

TEOS-PEG계 Sol-Gel 코팅에 의한 세라믹 분리 막의 제조 및 특성

김태봉*** · 최세영* · 김구대**†

*연세대학교 세라믹공학과

**한국과학기술연구원 나노재료연구센터

(2004년 10월 15일 접수; 2004년 11월 8일 승인)

Characterization of Ceramic Composite-Membranes Prepared by TEOS-PEG Coating Sol

Tae-Bong Kim,*** Se-Young Choi,* and Goo-Dae Kim**†

*Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

**Nano-Material Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received October 15, 2004; Accepted November 8, 2004)

초 록

Sol-gel 공정에 의해 제조된 세라믹 분리 막은 보다 순수한 재료를 이용할 수 있고, 균일성을 향상시킬 수 있을 뿐 아니라 다양한 복합체도 넓은 범위에서 반응을 유도할 수 있다는 장점을 가지고 있어 많은 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 sol-gel 공정을 이용하여 Tetraethyl ortho-silicate(TEOS)-Polyethylene glycol(PEG)계 organically modified silicate(ORMOSIL) sol을 합성하였다. Polymer 분자량을 변수로 하여 sol 합성 후 특성 변화를 점도와 겔화 시간을 측정함으로써 관찰하였다. 합성된 sol을 다공성 담체 위에 dip-coating법을 이용하여 막을 제조하였으며, SEM 관찰을 통해 분리 막의 미세구조를 확인하였다. 합성 복합 막의 Oil/Water 에멀전의 처리효율을 cross-flow 타입의 막 분리 장치를 이용하여 확인하였다. Ormosil sol은 유기물의 분자량이 증가될수록 보다 쉽게 코팅 층을 형성시킬 수 있었고, 담체를 용매에 담지시켜 코팅 물질이 담체의 기공내로 침투될 때의 모세관력을 줄임으로써 크랙이 방지된 얇은 막을 얻을 수 있었다. Colloidal sol 코팅 막에 비해 ormosil sol 코팅 막은 분리효율 뿐 아니라 flux 특성이 시험 5분경과 시점에서 약 200 l/m²h 이상 향상되었음을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

Sol-gel methods offer many advantages over conventional slip-casting, including the ability to produce ceramic membranes. They are purer, more homogeneous, more reactive and contain a wider variety of compositions. We produced ormosil sol using sol-gel process under various molecular weight of polymer species[polyethylene glycol(PEG)] in total system [Tetraethyl ortho silicate(TEOS)-polyethylene glycol(PEG)]. The properties of as-prepared ormosil sol such as viscosity and gelation time are characterized. Also, the ceramic membrane was prepared by dip-coating with synthetic sol and its microstructure was observed by scanning electron microscopy. The permeability and rejection efficiency of membrane for oil/water emulsion were evaluated as cross-flow apparatus. The ormosil sol coated membrane was easily formed by steric effect of polymer and it improved flux efficiency because infiltration into porous support decreased. Its flux efficiency was elevated about 200 l/m²h compared with colloidal sol coated membrane at point of five minutes from starting test.

Key words : Ormosil sol, Crack resistance, Ultra-filter and micro-filter

1. 서 론

선택투과성 막을 이용한 혼합물의 막 분리 공정은 증류의 증류(distillation), 흡수·흡착(absorption), 추출(extraction) 및 심냉(cryogenic) 공정 등에 비해 에너지 소모가 적고

공정이 단순하여 용수 및 폐수 처리, 해수의 담수화, 초순수 제조, 제약 및 식품공업 분야에서의 분리 및 정제 등의 액상 공정에서뿐만 아니라 수소의 분리 및 회수, 농축 산소나 질소의 제조, 배기가스의 정화와 같은 혼합기체 분리 공정에 이르기까지 다양하고 광범위하게 이용될 수 있다.¹⁻⁵⁾

이들 막 분리 공정 중에서도 액상분리 공정은 압력 차를 구동력으로 하는 정밀여과(Micro-Filtration : MF), 한외여과(Ultra-Filtration : UF), 역삼투(Reverse Osmosis : RO)

†Corresponding author : Goo-Dae Kim

E-mail : gdkim@kist.re.kr

Tel : +82-2-958-5545 Fax : +82-2-958-5529

공정이 가장 일반적이며, 분리하고자 하는 물질의 크기에 따라 부유 물질과 같은 비교적 큰 입자($>0.1 \mu\text{m}$) 분리에 사용되는 정밀여과과정, $0.001 - 0.1 \mu\text{m}$ 정도의 거대분자와 같은 물질 분리를 위한 한외여과과정 및 해수와 같은 용액으로부터 염이나 용질이온을 분리하기 위한 역 삼투 공정으로 구분할 수 있다.

막 분리 공정의 응용성은 분리 막의 특성에 의하여 좌우될 수 있는데 현재 주로 사용되고 있는 유기질 막은 열적, 기계적, 화학 및 생물학적 안정성이 낮고 세척이나 열처리에 의한 재생성이 용이하지 않기 때문에 차후 이들을 대체하여 모든 조업 조건하에서 효율적으로 장시간 사용될 수 있는 세라믹 막의 개발이 요구되고 있는 실정이다.⁶⁻⁸⁾ 특히 21세기 초반부터는 종래의 유기질 막으로서 는 기대할 수 없는 고기능성 세라믹 막의 공업적 수요가 급증하고 있다. 분리효율과 투과율 면에서 유기질 막과 대등한 수준의 세라믹막이 개발된다면 앞으로 여러 분야에서 의 응용도 가능할 것이다.

오래 전부터 특이한 물성을 얻기 위해 전혀 다른 종류의 물질을 결합시키려는 시도가 계속되어 오고 있는데,⁹⁾ 세라믹 막 분야에서도 최대 단점인 취성에 대한 저항성을 부여하기 위해 유·무기 복합 system을 많이 도용하고 있다.¹⁰⁻¹³⁾

본 연구에서는 sol-gel 법을 이용하여 TEOS-PEG system으로 ormosil sol을 합성 후 튜브 형태의 다공성 지지체 위에 코팅하고 열처리하여 세라믹 분리 막을 제조하였다. 점도와 gel화 시간을 측정하여 합성 sol의 특성을 관찰하였고, 코팅 막의 미세구조를 주사전자현미경으로 분석하였다. 또한, cross-flow 타입의 막 분리 장치와 TOC(Total Organic Carbon) analyzer를 이용하여 복합 분리 막의 수처리 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. 코팅용 Ormosil Sol 합성

유·무기 복합체의 출발물질로 무기성분으로는 TEOS를 유기성분으로는 합성 sol의 점도를 높여주는 효과, pore former, 다공성 지지체 위에 박막 형성 효과 등을 부여해주는 polymer, PEG를 사용하였다. TEOS-PEG를 혼합시키기 위해 IPA(Iso-Propyl Alcohol)와 THF(Tetra Hydro Furan)의 co-solvent를 사용하였으며, 일정 시간 동안 교반시키면서 혼합하였다.

이렇게 제조한 혼합 용액에 균일한 반응을 목적으로 응축기를 이용하여 환류 시키면서 촉매와 H_2O 를 혼합한 용액을 천천히 적하하여 가수분해·축중합반응을 유도하였다. 이렇게 제조된 복합 sol을 다공성 지지체의 코팅용 sol로 사용하였다. Ormosil sol을 제조하기 위한 실험공정도를 Fig. 1에 나타내었다.

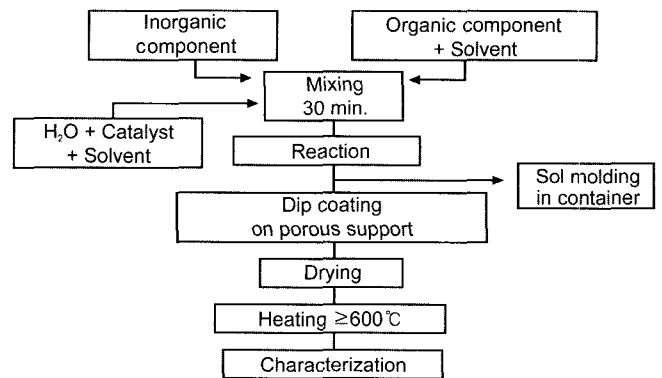


Fig. 1. Overall experimental flow chart.

2.2. 다공성 지지체에 Synthetic Sol Coating

평균 기공 크기가 $0.5, 1 \mu\text{m}$ 이고 35%의 기공율을 가지는 튜브 형 다공성 알루미늄 지지체 위에 정밀·한외 여과용 멤브레인을 형성시키기 위해 담체를 코팅 sol에 dip-coating¹⁴⁾하였다. Dip-coating시 코팅 sol의 점도, 인상속도, 침지 시간 등은 막의 두께 및 특성에 많은 영향을 미치므로 이 요소들을 체크하고 고정시켜 코팅하였다. 다공성 지지체에 미세한 sol을 코팅하기 위해서는 sol의 점도가 낮으면 코팅막이 형성되지 않고 담체 내부로 침투하기 때문에 PEG를 사용하여 sol의 점도를 높여주었으며, 100 nm 이상의 크기를 가지는 colloidal sol을 제조하여 코팅하였다. 또한, 알루미늄 담체의 모세관력을 줄이기 위해 코팅 전에 담체를 합성 sol system에서의 용매로 사용한 IPA에 담지 후 sol 코팅을 실시하였다. 코팅 후 빠른 건조 조건은 용매의 휘발을 활성화시켜 망목 구조가 무너져 크랙을 발생시키는 문제를 초래하므로 이를 방지하기 위해 상온에서 습도가 조절된 조건에서 건조하였다. 이후 600°C 이상에서 열처리함으로써 완전한 분리 막을 얻을 수 있었다.

2.3. 분리 막의 미세구조 관찰 및 수 처리 특성 분석

다공성 지지체위에 형성된 멤브레인의 특성을 평가하기 위해 미세구조를 SEM(ISIDS-130, International Science Instrument Inc.)으로 분석하였다. 각 조건별 합성 sol의 안정성 및 점도 변화 정도를 시각적 관찰과 점도계(Rheometer RT 10, HAAKE Instruments Inc.)로 분석하였다.

정밀여과용 멤브레인의 수 처리 특성을 평가하기 위해, O/W 타입의 에멀전을 사용하였다. 2차 증류수 1000 ml 에 kerosene(Chemical pure grade, Yakuri, Japan) 1 ml 와 유화제인 sorbitan sesquioleate(Sigma, USA) 0.1 ml 를 혼합한 후, 1500 rpm 으로 1시간동안 강력 교반하여 안정한 에멀전을 제조하였으며, 입도 분석기(ZetaPlus, Brookhaven)로 액적의 크기를 분석하였다.

O/W 에멀전의 처리를 위해 cross-flow 타입의 막 분리 장치를 이용하였다. 에멀전 이송 및 가압용 장치로는 기

어펌프를 사용하였고 막내에서의 유체 이동속도는 불 유량계로 측정하였으며, 여과 압력과 유량조절은 양단의 밸브로 하였다. 막 모듈은 1개의 막이 장착되도록 설계되었으며, 재질은 스테인레스로 하였다.

본 실험에서 합성된 정밀·한외 여과 막의 O/W 타입 에멀전에 대한 막 분리 효율성을 규명하기 위하여 상온, 대기압 하에서 막간 압력(trans membrane pressure)을 약 3 bar로 고정하고 600 cc/min의 유량으로 투과량을 측정하였으며, filtering 후의 여과액을 TOC 분석하여 분리효율을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 코팅 Sol의 합성 및 특성 변화 관찰

Ormosil sol 합성을 위해 PEG 첨가에 앞서 실리카 농도를 0.1 M/L에서 0.2 M/L로 변화시키면서 제조한 sol의 이차 입자 크기의 변화를 관찰하였으며 이를 Fig. 2에 나타내었다. 합성 sol의 농도가 높아질수록 반응에 기여하는 출발물질이 많이 포함되어 있으므로 이차 입자 크기가 118 nm에서 200 nm까지 커짐을 확인할 수 있었다. Fig. 3(A)는 콜로이드 sol의 점도와 상 분리 시간을 나타낸 것으로 점도 변화는 그 정도가 0.5 cP·s로 거의 차이가 없었지만 안정성 면에서는 0.1 M/L 농도 sol이 60일 이상 안정한 상태를 유지한 반면 0.2 M/L 농도를 가지는 sol은 18일 이후 상분리가 발생하였다.

합성 sol의 이차 입자 크기가 200 nm 급으로 제어된

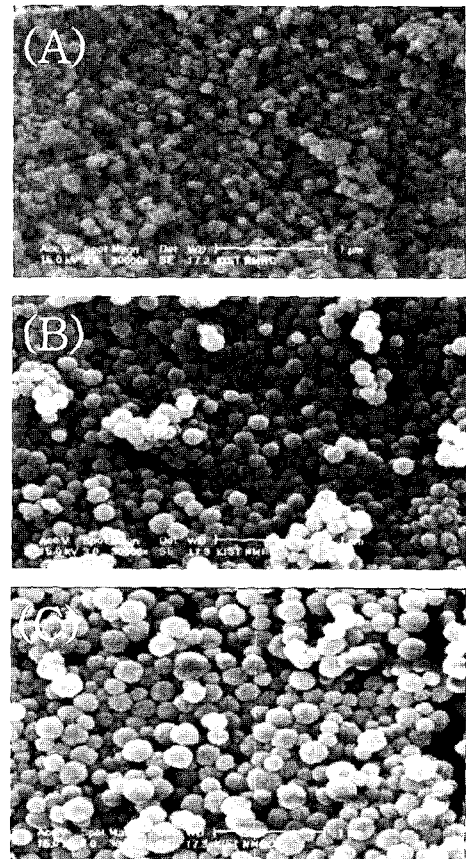


Fig. 2. SEM images of colloidal sol particle with various solid concentration; (A) 0.10 M/L-118 nm, (B) 0.15 M/L-154 nm, and (C) 0.2 M/L-200 nm.

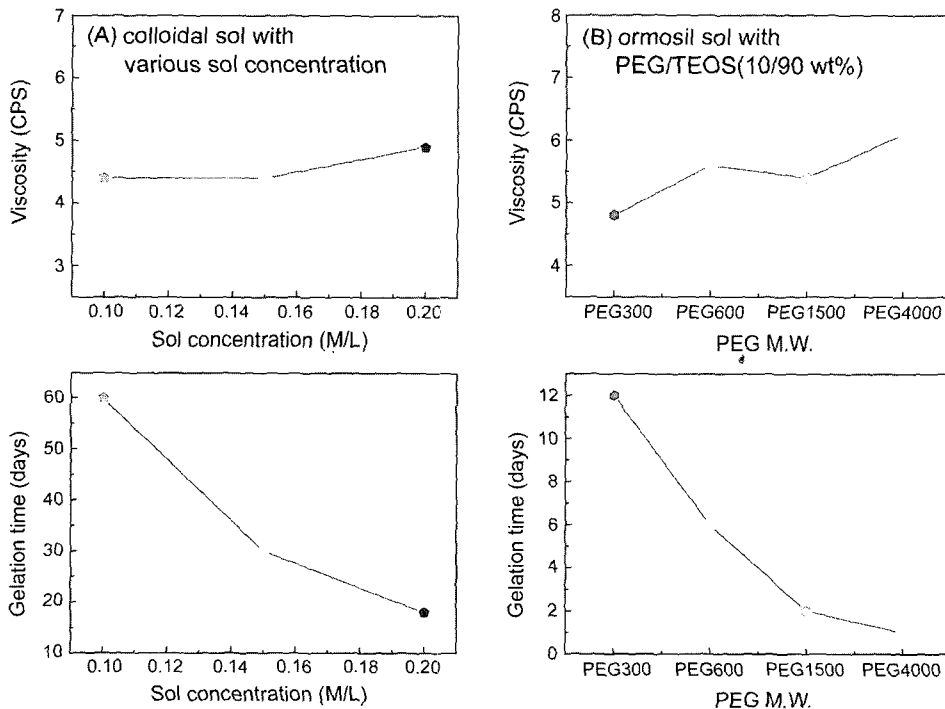


Fig. 3. Viscosity and gelation time change of various sols with solid concentration (A) or PEG M.W./TEOS (B).

system에 PEG 분자량을 변수로 한 ormosil sol을 제조하였다. Fig. 3(B)에서 보여 지듯이 점도 변화는 4.8 - 6.1 cP·s 로 그 차이가 두드러지게 나타나지 않았으나, gel화 시간의 변화는 분자량이 큰 polymer를 첨가할수록 급격히 감소됨을 확인하였다. 이는 큰 분자량의 polymer를 사용할수록 가수분해와 중축합 반응 시 TEOS와의 반응 이전에 polymer 끼리의 반응으로 침전이 발생한 결과로 보여진다.

3.2. 코팅 막의 미세구조 관찰

수 백 nm 이상의 거대한 pore channel을 가지는 담체 위에 slurry가 아닌 sol을 코팅 시키고자 할 때 코팅제가 담체 내부로 많이 스며드는 문제가 발생되어 분리 막으로서의 flux 효율이 저하되는 구조로 바뀌게 된다. Fig. 4에서 A, B 사진은 각각 0.5, 1 μm 평균 기공 크기를 가지는 담체, 아래의 A'과 B'은 각각의 담체위에 실리카 농도 변수를 제어하여 제조한 154, 200 nm 크기의 colloidal sol을 코팅하여 얻어낸 분리 막의 표면, 단면 미세구조 사진이다. 사진에서 보듯이 모두 크랙 없이 분리 막을 균일하게 제조할 수 있었으나 기공 크기가 큰 담체 위에 미

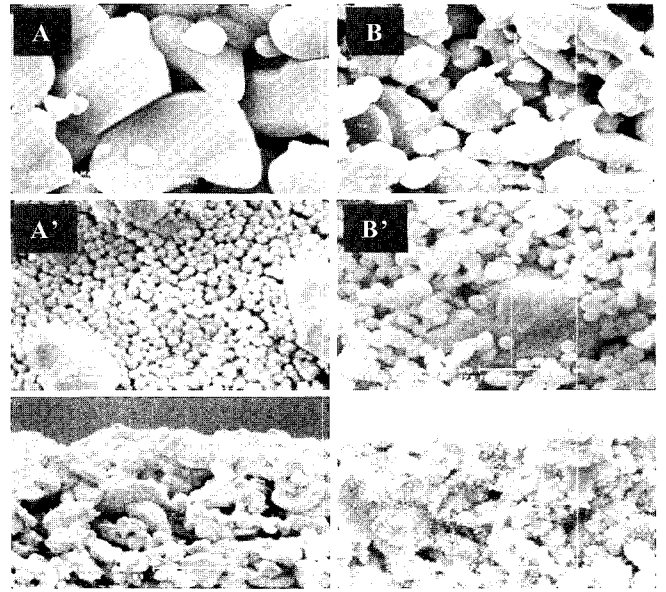


Fig. 4. SEM images of coated layers with various silica sol's particle size vs. each support; A: 154 nm(sol), 0.5 μm (support), B: 200 nm(sol), 1 μm (support).

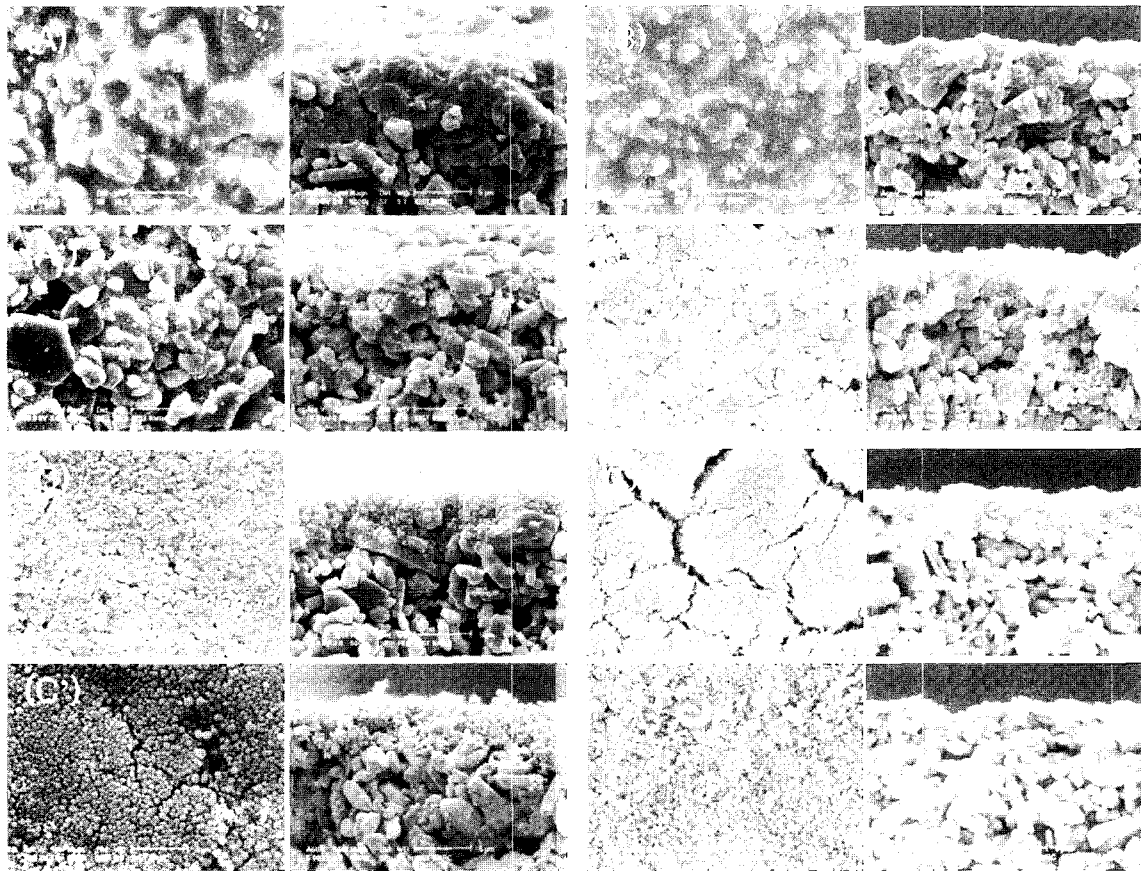


Fig. 5. SEM images of coated layer with various PEG M.W./TEOS(10/90 wt%); A, B, C, D: 300, 600, 1500, 4000(PEG M.W.)/A, B, C: dry samples A',B',C': heated samples/(heated samples) D: on dry support, D': on wet support/Concentration: 0.2 M/L(SiO_2), Mean pore size of support: 0.5 μm.

세한 sol 입자를 코팅하다보니 단면 사진에서처럼 담체 내부로 sol 입자들의 침투가 많아졌다.

이러한 단점은 sol 합성 시에 PEG를 추가한 ormosil sol 을 코팅함으로써 문제점을 극복할 수 있었다. Fig. 5는 PEG의 분자량을 300에서 4000까지 4가지 종류를 각각 TEOS에 대해 10 wt% 첨가하여 합성한 ormosil sol을 코팅하여 얻은 분리 막의 건조, 열처리 후 미세구조 사진이다. Ormosil sol을 이용하였으므로 polymer의 입체적 장애 및 sol의 점도를 높여주어 코팅 층을 용이하게 형성시킬 수 있었다. 이는 polymer chain을 가진 PEG를 이용하였기에 담체의 기공에 비해 크기가 작은 sol 입자들이 담체내로 침투 없이 코팅될 수 있었다. 식 (1)은 다공성 담체 내로 유동성을 가지는 용액이 침투될 때의 flow velocity에 점도와 모세관력의 관계식이다. 아래 식에서 알 수 있듯이 점도가 증가될수록 flow velocity는 낮아져 다공성 지지체 내부로 코팅제가 침투되는 정도는 감소된다. 또, Fig. 5의 D와 D'을 비교하면 sol 코팅 전에 담체를 용매에 담지 시킨 후 코팅함으로써 모세관력이 줄어든 효과로 훨씬 더 얇게 크랙이 없는 다공성 막을 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다. 이렇게 sol 합성 시 PEG를 첨가함으로써 위의 두 효과를 볼 수 있어 코팅 층이 더 쉽게 형성된 것으로 예상된다. Colloidal sol 코팅 층은 담체 표면에 입자가 적층되어 형성되는 것이어서 roughness가 큰 부분에서는 상대적으로 많은 입자들이 쌓여져 있다. 이것이 건조, 열처리 과정에서 용매가 휘발될 때 기공 주위에 형성된 gel의 망목이 붕괴되어 크랙을 발생시키게 되는 것이다. Fig. 4(A) 사진을 보면 미소 크랙이 발생한 것이 보인다. Ormosil sol

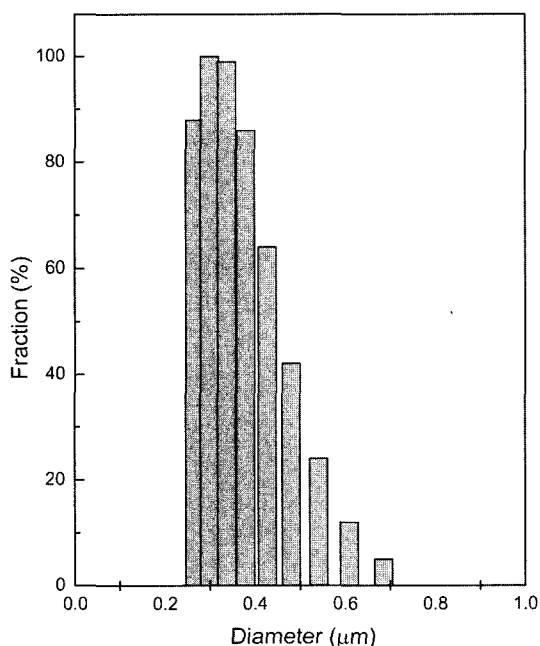


Fig. 6. Size distribution of oil/water emulsion.

을 이용하면 polymer chain에 의해 코팅 층을 형성하는 것이므로 크랙에 대한 저항성 또한 증가한다고 보여진다.

$$V = \Delta P R c^2 / 8 \eta L \quad (\text{an equation Hagen-Poiseuille - Eq. (1)})$$

V : flow velocity

ΔP : capillary force

Rc² : radius of the capillary

η : viscosity

L : length

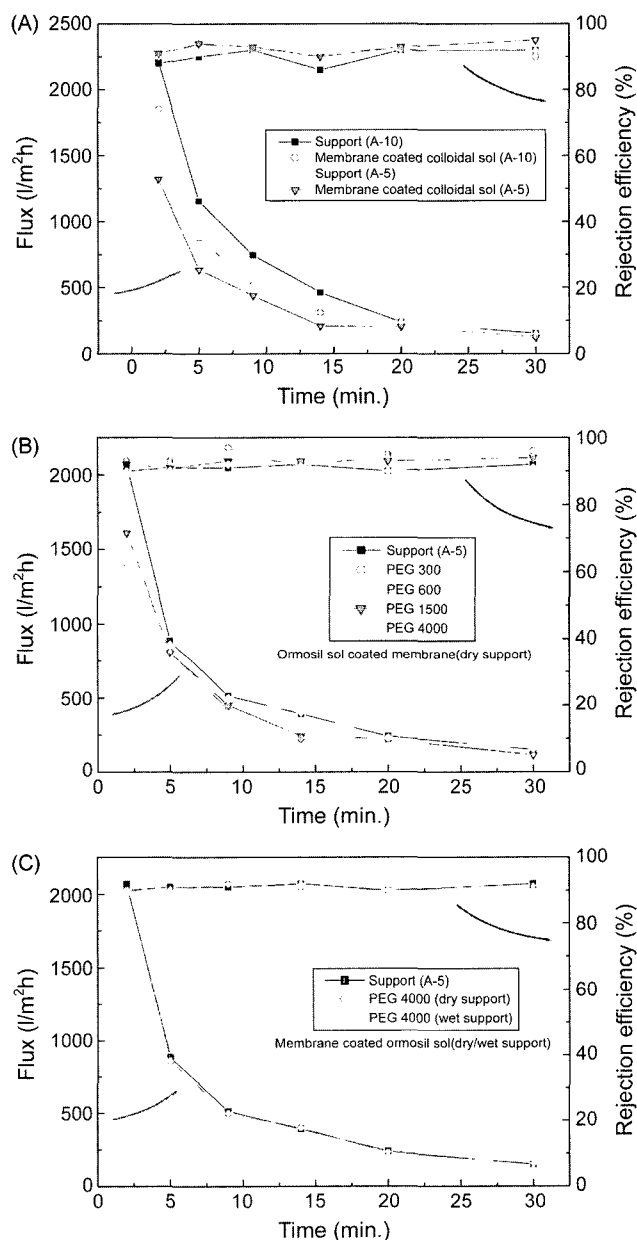


Fig. 7. Permeate flux and rejection efficiency with operating time for membrane coated with various sols; (A) Colloidal sol, (B) Ormosil sol of TEOS-PEG system, and (C) Ormosil sol on dry/wet support.

3.3. 분리 막의 Oily Waste Water 처리 효율 분석

합성 복합 막의 수 처리 효율 시험을 위하여 제조한 O/W type 에멀전의 입도 분포를 측정하였으며 그 결과는 Fig. 6에 나타내었다. Oil 액적의 크기는 약 0.25 μm 에서 약 0.7 μm 까지 분포되어 있고, 주로 0.3 μm 에서 0.4 μm 범위에서 분포되어 있다.

Fig. 7(A)는 상용화 되어 있는 담체와 200 nm 이하 크기를 가지는 sol을 코팅 후 얻어낸 samples로 분리 막으로서의 성능을 시험한 결과이다. 초기 flux는 상당히 높은 편이나 시간이 지남에 따라 fouling 현상에 의해 시작 시점에 비해 5분경과 후 50% 이상 효율이 감소되었다. 15분경과 후에는 최초의 20%정도 밖에 특성이 나타나지 못했다. 이는 위에서 언급한 바와 같이 초기단계에서 거대오일 액적들이 기공 입구를 채우면서 막 표면 위에 오일 층을 형성시키는 fouling 현상에 의해 시간에 따른 투과저항성이 급격히 증가되기 때문이다. 15분경과 이후 적은 량으로 계속적인 flux가 있는 이유는 막 표면에서의 오일 층이 성장하는 방향과 직각 방향으로 일정속도 흐르는 유체의 영향으로 인하여 오일 층이 더 이상 성장하지 않고 일정한 두께를 유지하게 되므로 투과율이 거의 일정한 값을 유지한다고 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 모든 분리 막 성능 시험 시 발생되는 문제이다. 분리 효율은 모두 90-95%대로 담체의 기공 크기와 sol 입자 크기에 대비한 결과 값으로 보여진다. Fig. 7(B)는 PEG를 첨가한 ormosil system sol을 코팅하여 제조한 분리 막을 시험한 결과인데, colloidal sol 코팅 막에 비해 분리효율 뿐 아니라 flux 특성이 5분경과 시점에서 약 200 $\text{l/m}^2\text{h}$ 향상되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 담체를 용매에 담지 시킨 후 sol을 코팅하여 제조한 분리 막도 Fig. 7(C)에서 관찰되듯이 flux 효율이 높아졌다. 여러 조건으로 제조한 세라믹 분리 막의 flux에 대한 결과 값에서 볼 때 20분경과 후 연속 back washing공정을 도입하면 flux 효율을 상당히 높일 수 있을 것으로 보여진다.

4. 결 론

TEOS-PEG를 이용하여 제조한 ormosil sol을 다공성 담체 위에 코팅하여 세라믹 분리 막을 제조하였다. Organic 조성의 분자량을 300에서 4000까지 사용했을 때, 점도 변화는 1 $\text{cP} \cdot \text{s}$ 내외정도로 크지 않았으나 겔화 시간은 큰 분자량이 첨가될수록 급격히 감소되었다. Ormosil sol을 이용 시 polymer의 입체 장애 효과 뿐 아니라 점도가 높아져 다공성 담체 위에 보다 쉽게 2-3 μm 두께의 코팅 막을 형성 시킬 수 있었으며, PEG의 고분자량을 사용할수록 그 효과는 증대되었다. PEG 분자량 4000을 첨가하여 제조한 ormosil sol 코팅 시 담체에 용매를 침투시킨 후 코팅하여 1 μm 내외의 얇은 막을 크랙 없이 제조할

수 있었다. Ormosil sol 코팅 막은 콜로이드 system에 비해 분리효율 뿐 아니라 flux 특성이 5분경과 시점에서 약 200 $\text{l/m}^2\text{h}$ 향상되었고, 용매에 담지 시킨 후 sol을 코팅하여 제조한 분리 막에서도 flux 효율이 높아짐을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

1. H. K. Lonsdale, "The Growth of Membrane Technology," *J. Membr. Sci.*, **10** 81-181 (1982).
2. L. Cot, A. Larbot, and C. Guizard, "Ultra-Filters by the Sol-Gel Process," pp. 211-21 in *Ultra-Structure Processing of Advanced Ceramics*, Ed. by John D. Mackenzie, Wiley-Interscience Publication, New York, 1988.
3. M. A. Anderson, M. J. Gieslmann, and Q. Xu, "Titania and Alumina Ceramic Membranes," *J. Membr. Sci.*, **39** 243-58 (1988).
4. G. J. Gach, "Crossflow Membrane Filtration Expands Role in Water Treatment," *Power*, **130** 65-8 (1986).
5. O. Padilla-Zakour and M. R. McLellan, "Optimization and Modelling of Apple Juice Crossflow Microfiltration with a Ceramic Membrane," *J. Food Sci.*, **58** [2] 369-74 (1993).
6. R. J. R. Uhlhorn, M. H. B. J. Huis In't Veld, K. Keizer, and A. J. Burggraaf, "Synthesis of Ceramic Membranes. Part I. Synthesis of Non-Supported and Supported γ -Alumina Membranes without Defects," *J. Mater. Sci.*, **27** 527-37 (1992).
7. K. K. Chan and A. M. Brownstein, "Ceramic Membranes-Growth Prospects and Opportunities," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70** [4] 703-07 (1991).
8. D. E. Fain, "Gas Separation Processes : Technology/Business Review," Presented at the 1988 Sixth Annual Membrane Technology/Planning Conference, Cambridge, Massachusetts, 1988.
9. H. Huang and G. L. Wilkes, "Structure Property Behavior of New Hybrid Materials Incorporating Oligomeric Poly-Tetra Methylene Oxide with Inorganic Silicates by Sol-Gel Process," *Polymer Bull.*, **18** 455-62 (1987).
10. K. H. Thiele, E. Hecht, and U. Dümichen, "Dimethylaluminum and Gallium Amino Alkoxides," *J. Organometallic Chem.*, **540** 89-94 (1997).
11. J. Martin, B. Hosticka, C. Lattimer, and P. M. Norris, "Mechanical and Acoustical Properties as a Function of PEG Concentration in Macroporous Silica Gels," *J. Non-Cryst. Solids*, **285** 222-29 (2001).
12. H. Schmidt, G. Jonschker, S. Goedicke, and M. Mennig, "The Sol-Gel Process as a Basic Technology for Nanoparticle-Dispersed Inorganic-Organic Composites," *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **19** 39-51 (2000).
13. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Boston, 1990.
14. J. D. Mackenzie and E. Bescher, "Some Factors Covering the Coating of Organic Polymers by Sol-Gel Derived Hybrid Materials," *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **27** 7-14 (2003).