



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년09월30일
(11) 등록번호 10-1068999
(24) 등록일자 2011년09월23일

(51) Int. Cl.

B01D 71/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0117376
(22) 출원일자 2008년11월25일
심사청구일자 2008년11월25일
(65) 공개번호 10-2010-0058824
(43) 공개일자 2010년06월04일
(56) 선행기술조사문헌
US20070251388 A1*
JP05031336 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국화학연구원

대전 유성구 장동 100번지

(72) 발명자

정보름

대전광역시 동구 가양동 391-30 2층

이동욱

대전광역시 유성구 지족동 열매마을아파트 412동 401호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김영우, 이학수, 한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

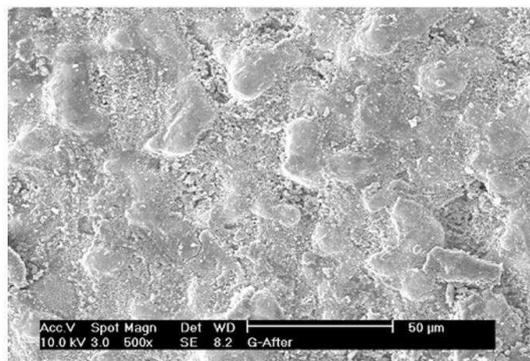
심사관 : 조준배

(54) 수열 안정성이 향상된 금속/세라믹 복합막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 수열 안정성이 향상된 금속/세라믹 복합막의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 다공성 금속 지지체에 콜로이드 용액을 코팅한 뒤 열에 강하고 수용액에 용해성이 낮은 물질을 콜로이드 입자의 표면에 화학적으로 결합시키는 일련의 공정으로 이루어지며, 공정의 반복이 가능하면서도 기존 지지체의 투과도를 유지함으로써 기존의 코팅-건조-소성의 코팅 방법이 적용된 복합막에 비하여 월등히 높은 투과도를 보이고, 소성과정 및 장시간의 건조가 필요치 않음으로써 코팅시간의 단축과 비용의 감소를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 내열성과 내수성이 우수하여, 특히 수 처리 분야에 유용하게 적용될 수 있는 금속/세라믹 복합막의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도5



(72) 발명자

박주영

대전광역시 중구 태평동 삼부아파트 21동 76호

권자영

대전광역시 중구 태평동 422-7 버드내마을아파트
133동 306호

이규호

대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 133동 205호

김인철

대전광역시 서구 갈마동 경성큰마을아파트 106동
306호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2008-02002-0033-0000000000000

부처명 환경부

연구관리전문기관

연구사업명 차세대핵심환경기술개발사업

연구과제명 고강도 MF, UF급 금속 중공사막 및 모듈개발

기여율

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2008년 04월 01일 ~ 2009년 03월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

- 1) 금속 또는 비금속 산화물이 코팅된 금속/세라믹 복합막을 30 ~ 80 부피%의 탄소수 1 ~ 6 알코올 수용액에 0.1 ~ 30 분 동안 침지하여 친수화시키는 단계,
 - 2) 상기 친수화된 복합막을 200 ~ 400 °C에서 30초 ~ 2분 동안 건조하는 단계,
 - 3) 상기 건조된 복합막을 티타늄 전구체 용액에 침지하여 금속 또는 비금속 산화물 표면에 티타늄 전구체를 화학 결합시키는 단계,
 - 4) 상기 티타늄 전구체가 결합된 복합막 내의 잔여 티타늄 전구체 용액을 알코올로 세척하는 단계, 및
 - 5) 상기 세척된 복합막을 초순수에 침지하여 티타늄 산화물 층을 형성시키는 단계
- 를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 수열 안정성이 향상된 금속/세라믹 복합막의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 금속 또는 비금속 산화물은 실리카, 알루미늄, 세리아 또는 지르코니아인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 3) 및 5) 단계의 침지는 0.1 ~ 30 분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 티타늄 전구체가 티타늄 C₁₋₅ 알콕사이드 또는 티타늄 할라이드인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 티타늄 전구체 용액은 티타늄 전구체 함량이 1 ~ 100 부피%인 것을 특징으로 하는 무기 복합막의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 수열 안정성이 향상된 금속/세라믹 복합막의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 다공성 금속 지지체는 기공 크기가 미세한 물질을 여과하기엔 크므로 기공 크기의 감소를 위하여 금속이나 비금속 산화물을 코팅함으로써 지지체를 개질한다. 이렇게 개질된 금속/세라믹 복합막을 수처리 공정에 응용할 때 열수에 장시간 노출되면 코팅층이 유실되어 막 변형의 위험이 있다. 이것은 수 처리에 적용 시 제한요인이 된다. 이에 열수에 강한 다른 무기 물질을 코팅을 하게 되면 반복적인 코팅으로 인하여 막의 투과도가 현저히 감소하게 되는 문제점이 발생한다. 또한, 일반적인 무기 물질의 코팅방법으로 코팅-건조-소성을 거치는데 코팅층에 크랙 등의 결함을 방지하기 위해서도 수회 반복되는 과정을 요구하며, 이로 인하여 제

조시간과 비용의 증가를 가져온다는 문제점이 발생한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0003] 이에, 본 발명자들은 종래 금속/세라믹 복합막의 제조방법에서 기능성 추가와 기존 콜로이드 입자 보호를 목적으로 행해지는 코팅에서 필연적으로 발생하는 코팅층의 결합으로 인하여 반복되는 코팅과정에서 발생하는 투과 유량의 급격한 감소의 해결과 금속/세라믹 복합막의 수열안정성을 얻고자 연구 노력한 결과, 금속/세라믹 복합막을 구성하는 콜로이드 입자 표면에 수열 안정성이 우수한 물질을 화학적 결합에 의한 방법으로 입힘으로써 수열 안정성이 향상되고 투과능의 유지가 가능하다는 결과를 얻어 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0004] 따라서, 본 발명은 금속/세라믹 복합막의 성능 저하를 방지하면서 수열 안정성을 개선하고, 제조시간의 단축과 제조비용의 절감을 위한 금속/세라믹 복합막의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결수단

- [0005] 본 발명은
- [0006] 금속 또는 비금속 산화물이 코팅된 금속/세라믹 복합막을 알코올 수용액에 침지하여 친수화시키는 단계,
- [0007] 상기 친수화된 복합막을 200 ~ 400 ℃에서 30 ~ 2분 동안 건조하는 단계,
- [0008] 상기 건조된 복합막을 티타늄 전구체 용액에 침지하여 금속 또는 비금속 산화물 표면에 티타늄 전구체를 화학 결합시키는 단계,
- [0009] 상기 티타늄 전구체가 결합된 복합막 내의 잔여 티타늄 전구체 용액을 알코올로 세척하는 단계, 및
- [0010] 상기 세척된 복합막을 증류수에 침지하여 티타늄 산화물 층을 형성시키는 단계
- [0011] 를 포함하여 이루어진 수열 안정성이 향상된 금속/세라믹 복합막의 제조방법을 그 특징으로 한다.
- [0012] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0013] 본 발명은 다공성 금속 지지체를 금속 또는 비금속 산화물 콜로이드 용액으로 코팅하여 완성된 40 ~ 100 nm 기공크기를 갖는 금속/세라믹 복합막에 친수화 및 화학적 결합을 통하여 티타늄 산화물 층을 생성함으로써 수열 안정성을 향상시킨 복합막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0014] 본 발명에 따른 수열 안정성이 강화된 금속/세라믹 복합막을 제조하는 방법을 보다 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.
- [0015] 우선, 티타늄 전구체와의 반응성을 증가시키기 위하여, 금속 또는 비금속 산화물이 코팅된 금속/세라믹 복합막을 알코올 수용액에 침지하여 친수화시킨다.
- [0016] 상기 금속 또는 비금속 산화물은 실리카, 알루미늄, 세리아 또는 지르코니아 등이 바람직하다.
- [0017] 상기 알코올 수용액은 초순수에 알코올을 희석하여 사용하며, 이때 알코올의 함량은 0 ~ 95 부피% 범위를 유지한다. 이때, 알코올은 특별히 한정하지 않으나, 탄소수 1 ~ 6개의 저급 알코올이 바람직하며, 특히 경제적 단가와 사용의 용이성을 고려하여 에탄올을 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 알코올 수용액 내에 알코올 함량의 범위는 0 ~ 95 부피%가 바람직하며, 더욱 바람직하기로는 30 ~ 80 부피% 범위이며, 상기 알코올의 함량이 95 부피%를 초과하는 경우에는 금속 또는 비금속 산화물이 -OH 작용기를 갖도록 하는 친수화 반응의 활성이 낮아지므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0018] 상기 알코올 수용액에 금속 또는 비금속 산화물로 개질된 금속/세라믹 복합막을 침지시킬 때 침지 시간은 0.1 ~ 30 분이며, 상기 시간이 0.1 분 미만이면 친수화가 충분히 이루어지지 않으며 30 분을 초과하면 수분 제거 과정에서 효율성이 감소하므로 상기 시간 범위를 유지하는 것이 바람직하다. 추가적으로 친수화 이후의 수분 함량이 최소화 될 수 있도록 알코올 용액 침지과정 이후에 순수 에탄올에 침지하는 과정을 첨가하여도 무방하다.

- [0019] 상기 친수화된 복합막을 200 ~ 400 °C 범위에서 30초 ~ 2분 동안 급건조시키며, 온도 범위는 250 ~ 350 °C가 더욱 바람직하다. 상기 건조 온도 200 °C 미만이면 수분 건조시간이 길어져 산화에 의한 막의 결함을 초래하며 수분 제거가 불완전하며, 400 °C를 초과하는 경우에는 급속한 건조로 인한 증기의 발생으로 막의 변형을 야기시킬 수 있으므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다. 또한, 건조시간이 30초 미만이면 수분 제거가 불완전하며, 2분을 초과하는 경우에는 막의 산화가 과도하게 발생되어 결함을 유발할 수 있으므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0020] 상기 수분이 제거된 금속/세라믹 복합막을 티타늄 전구체 용액에 0.1 ~ 30 분동안 침지하여 복합막의 금속 또는 비금속 산화물 표면에 티타늄 전구체를 화학 결합시킨다. 상기 티타늄 전구체로는 티타늄 C₁₋₅ 알콕사이드(티타늄 이소 메톡사이드, 티타늄 이소 에톡사이드, 티타늄 이소 프로폭사이드, 티타늄 이소 부톡사이드 등) 또는 티타늄 할라이드(티타늄 클로라이드 등)를 이용할 수 있다. 티타늄 전구체를 에탄올에 첨가하여 반응 용액을 제조하고, 이때 티타늄 전구체의 함량은 1 ~ 100 부피%가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 20 ~ 40 부피% 범위로, 1 부피% 미만인 경우에는 티타늄 전구체와 산화물 사이의 반응이 불완전하여 고른 티타늄 산화물 층을 형성하지 못하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0021] 또한, 용액 침지 시간이 0.1 분 미만이면 티타늄 전구체와 산화물 사이의 반응이 충분히 이루어지지 못하며 30 분을 초과하는 경우 잔여 티타늄 이소 프로폭사이드의 세척이 용이하지 못하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0022] 상기 티타늄 산화물이 결합된 금속/세라믹 복합막에 잔류하는 미반응 티타늄 전구체 용액을 제거하기 위하여 알코올에 2 ~ 5회 세척한다. 이때, 사용되는 알코올은 탄소수 1 ~ 6의 저급 알코올이 바람직하며, 더욱 바람직하기로는 에탄올이 적합하다. 특히, 에탄올은 무수 에탄올이 바람직하며, 세척횟수가 2회 미만이면 잔여 용액을 충분히 제거하지 못하여 차기 과정에서 티타늄 산화물 덩어리가 생성되며 세척횟수가 5회를 초과하는 경우에는 과량의 알코올 사용으로 경제적이지 못하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0023] 상기 미반응한 잔여 티타늄 전구체 용액이 세척된 복합막을 초순수에 0.1~ 30분 동안 침지하여 금속 또는 비금속 산화물 표면에 티타늄 산화물 층을 형성한다.
- [0024] 초순수에 침지하는 시간이 0.1 분 미만이면 금속 또는 비금속 산화물 표면에 화학 결합된 티타늄 전구체 사이의 응축반응이 불충분하여 균일한 티타늄 산화물 층이 형성되지 않으며, 침지 시간이 30 분을 초과하는 경우에는 반복하여 공정을 시행할 때 수분 제거에 어려움이 있으므로 반복하여 산화물 층을 생성하고자 할 때 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0025] 추가적으로, 일련의 과정을 반복하고자 할 때 상기과정 이후 급건조를 통하여 수분 제거 과정을 거치면 친수화 공정을 생략하고 수행이 가능하다.

효 과

- [0026] 본 발명에 따라 금속 또는 비금속 산화물로 개질된 금속/세라믹 복합막에 티타늄 산화물 피막을 입히면 수열 안정성이 강화되면서 기공크기와 기공부피가 유지된 금속/세라믹 복합막을 제조할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하, 본 발명은 다음 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0028] 실시예 1

- [0029] 입자크기가 250 nm의 실리카 졸로 개질된 60 ~ 70 nm 기공크기의 금속/세라믹 복합막을 초순수와 무수 에탄올의 부피비가 3:7인 용액에 20초간 침지한 후 300 °C의 가열로에 신속히 넣어 급건조를 통하여 1분간 수분을 건조시켰다. 가열로에서 복합막을 곧장 티타늄 이소 프로폭사이드가 무수 에탄올에 30 부피%로 첨가된 용액에 30초간 침지하였다. 복합막을 무수 에탄올에 3회에 걸쳐 충분히 세척하고 매회 세척시마다 미사용한 무수 에탄올을 사용하였다. 세척이 끝난 후 초순수에 30초간 침지한 뒤 자연 건조하였다.

[0030] 상기에서 제조된 금속/세라믹 복합막의 기공크기는 50 ~ 60 nm의 범위를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[0031] **실시예 2**

[0032] 티타늄 산화물 층의 제조의 반복공정이다.

[0033] 실시예 1에서 제조된 복합막을 300 °C의 가열로에 넣어 급건조하여 수분을 제거한 뒤 곧장 티타늄 이소 프로폭 사이드가 무수 에탄올에 30 부피%로 첨가된 용액에 30초간 침지하였다. 복합막을 무수 에탄올에 3회에 걸쳐 충분히 세척하고 매회 세척시마다 미사용한 무수 에탄올을 사용하였다. 세척이 끝난 후 초순수에 30초간 침지하였고, 일련의 과정을 5회 반복하였다.

[0034] 상기에서 제조된 금속/세라믹 복합막의 기공크기는 50 ~ 80 nm 범위를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

[0035] **실험예**

[0036] 실시예 1에서 제조된 금속/세라믹 복합막을 100 °C 초순수에 48시간동안 침지한 뒤 기공크기와 표면의 손상 정도를 측정하였다.

[0037] 도 5와 도 7에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 금속/세라믹 복합막은 고온의 열수에 노출된 후에도 막의 변형없이 기공크기가 50 ~ 80 nm 범위를 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

[0038] **비교예**

[0039] 입자크기가 250 nm의 실리카 졸로 개질된 60 ~ 70 nm 기공크기의 금속/세라믹 복합을 100°C 초순수에 48시간동안 침지한 뒤 기공크기와 표면의 손상 정도를 측정하였다.

[0040] 도 6과 8에 나타낸 바와 같이, 티타늄 산화물 피막을 입히지 않은 금속/세라믹 복합막은 고온의 열수에 노출된 후 막의 변형으로 기공크기가 1.0 ~ 1.5 μm 범위로 커진 것을 확인할 수 있었다.

도면의 간단한 설명

[0041] 도 1은 실시예 1에서 제조된 금속/세라믹 복합막 표면에 대한 주사 전자 현미경 사진을 나타낸 것이다.

[0042] 도 2는 실시예 1에서 제조된 금속/세라믹 복합막 기공 크기 및 분포도 측정 결과를 나타낸 것이다.

[0043] 도 3은 실시예 2에서 제조된 금속/세라믹 복합막 표면에 대한 주사 전자 현미경 사진을 나타낸 것이다.

[0044] 도 4는 실시예 2에서 제조된 금속/세라믹 복합막 기공 크기 및 분포도 측정 결과를 나타낸 것이다.

[0045] 도 5는 실험예에서 열수 평가 후의 금속/세라믹 복합막의 표면에 대한 주사 전자 현미경 사진을 나타낸 것이다.

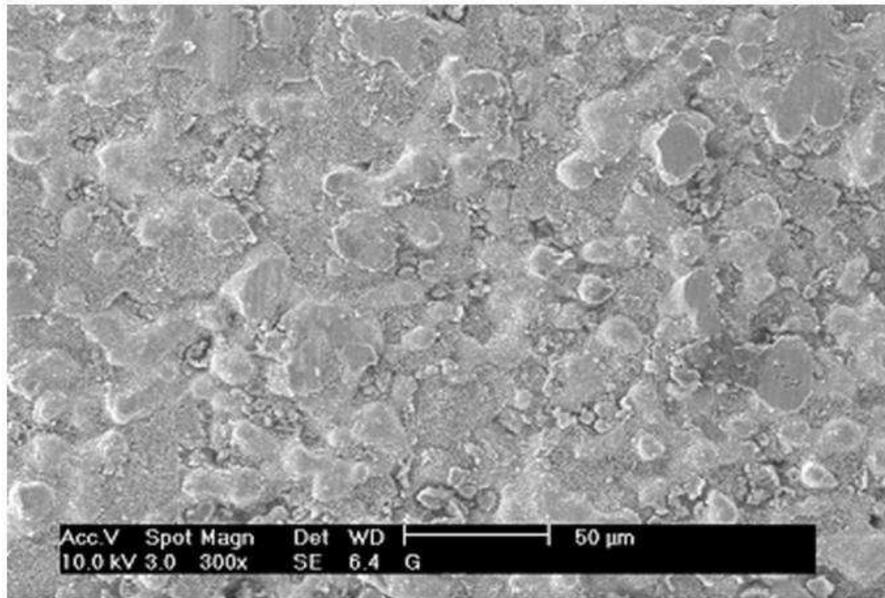
[0046] 도 6은 비교예에서 열수 평가 후의 금속/세라믹 복합막의 표면에 대한 주사 전자 현미경 사진을 나타낸 것이다.

[0047] 도 7은 실험예에서 열수 평가 후의 금속/세라믹 복합막의 기공 크기 및 분포도 측정 결과를 나타낸 것이다.

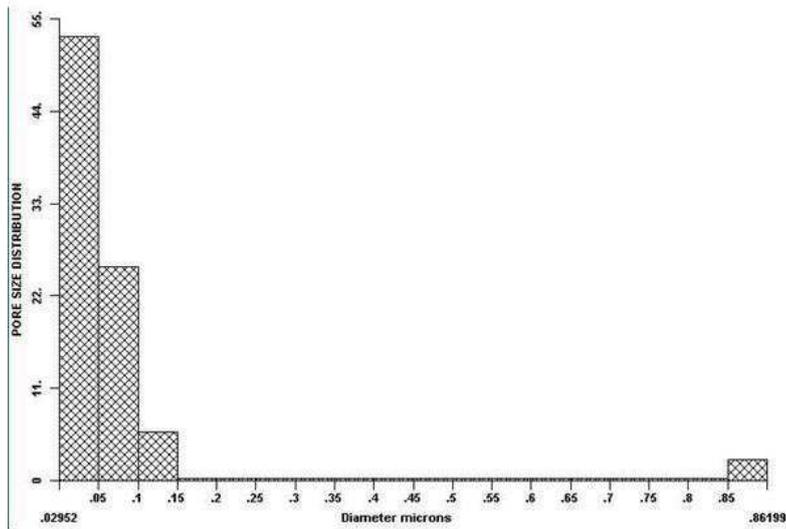
[0048] 도 8은 비교예에서 열수 평가 후의 금속/세라믹 복합막의 기공 크기 및 분포도 측정 결과를 나타낸 것이다.

도면

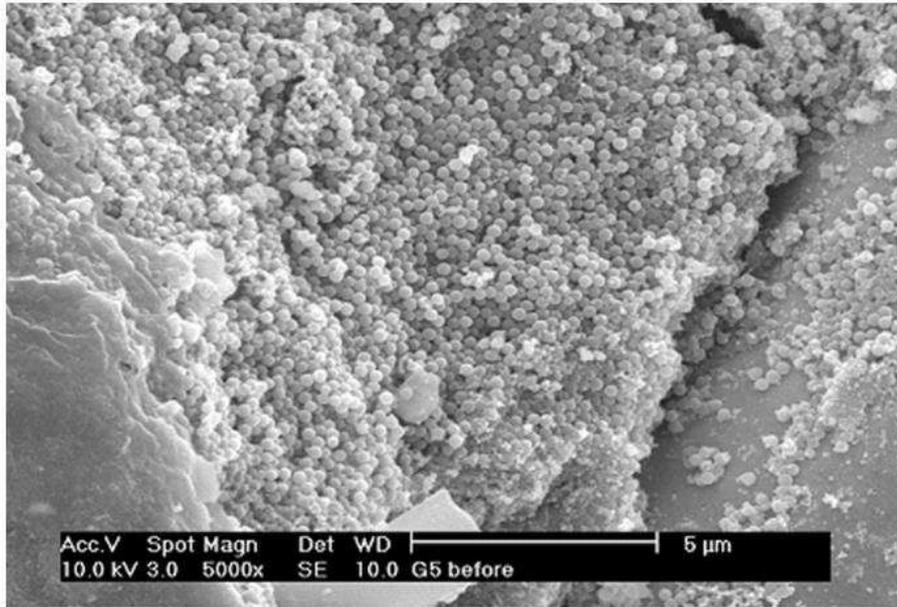
도면1



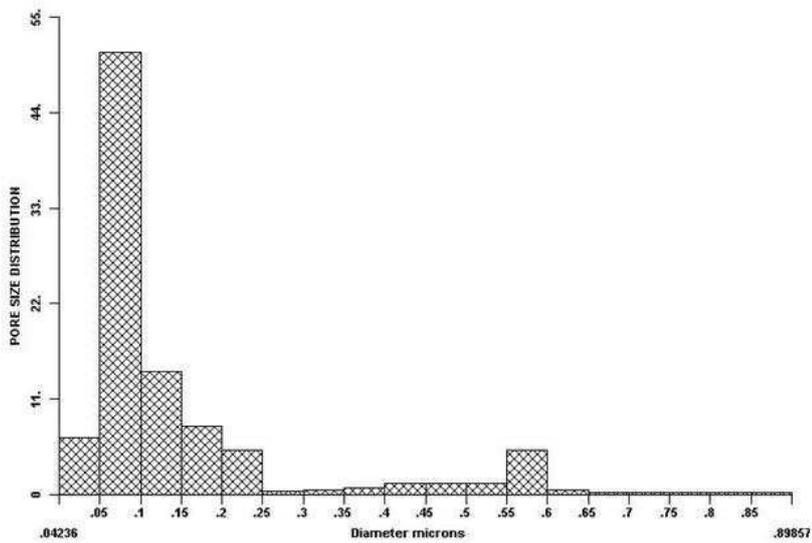
도면2



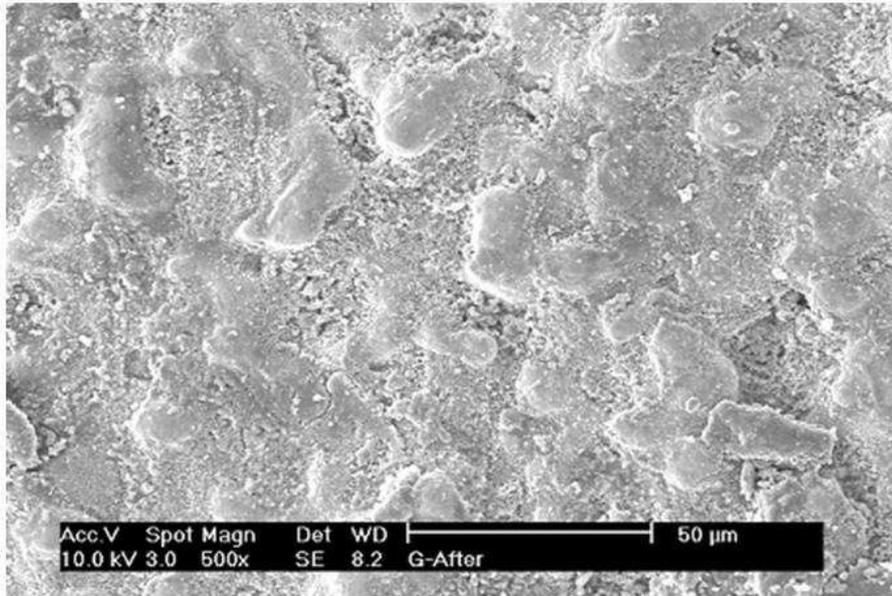
도면3



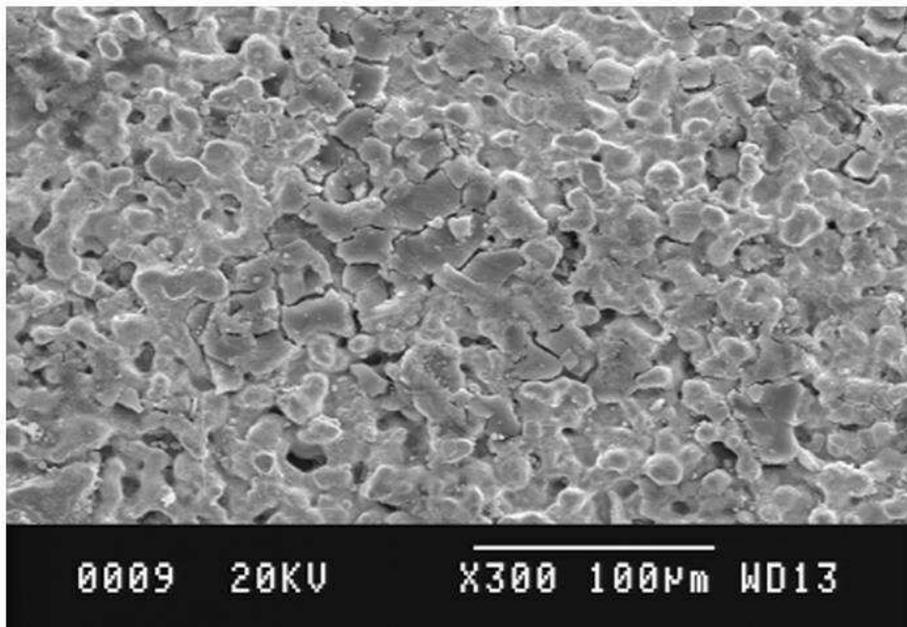
도면4



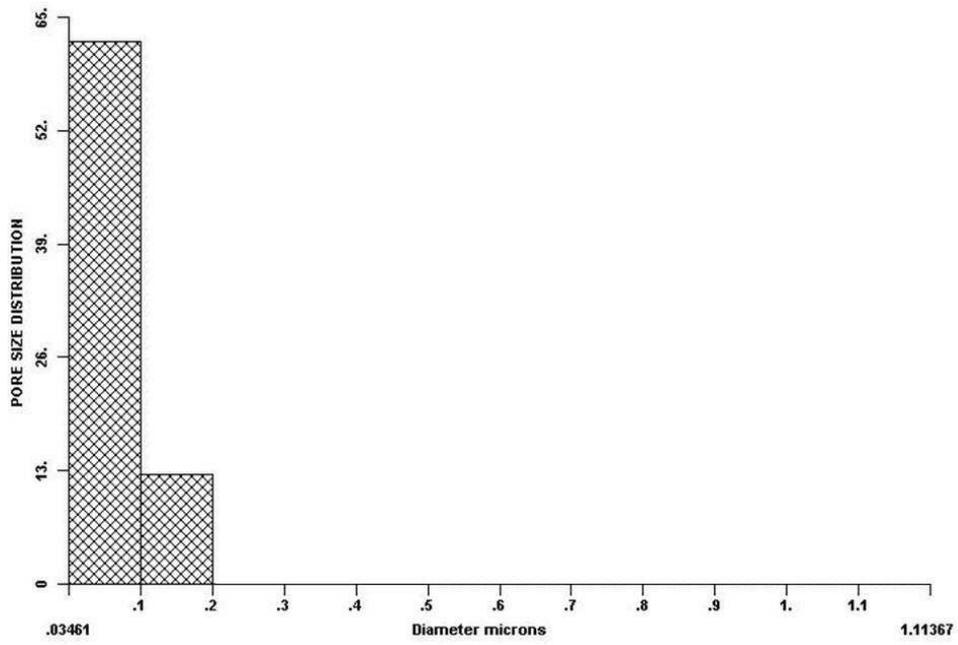
도면5



도면6



도면7



도면8

