV-2401PC, Shimadzu)를 이용해 200 nm 파장 영역에서 투과액(C<sub>p</sub>, permeate)과 잔존액(C<sub>R</sub>, retentate)의 흡광도를 나누어 계산하였고, 식 (5)에 나타내었다.

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_R} \quad (5)$$

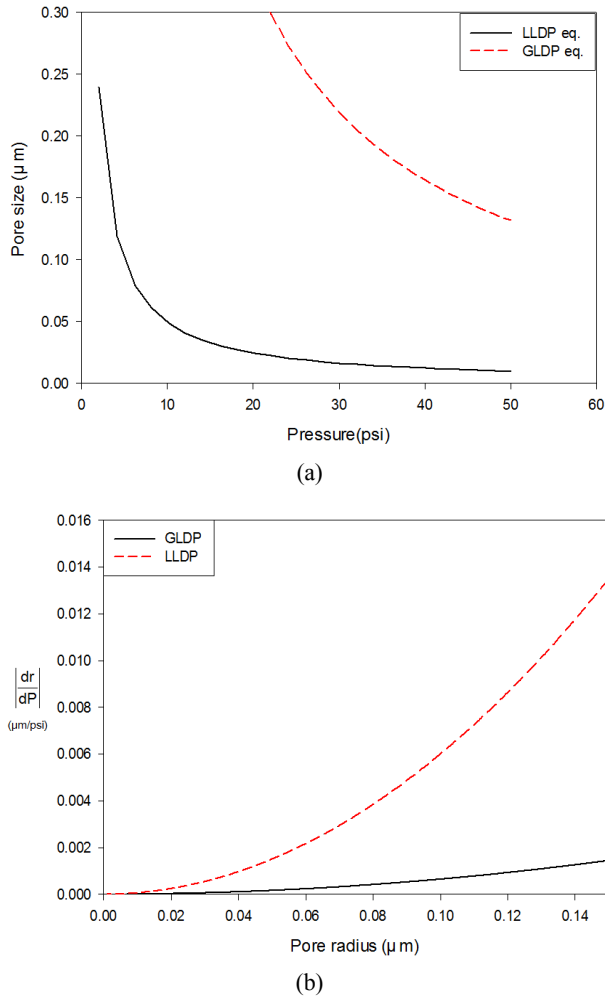
## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 구조확인

제조한 알루미늄 중공사막과 상용막의 단면 SEM 사진을 Fig. 2에 나타내었다. K-100 막은 낮은 세라믹 분말 함량으로 인해 고분자 바인더의 빠른 상전이가 일어나 내부에 macrovoid가 존재하는 비대칭형 구조를 갖는 것을 확인할 수 있다[41]. 상용막(A-20, A-100)은 sponge 형태로 bore side에 나노입자가 코팅이 되어있는 것을 관찰할 수 있었으며, 또한 A-20 막은 두 가지 이상의 서로 다른 입자크기를 갖는 세라믹 분말을 사용하여 제조한 것으로 사료된다.

### 4.2. 기공 분석-GLDP & LLDP

상용막(A-20, A-100)과 K-100 막의 기공 크기 및 분포도 확인을 위해 GLDP와 LLDP로 측정하여 Fig. 3에 결과를 나타내었다. A-100 막의 경우 GLDP로 측정된 최대 기공크기가 133 nm, LLDP로 측정된 최대 기공크기는 142 nm로 비슷한 결과값을 보인다. 그리고 K-100 막의 경우 GLDP에서는 최대 기공크기가 178 nm, LLDP에서는 78 nm로 각각 측정되었다. 이러한 차이는



**Fig. 4.** (a) Calculated pore size as a function of system pressure, (b) Derivative of pore radius with respect to pressure.

GLDP와 LLDP의 기공크기 측정 방법의 차이에서 비롯된 것으로 보인다. 앞서 LLDP는 기공을 통과한 액체의 유량을 저울로 측정하여 기공 크기를 얻을 수 있다고 서술하였다(section 2). 그러나 기공을 빠져 나온 유량이 저울의 측정 오차 범위 내에 머무른다면, 그 범위에서의 기공크기를 분석할 수 없다. 이를 바탕으로 LLDP를 이용하여 측정된 K-100 막의 기공크기가 더 작은 원인을 생각하면, 기공크기 78 nm와 178 nm 사이의 범위에서 빠져나온 유량이 저울로 측정할 수 없을 만큼 적었기 때문으로 판단할 수 있다. 그러므로 LLDP 기공 측정법은 미세정밀 저울로 유량 측정을 하기 때문에 GLDP에서 사용하는 유량계보다 민감도가 떨어져, 최대 기공크기는 GLDP를 이용하여 더 정밀하게 측정할

수 있는 것으로 확인된다.

A-20 막의 경우 GLDP로 측정하여 최대 기공크기는 44 nm로 확인되지만, 20 nm 이하의 기공은 GLDP에서 사용하는 기체 압력보다 더 높은 압력(> 300 psi)이 필요하여 측정에 제약이 있다. 반면, LLDP로 A-20 막의 기공크기를 측정된 결과, 20 nm 이하의 크기를 갖는 기공이 많이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 10-30 nm 범위의 기공크기를 측정할 경우, LLDP를 이용한 분석이 더욱 효과적인 것을 확인하였다.

#### 4.3. Discussion on GLDP & LLDP methods

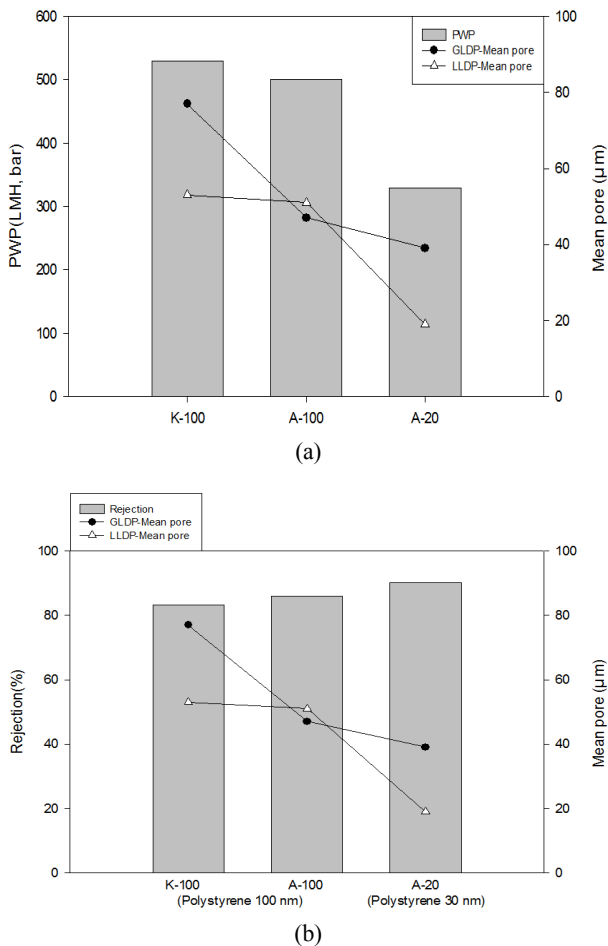
GLDP와 LLDP를 이용한 기공의 특성 분석에 관하여 이론적 이해 및 고찰을 진행하였다. Fig. 4에는 Washburn 공식(식 (4))을 이용한 사용 압력과 기공의 상관 관계를 나타내었다. 식 (4)에서  $\gamma$  값은 GLDP의 경우 액체-기체의 표면장력, LLDP의 경우 액체-액체 간의 장력 값을 뜻하며, 이  $\gamma$  값에 따라 측정 범위가 달라지게 된다.

Fig. 4(a)에는 Washburn 공식을 이용하여 사용 압력에 따른 기공크기를 계산한 후 결과를 나타내었다. GLDP의 경우 15.9 dyne/cm의 표면장력을 갖는 액체(Galwick)를 사용하였고, LLDP의 경우 1.7 dyne/cm의 액체 간 계면 장력값을 갖는 액체조합(Isobutanol/water)을 사용했기 때문에, 그 결과 동일 사용 압력 하에서 측정된 기공의 크기 차이가 큰 것으로 관찰되었다. 따라서 기공 크기 및 분포도를 LLDP로 측정하면, GLDP보다 더 낮은 압력에서 수 nm의 작은 기공크기까지 측정할 수 있다.

$$\frac{dr}{dP} = \frac{-2\gamma}{P^2} \quad (6)$$

식 (6)은 식 (4)의 Washburn 공식을 미분한 식으로, 사용 압력의 변화에 따른 기공크기 변화율을 확인하고자 하였다. Fig. 4(b)에 나타낸 바와 같이, LLDP의 압력에 따른 기공크기 변화율( $\frac{dr}{dP}$ )이 매우 큰 것으로 확인되었고, 이는 미세한 압력 변화에도 기공크기의 변화 폭이 매우 크다는 것을 보여준다. 또한 4.2. section에서 확인한 것과 같이, 저울을 사용하여 무게를 측정하기 때문에, 유량계보다 민감도가 떨어져 GLDP에 비해 기공크기 분포도의 정확도가 낮다. 따라서 LLDP를 이용





**Fig. 5.** (a) Pure water permeability and (b) Rejection of polystyrene 100 nm (K-100, A-100), polystyrene 30 nm (A-20) with mean pore size (GLDP, LLDP).

할 경우 저압에서 매우 작은 크기의 기공 측정이 가능하지만 정확도가 낮다는 단점이 있다.

#### 4.4. 특성평가

세라믹 분리막(A-20, A-100, K-100)의 기공크기 차이에 따른 분리 성능을 확인하였다. Fig. 5(a)는 운전 압력 1 bar에서 순수 투과도를 측정한 후, GLDP와 LLDP의 평균 기공크기와 함께 나타난 그래프이다. K-100, A-100, A-20 막의 수투과도는 각각 530, 500, 320 LMH로 확인되었다. 그리고 GLDP 평균 기공크기는 K-100 막과 A-100 막이 각각 178, 133 nm이고, LLDP 평균 기공크기는 각각 53, 51 nm으로 측정되었다. 이 두 가지 막의 기공크기 차이가 크게 나타나는 GLDP 결과보다, LLDP 기공크기 차이의 경향과 수투

과도 차이의 경향이 연계되어 있는 것으로 보여진다.

Fig. 5(b)는 용질로 사용한 polystyrene의 배제 특성이다. K-100 막과 A-100 막의 경우 용질로 polystyrene 입자크기 100 nm를 사용하였고, A-20 막의 경우 30 nm를 이용하였다. K-100 막은 83%, A-100 막은 86%, A-20 막은 90%의 배제율을 보였다. 이러한 결과는 K-100 막과 A-100 막의 GLDP 최대 기공크기 값이 각각 178, 133 nm로, polystyrene의 입자크기 100 nm보다 더 큰 기공크기를 가지기 때문에 낮은 배제율을 보이는 것으로 사료된다. 또한 Fig. 5(b)에 나타난 GLDP와 LLDP로 측정된 평균 기공크기와 배제율의 상관관계를 분석해봤을 때, GLDP 측정 결과에서 K-100 막과 A-100 막의 평균 기공크기는 큰 차이를 보이고, LLDP 측정 결과에서는 비슷한 수준의 평균 기공크기를 나타내기 때문에, LLDP의 평균 기공크기 결과가 배제율과 더욱 밀접한 상관관계가 있는 것으로 확인된다. 특히, A-20 막은 GLDP와 LLDP 기공크기 측정을 통해 평균 기공크기가 각각 39, 19 nm로 확인되었는데, polystyrene 30 nm 용질의 배제율이 90%로 측정된 결과와 LLDP로 측정된 평균 기공크기 결과가 서로 일치한다. 이에 따라 본 연구에 사용한 분리막의 분리 성능은 LLDP로 측정된 평균 기공크기 결과와 더욱 연관성이 있는 것으로 확인된다.

## 5. 결론

본 연구에서는 제조된 알루미나 중공사막(K-100)과 상용막(A-20, A-100)의 기공 크기 및 분포도를 GLDP와 LLDP를 이용하여 분석하였다. K-100 막의 최대 기공크기는 GLDP와 LLDP에서 각각 178, 78 nm로 나타났고, LLDP를 이용하여 기공을 측정했을 때 더 작게 측정되었다. 이를 통해, LLDP 기공 분석법은 미세정밀 저울을 사용하기 때문에 기공크기를 정밀하게 측정하지 못하는 단점이 있고, 따라서 GLDP 기공 분석법은 50 nm 이상의 최대 기공크기 측정으로 더 적합하다. A-20막은 GLDP 분석 결과, 최대 기공크기는 44 nm로 측정 되었으나, 30 nm 이하의 기공 크기 분석을 위해서는 상당히 높은 압력(200 psi 이상)이 요구되어 적합하지 않았다. 그에 반해, A-20 막의 LLDP 측정 결과는 평균 기공크기가 19 nm로 확인되었다. 즉, LLDP를 이용한 기공크기 및 분포도 측정법은 두 액체 간의 계면

장력이 GLDP에 사용한 액체의 표면 장력에 비해 매우 낮기 때문에 낮은 기체 압력에서 10-30 nm의 기공크기를 효율적으로 측정할 수 있다. 그러나 사용 압력에 따른 기공 변화율( $dr/dP$ )이 크기 때문에 기공 측정 시 매우 민감한 것을 확인하였다. 세 종류 분리막(K-100, A-100, A-20)의 수투과도와 배제율 특성 평가 결과는 LLDP로 측정된 평균 기공크기 경향과 연관성이 있는 것으로 확인되었고, 이 기공크기 범위 내의 분리막에서는 LLDP와 분리 성능을 연관 지어 실질적인 적용 가능성을 예측할 수 있을 것으로 보여진다.

## 감 사

본 연구는 한국화학연구원 기관 고유 사업(KK1702-B20)에서 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## Reference

1. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", Second ed., Kluwer Academic Publishers (1996).
2. J. I. Calvo, A. Hernández, P. Prádanos, L. Martínez, and W. R. Bowen, "Pore size distributions in microporous membranes II. bulk characterization of track-etched filters by air porosimetry and mercury porosimetry", *Journal of Colloid and Interface Science*, **176**, 467 (1995).
3. M. Kruk, M. Jaroniec, and A. Sayari, "Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements", *Langmuir*, **13**, 6267 (1997).
4. F. Qu, G. Zhu, S. Huang, S. Li, J. Sun, D. Zhang, and S. Qiu, "Controlled release of Captopril by regulating the pore size and morphology of ordered mesoporous silica", *Microporous and Mesoporous Materials*, **92**, 1 (2006).
5. E. M. Yang, H. R. Lee, and C. H. Cho, "Effect of precursor alumina particle size on pore structure and gas permeation properties of tubular  $\alpha$ -alumina support prepared by slip casting process", *Membr. J.*, **26**, 372 (2016).
6. B. R. Jeong, D. W. Lee, J. Y. Park, J. Y. Kwon, K. H. Lee, and I. Ch. Kim, "Preparation of metal/ceramic composite ultrafiltration hollow fiber membranes", *Membr. J.*, **19**, 47 (2009).
7. M. C. Shin, Y. C. Choi, and J. H. Park, "Development of ceramic membrane for metal ion separation of lignin extract from pulp process", *Membr. J.*, **27**, 199 (2017).
8. J. I. Calvo, A. Bottino, G. Capannelli, and A. Hernández, "Comparison of liquid-liquid displacement porosimetry and scanning electron microscopy image analysis to characterise ultrafiltration track-etched membranes", *J. Membr. Sci.*, **239**, 189 (2004).
9. R. Ziel, A. Haus, and A. Tulke, "Quantification of the pore size distribution (porosity profiles) in microfiltration membranes by SEM, TEM and computer image analysis", *J. Membr. Sci.*, **323**, 241 (2008).
10. F. H. She, K. L. Tung, and L. X. Kong, "Calculation of effective pore diameters in porous filtration membranes with image analysis", *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, **24**, 427 (2008).
11. P. Elia, E. Nativ-Roth, Y. Zeiri, and Z.e. Porat, "Determination of the average pore-size and total porosity in porous silicon layers by image processing of SEM micrographs", *Microporous and Mesoporous Materials*, **225**, 465 (2016).
12. J. I. Calvo, P. Prádanos, A. Hernández, W. R. Bowen, N. Hilal, R. W. Lovitt, and P. M. Williams, "Bulk and surface characterization of composite UF membranes Atomic force microscopy, gas adsorption-desorption and liquid displacement techniques", *J. Membr. Sci.*, **128**, 7 (1997).
13. W. Richard Bowen and T. A. Doneva, "Atomic force microscopy studies of nanofiltration membranes: surface morphology, pore size distribution and adhesion", *Desalination*, **129**, 163 (2000).
14. N. A. Ochoa, P. Prádanos, L. Palacio, C. Pagliero, J. Marchese, and A. Hernández, "Pore size distributions based on AFM imaging and retention of



- multidisperse polymer solutes”, *J. Membr. Sci.*, **187**, 227 (2001).
15. N. Hilal, H. Al-Zoubi, N. A. Darwish, and A. W. Mohammad, “Characterisation of nanofiltration membranes using atomic force microscopy”, *Desalination*, **177**, 187 (2005).
  16. T. N. Shah, H. C. Foley, and A. L. Zydney, “Development and characterization of nanoporous carbon membranes for protein ultrafiltration”, *J. Membr. Sci.*, **295**, 40 (2007).
  17. C. Li, Y. Ma, H. Li, and G. Peng, “A convenient method for the determination of molecular weight cut-off of ultrafiltration membranes”, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **25**, 62 (2017).
  18. J. Ren, Z. Li, and F.-S. Wong, “A new method for the prediction of pore size distribution and MWCO of ultrafiltration membranes”, *J. Membr. Sci.*, **279**, 558 (2006).
  19. S. R. Wickramasinghe, S. E. Bower, Z. Chen, A. Mukherjee, and S. M. Husson, “Relating the pore size distribution of ultrafiltration membranes to dextran rejection”, *J. Membr. Sci.*, **340**, 1 (2009).
  20. P. Shao, R. Y. M. Huang, X. Feng, and W. Anderson, “Gas liquid displacement method for estimating membrane pore size distributions”, *AIChE Journal*, **50**, 557 (2004).
  21. K. Y. Wang, T.-S. Chung, and M. Gryta, “Hydrophobic PVDF hollow fiber membranes with narrow pore size distribution and ultra-thin skin for the fresh water production through membrane distillation”, *Chemical Engineering Science*, **63**, 2587 (2008).
  22. M. M. Teoh and T.-S. Chung, “Membrane distillation with hydrophobic macrovoid-free PVDF-PTFE hollow fiber membranes”, *Separation and Purification Technology*, **66**, 229 (2009).
  23. A. Hernández, J. I. Calvo, P. Prádanos, and F. Tejerina, “Pore size distributions in microporous membranes. A critical analysis of the bubble point extended method”, *J. Membr. Sci.*, **112**, 1 (1996).
  24. J. M. Sanz, R. Peinador, J. I. Calvo, A. Hernández, A. Bottino, and G. Capannelli, “Characterization of UF membranes by liquid-liquid displacement porosimetry”, *Desalination*, **245**, 546 (2009).
  25. R. I. Peinador, J. I. Calvo, P. Prádanos, L. Palacio, and A. Hernández, “Characterisation of polymeric UF membranes by liquid-liquid displacement porosimetry”, *J. Membr. Sci.*, **348**, 238 (2010).
  26. J. I. Calvo, R. I. Peinador, P. Prádanos, L. Palacio, A. Bottino, G. Capannelli, and A. Hernández, “Liquid-liquid displacement porometry to estimate the molecular weight cut-off of ultrafiltration membranes”, *Desalination*, **268**, 174 (2011).
  27. J. I. Calvo, A. Bottino, G. Capannelli, and A. Hernández, “Pore size distribution of ceramic UF membranes by liquid-liquid displacement porosimetry”, *J. Membr. Sci.*, **310**, 531 (2008).
  28. R. I. Peinador, J. I. Calvo, K. ToVinh, V. Thom, P. Prádanos, and A. Hernández, “Liquid-liquid displacement porosimetry for the characterization of virus retentive membranes”, *J. Membr. Sci.*, **372**, 366 (2011).
  29. C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon, “Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor”, *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 2730 (2008).
  30. K. Raj and B. Viswanathan, “Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile”, *Indian Journal of Chemistry*, **48A**, 1378 (2009).
  31. F. P. Cuperus, D. Bargeman, and C. A. Smolders, “Permporometry: the determination of the size distribution of active pores in UF membranes”, *J. Membr. Sci.*, **71**, 57 (1992).
  32. G. Z. Cao, J. Meijerik, H. W. Brinkman, and A. J. Burggraaf, “Permporometry study on the size distribution of active pores in porous ceramic membranes”, *J. Membr. Sci.*, **83**, 221 (1993).
  33. T. Tsuru, T. Hino, T. Yoshioka, and M. Asaeda, “Permporometry characterization of microporous ceramic membranes”, *J. Membr. Sci.*, **186**, 257 (2001).
  34. T. Tsuru, Y. Takata, H. Kondo, F. Hirano, T.

- Yoshioka, and M. Asaeda, "Characterization of sol-gel derived membranes and zeolite membranes by nanoporometry", *Separation and Purification Technology*, **32**, 23 (2003).
35. B. Bafarawa, A. Nepryahin, L. Ji, E. M. Holt, J. Wang, and S. P. Rigby, "Combining mercury thermoporometry with integrated gas sorption and mercury porosimetry to improve accuracy of pore-size distributions for disordered solids", *Journal of Colloid and Interface Science*, **426**, 72 (2014).
36. A. Leenaars, K. Keizer, and A. Burggraaf, "The preparation and characterization of alumina membranes with ultra-fine pores", *Journal of Materials Science*, **19**, 1077 (1984).
37. Y. S. Lin and A. J. Burggraaf, "Experimental studies on pore size change of porous ceramic membranes after modification", *J. Membr. Sci.*, **79**, 65 (1993).
38. I. P. Mardilovich, E. Engwall, and Y. H. Ma, "Dependence of hydrogen flux on the pore size and plating surface topology of asymmetric Pd-porous stainless steel membranes", *Desalination*, **144**, 85 (2002).
39. A. Zhang, Q. Zhang, H. Bai, L. Li, and J. Li, "Polymeric nanoporous materials fabricated with supercritical CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>-expanded liquids", *Chemical Society Reviews*, **43**, 6938 (2014).
40. A. Jena and K. Gupta, "Liquid extrusion techniques for pore structure evaluation of nonwovens", *International Nonwovens Journal*, **12**, 45 (2003).
41. D. Wang, K. Li, and W. K. Teo, "Highly permeable polyethersulfone hollow fiber gas separation membranes prepared using water as non-solvent additive", *J. Membr. Sci.*, **176**, 147 (2000).