



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월05일
(11) 등록번호 10-1490098
(24) 등록일자 2015년01월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/02 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0085444
(22) 출원일자 2013년07월19일
심사청구일자 2013년07월19일
(65) 공개번호 10-2015-0010426
(43) 공개일자 2015년01월28일
(56) 선행기술조사문헌
JP2005324119 A*
KR100454089 B1*
KR100648520 B1
JP2007229562 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
서봉국
대전광역시 유성구 은구비남로 56 열매마을9단지
909동 1801호
박종목
대전광역시 유성구 어은로 57 한빛아파트 110동
503호
(74) 대리인
특허법인코리아나
(덧면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 한승수

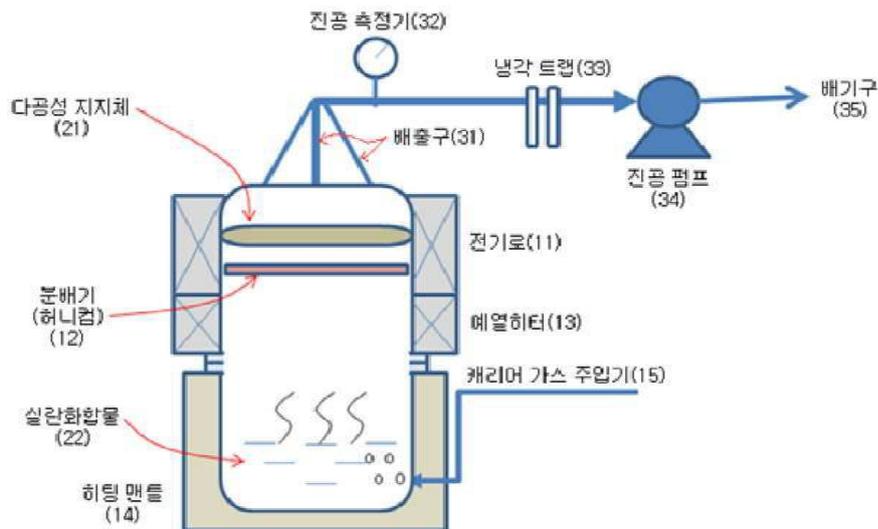
(54) 발명의 명칭 나노기공의 크기 및 분포가 제어된 기체분리용 무기소재 분리막, 및 이의 제조방법 및 제조장치

(57) 요약

본 발명에 따르면, 미세다공성 무기소재 지지체에 메조다공성 무기산화물 중간층을 형성시키고, 상기 지지체의 양쪽면에 압력차를 발생시킨 다음, 압력이 낮은 쪽에 실란화합물의 증기를 공급하여 기상화학증착법(CVD)으로 나노다공성 실리카 활성층을 증착시키는 것에 의해 제조된, 나노기공이 제어된 기체분리용 무기소재 분리막, 이의 제조방법 및 이를 위한 장치가 제공된다.

본 발명에 따라 제조된 나노기공이 제어된 기체분리용 무기소재 분리막은 전체적으로 균일한 나노기공 크기 및 분포를 가지며, 혼합기체로부터 목적하는 기체를 선택적으로 분리하는데 효과적이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

유현민

울산광역시 중구 난곡13길 18-1 202호

정서현

울산광역시 울주군 범서읍 점촌4길 83 한신아파트
202동 1603호

박송주

부산광역시 동구 수정공원남로 27-1 승진빌라
B-201

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1207A25

부처명 산업기술연구회

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 기관고유산업

연구과제명 유무기 나노 하이브리드 정밀화학소재 Study Group

기여율 1/2

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.08.01 ~ 2012.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SI-1309

부처명 기획예산처

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 정부출연 일반사업

연구과제명 주력산업 융합형 그린정밀화학소재 기술 개발

기여율 1/2

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

하기 단계를 포함하는, 나노기공의 크기 및 분포가 정밀하게 제어된 기체분리용 무기소재 분리막의 제조방법:

(1) 100~500nm의 세공크기를 갖는 미세다공성 무기소재 지지체에, 졸-겔 방법으로 2~10 nm의 세공크기를 가지는 메조다공성 무기산화물 중간층을 형성시키고,

(2) 상기 메조다공성 중간층이 형성된 다공성 무기소재 지지체를 500~650℃로 가열하고 지지체의 양쪽면에 압력차가 발생되게 하고,

(3) 상기 메조다공성 중간층이 형성된 다공성 무기소재 지지체에서 압력이 낮은 쪽에 실란화합물의 증기를 공급하여 기상화학증착법(CVD)에 의해 0.4~1.0 nm의 세공크기를 갖는 나노다공성 실리카 활성층을 증착시킴,

여기서, 전술한 실란화합물의 증기의 전부 또는 일부는, 전술한 지지체의 양쪽면의 압력차에 의해, 미세다공성 무기소재 지지체의 미세기공 내로 흡입되어 미세기공 내에 나노다공성 실리카 활성층이 형성됨.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 실란화합물의 증기는 실란화합물을 40~80℃에서 질소로 버블링 또는 감압 하에 기화 또는 증발시켜 생성된 것임을 특징으로 하는, 나노기공의 크기 및 분포가 정밀하게 제어된 기체분리용 무기소재 분리막의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 전술한 실란화합물의 증기를 150~250℃로 예열하여 공급하는 것을 특징으로 하는, 나노기공의 크기 및 분포가 정밀하게 제어된 기체분리용 무기소재 분리막의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 전술한 압력차는 압력이 낮은 쪽에서 감압, 압력이 높은 쪽에서 가압 또는 이들 둘다에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는, 나노기공의 크기 및 분포가 정밀하게 제어된 기체분리용 무기소재 분리막의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서, 전술한 기상화학증착법(CVD)에 의한 나노다공성 실리카 활성층을 증착은 상기 다공성 무기소재 지지체의 양쪽면의 압력차 또는 압력이 낮은 쪽의 진공도가 1~60mmHg에 달할 때까지 수행되는 것을 특징으로 하는, 나노기공의 크기 및 분포가 정밀하게 제어된 기체분리용 무기소재 분리막의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 전술한 나노다공성 실리카 활성층은 메조다공성 무기산화물 중간층의 상부 및 미세다공성 무기소재 지지체의 세공 내에 형성되는 것을 특징으로 하는, 나노기공의 크기 및 분포가 정밀하게 제어된 기체분리용 무기소재 분리막의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 전술한 메조다공성 무기산화물 중간층은 2~10 μm의 두께를 가지며 전술한 나노다공성 실리카 활성층은 0.2~0.5 μm의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는, 나노기공의 크기 및 분포가 정밀하게 제어된 기체분리용 무기소재 분리막의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 따른 제조방법으로 수득되고, 100~500nm의 세공크기를 갖는 미세다공성 무기소재 지지체, 2~10 nm의 세공크기를 가지는 메조다공성 무기산화물 중간층 및 0.4~1.0 nm의 세공크기를 갖는 나노다공성 실리카 활성층을 포함하는, 나노기공의 크기 및 분포가 정밀하게 제어된 기체분리용 무기소재 분리막.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 전술한 무기소재 지지체 및 무기산화물은 알루미늄, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 이들의 혼합산화물 및 이들의 복합산화물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 나노기공의 크기 및 분포가 정밀하게 제어된 기체분리용 무기소재 분리막.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 전술한 메조다공성 무기산화물 중간층은 알루미늄층 또는 실리카층인 것을 특징으로 하는, 나노기공의 크기 및 분포가 정밀하게 제어된 기체분리용 무기소재 분리막.

청구항 12

제 9 항에 있어서, 전술한 메조다공성 무기산화물 중간층은 2~10 μm의 두께를 가지며 전술한 나노다공성 실리카 활성층은 0.2~0.5 μm의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는, 나노기공의 크기 및 분포가 정밀하게 제어된 기체분리용 무기소재 분리막.

청구항 13

제 9 항에 있어서, 전술한 나노다공성 실리카 활성층은 메조다공성 무기산화물 중간층의 상부 및 미세다공성 무기소재 지지체의 세공 내에 형성되어 있는 것을 특징으로 하는, 나노기공의 크기 및 분포가 정밀하게 제어된 기체분리용 무기소재 분리막.

청구항 14

삭제

청구항 15

제 9 항에 따른 기체분리용 무기소재 분리막을 사용하여, 기체를 분리하는 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 전술한 기체가 수소와 산소의 혼합물인 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 미세다공성 무기소재 지지체에 메조다공성 무기산화물 중간층을 형성시킨 다음, 나노다공성 실리카 활성층을 코팅하여 제조되어, 나노기공의 크기 및 분포가 제어된 기체분리용 무기소재 분리막, 및 이의 제조방법 및 제조장치, 그리고 이를 사용한 기체분리방법에 관한 것으로, 전술한 나노기공의 크기 및 분포의 제어는 기상화확증착법에 의한 나노다공성 실리카 활성층의 형성 및 무기소재 지지체의 미세기공 내에 나노다공성 실리카 활성층의 코팅에 의해 이루어질 수 있다.

배경기술

[0002]

혼합물 분리정제를 위한 선택 투과성 분리막은 소재에 따라서 고분자 분리막, 무기분리막 및 유무기복합 분리막으로, 구조에 따라서 대칭성과 비대칭성 분리막으로 분류할 수 있으며, 지지체의 다공성에 따라 다공성과 비다공성으로 구분될 수 있다.

[0003]

다공성 무기분리막은 고분자 분리막에 비해 경제성은 떨어지지만 내열성, 내구성, 내화학적 및 구조안정성이 우수하여 고온 또는 고압공정에서의 혼합물 분리정제에 유용한 특성을 기대할 수 있다.

- [0004] 지금까지 1세기가 넘는 분리막의 역사 속에서 분리막이 본격적으로 시장에 나오게 된 것은 그다지 오래되지 않아, 1960년 롱과 스리라얀에 의해서 비대칭 다공성 분리막이 제조되면서부터라고 말해진다.
- [0005] 비대칭 다공성 분리막이란, 분리막의 상하구조가 균일하지 않고, 상하의 기공크기와 기공의 형태가 불균일 또는 점점 증가 또는 감소하는 형태의 구조를 나타내는 분리막을 의미하며, 또는 불균일막이라고 칭해진다.
- [0006] 고분자막의 경우, 고분자용액을 응고액에 침지하는 조건에 따라서 표면은 균일하게 제조되고, 하부구조는 손가락과 같은 형태의 단면구조를 나타내게 된다. 이러한 구조를 통합형 비대칭 분리막 (integrally asymmetric membrane)이라고 부르며, 주로 정밀여과막이나 한외여과막을 이런 방식으로 제조한다.
- [0007] 비대칭 무기분리막의 경우, 마이크로 또는 메조다공성 지지체 상에 메조다공성 또는 나노다공성 상부구조를 적층시키는 형태가 많이 연구되고 있다.
- [0008] 다공성 무기분리막의 실용화를 위해서는, 나노 기공 구조를 정밀하게 제어하는 것이 중요하며, 나노 또는 그 이하(sub-nanometer)의 세공 크기를 가지는 세라믹 박막은 원하는 분자를 크기에 따라 선택적으로 투과하는 기체 분리용 멤브레인으로 이용할 수 있다. 이러한 다공성 무기분리막은 화학 공정에서 나오는 고온 혼합 기체의 분리 정제 및 막 반응기에 적용하여 에너지 및 반응 효율을 향상시킬 수 있을 것으로 기대되고 있다[H.P. Hsieh, "Inorganic Membranes for Separation and Reaction", Elsevier, NL, 1996]. 이러한 목적으로 연구 개발된 막으로는 미세다공성(microporous) 알루미늄, 실리카, 티타니아, 지르코니아 막 등이 있으며, 그 중에서도 고온 기체 분리용 막으로 실리카막이 많이 연구되고 있다.
- [0009] 무기분리막이 높은 기체 투과 속도와 선택적 분리 계수를 가지기 위해서는, 핀홀(pinhole) 또는 결함(defect)없이 깨끗한 표면의 박막이 형성되어야 할 뿐만 아니라, 세공의 크기도 정교하게 제어되어야 한다. 이러한 막의 합성법으로 졸-겔(sol-gel) 공정에 의한 액상법과 기상화학 증착(CVD, chemical vapor deposition)[대한민국특허등록 제454089호] 및 열분해(pyrolysis)에 의한 기상법이 일반적으로 많이 이용되어 왔다.
- [0010] 기체 분리용 다공성 세라믹 막은 그 세공의 크기 및 그 분포가 분리 성능에 결정적인 역할을 한다. 지금까지 세공 제어 방법으로서 주로 복잡한 다단계 졸-겔(sol-gel)법이 사용되면서 150℃(423 K) 이하의 저온에서의 성능만이 제시되었으며 [Kusakabe et al., Sep. Purif. Tech. 16(1999) 139; Tsai et al., J. membrane Sci. 169(2000) 225], 이에 비해 고온에서의 분리 안정성은 만족스럽지 못했다[Burggraaf "Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology" p.297, Elsevier, NL, 1997]. 그러므로, 기체가 투과하는 미소 기공이 원하는 크기로 균일하게 분포하면서, 동시에 고온 안정성을 가지는 세라믹 복합막을 보다 간단한 공정으로 제조하는 것이 중요한 기술적 과제라고 할 수 있다.
- [0011] 고온 기체 분리 성능이 우수한 세라믹 복합막의 제조 방법으로 졸-겔법이 가장 많이 사용되어 왔으나, 그 공정이 함침-건조-열처리 등의 과정을 수 차례 반복함으로써 비로소 기체 분리용 막을 합성할 수 있는 복잡한 과정으로 구성되어 있다.
- [0012] 대한민국특허등록 제454089호에서는 다공성지지체, 졸-겔법에 의해 형성된 메조포어 크기의 알루미늄 중간층 및 화학기상증착법에 의한 실리카 분리 활성층으로 구성된 비대칭 다공성 무기소재 분리막을 제안하고 있다. 상기 분리막은 고온에서 기체를 크기별로 선택적으로 투과하는 특성을 갖기는 하나, 스케일-업(scale-up)을 위한 대용량화 및 미세구조의 균일한 제어가 용이하지 못하며 그 공정 또한 복잡하여 산업화에 적용하기에는 문제가 있었다.
- [0013] 한국특허출원 10-2005-0107156호에는, 상술한 문제점들을 해결하기 위하여, 100~500nm의 세공크기를 갖는 다공성 지지체 상에 졸겔법으로 메조다공성 알루미늄 중간층을 적층한 다음, 초음파 분무 열분해법으로 나노다공성 실리카 활성층을 적층시킨 다층구조의 무기분리막 및 이의 제조방법이 제안되어 있다. 그러나, 상기 출원에서는 초음파 분무열분해법으로 기화된 실리카 전구체 액적이 823~923 K의 고온으로 가열된 지지체 및 중간층에 적층되지만, 액적의 입도가 비교적 크고 입도조절이 어렵기 때문에, 실리카의 나노기공의 크기 조절이 어렵다는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 현재까지 알려진 세공 제어 방법으로는 주로 복잡한 다단계 졸-겔법이 적용되고 있으며, 본 발명자에 의한 초음파 분무열분해법에 의한 세공제어방법도 언급할 수 있지만, 나노기공의 크기 및 분포를 만족스러울 정도로 제어

하지는 못하고 있다. 따라서, 분자가 투과하는 나노기공이 원하는 크기로 균일하게 분포하도록 다공성 지지체의 나노기공을 나노수준에서 정밀하게 제어하는 것이 중요한 기술적 과제라고 할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명자들은 미세다공성 무기소재 지지체에 메조다공성 무기산화물 중간층을 형성시킨 다음, 나노다공성 실리카 활성층을 코팅하는 방법에 대해 계속 연구하였다. 그 결과, 첫째, 상기 나노다공성 실리카 코팅을 기상화학 증착법으로 수행하고, 둘째, 전술한 지지체의 미세기공 내로 실리카 전구체가 흡입되게 하여 나노다공성 실리카 코팅이 되게 함으로써, 나노기공의 크기 및 분포를 전체적으로 균일하게 제어할 수 있고, 이렇게 제조된 무기소재 분리막은 기체의 선택적 분리에 매우 효율적임을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 나노기공의 크기 및 분포가 균일하게 제어된 기체분리용 무기소재 분리막은 전체적으로 균일한 나노기공 크기 및 분포를 가지며, 혼합기체로부터 목적하는 기체를 선택적으로 투과 분리하는데 효과적이다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 반응기 및 진공장치를 포함하는 무기소재 분리막의 나노구조 정밀 제어장치의 하나의 구현방식을 보여주는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명의 첫 번째 목적은 하기 단계 (1)~(3)을 포함하며 나노기공이 제어된 기체분리용 무기소재 분리막의 제조방법을 제공하는 것이다:

[0019] (1) 100~500nm의 세공크기를 갖는 미세다공성 무기소재 지지체에, 졸-겔 방법으로 2~10nm의 세공크기를 가지는 메조다공성 무기산화물 중간층을 형성시키고,

[0020] (2) 상기 메조다공성 중간층이 형성된 다공성 무기소재 지지체를 500~650℃, 바람직하게는 550~600℃로 가열하고 지지체의 양쪽면에 압력차가 발생되게 하고,

[0021] (3) 상기 메조다공성 중간층이 형성된 다공성 무기소재 지지체에서 압력이 낮은 쪽에 실란화합물의 증기를 공급하여 기상화학증착법(CVD)에 의해 0.4~1.0 nm의 세공크기를 갖는 나노다공성 실리카 활성층을 증착시킴.

[0022] 단계 (2)에서, 전술한 압력차는 압력이 낮은 쪽에서 감압, 압력이 높은 쪽에서 가압 또는 이들 둘다에 의해 수행될 수 있다. 이러한 압력차에 의해, 실란화합물의 증기의 전부 또는 일부가 미세다공성 무기소재 지지체의 기공내로 흡입될 수 있다.

[0023] 단계 (3)에서, 실란화합물의 증기는 실란화합물을 40~80℃, 바람직하게는 50~60℃에서 질소로 버블링 또는 감압하에 기화 또는 증발시켜 생성되는데, 경우에 따라서는 150~250℃, 바람직하게는 200~250℃로 예열하여 공급할 수도 있다.

[0024] 본 발명에서 사용할 수 있는 실란화합물로는 테트라에톡시실란, 테트라메톡시실란, 페닐트리에톡시실란 등을 언급할 수 있다.

[0025] 단계 (3)에서, 전술한 기상화학증착법(CVD)에 의한 나노다공성 실리카 활성층을 증착은 상기 다공성 무기소재 지지체의 양쪽면의 압력차 또는 압력이 낮은 쪽의 진공도가 1~60mmHg, 바람직하게는 2~40mmHg에 달할 때까지 수행되는 것이 바람직할 수 있다.

[0026] 전술한 나노다공성 실리카 활성층은 메조다공성 무기산화물 중간층의 상부 및 미세다공성 무기소재 지지체의 세공 내에 형성될 수 있다.

[0027] 본 발명의 하나의 바람직한 구현예에 따르면, 전술한 메조다공성 무기산화물 중간층은 2~10 μ m의 두께를 가지며 전술한 나노다공성 실리카 활성층은 0.2~0.5 μ m의 두께를 가질 수 있다.

[0028] 본 발명의 두 번째 목적은 상기 제조방법으로 수득되고, 100~500nm의 세공크기를 갖는 미세다공성 무기소재 지지체, 2~10nm의 세공크기를 가지는 메조다공성 무기산화물 중간층 및 0.4~1.0 nm의 세공크기를 갖는 나노다공성 실리카 활성층을 포함하는, 나노기공이 제어된 기체분리용 무기소재 분리막을 제공하는 것이다.

- [0029] 전술한 무기소재 지지체 및 무기산화물은 알루미늄, 실리카, 티타니아, 지르코니아 또는 이들의 혼합산화물 또는 복합산화물로 구성된 군에서 선택되는데, 바람직하게는 알루미늄 또는 실리카에서 선택된다.
- [0030] 본 발명의 세 번째 목적은, 반응장치(10) 및 진공장치(20)을 포함하는 무기소재 분리막의 나노구조 정밀 제어장치를 제공하는 것으로,
- [0031] 전술한 반응장치(10)은 다공성 지지체(21)을 장착할 수 있는 전기로(11), 허니컴형 분배기(12), 예열히터(13), 히팅맨틀(14) 및 캐리어가스 주입기(15)를 포함하고,
- [0032] 전술한 진공장치(30)은 반응장치(10)의 상부에 설치한 하나 이상의 (기체)흡입구(31) 및 진공펌프(34)를 포함하며,
- [0033] 전술한 전기로(11)에는 다공성 지지체 (12)가 장착되고 진공장치(30)에 의해 반응기 내부의 공기가 흡입되어 배출될 때, 반응기 내부의 기체의 일부 또는 전부는 전술한 다공성 지지체 (12)를 거쳐서 배출되도록 되어 있다.
- [0034] 본 발명의 네 번째 목적은 상기 제조방법으로 제조되거나 상기에 정의된 기체분리용 무기소재 분리막을 사용하여 기체를 분리하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0035] 이하에 도면을 참조로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- [0036] 나노다공성 활성층을 갖는 무기소재 분리막이 우수한 분리 성능을 가지기 위해서는 다음과 같은 조건이 만족되어야 한다:
 - [0037] i) 박막화에 의한 투과 속도 증대,
 - [0038] ii) 결함(defect or pinhole)이 없는 양질의 분리층,
 - [0039] iii) 균일한 세공 분포,
 - [0040] iv) 투과 저항이 거의 없는 지지체 선택, 및
 - [0041] v) 내구성 및 화학적 안정성.
- [0042] 본 발명에서는 이러한 조건을 고려하여 다공성 무기소재 지지체(porous support)에 분리 활성층을 코팅할 때 나노 기공 구조를 정밀하게 제어할 수 있는 방법을 제공하고 있다.
- [0043] 본 발명에 따른 무기소재 분리막은, 매크로다공성(macroporous) 또는 미세다공성(microporous)을 갖는 무기소재 지지체의 상층부에, 메조다공성 중간층(intermediate layer) 및 나노다공성 분리 활성층을 차례로 적층시킨 다층 구조를 갖는 비대칭성 복합 분리막이다.
- [0044] 일반적으로, 나노다공성 분리 활성층의 나노기공 구조는 미세다공성 지지체의 미세기공 크기 및 분포에 크게 영향을 받는데, 미세다공성 지지체와 나노다공성 분리 활성층 중간에 메조다공성 중간층을 도입하면 미세다공성 지지체의 세공을 나노 수준 영역에서 정밀하게 제어할 수 있으며, 이에 의해 우수한 기체 선택성 및 분리 성능을 갖는 복합막을 제조할 수 있다고 알려져 있다 (한국특허출원 10-2005-0107156).
- [0045] 다만, 지지체와 분리막 간의 열팽창 계수 차이에 의해 고온에서 복합막의 안정성이 저하될 우려가 있으므로, 열팽창에 따른 응력을 최소화할 수 있는 다공성 지지체 재료의 선택이 중요하다. 본 발명에서는 지지체 소재로서 메조다공성 중간층 소재로서 많이 사용하는 무기산화물을 선택하였으며, 예를들면 100~500 nm의 세공을 갖는, 구체적으로는, 100~200 nm의 세공을 가지는 알루미늄 또는 실리카를 지지체 소재로서 바람직하게 선택할 수 있다.
- [0046] 그리고, 선택된 다공성 지지체 표면에 분리 활성층을 도입하기 전에, 분리막의 선택 투과 성능을 향상시키기 위해, 2~10 nm의 평균세공을 갖는 메조다공성 실리카층(MCM-48) 또는 알루미늄층을 딥코팅법으로 중간층으로서 도입하였다.
- [0047] 예를 들면, 메조다공성 실리카 (MCM-48) 전구체의 용액 또는 알루미늄 졸에, 다공성 무기소재 지지체를 20~300 초, 구체적으로는 30~200초, 바람직하게는 40~150초 동안 침지시킨다. 이때, 침지속도는 0.5~10.0 mm/sec, 구체적으로는 1.0~5.0 mm/sec, 바람직하게는 1.5~3.0 mm/sec 의 범위에서 일정하게 유지하도록 한다. 침지속도가 중간층의 두께 및 결함(defect) 형성에 지대한 영향을 미치기 때문에 상기 침지속도 범위를 유지하는 것은 중요하다. 다음으로, 중간층-코팅된 지지체를 35~45 % 상대습도 및 실온, 구체적으로는 12~30℃, 바람직하게는 15~25℃로 유지되는 항온항습조에서 20~30 시간동안 건조하고, 550~700℃ (723~973K)에서 60~120 분간 열처리한

다. 이러한 메조다공성 중간층 코팅을 2~4회 반복 실시하여 1.5~4.0 μ m, 구체적으로 2.0~3.0 μ m, 바람직하게는 2.3~2.7 μ m 두께 및 2~10 nm의 메조기공을 갖는 중간층을 형성시킬 수 있다.

[0048] 본 발명의 특징 중의 하나로서, 다공성 지지체 상에 우수한 선택적 분리 기능을 가지는 실리카 분리막을 형성할 때, 기상의 실리카 전구체를 다공성 지지체 반대측에서 기공 내로 흡입하여 균일하게 코팅하는 나노기구구조의 정밀 제어 방법을 도입한 것이다.

[0049] 최종적으로, 상기 도입된 중간층의 상부에 분리 활성층을 도입한다.

[0050] 첨부된 도 1에는 본 발명에 따른 기상화학증착(CVD)에 의한 실리카 코팅을 위한 나노구조 정밀 제어 장치의 일례가 도시되어 있다.

[0051] 도 1의 제어 장치는 반응장치(10) 및 진공장치(30)를 포함하며, 반응장치 (10)은 전기로(11), 허니컴형 분배기(12), 예열히터(13), 히팅맨틀(14) 및 캐리어가스 주입기(15)로 구성되고, 진공장치(30)은 (기체)흡입구(31), 진공측정기(32), 냉각트랩(33), 진공펌프(34) 및 배기구(35)로 구성된다.

[0052] 중간층-형성된 다공성 지지체(21)를 전기로(11) 내의 허니컴형 분배기(12)의 상부에 위치시키고, 전기로(11)를 550~650 $^{\circ}$ C의 온도로 가열한다.

[0053] 히팅맨틀(14)에 액상의 실란화합물을 실리카 전구체(22)로서 도입하고, 40~60 $^{\circ}$ C(313~333 K)로 유지하면서 증발시킨다. 이때 캐리어가스 주입기(15)를 사용하여 질소기체와 같은 비활성기체를 버블링하여 실란화합물의 증발 또는 기화를 촉진할 수도 있다.

[0054] 이때, 진공장치(30)를 사용하여 반응장치(10)의 상부에 설치된 흡입구(31)를 통해 반응기 내부의 기체를 흡입 제거하면, 반응기 내부의 압력이 전체적으로 저하되면서, 실란화합물의 증발 및 증발된 실란화합물의 반응기의 상부로의 이동이 촉진될 수 있다.

[0055] 증발된 실란화합물은 예열히터(12)를 거치면서 150~250 $^{\circ}$ C로 예열된 다음, 550~650 $^{\circ}$ C (823~923 K)로 가열된 다공성 지지체 (21)에서 열분해 및 증착되어 나노다공성 실리카층을 형성한다.

[0056] 이러한 기상화학증착에 의한 실리카 코팅막 (다공성 실리카층)의 적층 과정에 있어서, 실리카 코팅막이 우수한 선택 투과 분리 성능을 발휘하기 위해서는 다공성 지지체의 미세 기공에도 나노 수준의 기공이 균일하게 형성되도록 제어하는 것이 중요하다. 본 발명에 있어서는, 반응장치(10)에 발생된 기상의 실리카 전구체는 지지체 (21)의 아래쪽으로 공급되지만, 지지체(21)의 윗면에 생기는 감압에 의해 지지체(21) 내로 흡입되고, 지지체 (21)의 미세기공을 통과하게 된다. 기상의 실리카 전구체는 지지체(21)의 미세기공을 통과하면서 미세기공 내측 공간 또는 미세기공 내측 표면에 나노다공성 실리카층이 어느 정도 균일하게 형성되는 것으로 보인다.

[0057] 진공펌프를 사용하지 않고 기상화학증착법만을 이용하면, 지지체 양쪽에 압력차가 없기 때문에 기상의 실리카 전구체는 다공성 지지체의 미세기공을 통과하지 않게 되는데, 이런 경우에는 메조다공성 중간층의 상층부에 나노다공성 실리카 코팅층이 두껍게 형성될 뿐만 아니라 지지체의 미세기공 내에 실리카 코팅층이 형성되지 않기 때문에, 전체적으로 나노 기공 구조 및 분포 제어가 어려워져서 선택 투과 분리 성능이 저하된다.

[0058] 한편, 선행기술에 언급한 한국특허출원 10-2005-0107156호의 비교예에는 지지체로서 무기소재가 아닌 금속 쉬트를 사용하고, 나노다공성 실리카층의 코팅을 초음파 분무 열분해법이 아닌 기상화학증착법으로 수행하여 다층구조의 무기분리막을 제조하는 것을 기술하고 있다. 상기 방법에서도 감압에 의해 실리카 전구체를 미세다공성 금속쉬트 지지체를 통과하도록 하고 있지만, 실리카 전구체 공급량의 제어가 어렵고, 실리카 분리층의 형성시간에 장시간 소요되어 적층 공정상의 효율이 낮고, 표면형태가 균질화하지 못한 문제를 언급하면서, 화학증기 증착법이 200nm 이상의 평균 세공크기를 가지는 다공성 서서(SUS) Idldocjchgs 적층공정이 용이하지 않음을 확인하고 있다.

[0059] 이상과 같은 선행기술의 비교예 및 본 발명의 결과를 근거로 하면, 본 발명의 우수한 효과의 이유를 다음과 같이 설명할 수 있다:

[0060] 첫째, 선행기술의 초음파분무열분해법에 의해 발생한 기상 실란화합물의 기체상 액적은 본 발명의 기상화학증착법으로 공급되는 기상 실란화합물 입자보다 크기 때문에 지지체의 미세기공 내로 출입이 자유롭지 못하다. 따라서, 지지체의 미세기공 내에 형성되는 나노다공성 실리카의 나노구조의 제어가 용이하지 못할 수 있다.

[0061] 둘째, 기상 실란화합물을 사용한 나노다공성 실리카 코팅방법을 무기소재 표면 보다는 금속성 표면에 적용하는 것이 어렵다.

- [0062] 본 발명에 따른 다공성 무기소재 분리막은, 수백 나노 미터의 미세기공이 불균일하게 분포된 다공성 무기소재 지지체에 기상화학적증착법으로 나노다공성 실리카를 증착 및 코팅할 때, 실리카 전구체를 지지체의 미세기공 내로 흡입될 수 있도록 하여 미세기공에도 나노다공성 실리카층을 코팅시킴으로써, 나노기공구조가 전체적으로 균일하게 분포되어 있는 무기소재 분리막을 획득할 수 있다. 이렇게 나노기공구조가 정밀하게 제어된 미세기공을 갖는 본 발명에 따른 무기소재 분리막은 혼합 기체로부터 목적하는 기체를 선택적으로 투과 분리하는데 있어 효과적이다.
- [0063] 본 발명에 있어서, 미세기공에 형성된 실리카 코팅층이란 미세기공 내부 표면 위에 형성된 나노다공성 실리카 코팅층 뿐만 아니라 미세기공 내부를 충전한 나노다공성 실리카를 둘다 의미할 수 있다.
- [0064] 기체혼합물의 분리정제를 위한 다공성 분리막에 있어서, 일반적으로 나노기공의 크기 및 분포가 선택적 분리성을 결정하는 주요인자가 된다. 예를들면, 세공 크기가 수십 나노미터 이상일 때는 기체분자들이 거의 동시에 투과하여 선택적 분리가 불가능하며, 세공크기가 수 나노미터 범위일 때에는 기체분자들의 선택적 분리를 어느 정도 보여주며, 세공크기가 나노미터 이하의 영역에서는 기체분자의 크기에 의해 기체분자들을 선택적으로 분리할 수 있게 된다.
- [0065] 또한, 나노기공의 분포도 목적하는 물질의 선택적 분리성능에 큰 영향을 주는데, 분리막에 수십 나노미터 범위의 기공이 약간이라도 존재하면 선택적 분리성능이 대폭 저하될 수 있기 때문이다. 따라서, 세공크기를 균일하게 조절할 수 있는 것도 매우 중요하다.
- [0066] 본 발명에 따르면, 나노미터 이하의 세공 크기 (0.4~1 nm)를 갖는 나노다공성 실리카층을 무기소재 지지체 및 중간층의 상층부를 코팅할 수 있을 뿐만 아니라 지지체 및 중간층의 미세기공의 내부공간 및/또는 미세기공 내부표면의 상층부에도 나노다공성 실리카층을 도입할 수 있어, 나노구조의 크기 및 분포가 정밀하게 제어된 무기소재 분리막을 획득할 수 있다.
- [0067] 본 발명에 따른 무기소재 분리막은 분자크기가 별로 차이가 나지 않는 수소 및 산소의 분리에 있어서도 분리도가 2~6 에 달할 정도로 기체 분리 성능이 우수하다. 이것은 분자의 크기차이가 큰 기체혼합물, 예를들면 수소/메탄, 물/메탄올 또는 산소/이산화탄소에서는 더욱 높은 분리도를 달성할 수 있다는 것을 의미한다. 더 나아가서 분자크기의 차이가 큰 공기(질소 및 산소)와 탄화수소의 선택적 분리도 효율적으로 달성할 수 있음을 의미한다.
- [0068] 이상에서 설명한 바와 같은 본 발명은 다음의 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하면 다음과 같은 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0069] 실시예에서 사용된 약어는 아래와 같다:
- [0070] TEOS 테트라에톡시실란(tetraethoxysilane)
- [0071] CTAB 세틸테트라메틸암모늄 브로마이드 ($C_{16}H_{33}(CH_3)_3-NBr$)
- [0072] **실시예 1~4**
- [0073] 다공성 무기소재 지지체 (세공 평균크기 150nm)에 메조다공성 알루미늄 (세공 평균크기 4~8nm) 및 나노다공성 실리카 (세공 평균크기 0.4~1.0 nm)가 차례로 적층된 복합막이 제조된다.
- [0074] (1) 단계 1 : 다공성 알루미늄 튜브
- [0075] 다공성 무기소재 지지체로서, 150 nm의 평균 세공 크기를 가지는 다공성 알루미늄 튜브 (나노기공소재(주) 제품)를 사용하였다.
- [0076] (2) 단계 2 : 메조다공성 알루미늄 중간층의 형성
- [0077] 물 1 L에 알루미늄 이소프로폭사이드 20.44g (0.1 mol이 포함된 알루미늄 졸을 합성하고, 여기에 다공성 알루미늄 튜브를 3.0 mm/sec의 침지속도로 10초 동안 침지하였다. 침지용액으로부터 알루미늄 튜브를 꺼내어 40% 습도 및 291 K 온도가 유지되는 항온 항습조에서 24 시간 건조한 후에, 500~700℃ (773~973 K) 온도에서 60분 동안 열처리하였다. 상기한 침지, 건조 및 열처리 과정을 2회 반복하였고, 그 결과 평균 세공 크기는 4~8 nm이고 층두께가 2~3 μm인 메조다공성 γ-알루미늄 층을 형성하였다.
- [0078] (3) 단계 3 : 나노다공성 실리카 활성층의 형성

- [0079] 도 1에 도시된 바와 같은 진공장치(30)을 장착한 반응장치 (10)에서, 상기 단계 2에서 제조된 메조다공성 알루미늄이층이 적층되어 있는 다공성 알루미늄 튜브 (21)를 상부 전기로 (11)에 위치시키고, 하부 히팅맨틀(14)에, 실란화합물(22)로서 테트라에톡시실란 (순도 99.9% 이상)을 도입하였다.
- [0080] 반응이 시작되면, 전기로(11)를 500~600℃(773-873 K)로 가열하여 다공성 지지체 (21) 및 허니컴형 분배기(12)를 충분히 예열하고, 진공펌프(34)를 작동시켜 반응기 내의 기체를 반응기 상부에 설치된 흡입구(31)를 통해 배출하였다. 이때, 진공펌프(34)로 통하는 흡입구를 반응기 상부에 3개 이상 설치하여, 반응기 내의 기체가 다공성 지지체를 전체적으로 균일하게 통과할 수 있게 하였다.
- [0081] 다공성 지지체에 나노다공성 실리카 활성층이 형성될수록 나노 기공 크기가 작아지면서 지지체 기공으로 흐르는 실리카 전구체(실란화합물 증기)의 유량이 적어지고, 따라서 지지체(21) 반대측의 압력이 더욱 저하되기 시작한다.
- [0082] 알루미늄 지지체 위쪽의 진공도가 설정된 값 (40 mmHg, 20 mmHg, 10 mmHg 및 2 mmHg)까지 도달하는데 대략 10~20분 정도 소요되었으며, 이동안 화학증착법에 의해 형성된 나노다공성 실리카 활성층의 두께는 대략 0.2~0.5 μm이었다.
- [0083] **실시예 5**
- [0084] 단계 2에서 TEOS:CTAB:H₂O:NaOH:EtOH = 1.0:0.7:100:0.5:3.6 (몰비)를 갖는 혼합물을 사용하여 4~8 nm의 평균 세공 및 2~3 μm의 층두께를 갖는 메조다공성 실리카 중간층을 형성시키고, 단계 3에서 진공도 설정값을 30 mmHg로 하는 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일하게 수행하였다.
- [0085] **비교예 1~5**
- [0086] 단계 2에서 기상화학증착법(CVD)에 의한 실리카 활성층을 코팅할 때, 진공장치를 사용하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일하게 수행하였다. 기상화학증착법에 의한 실리카 활성층의 코팅 시간은 각각 20분, 40분, 60분, 80분 및 100분이었다.
- [0087] **실험예 : 기체 투과 실험**
- [0088] 상기 실시예 1~5 및 비교예 1~5 에서 제조한 각각의 분리막에 대해서는 다음과 같은 방법으로 기체 투과실험을 실시하였다.
- [0089] [기체투과 실험 방법]
- [0090] 제조된 무기소재 분리막을 사용한 기체 투과실험은 H₂ 및 O₂ (순도 99.9999% 이상)에 대하여 30℃에서 실시하였다. 분리막의 외측 (즉, 투과측)은 대기압을 유지하면서, 분리막 내측 (즉, 공급측)의 기체 압력을 4~10 psig (207~517 mmHg)범위에서 일정하게 유지하였다.
- [0091] 막을 투과하는 기체의 투과 속도 [cc/min./cm²]는 하기 계산식 1과 같이 정의된다:
- [0092] [계산식 1]
- [0093] 투과 속도 [cc/min./cm²] = 투과 유량 [cc/min.] / 분리막 면적 [cm²]
- [0094] 상기 식에서, 투과과 유량[cc/min.]은 비누막 버블미터 (soap-film bubble flow meter)로 측정하였다:
- [0095] 본 발명의 실시예 1~5 및 비교예 1~5에서 수득한 무기소재 분리막을 사용한 기체 투과실험의 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	박막 코팅조건	수소 투과속도 (cc/min/cm ²)	산소 투과속도 (cc/min/cm ²)	수소/산소 분리도
실시예 1	진공압 40 mmHg	53.1	19.6	2.71
실시예 2	진공압 20 mmHg	26.5	7.7	3.44
실시예 3	진공압 10 mmHg	19.6	4.1	4.78
실시예 4	진공압 2 mmHg	14.4	2.2	6.55

실시예 5	진공압 30 mmHg	32.8	11.3	2.90
비교예 1	코팅시간 20분	82.1	61.2	1.34
비교예 2	코팅시간 40분	74.6	54.0	1.38
비교예 3	코팅시간 60분	51.5	29.1	1.77
비교예 4	코팅시간 80분	33.8	16.3	2.07
비교예 5	코팅시간 100분	18.9	8.1	2.33

[0097] 나노기공 크기 및 분포를 정밀 제어하여 제조된 본 발명의 무기소재 분리막은 비교예에서 제조된 분리막에 비해 수소/산소 분리도가 탁월하였다.

부호의 설명

- [0098]
- 10: 반응장치
 - 11: 전기로
 - 12: 분배기(허니컴)
 - 13: 예열히터
 - 14: 히팅 맨틀
 - 15: 캐리어 가스 주입기
 - 21: 다공성 지지체
 - 22: 실란화합물
 - 30: 진공장치
 - 31: (기체)배출구
 - 32: 진공측정기
 - 33: 냉각 트랩
 - 34: 진공펌프
 - 35: 배기구

도면

도면1

