

다공성 멤브레인의 표면 개질에 따른 구조 및 성능 특성에 대한 실험 연구

이상혁* · 김기웅†

Experimental Study on Structural and Functional Characteristics of Surface-Modified Porous Membrane

Sang Hyuk Lee* and Kiwoong Kim†

Abstract With the advances in recent nanotechnology, mass transport phenomena have been receiving large attention both in academic researches and industrial applications. Nonetheless, it is not clearly determined which parameters are dominant at nanoscale mass transport. Especially, membrane is a kind of technology that use a selective separation to secure fresh water. The development of great separation membrane and membrane-based separation system is an important way to solve existing water resource problems. In this study, glass fiber-based membranes which are treated by graphene oxide (GO), poly-styrene sulfonate (GOP) and sodium dodecyl sulfate (GPS) were fabricated. Mass transport parameters were investigated in terms of material-specific and structure-specific dominance. The 3D structural information of GO, GOP, and GPS was obtained by using synchrotron X-ray nano tomography. In addition, electrostatic characteristic and water absorption rate of the membranes were investigated. As a result, we calculated internal structural information using Tomadakis-Sotrichos model, and we found that manipulation of surface characteristics can improve spacer arm effect, which means enhancement of water permeability by control length of ligand and surface charge functionality of the membrane.

Key Words : Mass transport (물질 전달), Membrane(멤브레인), X-ray nano tomography(X-선 나노 단층 촬영), Surface modification(표면개질)

기호설명

ε : 다공성 (Porosity)

τ : 비틀림 (Tortuosity)

K : 투과성 (Permeability)

V_{void} : 공극 부피 (Void Volume)

V_{total} : 총 부피 (Total Volume)

ε_p : 퍼콜레이션 임계값 (Percolation Threshold)

α : 보정값 (Fitted Value)

r_f : 기공 내 가장 짧은 거리

† Department of Mechanical Engineering Hannam University, Daejeon, Korea, Assistant Professor
E-mail : kwkim@hnu.kr

* Nuclear Equipment Qualification & Safety Research Group, Korea Institute of Machinery and Materials (KIMM), Senior Researcher

1. 서론

다양한 자연 현상 및 산업 현장에서 물질 전달은 쉽게 찾아볼 수 있다. 이러한 물질 전달 특성은 해당 물질을 구성하는 재료 성분, 구조 형상 등에 따라 영향을 받기 때문에, 적용되는 분야 및 제품에 따라 요구되는 물질 전달 성능을 충족하기 위한 다양한 응용 연구가 진행되고 있다.⁽¹⁻³⁾ 그 중에서 복잡한 구조 형상을 갖는 다공성 물질을 통해 물질 전달이 이루어질 경우, 다른 일반적인 물질들에 비해 다공성 물질의 내부 구조에 따른 전달되는 물질과의 복잡한 상호작용에 의해 물질 전달 정도가 크게 달라지게 된다.

이러한 다공성 구조를 갖는 멤브레인을 제작하는 과정에서 멤브레인 성능 개선을 위한 표면개질에 있어 다양한 나노 물질(nanomaterial)이 적용되고 있지만, 대부분 해당 멤브레인이 갖는 고유의 기능을 파악하기 위한 연구들이 대부분 진행되고 있다.^(4,6) 또한, 멤브레인 내부 구조 및 형상 특성이 나노 물질의 거동에 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있지만,^(7,9) 나노 물질의 물질 전달 특성을 파악하는데 중요한 정보가 되는 복잡한 3차원 임의의 형상을 갖는 내부 구조에 따른 물질 전달 성능 변화에 대한 연구는 부족한 실정이다. 특히 다공성 멤브레인의 다양한 내부 구조 특성 중에 비틀림 정도는 물질 전달 성능에 밀접한 연관성을 갖는 인자로 알려져 있으며, 이에 다공성 구조의 멤브레인 내의 나노 물질 전달 또는 제거 성능을 향상시키기 위해서는 이러한 내부 구조에 따른 영향을 파악하는 것이 필수적이다.⁽¹⁰⁾

다공성 멤브레인을 이용한 물질 전달의 대표적인 응용 사례로는 담수화 기술이 있는데, 효과적으로 담수를 확보하기 위해서 선택적 분리 과정을 거쳐야 한다.⁽¹¹⁾ 전 세계적으로 물 부족 문제가 심각해지면서 물 시장은 급속도로 성장할 것으로 전망되고 있으며, 이에 따라 담수화 기술이 차지하는 비중이 매년 크게 증가하고 있다. 우리나라도 담수화 기술에 있어서 뛰어난 성장을 이루었으나, 주로 대형 해수 담수화 플랜트 수출 위주로 발전하고 있다. 그러나 우리나라를 비롯하여 전 세계적으로 이러한 대형 담수화 설비가 필요치 않거나, 경제적

으로 확보할 수 없는 저개발 국가들이 여전히 많으며, 기상 이변 혹은 재난 및 전쟁 등을 대비한 군사 및 개인 구호 용도의 수요도 꾸준히 증가하고 있다. 이에 다공성 구조의 멤브레인 특성을 깊이 이해하고 우수한 성능을 갖는 멤브레인 제작 기술의 확보는 수자원 문제를 해결하는데 있어 반드시 선행되어야 한다.

이에 본 논문에서는 보다 효과적인 담수화 멤브레인 제작 기술 확보에 필요한 다공성 구조를 갖는 멤브레인 내부구조 형상 특징에 대한 분석을 진행하였고, 표면개질을 통한 전기화학적 특징 조절 가능성에 대한 기초연구를 수행하였다. 이 때, 다양한 나노 물질을 이용하여 표면개질된 유리 섬유(glass fiber) 기반의 멤브레인을 대상으로 X선 나노 단층 촬영 기술을 활용하여 3차원 내부구조 형상을 취득하고 다공성 물질의 대표적인 형상 지표인 다공성, 비틀림, 투과성을 산출함으로써 구조 정보를 획득하였으며, 해당 다공성 멤브레인의 주요 성능 인자인 정전기적 특성과 수분 흡수율을 실험을 통해 평가하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 표면개질 멤브레인 제작

본 연구에서는 다양한 나노 물질로 표면개질된 멤브레인에 대하여 동일한 조건에서 내부 형상 구조 및 성능 특성을 파악하기 위하여, 하나의 유리 섬유 멤브레인(Millipore, Korea) 시료를 이용하여 Fig. 1과 같이 단계별로 다양한 나노 물질을 처리하여 다양한 표면개질 멤브레인 특성을 분석하였다. 우선 대상으로 하는 유리 섬유 멤브레인은 공극 크기(pore size) 1 μm 를 갖는다. 이러한 멤브레인 시료 표면에 0.4 wt%의 Graphene Oxide 용액(Sigma Aldrich, Korea)을 가압 방식으로 분사함으로써, 멤브레인 시료 표면에 고도로 정렬된 Graphene Oxide 층이 증착된 'GO' 멤브레인 시료를 생성하였다. 해당 GO 시료를 1 mg/ml 농도를 갖는 Poly Styrene Sulfonate 용액(Sigma Aldrich, Korea)에 넣은 후 40°C 오븐에서 2시간 동안 처리하여 'GOP' 멤브레인 시료를 준비하였으며, 마지

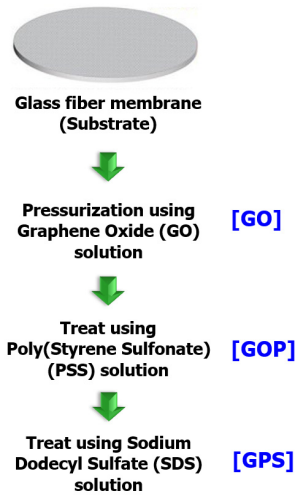


Fig. 1. Illustrative schematic diagram of the sequential modification through pressurization and dipping. The glass fiber-based membrane is treated using GO, PSS, and SDS.

막으로 해당 GOP 시료를 50 mM Sodium Dodecyl Sulfate 용액(Sigma Aldrich, Korea)에서 2시간 동안 처리하여 ‘GPS’ 멤브레인 시료를 준비하였다.

2.2 멤브레인 내부구조 형상 획득

다공성 구조를 갖는 멤브레인의 3차원 내부구조 형상 분석은 Fig. 2와 같은 장치 구성으로 나노 스케일의 X선 이미지 촬영이 가능한 포항 가속기 연구소의 7C 빔라인에서 수행하였다. 해당 실험에서 사용한 촬영 범위(Field of View)는 110 μm x 110 μm 이며, 공간 해상도(Spatial Resolution)은 100 nm이다. 이미지는 Cooled-CCD Camera (VersArray 1300B; Princeton Instrument, Japan)를 통해 취득하였다.⁽¹²⁾ 빔 크기는 100 μm x 100 μm 이고 이미지 취득 시 빔 에너지는 7 keV를 적용하였다.

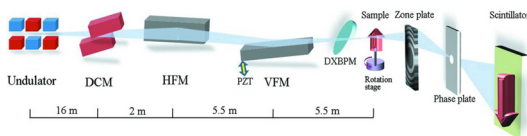


Fig. 2. X-ray nano tomography experimental setup at PLS-II

X선원(X-ray source)는 3 GeV에서 방사하였다. 이 때, 멤브레인 시료는 고정 치구(Sample Holder)에 부착한 다음 0° 에서 1° 간격으로 180° 까지 회전하면서 X선 촬영 이미지는 연속적으로 취득하였다. 취득한 단층 이미지는 OCTOPUS (WoorimTech, Korea) 프로그램을 사용하여 이미지를 보정하고 3차원으로 재구성하였다.

2.2멤브레인 전기적 특성 측정

멤브레인 시료의 전기적 특성을 측정하기 위한 전자력현미경(EFM, Electrostatic Force Microscope)을 사용하여 제작한 멤브레인의 표면 전하 밀도를 측정하였다. 시료 표면의 전기적 특성은 표면과 편향된 원자현미경(atomic force microscope)의 캔틸레버(cantilever) 사이의 정전기력을 측정함으로써 획득할 수 있으며, EFM은 탐침과 시료 사이에 전압을 인가하여 시료 표면을 스캔할 때 시료 표면의 정전기력에 의해서 편향되는 정도로 그 세기를 측정하게 된다.⁽¹³⁾ 이와 같은 시료 표면 전기적 특성 측정 방법을 이용하여 다양한 표면개질을 통해 제작한 멤브레인 표면의 정전기적 특성을 분석하였다.

3. 실험 결과

3.1 다공성 멤브레인 내부구조 특성 분석

본 연구에서 대상으로 하는 멤브레인 시료에 대해 X선 나노 단층 촬영을 통해 얻은 이미지로부터 멤브레인 내부구조 형상 정보를 획득하였다. Fig. 3은 GPS 멤브레인 시료의 특정 단면 및 3차원 재구성한 형상 정보를 보여주고 있다. 이와 같은 이미지 처리 과정에서 다공성 구조 공극과 이를 제외한 영역을 보다 정확히 구분하기 위하여, 취득한 X선 촬영 이미지에 포함된 이상신호(noise)를 제거하기 위해 중간값 필터(median filter)를 사용하였다. 또한, 멤브레인 내부 구조에 대해 3차원 형상 재구성을 위해서는 적절한 임계값(threshold)을 적용하여야 하며, 최적의 임계값을 선정하기 위하여 적합 임계값 설정(adaptive thresholding) 기법을 사

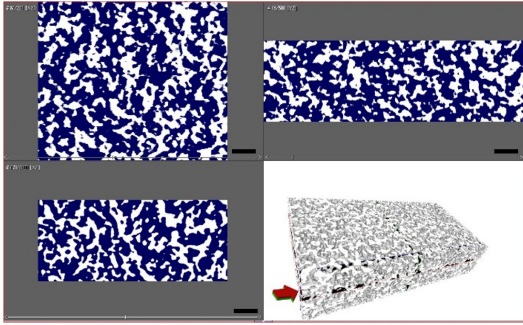


Fig. 3. 3D X-ray nano tomography image of a selected membrane (GPS). XY plane, YZ plane, ZX plane, and reconstructed 3D image. (Scale bar: 100 nm)

용하여 값을 적용하였다.

이와 같이 획득한 3차원 멤브레인 내부 형상으로부터 다공성 물질의 구조적 특성을 나타내는 대표적인 형상 지표인 다공성(porosity), 비틀림(tortuosity) 및 투과성(permeability)을 수치적으로 계산하였다. 우선 멤브레인 시료의 다공성(ϵ)은 다음의 수식을 통해 계산된다.

$$\epsilon = V_{void} / V_{total}$$

이 때, 공극의 부피(V_{void})는 공극 영역에 해당하는 영상 강도(image intensity)값이 0인 픽셀(pixel)의 수를 통해 산출하였으며, 총 부피 (V_{total})는 대상 이미지의 전체 픽셀 수를 적용하였다. 공간 공극률 분포에서 비틀림(τ)과 투과성(K)은 Tomadakis-Sotrichos(T-S) 모델을 사용하여 계산하였다.^(14,15)

$$\tau = \{(1 - \epsilon_p) / (\epsilon - \epsilon_p)\}^\alpha$$

여기서 퍼콜레이션 임계값(ϵ_p , percolation threshold)은 0.11, 보정값(α)은 0.785를 적용하였다.⁽¹⁵⁾ 다공성 멤브레인의 투과성(K) 얻기 위한 식은 다음과 같다.

$$K = \frac{\epsilon}{8(\ln \epsilon)^2} \frac{(\epsilon - \epsilon_p)^{\alpha+2} r_f^2}{(1 - \epsilon_p)^\alpha \{(\alpha+1)\epsilon - \epsilon_p\}^2}$$

여기서 r_f 는 멤브레인에 존재하는 기공 내 가장 짧은거리를 의미한다.

이와 같은 다공성 물질의 구조 형상 지표를 얻기 위한 식을 활용하여 멤브레인 시료 GPS 를 분석한 결과, 다공성(ϵ)은 0.41, 비틀림(τ)은 2.95, 투과성(K)은 2 nm^2 임을 확인하였다. GPS 시료 더불어 GO와 GOP 시료에 대해서도 구조 형상 지표 검토 결과, 다공성 구조의 멤브레인 내부 구조적인 측면에서는 변화가 없기 때문에 동일한 값을 갖음을 확인하였다.

이와 같이 다공성 멤브레인에 대한 내부 구조 형상을 획득할 수 있는 X선 나노 이미지 촬영 기법은 일반적으로 형상을 확인하기 위하여 널리 사용되고 있는 현미경으로 확인이 어려운 내부 구조를 시각화할 수 있을 뿐만 아니라 정량적으로 분석할 수 있음을 보여준다.

3.1 표면개질 멤브레인 성능 특성 분석

표면개질을 위하여 적용한 나노 물질 종류에 따라 분류한 3가지 멤브레인 시료인 GO, GOP, GPS 에 대한 대표 성능 인자인 멤브레인 표면 정전기적 특성 및 수분 흡수율을 분석하기 위한 실험을 수행하였다.

표면개질 방법에 따른 멤브레인 표면 정전기적 특성을 비교 분석하기 위하여, EFM을 통해 분석 대상 멤브레인 시료를 스캔하는 과정에서 캔틸레버 탐침이 편향되는 각도를 Fig. 4와 같이 측정하였다. 이를 보면, 동일 길이를 갖는 구간에 대해 스캔하는 과정에서 멤브레인 표면에서 탐침이 편향되는 정보를 통해 정전기적 특성을 파악할 수 있었다.⁽¹⁶⁾ 이 때, 적용한 표면개질에 따라 멤브레인 표면에서 탐침의 진동 진폭이 차이가 발생하는 것을 확인할 수 있었으며, GPS 시료(약 1.1°)가 다른 시료들에 비해 가장 큰 진폭 변화를 가졌으며, 그 다음으로 GOP(약 0.3°), GO(약 0.1°) 순으로 변화폭을 보였다. 이와 같은 탐침의 편향되는 크기는 멤브레인 표면의 전하 밀도에 비례하며, 이에 GPS 시료가 가장 큰 정전기력을 가짐을 확인하였다.

표면개질에 따른 멤브레인 표면의 젖음성을 확인하기 위한 수분 흡수율을 비교 분석하기 위하여,

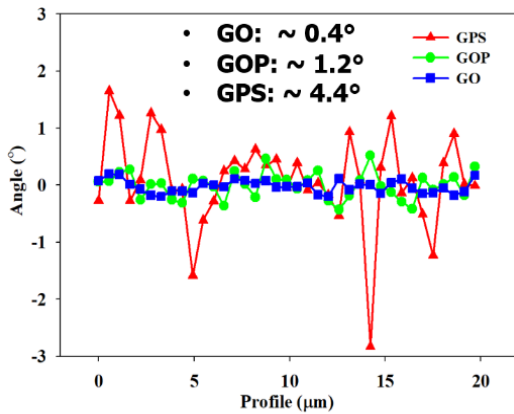


Fig. 4. Comparison of relative electrostatic force of GO, GOP, and GPS

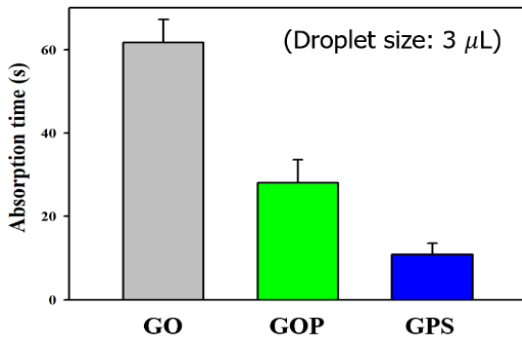


Fig. 5. Absorption duration of water drop on GO, GOP, and GPS surface

부피가 $3 \mu\text{L}$ 를 갖는 물방울을 표면에 올리고 완전히 흡수되는데 걸리는 시간을 Fig. 5와 같이 측정하였다. 표면 접촉각 측정장비(smardrop, Femtomed, Korea)를 이용하여 계면에 물방울을 얹히고 카메라를 통해 계면이 수평이 될때까지의 시간을 측정하였다. 그 결과 3가지 멤브레인 시료인 GO, GOP, GPS의 물방울 흡수 시간은 각각 약 60초, 30초, 10초가 소요되었다. 이와 같은 다공성 구조의 멤브레인 표면의 젖음성은 내부 구조 특성 중 하나인 투과성에 큰 영향을 받아 결정되는 것으로 알려져 있다.^(17, 18) 그러나 본 연구에서 대상으로 하는 3가지 멤브레인 시료는 서로 다른 나노 물질을 이용하여 표면개질을 적용하였지만, 다공성 구조의 멤브레인 내부 구조적인 특성 뿐만 아니라 거칠기도 동일하기 때문에 표면개질 멤브레인의 화학적 특

성에 의해 결정되었음을 확인할 수 있으며, 주된 이유는 활성화된 표면의 Spacer Arm Effect에 의해 표면에너지 변화 및 젖음성 특징이 조절되었으며, 이로 인해 GPS 시료에서 수분흡수 성능이 향상되었음을 확인할 수 있다.⁽¹⁹⁻²¹⁾ 이 효과로 인해 표면의 특정 리간드 (ligand) 구조 중 길이가 증가하고 전기적 특성이 향상됨에 따라 투과성 및 여과 성능이 향상될 수 있음을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 다공성 멤브레인의 표면개질에 따른 내부 구조 및 성능 특성을 파악하기 위한 실험 연구를 수행하였다. 다양한 표면 개질을 적용한 다공성 멤브레인 시료를 확보하기 위하여, 유리 섬유 기반의 멤브레인을 기질로 하여 표면에 Graphene Oxide를 도포한 GO 시료를 생성하였으며, 추가적으로 Poly-Styrene Sulfonate 용액과 Sodium Dodecyl Sulfate 용액을 이용하여 표면 특성을 조절한 GOP 시료 및 GPS 시료를 준비하였다. 제작한 3가지 표면개질이 적용된 시료들에 대하여 X선 나노 촬영 기술을 통해 얻은 3차원 내부 구조 형상 정보로부터 다공성 구조의 형상 지표인 다공성, 비틀림, 투과성을 획득할 수 있었다.

또한, 멤브레인 표면 특성 처리에 따른 정전기적 특성 및 투과성이 영향을 받은 것을 확인할 수 있었다. 본 연구 결과는 다공성 멤브레인 구조 및 성능 특성에 대한 기초연구로서 추가적인 세부 후속 연구가 필요하지만, 향후 다공성 멤브레인 구조 분석에 있어 3차원 내부 구조를 가시화하고 정량적 분석에 활용하고, 추가적으로 표면개질을 통해 리간드 길이 및 전기적 특성을 조절함으로써 멤브레인 투과성 및 여과 성능을 개선하는데 적용할 수 있을 것으로 기대한다.

후 기

이 논문은 2020학년도 한남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음

REFERENCE

- 1) Zhao, Y., Xie, Y., Liu, Z., Wang, X., Chai, Y., Yan, F., 2014, "Two-dimensional material membranes: an emerging platform for controllable mass transport applications," *Small*, Vol. 10(22), pp.4521-42.
- 2) Sun, P., Wang, K., Zhu, H., 2016, "Recent developments in graphene-based membranes: structure, mass-transport mechanism and potential applications," *Advanced materials*, Vol. 28(12), pp. 2287-310.
- 3) Chen, L. H., Li, X.Y., Rooke, J. C., Zhang, Y. H., Yang, X. Y., Tang, Y., 2012, "Hierarchically structured zeolites: synthesis, mass transport properties and applications," *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22(34), pp. 17381-403.
- 4) Wang, Y., Guo, J., Zhou, L., Ye, C., Omenetto, F. G., Kaplan, D. L., 2018, "Design, Fabrication, and Function of Silk-Based Nanomaterials," *Advanced functional materials*, Vol. 28(52), pp.1805305.
- 5) Gadgil, V., Tong, H., Cesa, Y., Bennink, M. L., 2009, "Fabrication of nano structures in thin membranes with focused ion beam technology," *Surface and coatings technology*, Vol. 203(17-18), pp. 2436-41.
- 6) Yang, S. Y., Ryu, I., Kim, H. Y., Kim, J. K., Jang, S. K., Russell, T. P., 2006, "Nanoporous membranes with ultrahigh selectivity and flux for the filtration of viruses," *Advanced materials*, Vol. 18(6), pp. 709-12.
- 7) Lin, L. C., Berger, A. H., Martin, R. L., Kim, J., Swisher, J. A., Jariwala, K., 2012, "In silico screening of carbon-capture materials," *Nature materials*, Vol. 11(7), pp. 633-41.
- 8) Smit, B., Maesen, T. L., 2008, "Towards a molecular understanding of shape selectivity," *Nature*, Vol. 451(7179), pp. 671-8.
- 9) Contini, C., Schneemilch, M., Gaisford, S., Quirke, N., 2018, "Nanoparticle-membrane interactions," *Journal of Experimental Nanoscience*, Vol. 13(1), pp. 62-81.
- 10) Karanikola, V., Corral, A.F., Jiang, H., Sáez, A. E., Ela, W. P., Arnold, R. G., 2017, "Effects of membrane structure and operational variables on membrane distillation performance", *Journal of Membrane Science*, Vol. 524, pp. 87-96.
- 11) Sadeghi, I., Kaner, P., Asatekin, A., 2018, "Controlling and expanding the selectivity of filtration membranes," *Chemistry of Materials*, Vol. 30(21), pp. 7328-54.
- 12) Lee, S., Kwon, I. H., Kim, J. Y., Yang, S. S., Kang, S., Lim, J., 2017, "Early commissioning results for spectroscopic X-ray nano-imaging beamline BL 7C SXNI at PLS-II," *Journal of synchrotron radiation*, Vol. 24(6), pp. 1276-82.
- 13) Girard, P., 2001, "Electrostatic force microscopy: principles and some applications to semiconductors," *Nanotechnology*, Vol. 12(4), pp. 485.
- 14) Tomadakis, M. M., Sotirchos, S. V., 1991, "Effective Kundsens diffusivities in structures of randomly overlapping fibers," *AIChE journal*, Vol. 37(1), pp. 74-86.
- 15) Tomadakis, M. M., Sotirchos, S. V., 1993, "Ordinary and transition regime diffusion in random fiber structures," *AIChE Journal*, Vol. 39(3), pp. 397-412.
- 16) Lei, C., Das, A., Elliott, M., Macdonald, J. E., 2004, "Quantitative electrostatic force microscopy-phase measurements," *Nanotechnology*, Vol. 15(5), pp. 627.
- 17) Blunt, M. J., 1997, "Effects of heterogeneity and wetting on relative permeability using pore level modeling," *SPE journal*, Vol. 2(01), pp. 70-87.
- 18) Ju, B., Dai, S., Luan, Z., Zhu, T., Su, X., Qiu, X., 2002, "A study of wettability and permeability change caused by adsorption of nanometer structured polysilicon on the surface of porous media," *SPE Asia Pacific oil and gas conference and exhibition*, Society of Petroleum Engineers.

- 19) Lee, J. W., Park, Y. J., Lee, S. J., Lee, S. K., Lee, K. Y., 2010, "The effect of spacer arm length of an adhesion ligand coupled to an alginate gel on the control of fibroblast phenotype," *Biomaterials*, Vol. 31(21), pp. 5545-51.
- 20) Mehta, A., Zydney, A. L., 2008, "Effect of spacer arm length on the performance of charge-modified ultrafiltration membranes," *Journal of Membrane Science*, Vol. 313(1-2), pp. 304-14.
- 21) Shao, J., Zhao, L., Chen, X., He, Y., 2013, "Humic acid rejection and flux decline with negatively charged membranes of different spacer arm lengths and charge groups," *Journal of membrane science*, Vol. 435, pp. 38-45.