



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년10월16일  
 (11) 등록번호 10-1451304  
 (24) 등록일자 2014년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01D 69/12* (2006.01) *B01D 71/02* (2006.01)  
*B01D 69/10* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-0084771  
 (22) 출원일자 2013년07월18일  
 심사청구일자 2013년07월18일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020110093160 A  
 KR1020130064705 A  
 KR1020120126295 A

(73) 특허권자  
 한국화학연구원  
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)  
 (72) 발명자  
 김성중  
 대전 서구 신갈마로211번안길 51, 가동 101호 (갈  
 마동, 우정빌라)  
 이규호  
 대전 유성구 어은로 57, 133동 205호 (어은동, 한  
 빛아파트)  
 (74) 대리인  
 이원희

전체 청구항 수 : 총 10 항

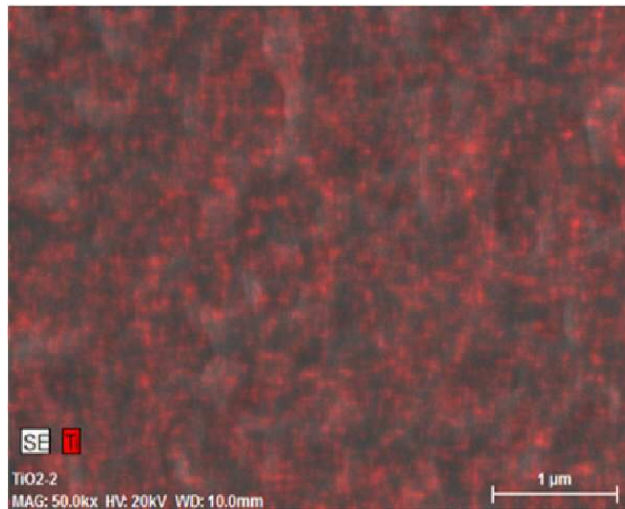
심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **유·무기 나노복합막의 제조방법 및 이로부터 제조된 유·무기 나노복합막**

**(57) 요약**

본 발명은 금속 산화물 졸을 준비하는 단계(단계 1); 다공성 지지체를 다관능성 아민 및 상기 금속 산화물 졸을 포함하는 수용액에 침지시키는 단계(단계 2); 및 상기 단계 2에서 침지시킨 다공성 지지체를 다관능성 아실 할라이드 함유 유기용액에 침지시켜 계면중합하는 단계(단계 3);를 포함하는 것을 특징으로 하는 유·무기 나노복합막의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 유·무기 나노복합막의 제조방법은 졸-겔법을 통해 제조된 금속 산화물 졸을 수용액에 첨가함으로써, 수용액 내의 금속 산화물의 분산도를 향상시킬 수 있으며, 계면중합을 통해 형성된 유·무기 나노복합막에 함침되어 있는 금속 산화물 입자의 탈착을 방지할 수 있는 효과가 있다. 또한, 금속 산화물 입자가 균일하게 분포된 나노복합막을 얻을 수 있기 때문에 기존의 나노복합막의 수투과량보다 향상된 수투과량을 얻을 수 있는 효과가 있다.

**대표도** - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 B0080002

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 나노융합2020사업단

연구사업명 나노융합 2020 사업

연구과제명 (RCMS)고강도 중공사 지지체 및 코팅기술 개발에 의한 NF 중공사막 모듈화 및 상용화

기여율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.12.01 ~ 2013.09.30

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

금속 산화물 졸을 준비하는 단계(단계 1);

다공성 지지체를 다관능성 아민 및 상기 금속 산화물 졸을 포함하는 수용액에 침지시키는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2에서 침지시킨 다공성 지지체를 다관능성 아실 할라이드 함유 유기용액에 침지시켜 계면중합하는 단계(단계 3);를 포함하는 것을 특징으로 하는 유·무기 나노복합막의 제조방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 금속 산화물 졸을 준비하는 단계는,

금속 화합물, 증류수, 알코올 및 산을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계(단계 a); 및

상기 단계 a에서 제조된 혼합용액을 환류 반응시키는 단계(단계 b);를 포함하는 것을 특징으로 하는 유·무기 나노복합막의 제조방법.

**청구항 3**

제2항에 있어서,

상기 단계 a의 금속 화합물은 2 개의 원자를 갖는 금속, 3 개의 원자를 갖는 금속 및 4 개의 원자를 갖는 금속으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종의 금속을 포함하는 금속 화합물인 것을 특징으로 하는 유·무기 나노복합막의 제조방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 다관능성 아민 함유 수용액은 전체 수용액에 대하여 다관능성 아민 0.1 내지 10 중량% 및 금속 산화물 졸 0.1 내지 10 중량%를 포함하는 수용액인 것을 특징으로 하는 유·무기 나노복합막의 제조방법.

**청구항 5**

제4항에 있어서,

상기 다관능성 아민은 방향족디아민, 지방족디아민, 시클로지방족 1차아민, 시클로지방족 2차아민, 자일렌디아민 및 방향족 2차아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 유·무기 나노복합막의 제조방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서,

상기 단계 3의 다관능성 아실 할라이드 함유 유기용액은 전체 유기용액에 대하여 다관능성 아실 할라이드 0.01 내지 2 중량% 및 유기 인산염 0.1 내지 5 중량%를 포함하는 유기용액인 것을 특징으로 하는 유·무기 나노복합막의 제조방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서,

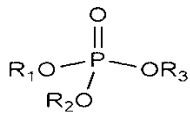
상기 다관능성 아실 할라이드는 2 내지 4개의  $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{Cl} \end{array} \right]$ 기를 포함하는 C6 내지 C10의 방향족 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 유·무기 나노복합막의 제조방법.

**청구항 8**

제6항에 있어서,

상기 유기 인산염은 하기 화학식 1로 표시되는 인산을 포함하는 것을 특징으로 하는 유·무기 나노복합막의 제조방법:

[화학식 1]



(상기에서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>는 각각 독립적으로 수소, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알케닐기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알키닐기 또는 C<sub>5</sub> 내지 C<sub>10</sub>의 방향족 화합물이며, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 중 적어도 하나는 수소가 아니다.)

**청구항 9**

제1항의 제조방법으로 제조된 유·무기 나노복합막.

**청구항 10**

제9항의 유·무기 나노복합막을 포함하는 분리 장치.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 유·무기 나노복합막의 제조방법 및 이로부터 제조된 유·무기 나노복합막에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 분리막은 기공 크기에 따라 정밀여과막(Micro filtration, MF), 한외여과막(Ultra filtration, UF), 나노여과막(Nano filtration; NF) 및 역삼투막(Reverse osmosis; RO) 등으로 분류된다.

[0003] 일반적으로, 나노여과막은 역삼투막(RO)과 한외여과막(UF)의 처리범위의 중간 범위인 수백에서 수천인 분자량을 갖는 물질에 대해 분리능을 가진 분리막으로서, 통상 분획분자량 1000 미만의 물질을 분리하는 성능을 가지며, 조작압력이 역삼투 공정의 1/4 내지 1/2 수준이면서 2가 이온에 대하여 90 % 이상의 높은 염 배제율을 갖기 때문에, 음용수 생산, 폐수 및 정수 처리, 해수담수화 전처리, 식품공정 및 경수의 연수화 등 다양한 공정에 응용

이 가능하다.

[0004] 최근, 상기와 같은 분리막의 성능을 향상시키기 위하여 나노 크기의 무기 입자를 첨가하는 연구가 진행되고 있다. 이러한 연구를 통해 나노 크기의 무기 입자, 즉 분자체의 장점인 화학적, 열적 및 기계적 안정성과 조절 가능한 친수성도, 전하 밀도, 기공 구조 및 항균 작용 능력을 가지면서, 일반적인 고분자 분리막의 장점인 높은 담수화 성능, 제조의 용이성 및 유연성을 가지는 유·무기 나노복합막을 개발하고 있다.

[0005] 유·무기 나노복합막은 직접적으로 계면중합 공정을 통해서 분리막 구조 내에 무기 입자를 포함시키거나, 분리막 표면 위에 무기 입자를 코팅 및 증착시켜 제조할 수 있다. 하지만, 수용액 및 유기용액에 분산된 무기입자는 상대적으로 분산도가 낮아 분리막 내에 균일하게 함침되기 어려운 문제가 있으며, 표면에 코팅된 무기입자는 분리막 공정에서 물과 함께 탈착될 가능성이 높은 문제가 있다.

[0006] 한편, 유·무기 나노복합막을 제조하는 종래 기술에 따르면, 일례로서 대한민국 공개특허 제10-2009-0099632호에서는 가시광축매가 코팅된 수처리용 분리막의 제조방법 및 그제조방법에 의하여 제조된 수처리용 분리막이 개시된 바 있다. 상세하게는 자외선보다 낮은 에너지 파장에서도 광축매 활성화를 통해 분리막 표면에 쌓인 유기물을 효과적으로 제거할 수 있도록 하기 위하여 다공성 지지체에 폴리아미드 활성층을 형성하여 나노복합막을 제조한 후, 나노복합막 표면에 가시광축매를 코팅하여 제조된 가시광축매가 코팅된 수처리용 분리막의 제조방법 및 그 제조방법에 의하여 제조된 수처리용 분리막을 제공한다. 그러나, 상기 제조된 나노복합막은 가시광축매가 고르게 분산되기 어려운 문제가 있다.

[0007] 또한, 대한민국 등록특허 제10-0516203호에서는 광축매가 도입된 수처리용 분리막 및 이의 제조방법이 개시된 바 있다. 상세하게는, 다공성지지체에, 투수성 및 배제율 향상을 위한 폴리아미드 활성층, 막 표면의 직접손상 방지를 위한 SiO<sub>2</sub> 층, 광축매인 TiO<sub>2</sub> 결정입자와의 친화성 향상을 위한 TiO<sub>2</sub> 기능기 층 및 안티파울링(antifouling)을 위한 TiO<sub>2</sub> 결정입자 층의 순으로 적층된 수처리용 분리막 및 이의 제조방법을 제공한다. 그러나, 상기 제조된 나노복합막은 무기입자들이 고르게 분산되기 어려울 뿐만 아니라, 수처리 과정 중에 무기입자의 탈착이 발생할 수 있는 문제가 있다.

[0008] 이에, 본 발명자들은 수투과량이 우수한 유·무기 나노복합막의 제조에 대한 연구를 수행하던 중, 다공성 지지체 상에서 계면중합을 통해 분리막을 제조하되 수용액에 금속 산화물 졸을 첨가하여 분산성을 높이고, 이를 통해 폴리아미드 활성층을 형성하여, 금속 산화물이 고르게 분포되어 높은 수투과량을 가지는 유·무기 나노복합막을 제조하는 방법을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 본 발명의 목적은 유·무기 나노복합막의 제조방법 및 이로부터 제조된 유·무기 나노복합막을 제공하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0011] 금속 산화물 졸을 준비하는 단계(단계 1);

[0012] 다공성 지지체를 다관능성 아민 및 상기 금속 산화물 졸을 포함하는 수용액에 침지시키는 단계(단계 2); 및

[0013] 상기 단계 2에서 침지시킨 다공성 지지체를 다관능성 아실 할라이드 함유 유기용액에 침지시켜 계면중합하는 단계(단계 3);를 포함하는 것을 특징으로 하는 유·무기 나노복합막의 제조방법을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은

[0015] 상기의 제조방법으로 제조된 유·무기 나노복합막을 제공한다.

[0016] 나아가, 본 발명은

[0017] 상기의 유·무기 나노복합막을 포함하는 분리 장치를 제공한다.

**발명의 효과**

[0018] 본 발명에 따른 유·무기 나노복합막의 제조방법은 졸-겔법을 통해 제조된 금속 산화물 졸을 수용액에 첨가함으로써, 수용액 내의 금속 산화물의 분산도를 향상시킬 수 있으며, 계면중합을 통해 형성된 유·무기 나노복합막에 함침되어 있는 금속 산화물 입자의 탈착을 방지할 수 있는 효과가 있다. 또한, 금속 산화물 입자가 균일하게 분포된 나노복합막을 얻을 수 있기 때문에 기존의 나노복합막의 수투과량보다 향상된 수투과량을 얻을 수 있는 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0019] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 유·무기 나노복합막 표면의 티타늄 산화물 분포를 에너지 분산형 측정기(Energy Dispersive Spectroscopy)로 관찰한 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0020] 본 발명은

[0021] 금속 산화물 졸을 준비하는 단계(단계 1);

[0022] 다공성 지지체를 다관능성 아민 및 상기 금속 산화물 졸을 포함하는 수용액에 침지시키는 단계(단계 2); 및

[0023] 상기 단계 2에서 침지시킨 다공성 지지체를 다관능성 아실 할라이드 함유 유기용액에 침지시켜 계면중합하는 단계(단계 3);를 포함하는 것을 특징으로 하는 유·무기 나노복합막의 제조방법을 제공한다.

[0024] 이하, 본 발명에 따른 유·무기 나노복합막의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0025] 본 발명에 따른 유·무기 나노복합막의 제조방법에 있어서, 단계 1은 금속 산화물 졸을 준비하는 단계이다.

[0026] 구체적으로, 상기 단계 1의 금속 산화물 졸을 준비하는 단계는,

[0027] 금속 화합물, 증류수, 알코올 및 산을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계(단계 a); 및

[0028] 상기 단계 a에서 제조된 혼합용액을 환류 반응시키는 단계(단계 b);를 포함할 수 있다.

[0029] 먼저, 상기 단계 a는 금속 화합물, 증류수, 알코올 및 산을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계이다.

[0030] 구체적으로, 상기 단계 a의 금속 화합물은 2 가, 3 가 및 4 가의 원자를 갖는 금속을 포함하는 금속 화합물을 사용할 수 있다.

- [0031] 상기 금속 화합물은 2개의 원자가를 갖는 금속 화합물로, 예를 들어 마그네슘 화합물, 칼슘 화합물, 바륨 화합물, 아연 화합물 및 니켈 화합물 등을 사용할 수 있으며, 3개의 원자가를 갖는 금속 화합물로, 예를 들어 이트륨 화합물, 알루미늄 화합물, 인듐 화합물, 철 화합물, 코발트 화합물, 세륨 화합물 및 비스무스 화합물 등을 사용할 수 있다. 또한, 4개의 원자가를 갖는 금속 화합물로, 예를 들어 티타늄 화합물, 지르코늄 화합물, 규소 화합물, 주석 화합물 및 세륨 화합물 등을 사용할 수 있다.
- [0032] 상기 금속 화합물은, 바람직하게는 우수한 광촉매 특성, 가스 감도(gas sensitivity) 및 유전체 특성을 가지는 티타늄 화합물을 사용할 수 있다. 일례로서, 티타늄 테트라이소프로폭사이드(Titanium tetraisopropoxide)를 이용하여 가수분해 및 축합반응을 거쳐 타이타니아 졸을 제조하여 사용할 수 있다.
- [0033] 또한, 상기 단계 a의 알코올은 제한되지는 않지만, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub> 알코올을 사용할 수 있다. 일례로서, 상기 알코올은 에탄올(Ethanol)을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0034] 나아가, 상기 단계 a의 산은 제한되지는 않지만, 강산을 사용할 수 있다. 일례로서, 상기 산은 염산(HCl)을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0035] 다음으로, 상기 단계 b는 상기 단계 a에서 제조된 혼합용액을 환류 반응시키는 단계이다.
- [0036] 상기 단계 a에서 제조된 혼합용액을 적정 온도에서 환류 반응을 수행하여 금속 산화물 졸을 제조할 수 있다.
- [0037] 상기 단계 b의 환류 반응은 75 내지 95 °C의 온도에서 9 내지 20 시간 동안 수행할 수 있다. 일례로서, 90 °C의 온도를 가지는 오일 증탕에서 18 시간 동안 수행하여 금속 산화물 졸을 제조할 수 있다.
- [0038] 이러한 방법으로 제조된 금속 산화물 졸은 입자 크기가 나노크기로 매우 작고 균일한 크기 분포를 가질 수 있으므로 나노복합막의 비표면적이 커서 투과성과 분리도를 향상시킬 수 있는 것이다.
- [0039] 다음으로, 본 발명에 따른 유·무기 나노복합막의 제조방법에 있어서, 단계 2는 다공성 지지체를 다관능성 아민 및 상기 금속 산화물 졸을 포함하는 수용액에 침지시키는 단계이다.
- [0040] 상기 다공성 지지체 상에 폴리아미드 활성층을 형성하기 위하여 다관능성 아민 및 금속 산화물 졸을 포함하는 수용액에 침지시켜 다공성 지지체의 적어도 일측면, 또는 양측면에 코팅한다.
- [0041] 상기 수용액에 금속 산화물이 아닌 금속 산화물 졸을 직접 첨가함으로써, 본 발명에 따른 유·무기 나노복합막은 금속 산화물이 균일하게 분포되며, 이에 따라 기존의 나노복합막의 수투과량보다 향상된 수투과량을 가지는 나노복합막을 얻을 수 있다. 또한, 유·무기 나노복합막의 표면에 형성된 금속 산화물 입자의 탈착을 방지할 수 있다.
- [0042] 구체적으로, 상기 단계 2의 다공성 지지체의 소재는 일반적으로 복합막으로 사용되는 고분자 재질이 가능하며, 예를 들어, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리프로필렌, 폴리올레핀 및 폴리비닐리덴플루오라이드 등의 고분자 재질의 다공성 지지체를 사용할 수 있다.
- [0043] 상기 단계 2의 다공성 지지체의 기공 크기와 두께는 적용하고자 하는 분야에 따라 달라질 수 있으며, 바람직하게는 기공 크기가 1 내지 500 nm, 두께는 25 내지 125 μm인 다공성 지지체를 사용할 수 있다.
- [0044] 이때, 상기 다공성 지지체를 침지시키는 상기 단계 2의 다관능성 아민 함유 수용액은 전체 수용액에 대하여 다관능성 아민 0.1 내지 10 중량% 및 금속 산화물 졸 0.1 내지 10 중량%를 포함하는 수용액이다.
- [0045] 또한, 상기 단계 2의 다관능성 아민은 방향족디아민, 지방족디아민, 시클로지방족 1차아민, 시클로지방족 2차아민, 자일렌디아민 및 방향족 2차아민 등을 사용할 수 있다.
- [0046] 나아가, 상기 단계 2의 다관능성 아민은 전체 수용액에 대하여 0.1 내지 10 중량%인 것이 바람직하다. 만약, 상기 다관능성 아민이 전체 수용액에 대하여 0.1 중량% 미만일 경우에는 상기 다관능성 아민과 다관능성 아실 할



라이드 화합물간의 계면중합에 의한 생성물인 폴리아미드의 중합도가 저하되는 문제가 있으며, 10 중량%를 초과하는 경우에는 상기 다관능성 아민이 다공성 지지체 표면에 과량 코팅되어 다관능성 아실 할라이드 화합물과의 계면중합을 방해하여 생성물인 폴리아미드의 중합도가 저하되는 문제가 있다.

[0047] 또한, 상기 단계 2의 금속 산화물 줄은 전체 수용액에 대하여 0.1 내지 10 중량%인 것이 바람직하다. 만약, 상기 단계 1의 금속 산화물 줄이 전체 수용액에 대하여 0.1 중량% 미만일 경우에는 수용액 내의 금속 산화물 줄의 양이 미미하여 계면중합으로 형성되는 유·무기 나노복합막의 수투과량을 증가시키지 못하는 문제가 있고, 10 중량%를 초과하는 경우에는 과량의 금속 산화물 줄이 계면중합을 방해할 뿐만 아니라, 유·무기 나노복합막에 과량의 금속 산화물이 함침되어 유·무기 나노복합막의 수투과량을 감소시키는 문제가 있다.

[0048] 나아가, 상기 단계 2에서 다공성 지지체를 다관능성 아민 및 금속 산화물 줄을 포함하는 수용액에 침지시키는 시간은 5 초 내지 10 분인 것이 바람직하다. 만약, 상기 단계 2에서 다공성 지지체를 다관능성 아민 및 금속 산화물 줄을 포함하는 수용액에 침지시키는 시간이 5 초 미만일 경우에는 계면에서 상기 다관능성 아민과 중합반응되는 다관능성 아실 할라이드간의 생성물인 폴리아미드 중합도가 저하되는 문제가 있으며, 10 분을 초과하는 경우에는 계면에서 상기 다관능성 아민과 중합반응되는 다관능성 아실 할라이드간의 생성물인 폴리아미드 중합도가 높아져 형성되는 폴리아미드 나노복합막의 수투과량이 저하되는 문제가 있다.

[0049] 나아가, 상기 단계 2에서 다공성 지지체를 다관능성 아민 및 금속 산화물 줄을 포함하는 수용액에 침지시킨 후, 과잉의 수용액을 제거한 후에 다음 단계를 수행하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 고무 롤러를 이용하여 과잉의 수용액을 제거한 후, 상온에서 일정시간 동안 방치할 수 있다.

[0050] 다음으로, 본 발명에 따른 유·무기 나노복합막의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 침지시킨 다공성 지지체를 다관능성 아실 할라이드 함유 유기용액에 침지시켜 계면중합하는 단계이다.

[0051] 상기 다관능성 아민 함유 수용액으로 코팅된 다공성 지지체에 적어도 일측면을, 또는 양측면에 아민반응성 화합물인 다관능성 아실 할라이드를 포함하는 유기용액과 접촉시켜 폴리아미드 활성층을 형성한다.

[0052] 이때, 상기 단계 3의 다관능성 아실 할라이드 함유 유기용액은 전체 유기용액에 대하여 다관능성 아실 할라이드 0.01 내지 2 중량% 및 유기 인산염 0.1 내지 5 중량%를 포함하는 유기용액이다.

[0053] 구체적으로, 상기 단계 3의 다관능성 아실 할라이드는 2 내지 4개의  $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{Cl} \end{array} \right]$ 기를 포함하는 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub>의 방향족 화합물 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는 트리메조일클로라이드, 이소프탈로일클로라이드 및 테레프탈로일클로라이드 등을 사용할 수 있다.

[0054] 또한, 상기 단계 3의 다관능성 아실 할라이드는 전체 유기용액에 대하여 0.01 내지 2 중량%인 것이 바람직하다. 만약, 다관능성 아실 할라이드가 전체 유기용액에 대하여 0.01 중량% 미만일 경우에는 폴리아미드 활성층 형성이 미미한 문제가 있고, 2 중량%를 초과하는 경우에는 폴리아미드 나노복합막의 수투과량이 감소하거나 미반응의 다관능성 아실 할라이드 화합물이 다량 존재하는 문제가 있다.

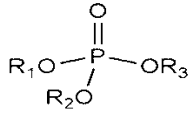
[0055] 나아가, 상기 단계 3의 다관능성 아실 할라이드가 용해되는 용매는 통상적으로 사용되는 것이면 어떠한 것이라도 가능하다. 예를 들어, hexan, 시클로hexan, heptan, 탄소수 8 내지 12개의 알칸, 프레온류의 할로젠 치환 탄화수소 또는 이들의 혼합물인 혼합 유기용액을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 C<sub>8</sub> 내지 C<sub>12</sub>의 이소파라핀계 용매를 사용할 수 있다. 상기 C<sub>8</sub> 내지 C<sub>12</sub>의 이소파라핀계 용매는 전체적인 반응이 골고루 일어날 수 있도록 하며, 비점



이 낮아서 공기 중으로의 손실이 작으므로 전체 반응공정에 있어서 유기용액의 농도를 일정하게 유지하는 작용으로 반응성을 향상시킬 수 있다.

[0056] 또한, 상기 단계 3의 다관능성 아실 할라이드 함유 유기용액에 포함되는 유기 인산염은 하기 화학식 1로 표시되는 인산을 포함할 수 있다.

[0057] [화학식 1]



[0058]

[0059] (상기에서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>는 각각 독립적으로 수소, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알킬기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알케닐기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>6</sub> 알키닐기 또는 C<sub>5</sub> 내지 C<sub>10</sub>의 방향족 화합물이며, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 중 적어도 하나는 수소가 아니다.)

[0060] 나아가, 상기 유기 인산염은 전체 유기용액에 대하여 0.1 내지 5 중량%인 것이 바람직하다. 만약, 상기 유기 인산염이 전체 유기용액에 대하여 0.1 중량% 미만일 경우에는 계면중합으로 형성되는 폴리아미드 나노복합막의 수투과량을 증가시키지 못하는 문제가 있고, 염 배제율이 급격히 감소하는 문제가 있다.

[0061] 또한, 상기 단계 2에서 침지시킨 다공성 지지체를 유기용액에 침지시키는 시간은 5초 내지 10 분인 것이 바람직하다. 만약, 침지시킨 다공성 지지체를 유기용액에 침지시키는 시간이 5 초 미만일 경우에는 계면에서 상기 다공성 지지체 표면에 존재하는 다관능성 아민과 중합반응되는 상기 다관능성 아실 할라이드 화합물간의 생성물인 폴리아미드 중합도가 저하되는 문제가 있으며, 10 분을 초과하는 경우에는 폴리아미드의 중합도가 높아져 형성되는 폴리아미드 나노복합막의 수투과량이 감소하는 문제가 있다.

[0062] 나아가, 상기 단계 3에서 다공성 지지체를 유기용액에 침지시켜 계면중합을 수행한 후, 건조시키는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다. 상기 건조 조건은 특별히 한정하지는 않으나, 계면 중합에 미사용된 반응물질 및 유기용매를 충분히 제거할 수 있는 조건에서 수행한다. 바람직하게는 30 내지 150 °C에서 수행할 수 있으며, 필요에 따라 감압 하에 수행할 수 있다.

[0063] 또한, 본 발명은

[0064] 상기의 제조방법으로 제조된 유·무기 나노복합막을 제공한다.

[0065] 본 발명에 따른 유·무기 나노복합막은 다공성 지지체를 다관능성 아민 및 금속 산화물 졸을 포함하는 수용액과 다관능성 아실 할라이드 함유 유기용액에 침지시켜 계면중합하여 제조된 폴리아미드층에 금속 산화물이 함침되어 있는 유·무기 나노복합막이다.

[0066] 상기 수용액에 졸-겔법을 통해 제조된 금속 산화물 졸을 첨가함으로써, 수용액 내의 금속 산화물의 분산도를 향상시킬 수 있으며, 계면중합을 통해 형성된 유·무기 나노복합막에 함침되어 있는 금속 산화물 입자의 탈착을 방지할 수 있다. 또한, 금속 산화물 입자가 균일하게 분포된 나노복합막을 얻을 수 있기 때문에 기존의 나노복합막의 수투과량보다 향상된 수투과량을 얻을 수 있다.

[0067] 이에, 본 발명에 따른 유·무기 나노복합막은 나노여과 수준의 높은 투수과량을 구현하게 됨으로써 단위시간당 처리용량이 증가하게 되며 수처리 공정상의 효율성을 높일 수 있어 경제적으로 유리하다.

[0068] 나아가, 본 발명은

- [0069] 상기의 유·무기 나노복합막을 포함하는 분리 장치를 제공한다.
- [0070] 본 발명에 따른 유·무기 나노복합막은 나노여과 수준의 고유량을 구현하게 됨으로써, 다양한 나노여과 공정에 적용 가능하며, 특히, 단위시간당 처리용량이 증가하게 되며 수처리 공정상의 효율성을 높일 수 있어 경제적으로 유리하다.
- [0071] 따라서, 본 발명의 유·무기 나노복합막은 정수기, 해수담수화 공정의 전처리 장치, 연수기, 정수 처리장치, 폐수 처리장치 또는 식품 정제장치에서 선택되는 어느 하나에 적용될 수 있다.
- [0072] 이하, 본 발명을 하기 실시예 및 실험예에 의해 더욱 상세히 설명한다.
- [0073] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시할 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0074] <실시예 1> 유·무기 나노복합막의 제조 1
- [0075] 단계 1: 29.58 ml의 티타늄 이소프로폭사이드(titanium isopropoxide, Sigma Aldrich), 200 ml의 증류수, 10 ml의 에탄올, 2.66 ml의 염산을 혼합한 혼합용액을 90 °C에서 18 시간 동안 환류하여 티타늄 산화물 졸을 합성하였다.
- [0076] 단계 2: 부직포 상에, 캐스팅된 30 nm 크기의 기공을 가지는 다공성 폴리술폰 지지체를 상기 단계 1에서 제조된 10 중량%의 티타늄 산화물 졸과 2 중량%의 메타페닐렌디아민(MPD, Sigma-Aldrich)을 용해시켜 준비한 다관능성 아민 및 금속 산화물을 포함하는 수용액 500 ml에 2 분간 침지하였다.
- [0077] 단계 3: 상기 단계 2에서 침지시킨 다공성 폴리술폰 지지체에 잔류하는 과잉의 다관능성 아민 수용액을 고무 롤러를 이용하여 제거한 후, 상온에 방치하여 완전히 제거하였다.
- [0078] 단계 4: 0.1 중량%의 트리메조일클로라이드(TMC, Sigma-Aldrich) 및 0.6 중량%의 트리부틸인산(TBP, Sigma-Aldrich)을 아이소파라핀(isoparaffine, Sigma-Aldrich)에 용해시켜 다관능성 아실 할라이드 유기용액 500 ml를 준비한다.
- [0079] 이후, 상기 단계 3에서 과잉의 수용액을 제거한 다공성 폴리술폰 지지체를 상기 다관능성 아실 할라이드 유기용액에 1 분간 침지하였다.
- [0080] 단계 5: 상기 단계 4에서 침지시킨 다공성 폴리술폰 지지체를 컨백션오븐(SejongPlus)에서 60 °C의 온도로 10 분간 건조시킨 후, 산이나 미반응 잔여물들을 제거하기 위하여 탄산칼륨(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich) 0.2 중량% 함유 용액에 2 분 동안 침지하여 유·무기 나노복합막을 제조하였다.
- [0081] <비교예 1>
- [0082] 상기 실시예 1에서 단계 1을 수행하지 않고, 단계 2에서 티타늄 산화물 졸을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 유·무기 나노복합막을 제조하였다.
- [0083] <비교예 2>
- [0084] 상기 실시예 1에서 단계 1을 수행하지 않고, 단계 2에서 티타늄 산화물 졸을 첨가하지 않으며, 티타늄 산화물

(TiO<sub>2</sub>) 10 중량%를 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 유·무기 나노복합막을 제조하였다.

[0085] 그러나, 티타늄 산화물은 수용액에 분산되지 않고, 가라앉는 것을 확인하였다. 또한, 이에 따라 제조된 유·무기 나노복합막은 함침되어 있는 티타늄 산화물의 양이 미미할 뿐만 아니라, 나노복합막이 물과 접촉할 경우에 티타늄 산화물이 쉽게 떨어지는 문제가 있다.

[0086] <실험예 1> 유·무기 나노복합막 표면에 분포된 티타늄 산화물 관찰

[0087] 본 발명에 따른 유·무기 나노복합막에 함침되어 있는 티타늄 산화물의 분포 상태를 확인하기 위하여, 실시예 1에 따라 제조된 유·무기 나노복합막의 표면 형상을 에너지 분산형 측정기(EDS, Quantax 200, Bruker)를 이용하여 관찰하고, 그 결과를 도 1에 도시하였다.

[0088] 도 1에서 나타낸 바와 같이, 다관능성 아민 수용액에 티타늄 산화물 졸을 첨가하여 제조된 실시예 1의 유·무기 나노복합막은 티타늄 산화물이 나노복합막 표면에 고르게 분포되어 있음을 확인할 수 있다.

[0089] 이에 따라, 종래와 같이 티타늄 산화물 졸을 이미 제조되어 있는 나노복합막에 코팅하거나, 티타늄 산화물을 수용액에 첨가하여 나노복합막을 제조하는 것과는 달리, 티타늄 산화물 졸이 수용액에 직접 첨가되어 분산도를 높일 수 있음을 확인할 수 있다.

[0090] <실험예 2> 유·무기 나노복합막의 수투과량 및 염 배제율 측정

[0091] 본 발명에 따른 유·무기 나노복합막의 수투과량 및 염 배제율을 확인하기 위해서, 실시예 1 및 비교예 1을 통해 제조된 유·무기 나노복합막을 25 °C의 온도 및 225 psi의 압력 조건 하에서 2,000 ppm 농도의 염화나트륨(NaCl) 수용액을 이용하여 막의 물성을 측정하였으며, 이를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	투과 유량 특성	
	수투과량(gallon/ft <sup>2</sup> ·day)	염배제율(%)
실시예 1	21.27	87.81
비교예 1	15.88	92.93

[0093] 그 결과, 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 종래의 나노복합막의 제조방법으로 제조된 비교예 1의 나노복합막은 15.88 gallon/ft<sup>2</sup>·day의 낮은 수투과량을 보이며, 1가 염 배제율은 92.93%의 값을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

[0094] 반면, 종래의 유·무기 나노복합막 제조공정에서 다관능성 아민 함유 수용액에 티타늄 산화물 졸을 첨가하여 제조된 실시예 1의 유·무기 나노복합막은 21.27 gallon/ft<sup>2</sup>·day의 높은 수투과량을 가지며, 87.81%의 1가 염 배제율을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[0095] 이에, 본 발명에 따른 유·무기 나노복합막은 종래의 나노복합막의 수투과량보다 우수한 성능을 보이면서 염 배제율 또한, 87.81%의 성능을 보임으로써, 단위시간당 처리용량이 증가하게 되며 수처리 공정상의 효율성을 높일 수 있어 경제적으로 유리하다.

[0096] 따라서, 다양한 나노여과 공정에 적용가능하며, 특히 음용수용, 경수의 연수화, 해수담수화의 전처리용, 식품제조공정 등과 같은 분야에 적용할 수 있다.

도면

도면1

