

알루미나 중공사막 제조 및 특성 분석

채진웅·이홍주·박정훈[†]

동국대학교 공과대학 화학생명공학과
(2016년 5월 17일 접수, 2016년 6월 12일 수정, 2016년 6월 24일 채택)

Preparation and Characterization of α -alumina Hollow Fiber Membrane

Jin Woong Che, Hong Joo Lee, and Jung Hoon Park[†]

Dongguk University, Wonheung-gwan F619, 30, Pildong-ro 1gil, Jung-gu, Seoul 04620, Korea
(Received May 17, 2016, Revised June 12, 2016, Accepted June 24, 2016)

요약: 알루미나 분말이 분산된 고분자용액을 용매 유도 상전이법으로 방사 및 소결하여 알루미나 중공사막을 제조하였다. 용매-비용매의 상호작용 속도에 따른 중공사막 기공 구조 형성을 확인하고, 특성을 분석하기 위해 dimethylsulfoxide (DMSO), dimethylacetamide (DMAc), triethylphosphite (TEP) 용매를 사용하여 방사액을 제조하였으며, 고분자 바인더로는 polyethersulfone (PESf), 첨가제로는 polyvinylpyrrolidone (PVP)를 사용하였다. 알루미나 중공사막의 기공 구조 변화를 확인하기 위해 SEM으로 중공사막 단면을 분석하였다. DMSO, DMAc 용매를 사용할 경우 지상 구조(finger-like structure)와 망상 구조(sponge-like structure)가 복합된 기공 구조가 나타났으며, TEP 용매를 사용할 경우 전체적으로 망상 구조를 가졌다. 기공 구조에 따른 중공사막의 특성을 확인하기 위해 기체투과도, 기공도 및 기계적 강도를 측정하였다. 망상 구조를 갖는 중공사막은 높은 기체 투과특성을 보였으며 지상 구조가 증가할수록 기체투과도가 감소하였다. 반대로 기계적 강도는 지상 구조가 발달할수록 증가하였다.

Abstract: The alumina hollow fiber membranes were prepared by spinning and sintering a polymer solution containing suspended alumina powders. For determine pore structure of hollow fiber membranes formed by different solvent-nonsolvent interaction rate, dimethylsulfoxide (DMSO), dimethylacetamide (DMAc), triethylphosphite (TEP) were prepared in dope solution by solvent, polyethersulfone (PESf) and polyvinylpyrrolidone (PVP) were used as a polymer binder and additive. The pore structure of hollow fiber membranes was characterized using scanning electron microscope (SEM). The alumina hollow fiber membranes prepared by DMSO, DMAc were had the asymmetric structure mixed sponge-like and finger-like morphology, while TEP solvent were had single sponge-like structure. The prepared hollow fiber membranes were analyzed gas permeation and mechanical strength experiment also. The hollow fiber membrane having single sponge-like structure was had high gas permeation performance. On the contrary to this, more finger-like morphology was less gas permeation performance.

Keywords: alumina, ceramic membrane, pore structure, hollow fiber membrane, gas permeation

1. 서론

기체나 액체를 분리하는 기술은 산업 전반에서 사용되는 필수 요소이며, 산업이 고도화되고 환경문제에 관심이 많아지면서 효율적이고, 친환경적인 분리 기술이

요구되고 있다. 현재 상용으로 널리 사용되는 분리기술은 액체나 기체에 열을 가하거나 냉각하여 분리 물질의 상변화를 통해 분리하게 되며, 이러한 기술들은 많은 에너지가 소모되고 효율이 낮아 현대산업의 요구를 충족시킬 수 없다. 고효율의 분리기술을 개발하기 위해 많은 연구가 진행되고 있으며, 근래에 들어서는 막을

[†]Corresponding author(e-mail: pjhoon@dongguk.edu, <http://orcid.org/0000-0002-8410-8005>)

이용한 분리기술이 발전하면서 이러한 요구를 충족시킬 수 있는 기술로 각광받고 있다. 특히 높은 분리 효율을 요구하는 의약품 정제, 하수 처리, 이산화탄소 분리, 금속이온 추출 등 산업 분야에서 막분리 기술이 활발히 연구되고 있다[1-5].

막분리 기술은 분리막을 이용하여 상변화 없이 선택적으로 물질을 분리하는 기술로 친환경적이고 높은 분리효율을 보인다. 막분리 기술에 적용되는 분리막은 크게 고분자 분리막과 무기물질을 이용한 무기막으로 나눌 수 있다. 고분자 분리막은 넓은 유효표면적과 높은 선택투과성으로 고효율로 액체나 기체를 분리할 수 있으며, 다양한 방법으로 쉽게 제조할 수 있어 넓은 분야에서 적용되고 있다. 그러나 고분자 분리막은 낮은 열적, 화학적 특성 및 막 오염 현상으로 가혹한 환경에서 사용하기 어려워 공정 운전조건이 제약되는 단점이 존재한다[6-7].

최근에는 고분자 분리막의 단점을 탈피하고자 무기막을 이용한 기술이 개발되고 있다. 무기막 소재로 열적, 화학적 안정성이 높은 합금, 금속산화물, silicon nitride, silicon carbide, zeolite 등을 사용하여 높은 온도나 가혹한 환경에서도 막분리 기술을 적용할 수 있다[8-10]. 다공성의 무기막은 한외여과막, 정밀여과막으로 적용하여 직접 기체나 액체를 분리할 수 있으며, 지지체, 담지체, 집축막으로도 사용할 수 있다. 알루미늄, 제올라이트 등은 무기막 소재로 잘 알려져 있으며, 무기막을 이용하여 기체나 액체를 분리하는 연구가 진행되었다[11-17]. 그러나 대부분의 무기막은 제조 과정이 복잡하고 많은 비용이 들어 유기 소재를 이용한 연구보다 작은 규모로 진행되었다.

무기막 제조는 주입 성형, 압축 성형, 습식 방사법, 건식 방사법 등 여러 방법이 있지만 본 연구에서는 비용매 유도 상전이법(nonsolvent induced phase separation)을 사용하여 간단하고 저렴하게 무기막을 제조하였다[18]. 중공사막 제조를 위한 무기물 소재로는 열적, 화학적 내성이 뛰어난 알루미늄(Al_2O_3)를 사용하였다. 고분자 용액에 알루미늄 분말을 분산시킨 방사액을 상전이법으로 방사하여 알루미늄 중공사막 선구물질을 제조하였으며, 고분자와 알루미늄 분말이 혼합된 중공사막 선구물질을 소결하여 알루미늄 중공사막을 완성하였다. K. Li 연구진에서 이와 같은 방법으로 고분자 함량, 소결 조건의 변화에 따른 알루미늄 중공사막을 제조하고 특성에 대해 연구하였다[19-20]. 본 연구에서

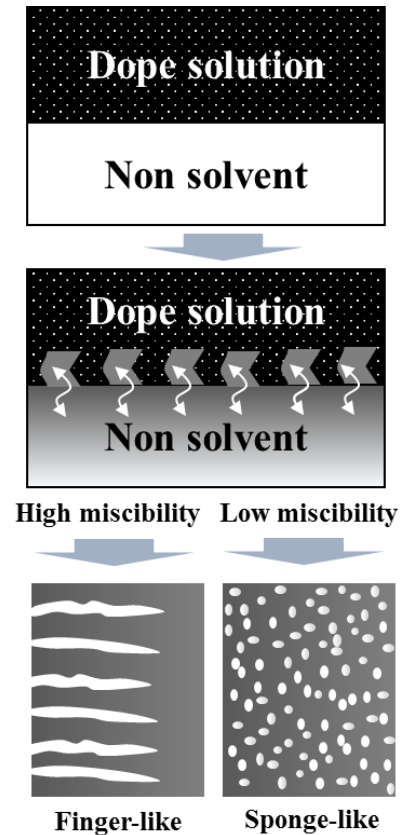


Fig. 1. Fabrication mechanism of membrane pore structure.

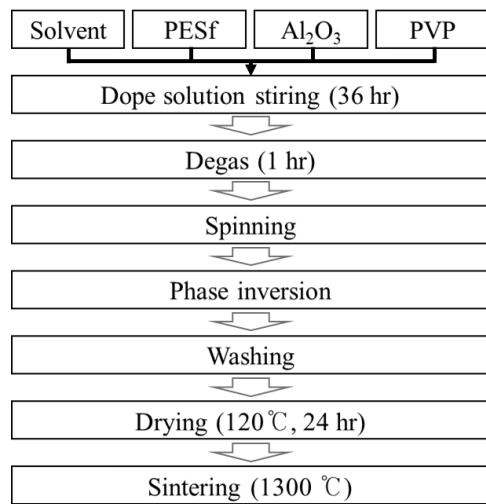
는 기공 구조를 제어하고자 비용매와 상호작용 속도가 다른 세 가지 용매를 사용하여 중공사막을 제조하였으며, SEM 분석을 통해 용매에 따라 변화하는 기공 구조를 확인하였다. 각 중공사막의 기체투과도, 기공도, 기계적강도를 측정 하였으며 기공 구조에 따른 특성 변화를 고찰하였다.

2. 실험

알루미늄 분말이 분산된 고분자 용액을 비용매 유도 상전이법으로 방사하여 알루미늄 중공사막을 제조하였다. 비용매 유도 상전이법으로 중공사막을 제조할 경우 기공 구조는 Fig. 1과 같이 용매-비용매 상호 작용으로 형성된다. 혼화성이 좋은 용매-비용매는 빠른 상호작용으로 지상 구조(finger like morphology)가 형성되며, 반대의 경우 망상 구조(sponge like morphology)가 형성된다[21]. 본 연구에서는 비용매와 혼화성이 다른 용매를 사용하여 기공 구조가 다른 중공사막을 제조하고, 특성을 평가하였다.

Table 1. Dope Solution Composition and Extrusion Condition

	A	B	C
Dope solution Composition			
Solvent type	dimethylsulfoxide	dimethylacetamide	triethylphosphite
Solvent (g)	201	201	201
PESf (g)	36	36	36
Al ₂ O ₃ (g)	360	360	360
PVP (g)	3	3	6
Extrusion condition			
Dope solution temperature (°C)	20		
Coagulant temperature (°C)	20		
Air gap (cm)	10	10	10
Inner coagulant rate (ml/min)	10	10	5
Extrusion Pressure (N ₂ , bar)	1	1	2

**Fig. 2.** Process of alumina hollow fiber membrane fabrication.

2.1. 알루미늄 중공사막 제조 및 기공 구조 분석

알루미늄 중공사막 제조 방법을 Fig. 2에 간략하게 나타내었다. 중공사막 방사액을 제조하기 위한 용매로는 dimethylsulfoxide (DMSO, 99.8%, Samchun Pure Chemical CO., LTD, Korea), dimethylacetamide (DMAc, 99.5%, Samchun Pure Chemical CO., LTD, Korea), triethylphosphite (TEP, 99%, Junsei Chemical Co., Ltd, Japan)를 사용하였으며, 고분자 바인더로는 polyether-sulfone (PESf, Ultrason[®] E6020P, BASF, Germany)를 사용하였다. Kceracell에서 0.5 μm 사이즈의 알루미늄 사용 분말을 구매해 사용하였으며, 균질한 방사액을 제조하기 위해 첨가제 polyvinylpyrrolidone (PVP, Sigma

Aldrich, U.S.A.)를 사용하였다.

고분자 바인더와 용매를 반응조에 넣고 150 rpm 조건으로 12시간 상온에서 교반하여 고분자 용액을 제조하였다. 알루미늄 분말과 첨가제를 고분자 용액에 첨가하여 상온에서 300 rpm 조건으로 24시간 교반하여 방사액을 완성하였다. 방사액을 스테인리스 탱크에 옮긴 후 진공 펌프(IDP3, Varian, U.S.A.)를 이용하여 1시간 동안 탈포과정을 거쳐 교반과정 중 생성된 기포를 제거하였다. 외경 3 mm, 내경 1.2 mm인 노즐을 사용하여 중공사막을 방사했으며, 방사 조건은 Table 1에 나타내었다. 내부 및 외부용고계로는 증류수를 사용하였으며, 순도 99.999%의 질소를 이용하여 방사압력을 가해주었다. 방사된 중공사막 선구물질을 물에서 24시간 추가적으로 상전이 과정을 거쳐, 세척 후 120°C의 오븐에서 24시간 건조하였다. 마지막으로 중공사막 선구물질을 수평 소결로를 사용하여 1300°C에서 4시간 소결하여 알루미늄 중공사막을 제조하였다. 자세한 제조방법 및 소결 조건은 선행 논문을 참고하였다[16].

알루미늄 중공사막의 기공 구조를 분석하기 위해 단면을 깨끗하게 절단한 시편을 준비하고 전자 주사 현미경(FE-SEM, S-4800, Hitachi, Japan)을 이용하여 중공사막의 단면을 촬영하였다.

2.2. 기공도 측정

알루미늄 중공사막의 전체 기공도를 밀도측정법을 이용하여 계산하였다[22].

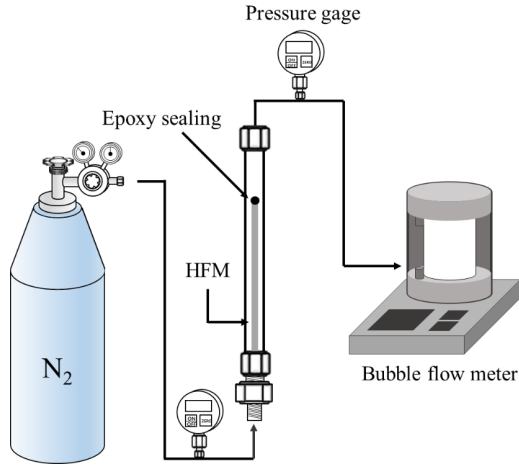


Fig. 3. Schematic of gas permeation measuring equipment.

$$\epsilon_0(\%) = \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_{Al_2O_3}}\right) \times 100 \quad (1)$$

위 식에서 ϵ_0 은 중공사막의 기공도, $\rho_{Al_2O_3}$ 는 알루미늄의 밀도이며 ρ_f 는 아래 식으로 계산되는 중공사막의 밀도이다.

$$\rho_f = \frac{4w}{\pi(D_0^2 - D_i^2)L} \quad (2)$$

여기서 w 는 중공사막의 무게(g), D_0 와 D_i 는 각각 중공사막의 외경, 내경(cm)이며, L 은 중공사막의 길이(cm)다.

15 cm 길이의 중공사막 3개를 준비하고, 120°C 오븐에서 24시간 동안 방치하여 중공사막 내부의 수분을 제거하였다. 전자 저울을 이용하여 건조된 중공사막의 무게를 측정하고, 전체 기공도를 산출하였으며 평균값을 계산하였다. 알루미늄 밀도 $\rho_{Al_2O_3}$ 는 3.95 g/cm³을 사용하였으며, 내경 및 외경은 SEM 분석을 통해 실측한 값을 사용하였다.

2.3. 기체투과도 측정

Fig. 3에 도시한 기체투과 측정 장치를 이용하여 알루미늄 중공사막의 기체투과도를 측정 하였다. 한쪽 끝을 에폭시 접착제로 막은 알루미늄 중공사막 시편 10 cm를 피팅에 밀봉하여 기체투과장치에 장착하였다. 순도 99.999%의 질소기체를 중공사막 내부(lumen side)

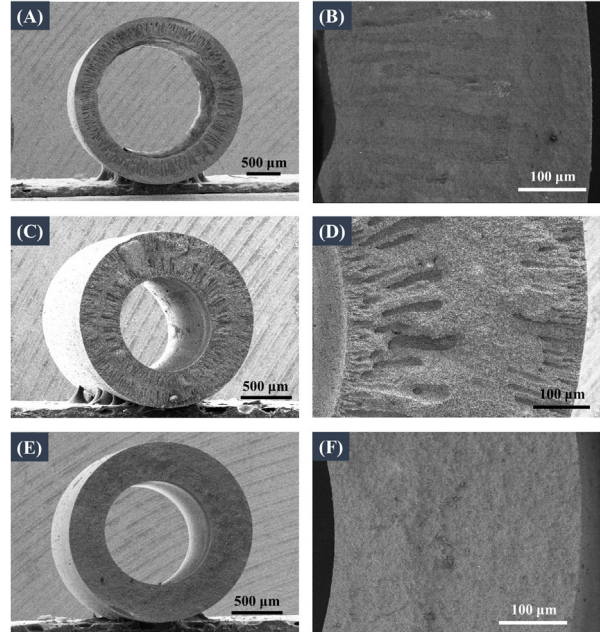


Fig. 4. SEM image of alumina hollow fiber membrane. (A), (B) hollow fiber membrane prepared by DMSO, (C), (D) hollow fiber membrane prepared by DMAc, (E), (F) hollow fiber membrane prepared by TEP.

로 공급하여 외부(shell side)로 투과시켰으며, 투과된 기체를 거품유량계(Gilibrator-2, Sensidyne, USA)로 유량을 측정하였다. 도입부 압력과 출구부 압력의 평균 기압(gauge pressure)이 20~50 kPa가 되는 범위를 측정하였다.

중공사막의 미세기공을 투과하는 기체의 기체투과도는 다음 식과 같이 Knudsen 확산(P_k)과 Poiseuille 확산(P_p)의 합으로 나타낼 수 있다[23].

$$\bar{P} = P_k + P_p = \frac{2}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{0.5} \frac{1}{RT} \frac{r_p \epsilon}{L_p} + \frac{1}{8\mu RT} \frac{r_p^2 \epsilon}{L_p} \bar{p} \quad (3)$$

$$\bar{P} = K_0 + P_0 \bar{p} \quad (4)$$

위 식에서 \bar{P} 는 기체투과도(mol/m² · Pa · s), \bar{p} 는 도입부와 출구부의 압력(Pa)의 산술 평균, r_p 은 기공 반지름, $\frac{\epsilon}{L_p}$ 은 표면기공도, R 은 기체상수이며 T 와 M 은 각각 측정 온도(K)와 분자량(g/mol)을 나타낸다. 기체투과도를 상수 K_0 와 P_0 를 사용하여 간단하게 식을 나타낼 수 있으며, 아래 식을 이용하여 기공 반지름 및 표면기

Table 2. Solubility Parameter of Solvent and Water

	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})	δ_{tot} (MPa ^{1/2})
DMSO	18.4	16.4	10.2	26.7
DMAc	16.8	11.5	10.2	22.7
TEP	15.7	10.5	10.2	21.46
Water	15.6	16.0	42.3	47.8

공도를 계산할 수 있다.

$$r_p = \frac{16}{3} \left(\frac{P_0}{K_0} \right) \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{0.5} \mu \quad (5)$$

$$\frac{\epsilon}{L_p} = \frac{8\mu RTP_0}{r_p^2} \quad (6)$$

위 식을 이용하여 세 가지 중공사막의 표면기공도 및 기공 크기를 계산하여 비교하였다.

2.4. 기계적 강도 측정

금속산화물인 알루미늄으로 제조한 중공사막은 취성을 가지게 되어 일정 이상 힘이 중공사막에 가해지면 중공사막이 깨지게 된다. 취성을 가지는 중공사막의 강도는 공정 적용에 중요한 요인이 될 수 있다. 기계적 강도 측정을 통하여 기공 구조에 따른 강도 특성을 분석하였다.

알루미늄 중공사막의 강도를 측정하기 위해 시편을 기계적 강도 측정 장치(Microtester, Instron E1000, USA)에 장착하고 휨 강도를 측정하였다. 분리막의 휨 강도(σ_F)는 아래 식으로 계산할 수 있다[24].

$$\sigma_F = \frac{8 \cdot F_m \cdot L \cdot D_0}{\pi \cdot (D_0^4 - D_i^4)} \quad (7)$$

여기서 F_m 은 하중에 의해서 분리막이 파손되는 순간의 힘(N)이며, L은 분리막의 측정시 길이(m), D_0 와 D_i 는 각각 내경과 외경을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 중공사막 기공 구조 분석

비용매와 상호 작용 속도를 예측할 수 있는 용매 및 비용매의 solubility parameter값을 Table 2에 도시하였

다. δ_d , δ_p , δ_h 는 각각 분산효과(dispersion component), 극성효과(polar component), 수소결합 효과(hydrogen bonding component)를 반영하는 solubility parameter 값이며, δ_{tot} 는 아래식을 통해 계산하였다[25].

$$\delta_{tot} = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (8)$$

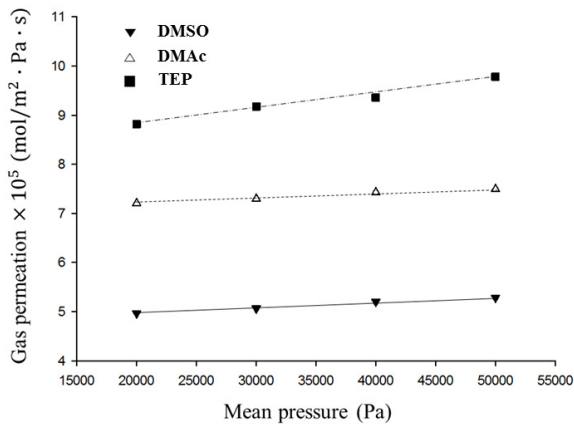
비용매인 물과 가장 큰 친화력을 나타낼 수 있는 수소결합 효과 parameter 값은 10.2로 모두 동일하며, 극성효과 parameter 값을 이용하여 물과 혼화성을 판단할 수 있다. DMSO, DMAc, TEP 순으로 큰 극성효과 parameter 값을 가지며, 비용매인 물과 혼화성이 커져 빠른 상호작용 속도를 가지게 되는 것을 알 수 있다.

비용매와 상호작용 속도가 다른 용매를 사용하여 제조한 중공사막의 단면의 SEM 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4.(a), (b)은 DMSO 용매를 사용하여 제조한 중공사막의 단면이며, 내경 및 외경은 각각 2320, 1630 μm 로 이미지를 통해 실측하였다. 중공사막 내부에는 큰 지상 구조가 형성되고 외부에는 망상 구조가 형성되어 비대칭 구조를 갖는다. DMSO 용매를 사용할 경우 방사액이 내부응고제에 의해 빠르게 상전이가 일어나 에어갭(air gap)을 통과하기 전 대부분의 지상 구조를 형성시킨 것으로 판단된다. Fig. 4.(c), (d)는 DMAc 용매로 제조한 알루미늄 중공사막의 단면이며, 외경 및 내경은 각각 1700, 920 μm 이었다. 중공사막 단면에서 내부 및 외부에 모두 지상 구조가 형성되고 그 사이에 망상 구조가 형성되었다. DMAc 용매를 사용할 경우 에어갭을 지나면서 일부 방사액이 내부응고제에 의해 상전이 되어 내부의 지상 구조를 형성하였으며, 상전이가 되지 않은 외부의 방사액이 에어갭을 지나 외부응고제에 의해 상전이가 일어나 외부의 지상 구조를 형성한 것으로 판단된다.

DMSO와 DMAc 중공사막을 같은 조성과 방사조건으로 제조하였으나 내경과 외경이 다른 것을 알 수 있

Table 3. Hollow Fiber Membrane Pore Property

	DMSO	DMAc	TEP
Outer diameter	2.32	1.70	1.73
Inner diameter	1.63	0.92	1.03
Pore size (μm)	0.1836	0.1608	0.2452
Surface Porosity (m^{-1})	2893	4791	1961
Porosity (%)	58.9	57.8	63.9

**Fig. 5.** Gas permeation of alumina hollow fiber membrane.

다. 중공사막의 내경과 외경은 중공사막을 방사하는 과정에서 증력으로 인한 연신 작용에 의해 달라지며, 연신의 정도는 방사액의 점도에 따라 달라지는 것으로 판단된다. C. X. Chen의 연구에서 DMSO와 DMAc 용매에 PESf를 같은 조성으로 녹일 경우 DMSO용액이 DMAc용액에 비해 높은 점도 값을 가지는 것이 보고되었으며, 높은 점도를 가지는 DMSO 방사액을 이용하여 중공사막을 방사할 경우 DMAc의 경우보다 연신의 영향이 작아져 큰 내경과 외경을 가지게 된다[26].

Fig. 4.(e), (f)은 도프용액 용매로 TEP를 사용한 중공사막의 단면이며, 중공사막 전체에 망상 구조가 형성된 대칭형구조를 나타낸다. 이는 TEP 용매가 비용매와 느린 상호작용을 하여 지상 구조를 형성하지 않은 것으로 판단된다. SEM 분석을 통하여 중공사막 방사액 제조에 사용된 용매의 종류에 따라 변화하는 기공 구조를 확인하였으며, 내경 및 외경을 SEM 이미지로 실측한 값을 Table 3에 나타내었다.

3.2. 알루미늄 중공사막 기공도 분석

밀도측정법을 이용하여 알루미늄 중공사막의 기공도를 측정할 결과를 Table 3에 나타내었다. 망상 구조를

가지는 TEP 용매로 제조한 알루미늄 중공사막의 기공도는 63.9%로 지상 구조를 가지는 알루미늄 중공사막에 비해 높은 기공도를 나타낸다. DMSO 용매로 제조한 중공사막의 기공도는 58.9%로 DMAc 용매로 제조한 중공사막에 비해 높게 측정되었으며, 내부의 거대 지상 구조로 인해 높은 기공도를 갖는 것으로 보인다.

3.3. 기공 구조에 따른 기체투과 특성

각 중공사막에 대하여 측정된 기체투과도 결과를 Fig. 5에 도시하였으며, 기체투과도 데이터를 바탕으로 계산한 기공 크기와 표면기공도를 Table 3에 나타내었다. TEP 용매를 사용한 중공사막의 기공 크기는 0.2452 μm 로 가장 컸으며, DMAc 용매를 사용한 중공사막의 기공 크기는 0.1608 μm 로 가장 작았다. 세 가지 중공사막의 기공 크기에서의 기체흐름은 Poiseuille diffusion과 Knudsen diffusion의 두 가지 메커니즘으로 흐르게 되며, 기공크기가 클수록 확산속도가 빠른 Poiseuille diffusion이 지배적이다. 기공 크기가 가장 큰 TEP 용매를 사용한 중공사막이 기공 크기가 작은 다른 두 가지 중공사막에 비해 높은 기체투과특성을 가졌다. DMSO 용매를 사용한 중공사막의 경우 DMAc를 사용한 중공사막에 비해 큰 기공 크기와 기공도를 가졌으나 낮은 기체투과 특성을 나타낸다. DMSO 용매를 사용한 중공사막의 경우 상전이 과정 중 Fig. 1과 같이 큰 지상 구조가 형성되면서 거대 기공을 채우고 있던 알루미늄 분말과 고분자가 주변으로 밀려나면서 상대적으로 치밀해지는 부분을 형성하게 되며, 소결 과정 중 폐기공이 쉽게 형성되어 유효 표면 기공도가 감소하게 된다. DMSO로 제조한 중공사막의 표면기공도는 DMAc로 제조한 중공사막에 비해 60.3% 낮으며 이로 인해 DMAc로 제조한 중공사막에 비해 큰 기공크기를 가졌지만 낮은 기체투과도를 가지게 된다.

Table 4. Mechanical Strength and Porosity of Alumina Hollow Fiber Membrane

	DMSO	DMAc	TEP
Bending strength (MPa)	54.67	48.03	30.01

3.4. 기계적 강도 측정

중공사막 휨강도 측정 결과를 Table 4에 도시하였다. DMSO 용매를 사용한 중공사막의 휨강도가 54.67 MPa로 가장 컸으며, DMAc 용매를 사용한 경우는 48.03 MPa, TEP 용매를 사용한 경우는 30.01 MPa로 가장 낮았다. 세라믹 중공사막의 휨강도 측정은 재료 특성상 연신작용이 없이 파단되며, 치밀한 구조를 갖는 중공사막일수록 높은 강도 특성을 나타낸다. DMSO 용매를 사용한 중공사막은 낮은 표면기공도와 작은 기공 크기로 다른 중공사막에 비해 치밀한 구조를 갖는 것을 알 수 있으며, 높은 기계적 강도를 가진다. 반대로 망상구조인 TEP 용매로 제조한 중공사막은 큰 기공 크기와 높은 기공도로 치밀하지 못한 구조를 가지며, 낮은 기계적 강도 특성을 나타낸다. DMAc 용매로 제조한 중공사막은 기공 크기는 DMSO로 제조한 중공사막에 비해 작으나 높은 표면기공도로 DMSO로 제조한 중공사막보다 낮은 기계적 강도를 나타낸다.

4. 결 론

비용매와 상호작용 속도가 다른 용매를 이용해 기공 구조를 제어한 중공사막을 제조하였으며, 중공사막의 단면을 SEM으로 분석하여 각 용매에 따른 기공 구조를 확인하였다. TEP 용매를 사용할 경우 전체적으로 망상 구조가 형성된 대칭형 중공사막이 제조되었다. DMSO, DMAc 용매를 사용할 경우 지상 구조와 망상 구조의 복합 구조를 갖는 중공사막이 제조되었다. DMSO 용매를 사용할 경우 DMAc에 비해 상대적으로 빠른 상전이 가 일어나 내부에 큰 지상 구조가 형성되었으며, DMAc의 경우 내부 및 외부 모두 지상 구조가 나타났다.

기체투과실험, 기공도 측정을 통해 기공 구조에 따른 기공 특성을 고찰하였다. 망상 구조가 발달한 TEP 용매로 제조한 중공사막의 기체투과도는 50 kPa에서 로 가장 높은 기체투과특성을 나타냈다. 이에 반해 지상 구조가 형성될수록 폐기공이 증가하여 낮은 기체투과 특성을 보이며, DMSO 용매를 사용하여 제조한 중공사막의 기체투과도는 이었다. 기체투과특성과는 반대로

강도측정에서는 지상 구조가 발달한 중공사막이 높은 강도를 보였으며, 개기공이 많은 망상구조 중공사막은 낮은 강도 특성을 가진다.

본 연구에서 기공 구조가 다른 중공사막 제조법을 제시하였으며, 기공 구조에 따라 여러 특성이 변하는 것을 확인하였다. 알루미늄 중공사막은 지지체, 담지체, 접촉막, 여과막 등 활용 범위가 넓으며 본 연구의 결과를 바탕으로 최적의 중공사막을 제조할 수 있는 바탕이 될 것으로 기대된다.

감 사

본 논문은 2014년도 미래창조과학부의 재원으로 (재)한국이산화탄소포집 및 처리연구개발센터의 지원을 받아 수행된 연구입니다(No. 2014M1A8A1049314).

Reference

1. T. C. Merkel, H. Lin, X. Wei, and R. Baker, "Power plant post-combustion carbon dioxide capture: an opportunity for membranes", *J. Membr. Sci.*, **359**, 126 (2010).
2. M. M. Pendergast and E. M. V. Hoek, "A review of water treatment membrane nanotechnologies", *Energy & Environmental Sci.*, **4**, 1946 (2011).
3. G. Ciardelli, L. Corsi, and M. Marcucci, "Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry", *Resources conservation and recycling*, **31**, 189 (2001).
4. F. Fu and Q. Wang, "Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review", *J. of environmental management*, **92**, 407 (2011).
5. K. Scott and R. Hughes, "Industrial membrane separation technology", Springer Science & Business Media (2012).
6. Y. S. Kim, F. Wang, M. Hickner, S. McCartney, Y. T. Hong, W. Harrison, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, "Effect of acidification treatment

- and morphological stability of sulfonated poly (arylene ether sulfone) copolymer proton exchange membranes for fuel cell use above 100° C”, *J. Polym. Sci.*, **41**, 2816 (2003).
7. A. Sharma, S. P. Thampi, S. V. Suggala, and P. K. Bhattacharya, “Pervaporation from a dense membrane: Roles of permeant-membrane interactions, Kelvin effect, and membrane swelling”, *Langmuir*, **20**, 4708 (2004).
 8. S. Uemiyu, T. Matsuda, and E. Kikuchi, “Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics”, *J. Membr. Sci.*, **56**, 315 (1991).
 9. Z. Lai, G. Bonilla, I. Diaz, J. G. Nery, K. Sujaoti, M. A. Amat, E. Kokkoli, O. Terasaki, R. W. Thompson, and M. Tsapatsis, “Microstructural optimization of a zeolite membrane for organic vapor separation”, *Science*, **300**, 456 (2003).
 10. C. Cui, M. He, and B. Hu, “Membrane solid phase microextraction with alumina hollow fiber on line coupled with ICP-OES for the determination of trace copper, manganese and nickel in environmental water samples”, *J. of hazard. mater.*, **187**, 379 (2011).
 11. H. P. Hsieh, R. R. Bhave, and H. L. Fleming, “Microporous alumina membranes”, *J. Membr. Sci.*, **39**, 221 (1988).
 12. L. Shan, J. Shao, Z. Wang, and Y. Yan, “Preparation of zeolite MFI membranes on alumina hollow fibers with high flux for pervaporation”, *J. Membr. Sci.*, **378**, 319 (2011).
 13. E. Gbenedio, Z. Wu, I. Hatim, B. F. K. Kingsbury, and K. Li, “A multifunctional Pd/alumina hollow fibre membrane reactor for propane dehydrogenation”, *Catalysis Today*, **156**, 93 (2010).
 14. M. P. Gimeno, Z. T. Wu, J. Soler, J. Herguido, K. Li, and M. Menéndez, “Combination of a two-zone fluidized bed reactor with a Pd hollow fibre membrane for catalytic alkane dehydrogenation”, *Chem. Eng. J.*, **155**, 298 (2009).
 15. S. Koonaphapdeelert, Z. Wu, and K. Li, “Carbon dioxide stripping in ceramic hollow fibre membrane contactors”, *Chem. Eng. Sci.*, **64**, 1 (2009).
 16. H. J. Lee, E. Magnone, and J. H. Park, “Preparation, characterization and laboratory-scale application of modified hydrophobic aluminum oxide hollow fiber membrane for CO₂ capture using H₂O as low-cost absorbent”, *J. Membr. Sci.*, **494**, 143 (2015).
 17. R. Faiz, M. Fallanza, I. Ortiz, and K. Li, “Separation of olefin/paraffin gas mixtures using ceramic hollow fiber membrane contactors”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52**, 7918 (2013).
 18. Y. S. Lin, K. J. De Vries, and A. J. Burggraaf, “Thermal stability and its improvement of the alumina membrane top-layers prepared by sol-gel methods”, *J. Membr. Sci.*, **26**, 715 (1991).
 19. X. Tan, S. Liu, and K. Li, “Preparation and characterization of inorganic hollow fiber membranes”, *J. Membr. Sci.*, **188**, 87 (2001).
 20. B. F. K. Kingsbury, and K. Li, “A morphological study of ceramic hollow fibre membranes”, *J. Membr. Sci.*, **328**, 134 (2009).
 21. G. R. Guillen, Y. Pan, M. Li, and E. M. V. Hoek, “Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: a review”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**, 3798 (2011).
 22. A. Mansourizadeh, “Experimental study of CO₂ absorption/stripping via PVDF hollow fiber membrane contactor”, *Chemical Engineering Research and Design*, **90**, 555 (2012).
 23. K. Li, “Ceramic membranes for separation and reaction”, John Wiley & Sons, New York (2007).
 24. J. P. Kim, E. Magnone, J. H. Park, and Y. Lee, “Oxygen production of tubular module with La_{0.6}Sr_{0.4}Ti_{0.3}Fe_{0.7}O_{3- δ} coated Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3- δ} membrane”, *J. Membr. Sci.*, **403**, 188 (2012).
 25. A. F. M. Barton, “Handbook of Solubility Parameters and other cohesion parameters”, CRC Press, Boca Raton, FL (1983).
 26. W. N. Sun, C. X. Chen, J. D. Li, and Y. Z. Lin, “Ultrafiltration Membrane Formation of PES-C, PES and PPESK Polymers with Different Solvents”, *Chinese J. Polym. Sci.*, **02**, 27 (2009).