

<http://dx.doi.org/10.17703/JCCT.2018.4.2.211>

JCCT 2018-5-28

## 기능성 카본막의 제조 Mechanism에 관한 연구

### Study on manufacturing mechanism of functional carbon membrane

배상대

Sang-Dae Bae

**요약** 흡착과 막을 융합시킨 분리기술은 수처리와 같은 환경 분야에서 많은 응용이 기대된다. 이 융합기술에 막분리 공정에서 문제가 되는 막 fouling을 억제시키기 위해 막표면에 카본휘스커를 성장시킨 기능성 카본막을 개발하였다. 본 연구에서는 기능성 카본막의 제조 Mechanism을 밝히기 위해, 각각의 혼합비율인 폴리머라텍스로 전처리를 하고 CVD(Chemical Vapor Depositing)법에 따라 막을 제조하였다. 이 막을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope(SEM)), CHN분석기(Elemental Analyzer), X-선회절법(X-Ray Diffraction(XRD))으로 분석하였다. 그 결과 3번막(PVdC(PolyVinyl di-Chloride):PVC(Polyvinly Chloride)=4.5:55)의 경우가 카본휘스커의 직경과 밀도가 높았다. 이것은 폴리머라텍스의 수소함유량에 따라 카본휘스커의 직경과 밀도를 조절하는 것이 가능할 것으로 보인다.

**주요어** : 카본막, 카본휘스커, 제조 메커니즘, 폴리머라텍스, 수처리

**Abstract** Separation technology combining adsorption and membrane is expected to be applied in many fields such as water treatment. In this fusion technique, a functional carbon membrane having a carbon whisker grown on the surface of the membrane was developed to inhibit membrane fouling, which is a problem in the membrane separation process. In this study, to elucidate the mechanism of manufacturing the functional carbon membrane, the membrane was pretreated with the polymer latex of each mixing ratio and the membrane was formed by the CVD (Chemical Vapor Deposition) method. The membrane was analyzed by scanning electron microscope (SEM), CHN analyzer (Elemental Analyzer), and X-ray diffraction (XRD). As a result, the diameter and density of carbon whiskers were higher in case of polyvinyl di-chloride (PVdC): polyvinyl chloride (PVC) = 4.5: 55. It seems possible to control the diameter and density of the carbon whiskers according to the hydrogen content of the polymer latex.

**Key words** : Carbon membrane, Caron whisker, Manufacturing mechanism, Polymer latex, Water Treatment

### 1. 서 론

최근 산업기술의 발전으로 편리하고 실용적인 제품이 많이 개발되고 시판되어 윤택한 생활을 누리고 있

다. 산업기술의 발전에 따른 장점도 있으나 이를 생산하는 공정상에서 발생하는 오염물질 및 부산물의 종류가 늘어간다는 단점도 있다[1]. 이 중에는 우리 생활과 밀접한 관계가 있는 공기질과 수질분야에서 미세먼지

\*정회원, 신라대학교 화학공학과  
접수일: 2018년 2월 26일, 수정완료일: 2018년 3월 18일  
게재확정일: 2018년 4월 13일

Received: February 26, 2018 / Revised: March 18, 2018

Accepted: April 13, 2018

\*Corresponding Author: baesd@silla.ac.kr

Dept. of Chemical Engineering, Silla Univ., Korea

와 오염수의 형태로 우리생활을 불편하게 하고 있다. 우리나라는 수질분야에서 양질의 마시는 물을 공급하기 위하여 1990년대 초부터 고도정수처리공정을 도입하고 있다. 이 기술은 기존의 정수처리공정에 흡착, 막분리, 오존처리 등과 같은 고도의 정수처리공정을 도입한 것으로 최근에 와서 막분리의 기여도가 높아지고 있다[2].

막분리는 원수로부터 목적물질을 분리·정제가 가능하여 전체공정의 운전비를 낮추어 경제적이며, 기존의 방법으로 처리가 어려웠던 물질까지 제거가 가능하다 [3]. 또한 원수의 성상에 따른 제거물질이 정해지면 막의 종류에 따라 막모듈이 정해지며, 처리용량과 목표수질에 맞춘 막분리 공정의 설계가 가능하다. 그러나 막분리 공정의 단점으로는 막파울링 문제에 따른 공정상의 투과유속의 감소로 전체공정의 효율을 크게 감소시킨다. 투과유속의 감소 원인으로는 입자성 물질에 따른 막공경의 축소와 용존성 물질의 막내부 축적 및 화학적 반응 등을 들 수 있다[4]. 이와 같이 성질이 다른 입자성 물질과 용존성 물질을 제거하기 위해서는 막분리와 흡착 등의 공정상의 융합이 필요하다[5].

본 연구실에서는 선행연구로 입자성 물질과 용존성 물질의 제거가 가능한, 즉 흡착과 분리기능을 융합한 활성 카본막(Activated carbon membrane)을 개발하였다. 또한 막분리 공정에서 가장 문제가 되고 있는 막 파울링을 억제시키기 위하여 막표면에 카본휘스커(Carbon whisker)를 부착시킨 기능성 카본막(Functional carbon membrane)을 개발하였다[6].

따라서 본 연구에서는 기능성 탄소막의 제조 Mechanism을 연구하여 제작 조건과 재료의 종류에 따라 형성되는 막의 성상을 연구하고 그 결과를 바탕으로 목적제거물질을 제거하는데 가장 적합한 기능성 카본막 제조를 위한 기초 데이터를 만들려고 한다.

## II. 연구방법

표 1. 제조 조건

Table 1. Manufacturing conditions

Mem. No.	Polymer ratio PVdC : PVC	Rate of C/H	Dipping time (sec)	Deposition time (min)	Deposition temp. (°C)
1	-	-	20	20	1100
2	90 : 10	12.3			
3	70 : 30	10.1			
4	45 : 55	8.7			

### 1. 실험방법

#### 1) 막 제조법

기능성 카본막의 제조 Mechanism을 비교하기 위해 2가지의 막을 제조하였다. 표 1.과 같이 1번막은 세라믹 튜브(내경 9mm, 외경 11mm, ) 위에 0.5M의 Ferric sulfate ( $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ ) 수용액에 침적, 건조시킨 후, CVD (Chemical Vapor Deposition) 장치에 넣어 승온 속도 10°C/min로, 300°C에서 30분간 안정시킨 후, 다시 1100°C까지 온도를 올린 다음, 30분간 안정시킨 후, 20% 메탄 함유 질소가스를 탄소원으로 하고 증착시간 20분으로 제조하였다[6]. 2-4번막은 먼저 폴리머 라텍스 (Polyvinylidene chrolide, (PVdC)와 Polyvinyl chloride, (PVC))를 침적, 건조시킨 후, 1번막과 같이 제조하였다[6]. 표 1.에 1-4번막의 제조 조건을 나타냈다.

### 2. 분석방법

#### 1) 주사전자현미경(SEM)

제조한 1-4번막의 제조온도 및 폴리머라텍스의 혼합비율에 따른 막표면의 변화를 비교하고자 주사전자현미경 관측을 하였다. 사용한 분석기기는 Scanning electron microscope (SEM, Topcom, SM-300(Japan))을 사용하였다[6].

#### 2) CHN분석기(Elemental Analyzer)

막 제조시 사용한 폴리머라텍스 3종을 CHN분석을 실시하였다. 폴리머라텍스의 PVdC와 PVC 혼합비율에 따라 CHN의 비율이 다르며 특히 수소의 함유량이 카본휘스커 성장에 영향을 주는 것으로 알려져 있다[수소]. 또한 카본의 함유량에 따라 카본 휘스커의 직경 및 면밀도에도 영향을 미치는지 CHN분석을 통해 확인하였다. 사용한 분석기기는 5E-CHN200 CHN Ultimate analyzer(China)를 사용하였다.

3) X-선회절법(XRD)

폴리머라텍스와 Ferric sulfate를 혼합한 다음 충분히 건조시킨 후, CVD장치에 넣어 막의 제조시와 같은 조건으로 카본 증착을 한 시료로 XRD를 분석하였다. 사용된 X-선 에너지는 Si(111) double crystal monochromater를 사용하였으며, 사용한 분석기기는 Model M/Max-III A(Japan)를 사용하였다[7].

III. 결과 및 고찰

1. 분석결과


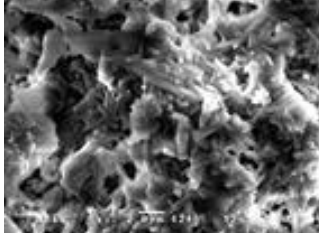
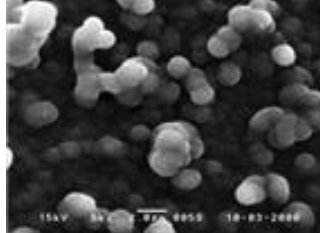
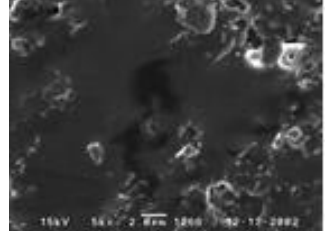
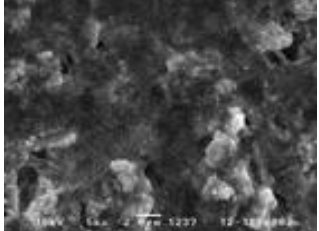
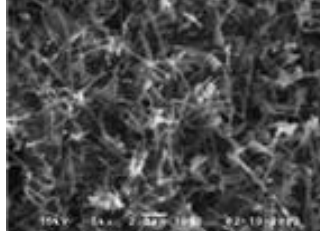
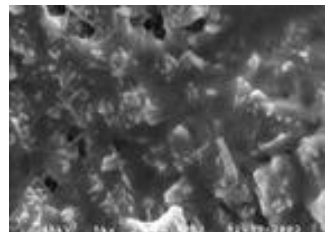
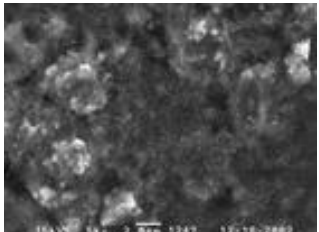
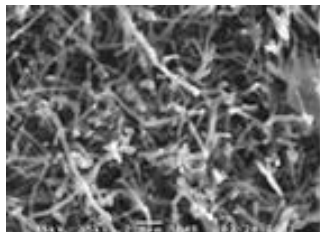

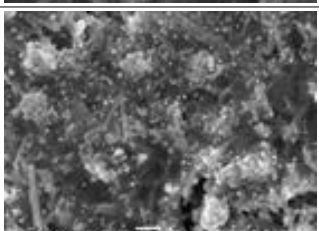

1) 주사전자현미경(SEM)

1-4번막의 각 단계별 막표면을 SEM으로 관측하

고 그 결과를 표 2에 나타냈다. SEM분석을 위하여 막을 Drying stage(건조단계), Nucleation stage(핵화단계), After deposition stage(증착이후의 단계)로 나누어 제조하였다. Drying stage에서 각 막을 비교해보면 1번 막의 경우가 폴리머라텍스의 dipping 없이 Ferric sulfate만을 dipping한 막으로 막표면이 균일하지 않고 2-3번막은 폴리머라텍스 처리 후로 PVdC와 PVC의 혼합비율에 따라 차이는 있지만 표면처리가 균일하게 이루어진 것으로 판단된다. Nucleation stage는 Drying stage가 끝나고 각 막을 CVD반응기에 넣고 온도를 올려 약 700℃에서 폴리머라텍스는 탄화되고 Ferric sulfate가 핵화되어 막표면에 작은 점들을 이루고 있다. 2-4막으로 갈수록 점의 크기나 면밀도가 증가하는 것

표 2. 제조과정별 막표면 SEM 결과(건조단계, 핵화단계, 증착이후 단계)

Table 1. Membrane surface SEM results for each manufacturing process(Drying stage, Nucleation stage, After deposition stage)

Mem. No.	Drying stage	Nucleation stage	After deposition stage
1			
2			
3			
4			

을 알 수가 있다. After deposition stage에서는 Nucleation stage에서 생성된 점들이 카본휘스커의 핵이 되어 1100°C에 20% 메탄-질소 혼합가스를 공급시켜 각 막표면에 카본휘스커를 성장시켰다. 폴리머라텍스 dipping이 없었던 1번막과 폴리머라텍스 dipping이 있었던 2-4번막의 카본휘스커의 형상은 확연히 다른 모습을 보이고 있다. 1번막은 직경 약 1-2 $\mu\text{m}$ 정도의 카본휘스커가 성장했으나 길이는 짧은 성장을 보였다. 반면에 2-4번막은 직경이 약 0.4, 0.6, 0.8 $\mu\text{m}$ 정도의 카본휘스커가 성장하였으며 막1번에 비해 길이도 더 길어진 것을 확인 할 수 있었다.

2) CHN분석기(Elemental Analyzer)

폴리머라텍스의 PVdC와 PVC 혼합비율이 다른 3종을 CHN분석을 실시하여 그 결과를 그림 1.에 나타냈다. PVdC:PVC = 90:10인 2번막의 경우 C, H, N은 30.7%, 2.5%, 0.9%, PVdC:PVC = 70:30인 3번막의 경우 C, H, N은 35.5%, 3.5%, 1.0%, PVdC:PVC = 45:55인 4번막의 경우 C, H, N은 43.5%, 5.0%, 1.1%로 나타났다. 이 결과는 PVdC 함유량이 높을수록 Cl의 함유량이 높아 반대로 H<sub>2</sub>의 함유량은 낮다. 표 1에 나타낸 것과 같이 C/H비

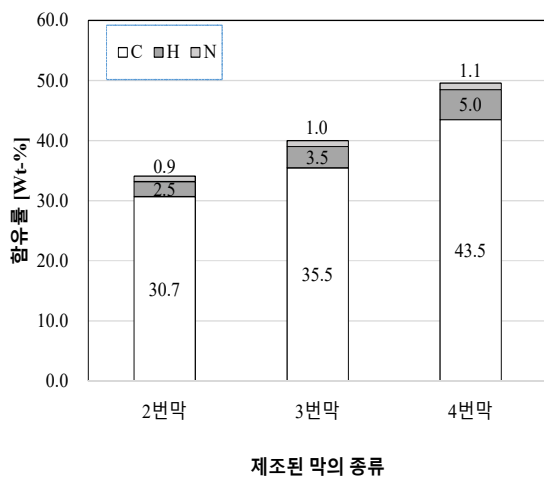


그림 1. 폴리머라텍스의 혼합비율에 따른 CHN 분석 결과  
Figure 1. CHN analysis result by mixing ratio of polymer latex

가 2번막에서 4번막으로 갈수록 12.3, 10.1, 8.7로 낮아지는 것을 알 수 있다. 이는 4번막으로 갈수록

H<sub>2</sub>의 함유량이 많아지며 이것이 카본휘스커의 직경과 면밀도에 영향을 준 것으로 판단된다.

3) X-선회절법(XRD)

폴리머라텍스와 Ferric sulfate를 혼합한 다음 충분히 건조시킨 후, CVD장치에 넣어 막의 제조시와 같은 조건으로 카본 증착을 한 시료로 XRD를 분석하였다. 카본휘스커 성장을 위해 Ferric sulfate (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O) 수용액으로 dipping한 후에 막 제조 승온속도와 온도에 맞추어 1100°C에 도달한 후의 Fe 촉매의 변화를 그림 2.에 나타냈다. 이 결과로부터 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O가 H<sub>2</sub> 함유량에 따라 Fe산화물(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO)이 환원되어 Fe로 변환 될 것을 알 수 있다. 이는 H<sub>2</sub> 함유량에 따라 카본휘스커의 형상과 직경 등을 결정지을 수 있는 중요한 인자로 평가할 수 있다.

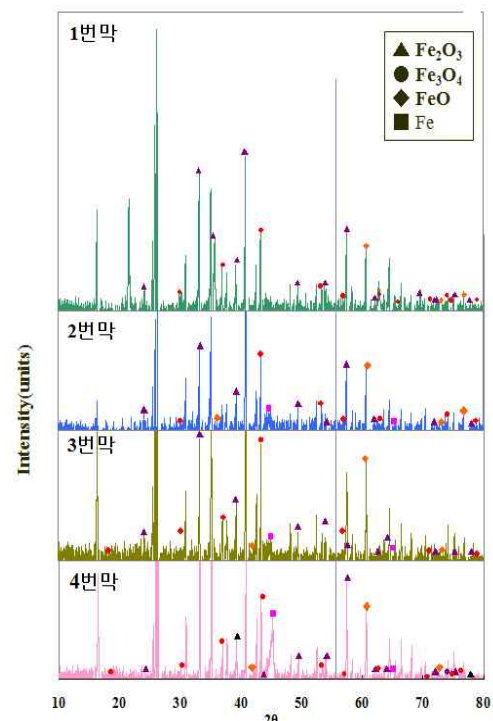


그림 2. 제조된 막들의 XRD결과  
Figure 2. XRD results of the prepared functional carbon membrane

#### IV. 결 론

본 연구에서는 폴리머라텍스를 dipping 하지 않은 1번막과 폴리머라텍스의 PVdC:PVC의 혼합비율이 다른 2-4번막을 제조하고, 이 막들의 제조 Mechanism을 밝히기 위하여 주사전자현미경, CHN분석, X-선회절법으로 분석을 실시한 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 주사전자현미경 결과: 폴리머라텍스를 dipping 하지 않은 1번막과 폴리머라텍스의 PVdC:PVC의 혼합비율이 다른 2-4번막을 건조단계에서 비교한 결과, 1번막의 경우가 폴리머라텍스가 막표면에 존재하지 않아 지지대로 사용한 세라믹의 막표면과 거의 비슷한 형태를 보였다. 2-4번막의 경우는 PVdC:PVC=90:10인 2번막의 경우가 표면처리가 깨끗한 것으로 나타났다. 이 결과는 Cl의 함유량이 많아 공극이 많은 세라믹 지지대에 잘 dipping 된 것으로 판단된다. 핵화단계에서는 막표면이 깨끗하지 않던 1번막의 경우는 세라믹 지지대의 세공경사이에 Fe촉매들이 핵화를 일으켜 미립자를 형성하였고, 2-4번막의 경우는 표면이 깨끗하여 전체적으로 미립자의 사이즈와 분포가 비교적 균일할 것으로 나타났다. 증착이후 단계에서는 폴리머라텍스 dipping이 없었던 1번막과 폴리머라텍스 dipping이 있었던 2-4번막의 카본휘스커의 형상은 확연히 다른 모습을 보이고 있다. 1번막은 직경 약 1-2 $\mu$ m 정도의 카본휘스커가 성장했으나 길이는 짧은 성장을 보였다. 반면에 2-4번막은 직경이 약 0.4, 0.6, 0.8 $\mu$ m 정도의 카본휘스커가 성장하였으며 1번막에 비해 길이도 더 길어진 것을 확인할 수 있었다.

2. CHN분석 결과: 폴리머라텍스의 PVdC와 PVC 혼합비율이 다른 3종을 CHN분석을 실시하였다. 폴리머라텍스 dipping을 실시하지 않은 1번막은 CHN분석을 실시하지 않았다. PVdC:PVC = 90:10인 2번막의 경우 C, H, N은 30.7%, 2.5%, 0.9%로 C/H비가 12.3으로, PVdC:PVC = 70:30인 3번막의 경우 C, H, N은 35.5%, 3.5%, 1.0%로 C/H비가 10.1로, PVdC:PVC = 45:55인 4번막의 경우 C, H, N은 43.5%, 5.0%, 1.1%로 C/H비가 8.7로 나타났다. 이 결과는 PVdC 함유량이 높을수록 함유된 Cl량이 많고 반대로 H<sub>2</sub>의 함유량은 낮다. 폴리머라텍스의 Cl 함유량이 많아질수록 건조단계의 결과와

같이 표면이 깨끗하게 처리가 되었으며, H<sub>2</sub> 함유량이 많아질수록 핵화단계와 같이 Fe미립자의 크기와 분포가 커짐을 알 수 있다. 이 결과를 바탕으로 증착이후의 결과도 생성된 카본휘스커의 직경, 길이, 면밀도가 커지는 것을 알 수 있다.

3. X-선회절법(XRD) 결과: 폴리머라텍스와 Ferric sulfate를 혼합한 다음 충분히 건조시킨 후, CVD장치에 넣어 막의 제조시와 같은 조건으로 카본 증착을 한 시료로 XRD를 분석하였다. 폴리머라텍스의 경우 700 $^{\circ}$ C 전후로 탄화가 일어나 카본을 제외한 다른 성분들은 남아 있지 않은 것으로 나타났다. 특히 PVdC와 PVC에 함유되어 있던 Cl이 Cl<sub>2</sub>가스로 배출되고 그 사이트가 흡착 사이트로 전환된다. Ferric sulfate의 경우는 카본휘스커 성장을 위해 Ferric sulfate (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O) 수용액으로 dipping한 후에 막 제조 승온속도와 온도에 맞추어 1100 $^{\circ}$ C에 도달한 후의 Fe 촉매의 변화를 분석하였다. 이 결과로부터 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O가 H<sub>2</sub>의 함유량에 따라 Fe산화물(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO)이 환원되어 Fe로 변한 것을 알 수 있다. 이는 H<sub>2</sub> 함유량에 따라 카본휘스커의 형상과 직경 등을 결정지을 수 있는 결정적인 요소로 평가할 수 있을 것으로 판단된다.

위 결과를 종합해 보면, 본 연구에서는 기능성 탄소막의 제조 Mechanism을 밝히기 위하여, 제막 조건과 재료의 종류에 따라 막을 제조하였으며 이를 분석하였다. 이는 형성되는 막의 형상이 제막 조건과 재료의 종류에 따라 달라지는 것을 의미한다. 결론적으로 이 연구결과는 우리가 제거하고자 하는 목적물질의 성장에 따라 흡착기능을 하는 흡착사이트 제조가 가능하며 또한 막파울링을 억제시키는 카본휘스커의 제조가 가능할 것으로 보인다.

## References

- [1] S.H. Lee, V. Mariappan, D.C. Won, J.K. Shin and S.Y. Yang, "Design of In-situ self-diagnosable smart controller for integrated algae monitoring system", *Int. Jour. Adv. Cul. Tech.(IJACT)* 5(1) pp. 64-69
- [2] K.S. Kim, D.S. Moon, H.J. Kim, S.W. Lee, H. Ji, H.J. Jung and H.J. Won, "The effect of feed treatment on permeate flux during membrane separation", *Jour. Kor. Soc.*, 17(1) pp. 13-119, 2014
- [3] Wiliam, W. J., and McClellan, S. A. "A treatment process comes of age", *J. AWWA*, 81(11), pp. 47-51(1989)
- [4] Lindau, J., Jönsson, A. S., and Bottino, A., "Flux Reduction of Ultrafiltration Membrane with Different Cut-Off due to Adsorption of a Low-Molecular-Weight Hydrophobic Solute-Correlation between Decline and Pore Size". *Jour. Membrane Science*, 149, pp. 11-20, 1989
- [5] Zhang, M., Li, C., Benjamin, M.M., and Chang, Y., "Fouling and Natural Organic Matter Removal in Adsorbent/Membrane systems for drinking water treatment", *Environ. Sci. Tech.*, 37, pp. 1663-1669, 2003
- [6] S.D. Bae and Y.H. Cho, "A study on manufacture of novel activated carbon membrane with carbon whiskers(N-ACM) and its assessment of application with water treatment", *Jour. Kor. Soc. Wat. Sci. Tech.* 17(1), pp. 119-125, 2009
- [7] S.K. Rha and Y. S. Lee, "Estimation of Phase Ratio for TiO<sub>2</sub> Powders by XRD and XAS", *Jour. Kor. Cera. Soc.*, 49(5), pp. 469-474, 2012