

## 불소법으로 처리한 세라믹 막의 표면 물성 개질

오석일, 강태욱, 문정우, 김홍곤\*, 이종협  
서울대학교, 한국과학기술연구원\*

### Modification of Surface Properties of Ceramic Membrane by Fluorination

Seokil Oh, Taewook Kang, Jungwoo Moon, Honggon Kim\*  
and Jongheop Yi

Seoul National University, Korea Institute of Science and Technology\*

#### 1. 서론

무기 막은 기존 고분자 재료의 막의 비해 기계적 강도, 열적, 화학적 내구성이 우수하기 때문에 공업적으로 그 이용가치가 높게 평가되어 왔다. 그러나 이러한 장점들이 비해 무기 막은 다루기가 어렵고 여러 가지 반응을 통한 성능의 개선이 어려우며 가격이 비싸다는 단점 때문에 고분자 막에 비해 사용이 제한되어 왔다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 기존 고분자 막에 대해 연구되었던 직접 불소법(direct fluorination)을 통한 세라믹 막의 성능을 개선하는 연구를 진행하였다. 그 중 불소 가스( $F_2$ )를 이용한 직접 불소법은 고분자 막에 대해서 이미 그 효과가 어느 정도 증명되었고, 적용하기 쉽다는 장점 때문에 많은 연구가 진행되었다. 이러한 성능의 개선을 세라믹 막에 대해 적용하여 보고, 세라믹 막에서 불소법에 의한 표면 물성의 변화를 연구하였다.

#### 2. 이론

불소( $F_2$ )는 상온에서도 반응성이 좋은 원소로써 대부분의 원소나 유·무기 재료와 쉽게 반응하기 때문에 고분자 재료 및 여러 합금의 표면 개질과 성능 향상에 많이 이용되고 있다. 더욱이 불소 가스를 이용한 불소법의 경우 반응 개시를 위한 개시제 혹은 촉매가 필요 없기 때문에 경제적으로도 유리하며, 다양한 형태의 재료 표면을 개질할 수 있다는 장점도 가지고 있다. 또한 그간 고분자 재료의 불소화에 의한 특성 변화 연구에 따르면, 불소화의 정도에 따라 재료 표면의 친수성·소수성을 조절할 수 있을 뿐만 아니라 화학적 내구성, 표면 비접착성이 향상된다고 보고하고 있다. 그러나 불소 가스는 독성이 강하고, 반응성이 좋기 때문에 장치의 재질 선정과 장

치 운전 시 세심한 주의가 필요하다는 단점도 가지고 있다. 최근 안전한 불소 장치의 개발과 표면 처리 후 발생하는 유독 가스의 제거 기술이 발달함에 따라 이러한 문제는 많이 해소되고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 이러한 불소의 특징을 이용하여 세라믹 막 표면에 불소 원자의 침투를 유도함으로써 성능의 개선을 시도하였다.

### 3. 실험

본 연구에서는 여러 불소법 중에서도 불소 가스를 이용한 직접 불소법을 이용하여 세라믹 막의 표면을 개질하였다. 이러한 불소법의 수행을 위하여 스테인리스-스틸 재질로 된 반응 장치를 이용하였으며 전체 가스의 적용 압력은 최대 2기압을 넘지 않는 범위에서 사용하였다. 또한 불소 가스를 희석하여 사용하기 위하여 질소 가스를 사용하였다. 또한 직접 불소법의 효과를 증대하기 위하여 이산화황 가스( $\text{SO}_2$ )를 사용한 황화 불소법(sulfur-fluorination)을 도입하기도 하였다. 사용된 세라믹 막은 Coorstek사에서 제조한 직경 50 mm, 두께 6 mm의 원반형 알루미나 막을 사용하였다. 사용된 세라믹 막의 평균 기공 크기는 4  $\mu\text{m}$ 였으며, 겉보기 기공률은 36.5 %였다.

직접 불소법은 스테인리스-스틸 재질의 반응 용기 안에 세라믹 막을 넣고 질소 가스로 희석한 불소 가스를 주입하는 방법으로 진행하였다. 사용한 가스의 전체 압력은 1~2기압 내에서 조절하였으며, 반응은 상온에서 진행하였다. 불소를 희석하기 위해 불소와 질소의 비를 1 : 1로 조정하였다. 또한 이산화황 가스를 이용한 황화 불소법의 경우 가스 각각의 비를  $\text{N}_2 : \text{F}_2 : \text{SO}_2 = 2 : 1 : 1$ 로 하여 사용하였다. 전체 반응 시간은 6시간에서 최대 48시간까지 조절하였다.

직접 불소법을 사용하여 표면을 개질한 세라믹 막의 특성 변화를 분석하기 위하여 접촉각 측정(contact angle analysis), 주사전자현미경(scanning electron microscopy) 등의 분석을 수행하였다. 표면의 친수성·소수성 변화를 알아보기 위한 접촉각 측정에서 표준물질은 물을 사용하였다. 또한 불소 처리된 막의 투과도 변화를 보기 위하여 각각 물과 유기물의 대표물질로써 헥산을 사용하여 투과 실험을 수행하여 불소화 정도에 따른 투과도의 변화를 살펴보고 다른 유기물에 대한 응용 가능성을 확인하였다.

### 4. 결과 및 고찰

불소법에 따른 막 표면의 고찰을 위하여 주사전자현미경을 통한 분석을 수행하였다. 다음 Fig. 1과 Fig. 2는 각각 처리를 하지 않은 세라믹 막과 황화 불소법을 도입한 세라믹 막의 표면 모습을 본 것이다. 전체적으로 황

화 불소법을 도입한 세라믹 막의 경우 표면이 거칠어 진 것을 확인할 수 있다. 그러나 전체 기공의 구조나 기공의 평균 크기는 그다지 큰 변화가 없는 것을 확인할 수 있다.

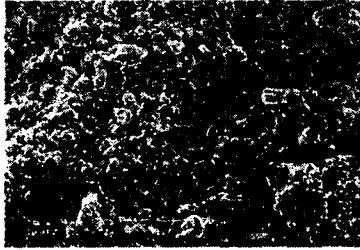


Fig. 1. SEM image of bare ceramic membrane.



Fig. 2. SEM image of sulfur-fluorinated ceramic membrane ( 24 hours).

또한 막의 표면 물성의 변화와 투과 성능을 확인하기 위하여 접촉각 측정과 물/헥산 투과 실험을 하였다. 처리를 하지 않은 세라믹 막의 경우 접촉각이 64 °의 값을 나타내어 소수성을 보였다. 그러나 불소 처리 시간이 길어질수록 접촉각이 감소하여, 48시간 불소법의 경우 거의 물방울이 형성되지 않고 바로 투과하는 현상을 나타내었다. 또한 황화 불소법의 경우에도 물방울이 형성되지 않고 투과하는 현상을 보여 친수성이 증가했음을 확인할 수 있었다. 이러한 친수성의 증가는 유기물이 함유된 수용액 상에서 유기물의 투과를 효과적으로 저지할 수 있는 근거가 될 수 있을 것이다. 그러한 투과도의 변화를 확인하기 위하여 실제 투과 실험을 수행하였다. 각각 물과 유기물을 대표하는 헥산에 대하여 그 투과도가 어느 정도가 되는지 확인하였고, 그 결과는 다음 Fig.3 과 Fig. 4와 같다.

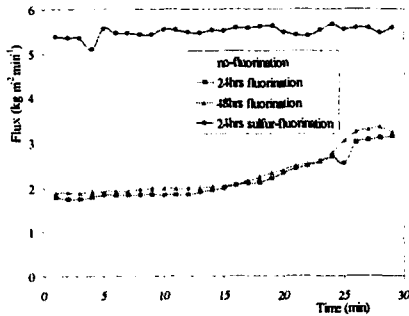


Fig. 3. Water permeation flux change by fluorination time & sulfur-fluorination.

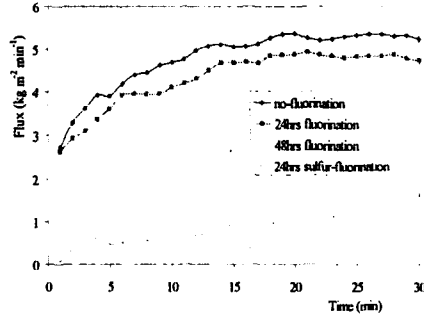


Fig. 4. Hexane permeation flux change by fluorination time & sulfur-fluorination.

위의 결과에서도 알 수 있듯이 불소화가 진행될수록 표면의 친수성이 증가하고, 이러한 결과에 의해 물의 투과도는 증가하는 반면 유기물인 핵산의 투과도는 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 이런 결과를 이용하면 수용액 상의 유기물 분리에 불소화된 세라믹 막을 사용할 수 있을 것이다.

#### 4. 참고문헌

- 1) A.J. Burggraaf, Fundamentals of inorganic membrane science and technology, ELSEVIER, 1996
- 2) 이병기, 노재성, 김홍곤, 직접불소화를 이용한 고분자 표면처리 기술, 고분자과학과 기술 제 13 권 6호 (2002)