(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월12일
(11) 등록번호 10-2076733
(24) 등록일자 2020년02월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 67/00 (2006.01) *B01D 69/10* (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 67/0093 (2013.01)
B01D 67/0039 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0129521
(22) 출원일자 2018년10월29일
심사청구일자 2018년10월29일
(56) 선행기술조사문헌
KR101234490 B1*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
이종만
경상남도 창원시
송인혁
경상남도 창원시 성산구 성주동 한림푸르지오아파트 102동1402호
하장훈
경상남도 창원시 성산구 토월로 27번길 18, 성남꿈에그린아파트 107-304
(74) 대리인
특허법인(유한) 대아

전체 청구항 수 : 총 2 항 심사관 : 김대영

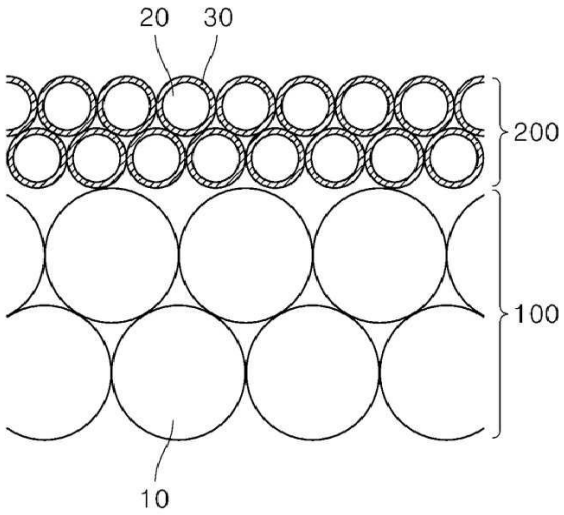
(54) 발명의 명칭 **SiO2 및 TiO2로 표면 개질된 세라믹 분리막의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명에서는 다공성 세라믹 분리층에 존재하는 코팅 물질 SiO_2 및 TiO_2의 몰비를 조절함으로써, SiO_2의 내오염성과 TiO_2의 광분해 활성을 동시에 향상시키는 세라믹 분리막에 대하여 개시한다.

본 발명에 따른 SiO_2 및 TiO_2로 표면 개질된 세라믹 분리막은 다공성 세라믹 지지층; 및 상기 다공성 세라믹 지지층 상에 위치하는 다공성 세라믹 분리층;을 포함하고, 상기 다공성 세라믹 분리층은 세라믹 입자 및 상기 세라믹 입자 표면을 코팅하는 코팅막을 포함하며, 상기 코팅막은 SiO_2 및 TiO_2을 포함하고, 상기 코팅막은 SiO_2 및 TiO_2의 전체 100mol% 대하여, TiO_2 10~60mol%를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01D 69/10 (2013.01)
B01D 71/024 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020180098206 A*
학술논문, 이종만 등, 세라미스트 18(2), pp.94-102. (2015.06.31.) 1부.*
JP2600105 B2
JP2017519619 A
KR1020150064422 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10053611
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 전략적핵심소재기술개발사업
연구과제명 수처리용 고비표면적 기공제어 세라믹 하니컴 분리막 및 모듈개발(4/6)
기 여 율 1/1
주관기관 주식회사 나노
연구기간 2018.04.01 ~ 2019.01.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

(a) 다공성 세라믹 지지층 상에 다공성 세라믹 분리층을 형성하는 단계;

(b) 상기 (a) 단계의 결과물을 소결하는 단계;

(c) 상기 소결된 결과물을 코팅용 조성물에 침지하여, 다공성 세라믹 분리층에 포함되는 세라믹 입자의 표면에 코팅막을 형성하는 단계; 및

(d) 상기 (c) 단계의 결과물을 하소하는 단계;를 포함하고,

상기 코팅용 조성물은

SiO_2 및 TiO_2 의 전체 100mol% 대하여, TiO_2 10~60mol%를 포함하도록 SiO_2 졸 용액 및 TiO_2 졸 용액을 혼합한 것인 세라믹 분리막의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 (d) 단계는 TiO_2가 아나타제 결정구조를 갖도록 하소하는 것인 세라믹 분리막의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 SiO_2 및 TiO_2로 표면 개질된 세라믹 분리막 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

[0002]

배 경 기 술

[0003] 정밀여과(MF) / 한외여과(UF) 분리막과 같은 저압 세라믹 분리막은 현탁액으로부터 0.01 내지 10㎛ 크기의 입자를 물리적으로 제거하기 위해 광범위하게 개발되어 왔다. 이러한 분리막은 보통 세공 구조가 다른 3개의 층으로 구성된다. 예를 들어, 지지층, 중간층 및 얇은 분리층으로 구성된다.

[0004] 세라믹 분리막은 우수한 기계적, 화학적 특성, 열 안정성을 가지며, 제어된 기공 크기, 높은 공극률을 가진다. 이에 따라, 세라믹 분리막은 많은 생명 공학, 식품 및 석유 화학 산업 분야, 식수 생산 및 도시 하수 처리와 같이 물과 폐수 처리와 같은 광범위한 응용 분야에서 사용되고 있다.

[0005] 세라믹 분리막의 개발에서 가장 중요한 요소 중 하나는 여과 중의 분리막 파울링(특히, 비가역성 파울링)이다.

[0006] 분리막 파울링은 다음 세가지 요소에 의해 발생한다.

[0007] (1) 기공 흡착, (2) 기공 막힘, (3) 케이크 층 형성.

[0008] 분리막의 기공과 비슷한 기공 크기를 가지는 용질은 분리막의 기공을 완전히 차단하게 된다. 반면, 큰 기공 크기를 가지는 용질은 분리막 표면에 케이크 층을 형성한다. 결과적으로 분리막 파울링은 투과 유속 및 수질을 감소시켜 막 차압 (TMP) 및 운영 비용을 증가시킨다.

[0009] 따라서, 분리막 표면에 오염 물질의 흡착을 완화하는 것이 내오염성이 우수한 세라믹 분리막을 개발하는 데 필수적이다.

[0010]

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) KR 제10-2015-0040136호(2015.04.14. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은 광분해 특성과 내오염성 특성을 동시에 향상시키기 위해, SiO_2 및 TiO_2로 표면 개질된 세라믹 분리막을 제공하는 것이다.

[0013] 또한, 본 발명의 목적은 졸겔 공정을 이용하여, SiO_2 및 TiO_2로 표면 개질된 세라믹 분리막의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기의 설명에 의해서 이해될 수 있고, 본 발명의 실시예에 의해 보다 분명하게 이해될 것이다. 또한, 본 발명의 목적 및 장점들은 특허 청구 범위에 나타낸 수단 및 그 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명에 따른 세라믹 분리막은 다공성 세라믹 지지층; 및 상기 다공성 세라믹 지지층 상에 위치하는 다공성 세라믹 분리층;을 포함하고, 상기 다공성 세라믹 분리층은 세라믹 입자 및 상기 세라믹 입자 표면을 코팅하는 코팅막을 포함하며, 상기 코팅막은 SiO_2 및 TiO_2을 포함하고, 상기 코팅막은 SiO_2 및 TiO_2의 전체 100mol% 대하여, TiO_2 10~60mol%를 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명에 따른 세라믹 분리막의 제조 방법은 (a) 다공성 세라믹 지지층 상에 다공성 세라믹 분리층을 형성하는 단계; (b) 상기 (a) 단계의 결과물을 소결하는 단계; (c) 상기 소결된 결과물을 코팅용 조성물에 침지하여, 다공성 세라믹 분리층에 포함되는 세라믹 입자의 표면에 코팅막을 형성하는 단계; 및 (d) 상기 (c) 단계의 결과물을 하소하는 단계;를 포함하고, 상기 코팅용 조성물은 SiO_2 및 TiO_2 의 전체 100mol% 대하여, TiO_2 10~60mol%를 포함하도록 SiO_2 졸 용액 및 TiO_2 졸 용액을 혼합한 것일 수 있다.

[0017]

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따른 세라믹 분리막은 다공성 세라믹 분리층에 존재하는 코팅 물질 SiO_2 및 TiO_2의 몰비를 조절함으로써, SiO_2의 내오염성과 TiO_2의 광분해 활성을 동시에 향상시키는 효과가 있다. 이에 따라, 세라믹 분리막의 자가 세척 특성을 나타낼 수 있다.

[0019] 아울러, SiO_2 및 TiO_2을 혼합하여 졸겔 공정으로 세라믹 입자의 표면을 코팅함으로써, 세라믹 분리막 표면의 안

정화를 높여 기계적 특성을 확보할 수 있다.

[0020] 상술한 효과와 더불어 본 발명의 구체적인 효과는 이하 발명을 실시하기 위한 구체적인 사항을 설명하면서 함께 기술한다.

[0021]

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명에 따른 SiO_2 및 TiO_2로 표면 개질된 세라믹 분리막의 단면도이다.

도 2는 본 발명에 따른 SiO_2 및 TiO_2로 표면 개질된 세라믹 분리막의 제조 방법을 나타내는 순서도이다.

도 3은 MF 분리막의 단면도를 관찰한 SEM 이미지(A)와 MF 분리막, SiO_2 및 TiO_2로 코팅된 MF 분리막의 표면을 관찰한 SEM 이미지(B)이다.

도 4는 졸겔 공정으로 형성된 SiO_2 및 TiO_2 코팅막의 XRD 분석 결과이다.

도 5는 다공성 세라믹 분리층의 기공 크기 분포도(A), 다공성 세라믹 지지층의 기공 크기 분포도(B)를 나타내는 그래프이다.

도 6은 MF 분리막, 및 SiO_2 및 TiO_2로 코팅된 MF 분리막의 수투과도를 나타내는 그래프이다.

도 7은 MF 분리막, 및 SiO_2 및 TiO_2로 코팅된 MF 분리막의 유량 패턴을 나타내는 그래프이다.

도 8은 TiO_2 mol%에 따른 유량 감소율을 나타내는 그래프이다.

도 9는 TiO_2 mol%에 따른 유량 회복율을 나타내는 그래프이다.

도 10은 MF 분리막, 및 SiO_2 및 TiO_2로 코팅된 MF 분리막의 파울링 비율을 나타내는 그래프이다.

도 11은 MF 분리막, 및 SiO_2 및 TiO_2로 코팅된 MF 분리막의 오염 후(좌), 역세척 후(우) 관찰한 SEM 이미지이다.

도 12는 SiO_2 및 TiO_2로 코팅된 MF 분리막의 광 분해율을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 전술한 목적, 특징 및 장점은 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 후술되며, 이에 따라 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명의 기술적 사상을 용이하게 실시할 수 있을 것이다. 본 발명을 설명함에 있어서 본 발명과 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 상세한 설명을 생략한다. 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 도면에서 동일한 참조부호는 동일 또는 유사한 구성요소를 가리키는 것으로 사용된다.

[0024] 이하에서 구성요소의 "상부 (또는 하부)" 또는 구성요소의 "상 (또는 하)"에 임의의 구성이 배치된다는 것은, 임의의 구성이 상기 구성요소의 상면 (또는 하면)에 접하여 배치되는 것뿐만 아니라, 상기 구성요소와 상기 구성요소 상에 (또는 하에) 배치된 임의의 구성 사이에 다른 구성이 개재될 수 있음을 의미할 수 있다.

[0025] 이하에서는, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 SiO_2 및 TiO_2로 표면 개질된 세라믹 분리막 및 그 제조 방법을 설명하도록 한다.

[0026] 본 발명은 세라믹 분리막의 내오염성과 광분해 활성을 동시에 확보하기 위해, 다공성 세라믹 분리층에 포함되는 세라믹 입자 표면을 SiO_2 및 TiO_2로 코팅한 세라믹 분리막에 관한 것이다.

[0027] 도 1은 본 발명에 따른 SiO_2 및 TiO_2로 표면 개질된 세라믹 분리막의 단면도이다. 도 1을 참조하면, 세라믹 분리막은 다공성 세라믹 지지층(100) 및 다공성 세라믹 분리층(200)을 포함한다.

[0028] 다공성 세라믹 지지층(100)은 산화물, 탄화물, 질화물, 탄질화물 등의 세라믹 입자(10)로 형성된다. 예를 들어,

다공성 세라믹 지지층(100)은 알루미나(Al_2O_3), 이산화티타늄(TiO_2), 지르코니아(ZrO_2), 규조토(Diatomite), 질화알루미늄(AlN), 질화규소(Si_3N_4), 탄화규소(SiC), 탄화지르코늄(ZrC), 탄화텅스텐(WC), 코디어라이트(Cordierite) 및 뮬라이트(Mullite) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0029] 다공성 세라믹 지지층(100)에 포함되는 세라믹 입자(10)의 평균입경은 다공성 세라믹 분리층(200)에 포함되는 세라믹 입자(20)의 평균입경보다 큰 것이 바람직하다. 이에 따라, 다공성 세라믹 지지층(100)에 형성되는 기공의 크기는 다공성 세라믹 분리층(200)에 형성되는 기공의 크기보다 크다.

[0030] 다공성 세라믹 분리층(200)은 상기 다공성 세라믹 지지층(100) 상에 위치한다. 다공성 세라믹 분리층(200)은 세라믹 입자(20) 및 상기 세라믹 입자(20) 표면을 코팅하는 코팅막(30)을 포함한다. 구체적으로는, 상기 세라믹 입자(20) 표면에 SiO_2 및 TiO_2를 포함하는 코팅막(30)을 형성하여 세라믹 분리막의 표면을 개질한다. 표면 개질된 세라믹 분리막의 표면은 음전하를 띠기 때문에, 부식산(humic acid)을 비롯한 상당수의 음(-) 전하를 띤 오염물에 대해서는 정전기적 반발력을 형성하여 분리막의 오염을 감소시킨다. 그리고, 표면 개질된 세라믹 분리막은 SiO_2 가 갖는 내오염성 및 TiO_2 가 갖는 광분해 활성을 동시에 향상시킬 수 있다. 여기서, 광분해 활성은 오염물질 또는 부유입자의 분리와, 막 파울링을 유발하는 유기 화합물의 분해를 의미한다. 광분해 활성은 공기 및 정수 시스템에 적용할 수 있는 자외선 하에서 유기 오염물질을 분해한다. 또한, 광분해 활성은 막의 표면으로부터 오염물(또는 부유 입자)을 용이하게 씻어내어, 흐림 방지 및 용이한 세척 특성을 부여할 수 있다.

[0031] TiO_2 만으로 코팅막을 형성하면 코팅막이 잘 깨지기 때문에 다공성 세라믹 분리층(200)의 기공을 막게 된다. 이에 따라, TiO_2에 SiO_2를 첨가하여 세라믹 분리막 표면의 안정화를 높이고, 기계적 특성을 확보하는 것이 바람직하다.

[0032] 세라믹 분리막의 내오염성과 광분해 활성을 동시에 만족하기 위해, 상기 코팅막(30)은 SiO_2 및 TiO_2의 전체 100mol% 대하여, TiO_2 10~60mol%를 포함하는 것이 바람직하고, TiO_2 20~50mol%를 포함하는 것이 보다 바람직하다. TiO_2 함량이 10mol% 미만인 경우, 광분해 활성을 나타내기 어렵다. TiO_2 함량이 60mol%를 초과하는 경우, 내오염성과 광분해 활성을 동시에 나타내기 어렵고, 수투과도가 감소하게 된다.

[0033] 상기 코팅막(30)에 포함되는 SiO_2는 비정질의 결정구조이고, TiO_2는 아나타제(anatase) 결정구조를 가진다. TiO_2가 루틸(rutile) 또는 브루카이트(brookite)의 구조를 갖는다면 광분해 활성이 낮아지기 때문에 바람직하지 못하다.

[0034] 도 2는 본 발명에 따른 SiO_2 및 TiO_2로 표면 개질된 세라믹 분리막의 제조 방법을 나타내는 순서도이다. 도 2를 참조하면, SiO_2 및 TiO_2로 표면 개질된 세라믹 분리막의 제조 방법은 다공성 세라믹 지지층 상에 다공성 세라믹 분리층을 형성하는 단계(S110), 소결하는 단계(S120), 다공성 세라믹 분리층에 포함되는 세라믹 입자의 표면에 코팅막을 형성하는 단계(S130) 및 하소하는 단계(S140)를 포함한다.

[0035] 먼저, 다공성 세라믹 지지층(100) 상에 다공성 세라믹 분리층(200)을 형성한다.

[0036] 다공성 세라믹 지지층(100)은 다음과 같이 제조된다.

[0037] 세라믹 분말과 유기용매를 혼합한 혼합물을 압출한다. 압출된 소재의 형태는 기공을 갖는 판 형태일 수 있다. 압출 후 열처리하고, 소결하여 다공성 세라믹 지지층(100)을 형성할 수 있다. 소결은 1000~1600℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 세라믹 분말은 전술한 바와 같이, 산화물, 탄화물, 질화물, 탄질화물 등의 세라믹 재질이다.

[0038] 이어서, 코팅 슬러리에 다공성 세라믹 지지층(100)을 침지하여 다공성 세라믹 분리층(200)을 제조한다. 여기서, 코팅 슬러리는 세라믹 분말, 유기용매, 증류수를 포함한다. 세라믹 분말은 산화물, 탄화물, 질화물, 탄질화물 등의 세라믹 재질이다. 유기용매는 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol), 폴리에틸렌글리콜(polyethyleneglycol) 등을 포함할 수 있다. 증류수는 유기용매를 희석시키는 용도로 사용된다.

[0039] 다공성 세라믹 분리층(200)이 형성되면, 대략 1000~1600℃에서 소결을 진행한다.

[0040] 이어서, 소결된 결과물을 코팅용 조성물에 침지하여, 다공성 세라믹 분리층(200)에 포함되는 세라믹 입자(20)의

표면에 코팅막(30)을 형성한다. 코팅막(30)은 SiO_2 및 TiO_2을 혼합하여 졸겔 공정으로 형성된다. 졸겔 공정은 전구체의 가수분해와 응축반응으로 수행된다. 그리고, 콜로이드 입자가 분산되어 유동성을 가지는 졸(sol)에서 점도가 상승하여 반고체처럼 굳어진 겔(gel)로 전이되는 과정을 포함한다.

[0041] 침지하는 과정에서 다공성 세라믹 분리층(200)에 포함되는 각각의 세라믹 입자를 코팅용 조성물로 코팅하기 때문에, 세라믹 입자(20)마다 코팅막(30)을 형성하게 된다. 이에 따라, 세라믹 분리막 표면의 안정화를 높여 기계적 특성을 확보할 수 있다.

[0042] 상기 코팅용 조성물은 SiO_2 및 TiO_2 의 전체 100mol% 대하여, TiO_2 10~60mol%를 포함하도록, SiO_2 졸 용액 및 TiO_2 졸 용액을 혼합하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 증류수, 유기용매의 혼합물에 TEOS(Tetraethyl Orthosilicate) 등과 같은 전구체를 용해시켜 SiO_2 졸 용액을 마련한다. 마찬가지로, 증류수, 유기용매의 혼합물에 TIP (Titanium (IV) isopropoxide) 등과 같은 전구체를 용해시켜 TiO_2 졸 용액을 마련한다. SiO_2 졸 용액과 TiO_2 졸 용액이 혼합된 졸 용액이 코팅용 조성물이다.

[0043] 이어서, 결과물을 하소시켰다. 하소는 TiO_2가 아나타제 결정구조를 갖도록 수행되는 것이 바람직하다. 하소 온도는 대략 200~600℃ 일 수 있다.

[0044] 이처럼, 본원발명에서는 다공성 세라믹 분리층에 존재하는 코팅 물질을 조절하고, 졸겔 공정으로 세라믹 분리막을 SiO_2 및 TiO_2로 표면 개질함으로써, 내오염성과 광분해 활성을 동시에 향상시키는 효과가 있다.

[0045] 이와 같이 SiO_2 및 TiO_2로 표면 개질된 세라믹 분리막 및 그 제조 방법에 대하여 그 구체적인 실시예를 살펴보면 다음과 같다.

[0046] **1. SiO_2 및 TiO_2로 표면 개질된 세라믹 분리막의 제조**

[0047] 먼저, 평균 입경이 4.8㎛인 α-알루미나 분말(AM-210, Sumitomo Chemical Co. Ltd., Japan)을 사용하여 알루미나 지지층을 제조하였다. 이 샘플을 5℃/분의 가열 속도로 1시간 동안 1600℃에서 소결시켰다.

[0048] 이어서, 테이블-탑 딥코터(E-flex, 대한민국)를 이용하여 알루미나 지지층 상에 알루미나 분리층을 제조하였다. 코팅 슬러리는 평균 입경이 0.27 ㎛인 α-알루미나(AKP-30, Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 10 중량 %, 폴리 비닐 알콜 (Junsei Chemical, Japan), 글리세롤 (Sigma-Aldrich, 미국), 2- 프로판올, 에틸알콜 및 탈이온수 90 중량%이다. 알루미나 지지층을 코팅 슬러리에 10초 동안 침지 코팅 한 후, 1mm/s의 속도로 회수하였다. 코팅된 샘플을 주변 조건에서 24시간 동안 건조시킨 후, 3℃/분의 가열 속도로 1시간 동안 1300℃에서 소결시켜 순수한 알루미나 MF 막을 제조하였다.

[0049] 이어서, 에탄올과 증류수를 혼합하고, 10M HCl을 첨가하여 혼합물의 pH를 2.0으로 조정하였다. 그 후, TEOS를 상기 혼합물에 용해시키고 교반하여 SiO_2 졸 용액을 수득하였다. SiO_2 졸 용액과 마찬가지로, 혼합물에 TIP 전구체를 용해시켜 TiO_2 졸 용액을 수득하였다. SiO_2 졸 용액에 TiO_2 졸 용액을 첨가하여 30분 동안 교반하였다. 교반된 졸 용액을 25℃로 유지하고, 소결된 분리막을 담근다. 이어서, 분리막을 에탄올로 세척하고 오븐에서 건조시켰다. 최종 단계에서, 분리막을 500℃에서 6시간 동안 하소시켰다.

[0050] 따라서, 순수한 알루미나 MF 막은 무기질 SiO_2 및 TiO_2 로 개질되었다.

[0051] SiO_2 및 TiO_2 의 전체 몰농도는 0.1M로 고정되었고, TiO_2의 몰 비율은 조절되었다. TiO_2 mol%에 따라, 80mol% TiO_2, 50mol% TiO_2 및 20mol% TiO_2로 표시하였다.

[0052] **2. 물성 평가 방법 및 그 결과**

[0053] - 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM, JSM-6700F, JEOL, Japan)을 사용하여, 1000배와 50,000배 배율로 세라믹 분리막의 표면 형태를 분석하였다.

[0054] 도 3은 MF 분리막의 단면도를 관찰한 SEM 이미지(A)와 MF 분리막, SiO_2 및 TiO_2로 코팅된 MF 분리막의 표면을 관찰한 SEM 이미지(B)이다.

[0055] 도 3A는 종래의 MF 분리막의 단면 이미지를 1000배 배율로 관찰한 것으로, 입경이 큰 알루미나 입자로 구성된

지지층과 입경이 작은 알루미나 입자로 구성된 분리층을 보여준다.

[0056] 도 3B는 종래의 MF 분리막(Al_2O_3)과 개질된 MF 분리막의 표면 형태를 50,000배 배율로 관찰한 것이다. 종래 MF 분리막은 개질된 MF 분리막보다 상대적으로 큰 기공용적을 갖는 것으로 나타났다. TiO_2의 몰 비율이 감소함에 따라, 알루미나 입자 사이의 기공용적이 점차적으로 감소하는 것처럼 보인다. 그러나, SEM 이미지로부터 이를 구별하기가 어렵다. 20mol% TiO_2의 경우, 새로 형성된 코팅막은 기공 부피를 어느 정도 채울 가능성이 있으며, 결과적으로 기공 막힘이 발생할 수 있다. 하지만, 코팅막이 형성된 MF 분리막은 마이크로 사이즈의 기공의 감소가 적게 발생하기 때문에, 무기 표면 변형에 적합하다.

[0057] - X선 회절 (XRD, Rigaku, D/Max 2500, Japan)을 사용하여 결정 구조를 분석하였다. XRD 분석을 위해, TiO_2 및 SiO_2 로 개질된 샘플을 500℃, 600℃에서 하소한 후, 연마하여 TiO_2 및 SiO_2 분말 유형을 사용했다.

[0058] 도 4는 졸겔 공정으로 형성된 SiO_2 및 TiO_2 코팅막의 XRD 분석 결과이다. XRD 분석은 SiO_2 및 TiO_2 코팅막의 안정한 형성을 입증하기 위해 수행되었다. 비교를 위해, 순수한 TiO_2와 순수한 SiO_2의 XRD 패턴이 제공된다.

[0059] 500℃, 600℃에서 TiO_2 는 모두 아나타제 결정구조를 나타낸다.

[0060] TiO_2 (anatase)의 특성 피크는 2Θ 값이 약 25 °, 38 °, 48 °, 54 °, 55 °, 63 °, 69 ° 및 75 ° 근처에서 검출되었다. 반면, 비정질 SiO_2 상은 2Θ 값이 23 ° 근처에 넓게 분포되어 있다. TiO_2에 SiO_2를 첨가하면 TiO_2(아나타제)에서 무정형 SiO_2로의 상 변화가 점진적으로 일어났다. 80mol% TiO_2와 같이, 높은 TiO_2 mol%를 갖는 샘플은 TiO_2 (아나타제)의 전형적인 피크를 유지한다. 하지만, TiO_2 mol% 가 감소할수록 TiO_2 의 결정성을 잃게 된다. TiO_2 가 20mol% 인 경우, TiO_2 결정상은 사라지고, SiO_2의 비정질 상이 관찰되었다. 20mol% TiO_2의 피크 패턴은 순수한 SiO_2 패턴과 거의 동일하다.

[0061] 따라서, 세라믹 분리막에서 TiO_2 의 광촉매 특성을 확보하기 위해서는 20mol% 보다 높은 함량이 포함되어야 함을 알 수 있다.

[0062] - 분리막의 기공 크기 분포는 수은 압입 세공 측정법(Autopore IV 9510, Micromeritics, USA)을 통해 특성화하였다.

[0063] 도 5는 다공성 세라믹 분리층의 기공 크기 분포도(A), 다공성 세라믹 지지층의 기공 크기 분포도(B)를 나타내는 그래프이다.

[0064] 종래 MF 분리막(Al_2O_3 MF)에서 분리층의 평균 기공 크기는 0.124㎛이고, 지지층의 평균 기공 크기는 0.83㎛로 관찰되었다. 한편, SiO_2 및 TiO_2로 개질된 MF 분리막은 코팅막으로 인해 평균 기공 크기가 약간 감소하였다. (A) 분리층에서는 20 mol% TiO_2의 기공 크기에 비해, 80 mol%, 50 mol% TiO_2의 기공 크기가 많이 감소하였다. 그러나, (B) 지지층에서는 TiO_2의 몰 비율에 관계없이 평균 기공 크기가 0.61㎛로 감소하였다.

[0065] 따라서, 분리층에서 SiO_2 및 TiO_2 코팅막이 미세공극의 크기 변화를 유발하였으나, 지지층에서는 미세공극의 크기가 균일하게 감소된 결과를 보여준다. 또한, 분리층에서는 기공 크기가 비교적 작게 감소하였다. 이러한 결과로부터 수투과도의 유의한 손실이 없을 것으로 예상된다.

[0066] - Brunauer-Emmett-Teller 방법(Autosorb-iQ, Quantachrome Instrument, USA)을 사용하여, 분리막의 비표면적을 측정하였다. 결과는 표 1에 나타내었다.

[0067] [표 1]

[0068]

BET	Pristine Al_2O_3	80 mol% TiO_2	50 mol% TiO_2	20 mol% TiO_2
Specific surface area (m^2/g)	2.39	1.99	1.90	1.84

[0069] SiO_2 및 TiO_2로 코팅된 MF 분리막은 TiO_2의 mol% 비율이 높아질수록 비표면적이 감소한다. 비표면적은 기공 크기

분포와 상관 관계가 있는 것으로 볼 수 있다. 분리층의 기공 크기가 작을수록, 분리막의 비표면적이 감소한다.

[0070] - SiO_2 및 TiO_2로 코팅된 MF 분리막의 막 투과 시험은 Cross-flow microfiltration system(Lab-MPT, SepraTek Membrane System, KR)을 사용하여 수행되었다. 순환 욕조(JEIO TECH, KR)를 사용하여 공급 용액은 25℃에서 공급되었다. 그 후, 투과 시험을 2.0bar의 TMP에서 2.5L/분의 유체 속도로 작동시켰다. 투과된 무게는 플럭스 데이터의 계산을 위해, 전자 질량 수지(CAS, KR)를 사용하여 주기적으로 측정되었다. 분리막 파울링 절차는 4단계로 구성된다.

[0071] 1단계에서, 분리막은 안정한 베이스 라인 플럭스에 도달할 때(J_0)까지 증류수를 사용하여 30분 동안 침투시켰다. 2단계에서는, 막 파울링을 개시하기 위해, 1시간 동안 오염물질(HA)을 공급(J_p)하였다. 오염물질은 10mg/L HA(pH 6.5)의 농도로 제조되었다. 3단계에서, 오염된 알루미나 분리막을 pH11에서 10mM 나트륨 도데실 설페이트 용액(Sigma-Aldrich, USA)으로 10분 동안 역세척하였다. 4단계에서, 탈 이온수를 30분 동안 다시 공급(J_1)하였다.

[0072] 이러한 파울링 공정은 3개의 분리된 막을 3회 수행하였다. 얻어진 유량 데이터에 기초하여, 유속 감소율(%) 및 유속 회복율(%)과 같은 안티 파울링 특성을 하기의 식으로 산출하였다.

[0073] 유속 감소율(%) = $\{1 - (J_p / J_0)\}$ X 100

[0074] 유속 회복율(%) = (J_1 / J_0) X 100

[0075] 여기서, J_0는 1단계에서의 증류수 유량이고, J_p 는 2단계에서 오염용액의 유량이고, J_1 은 4단계에서의 증류수 유량이다.

[0076] 2단계에서 공급 탱크에 HA용액(1L)을 첨가하고, 투과 물을 공급 탱크로 다시 보내었다. 이어서, 공급 탱크 내의 투과 물 10 ml을 매 10분마다 수집하였다.

[0077] 오염물질의 농도는 자외선 - 가시 광선 (UV-vis) 분광기 (UV5, Mettler Toledo, USA)를 사용하여 254 nm에서 측정하였다.

[0078] 분리막 파울링 비율(%)은 다음 방정식을 사용하여 나타내었다.

[0079] 분리막 파울링 비율(%) = $\{1 - (C_p / C_0)\}$ X 100

[0080] 여기서, C_0는 오염물질의 초기 농도이고, C_p 는 2단계에서의 투과 물의 농도이다.

[0081] 도 6은 MF 분리막, 및 SiO_2 및 TiO_2로 코팅된 MF 분리막의 수투과도를 나타내는 그래프이다.

[0082] 초기 알루미나 MF 막은 605 ± 29 L/(m^2·h·bar)의 높은 순수 투과율을 보였다. 그러나, 표면 개질된 MF 분리막은 무기 표면의 개질로 인해, 분리층의 기공 크기가 감소함에 따라 순수 투수량이 약간 감소하였다. 80mol % TiO_2의 경우, 순수 투과율은 441 ± 12 L / (m^2·h·bar)로 유지되었다. TiO_2 함량이 50mol% 및 20mol%에 이르면, 순수 투과율은 각각 344 ± 26L / (m^2·h·bar) 및 324 ± 22L /(m^2·h·bar)로 감소했다.

[0083] 도 7은 MF 분리막, 및 SiO_2 및 TiO_2로 코팅된 MF 분리막의 유량 패턴을 나타내는 그래프이다. (1단계:증류수, 2단계:HA 용액, 3단계:역세척 및 4단계:증류수)

[0084] 4가지의 MF 분리막은 1단계에서 안정적인 유량 수준을 유지하였다. 2단계에서 부식산이 공급됨에 따라, 유량이 급격히 감소하였다. 20mol% TiO_2와 50 mol% TiO_2은 다른 샘플에 비해, 높은 유량을 보여준다. 이는 TiO_2의 함량이 증가하고, 기공 크기의 영향이 감소하면서, 내오염성이 우수하다는 것을 의미한다.

[0085] 도 8에서는 0~19mol% TiO_2 구간에서 유량감소율이 급격히 감소하고, 19mol% 이후부터 유량감소율의 기울기가, 19mol% 이전 대비, 서서히 증가하는 현상이 관찰된다. TiO_2 20mol%일 때, 유량감소율이 최저값을 나타낸다.

[0086] 따라서, 유량감소율의 기울기는 20mol% TiO_2 근처일 때, 변곡점을 나타낸다.

[0087] 한편, TiO_2 49mol% 이후의 유량감소율은 TiO_2 49mol% 이전의 유량감소율 변화와 비슷하게 서서히 증가하는 거동

을 보인다.

[0088] 따라서, 유량감소율의 기울기는 50mol% TiO_2 근처일 때, 변곡점을 나타낸다.

[0089] 역세척 후에 순수를 다시 공급하여 유량 회수율(%)을 측정하였다.

[0090] 도 9를 참조하면, 0~80mol% TiO_2 구간에서 90% 이상의 유량 회복율을 보였다. 특히, 0~19mol% TiO_2 구간에서 유량회복율이 증가하고, 19mol% 이후부터 유량회복율의 기울기가, 19mol% 이전 대비, 서서히 감소하는 현상이 관찰된다. 20mol% TiO_2 일 때, 유량회복율이 최대값을 나타낸다.

[0091] 따라서, 유량회복율의 기울기는 20mol% TiO_2 근처일 때, 변곡점을 나타낸다.

[0092] 한편, 49mol% TiO_2 이후의 유량회복율은 49mol% TiO_2 이전의 유량회복율 변화와 비슷하게 서서히 감소하는 거동을 보인다.

[0093] 따라서, 유량회복율의 기울기는 50mol% TiO_2 근처일 때, 변곡점을 나타낸다.

[0094] 도 10은 MF 분리막, 및 SiO_2 및 TiO_2로 코팅된 MF 분리막의 파울링 비율을 나타내는 그래프이다. 20mol% TiO_2로 코팅된 MF 분리막은 가장 낮은 파울링 비율을 나타내므로, 오염도가 개선된 것으로 보인다.

[0095] 도 11은 MF 분리막, 및 SiO_2 및 TiO_2로 코팅된 MF 분리막의 오염 후(좌), 역세척 후(우) 관찰한 SEM 이미지이다.

[0096] 2단계에서 종래의 MF 분리막은 과도한 부식산에 의해 진한 갈색으로 변했다. 역세척 후에도, 종래의 MF 분리막은 갈색 빛을 나타냈다.

[0097] 반면, 종래의 MF 분리막에 비해, SiO_2 및 TiO_2로 코팅된 MF 분리막은 오염 정도가 낮았다. 특히, 20mol % TiO_2의 분리막은 가장 낮은 오염도를 보였다. SiO_2 및 TiO_2로 코팅된 MF 분리막은 기공 크기가 작음에도 불구하고 TiO_2 mol%의 감소함에 따라 우수한 내오염성이 관찰되었다.

[0098] - 광분해 분석을 위해, SiO_2 및 TiO_2로 코팅된 MF 분리막을 50mL의 HA 용액(10mg/L)에 담근다. 그 후, UV 램프(365 nm, 15 W, VL-115, Vilber, France)를 HA 용액 위로 5cm 올려 놓아 광촉매 분해를 시작했다. UV 흡광도를 측정하기 위해, UV-vis 분광기 (UV5, Mettler Toledo, USA)를 사용하여 5 mL의 HA 용액을 30분마다 수집하였다.

[0099] 광촉매 분해율 (%)은 각 지정된 시간 간격(C)에서의 초기 HA 농도(C_0)와 HA 농도 간의 비교에 의해 계산되었다.

[0100] 도 12는 SiO_2 및 TiO_2로 코팅된 MF 분리막의 광 분해율을 나타내는 그래프이다.

[0101] 50mol% TiO_2, 80mol% TiO_2 샘플은 20분 내지 60분 사이에서 순수한 TiO_2 100mol% 샘플과 거의 비슷한 광 분해율을 나타낸다. 60분 이후에는 각 샘플의 광 분해율 차이를 나타낸다. 120분에서는 TiO_2의 함량이 높을수록 광 분해율이 증가하는 경향을 보여준다. 특히, 50mol% TiO_2 샘플은 80mol % TiO_2 샘플과 유사한 광 분해율을 나타냈다. 또한, 50mol% TiO_2 샘플은 20mol%의 TiO_2 샘플보다 두 번째로 큰 유량 성능으로 우수한 내오염성을 달성했다.

[0102] 따라서, SiO_2 및 TiO_2로 표면 개질된 MF 분리막은 졸겔 공정을 통해, 내오염성 및 광분해 활성을 모두 확보할 수 있다. 다공성 세라믹 분리층에 존재하는 코팅물질을 조절하여 광분해 활성을 확보하면, 오염물질의 분리와 막 파울링을 유발하는 유기 화합물의 분해를 동시에 수행할 수 있다. 이에 따라, 세라믹 분리막의 세척 사이클을 연장하고, 생산성을 향상시킬 수 있다.

[0103] 이상과 같이 본 발명에 대해서 예시한 도면을 참조로 하여 설명하였으나, 본 명세서에 개시된 실시 예와 도면에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 통상의 기술자에 의해 다양한 변형이 이루어질 수 있음은 자명하다. 아울러 앞서 본 발명의 실시 예를 설명하면서 본 발명의 구성에 따른 작용 효과를 명시적으로 기재하여 설명하지 않았을 지라도, 해당 구성에 의해 예측 가능한 효과 또한 인정되어야 함은 당연하다.

부호의 설명

[0104] 10 : 다공성 세라믹 지지층에 포함되는 세라믹 입자

20 : 다공성 세라믹 분리층에 포함되는 세라믹 입자

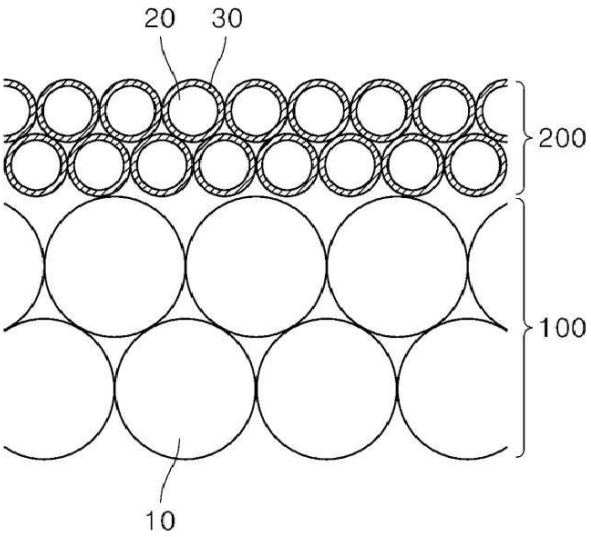
30 : 코팅막

100 : 다공성 세라믹 지지층

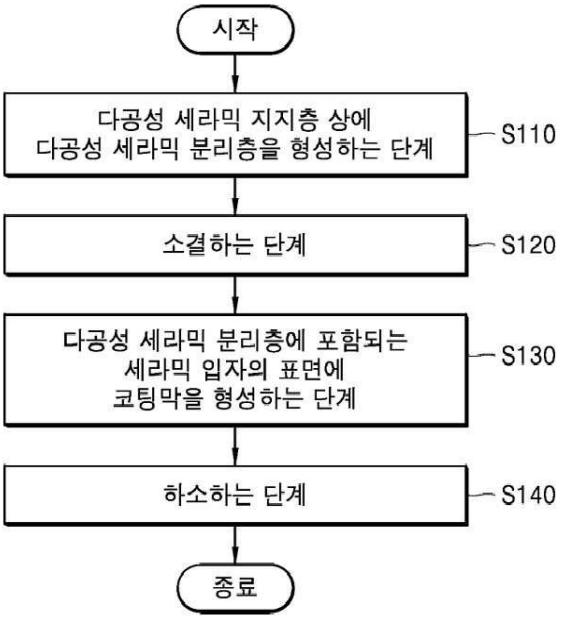
200 : 다공성 세라믹 분리층

도면

도면1

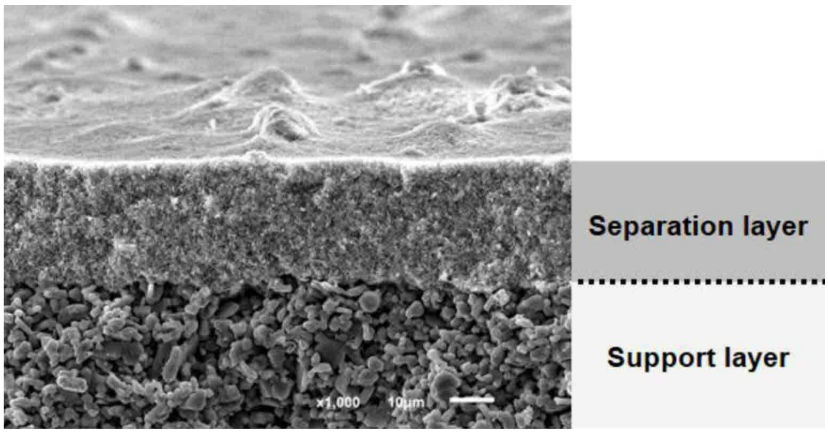


도면2

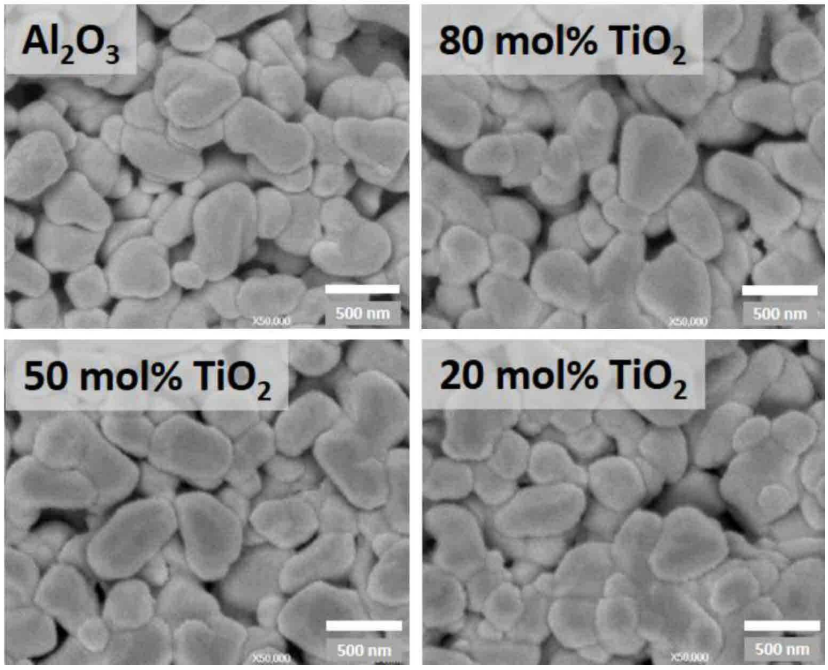


도면3

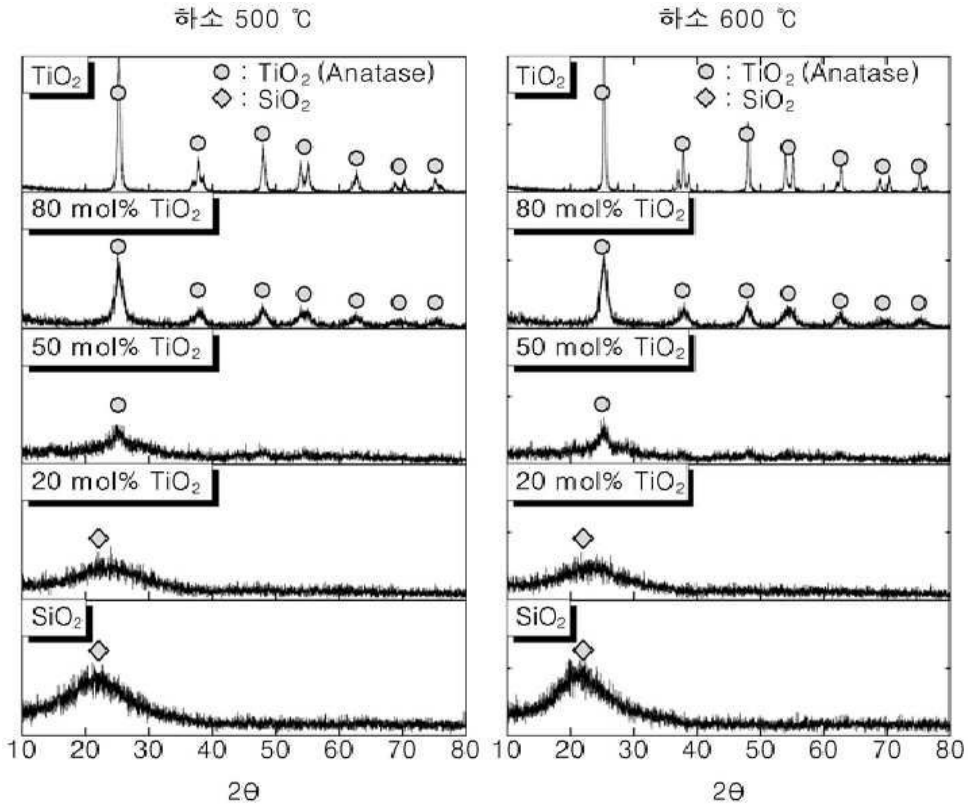
(A)


Separation layer
Support layer
×1,000
10μm

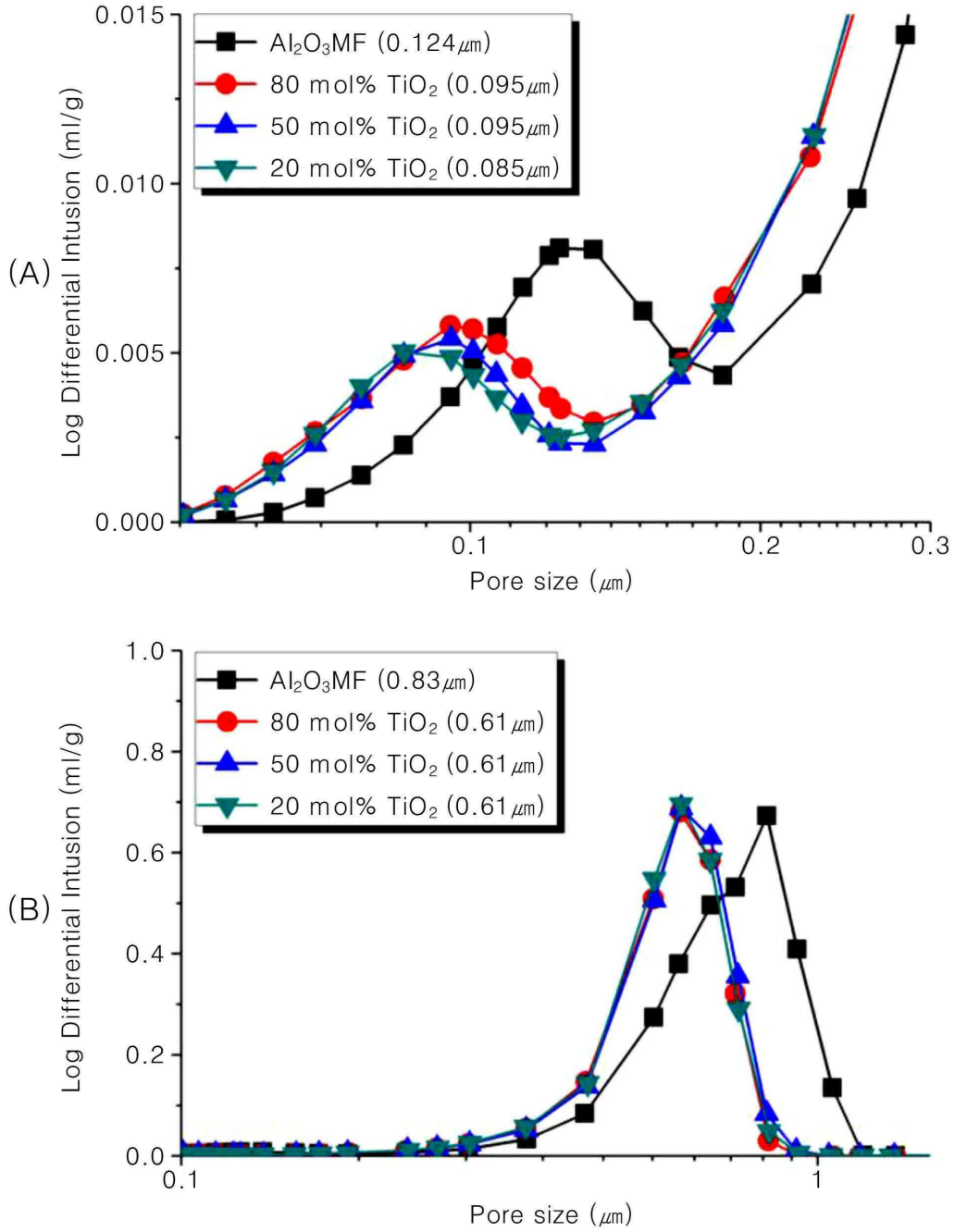
(B)


Al2O3
80 mol% TiO2
50 mol% TiO2
20 mol% TiO2
500 nm
500 nm
500 nm
500 nm

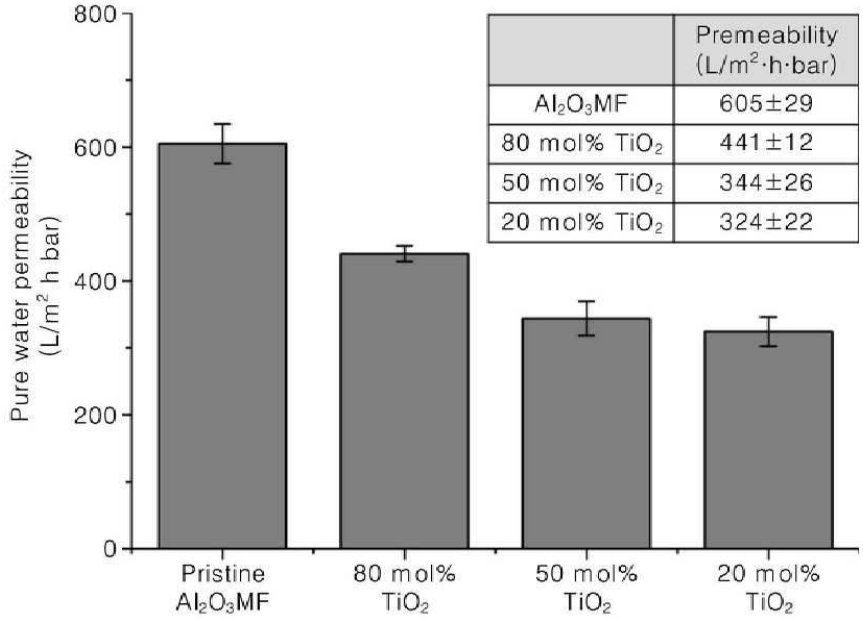
도면4


하소 500 ℃
하소 600 ℃
TiO2
○ : TiO2 (Anatase)
◇ : SiO2
80 mol% TiO2
50 mol% TiO2
20 mol% TiO2
SiO2
10 20 30 40 50 60 70 80
2θ

도면5

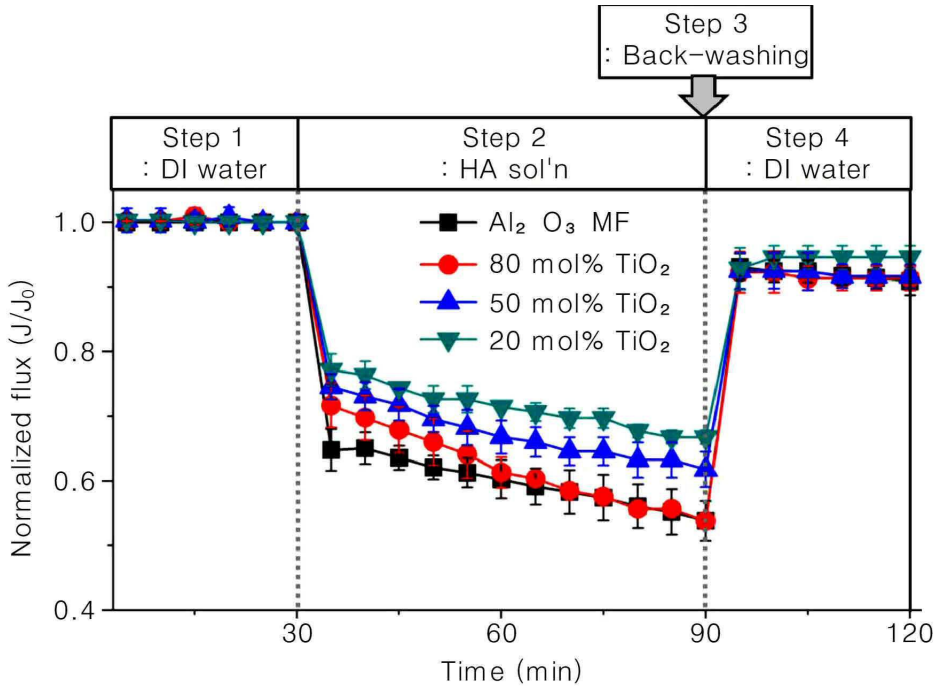

(A)
Log Differential Intusion (ml/g)
0.015
0.010
0.005
0.000
0.1
0.2
0.3
Pore size (㎛)
Al2O3MF (0.124㎛)
80 mol% TiO2 (0.095㎛)
50 mol% TiO2 (0.095㎛)
20 mol% TiO2 (0.085㎛)
(B)
Log Differential Intusion (ml/g)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0.1
1
Pore size (㎛)
Al2O3MF (0.83㎛)
80 mol% TiO2 (0.61㎛)
50 mol% TiO2 (0.61㎛)
20 mol% TiO2 (0.61㎛)

도면6

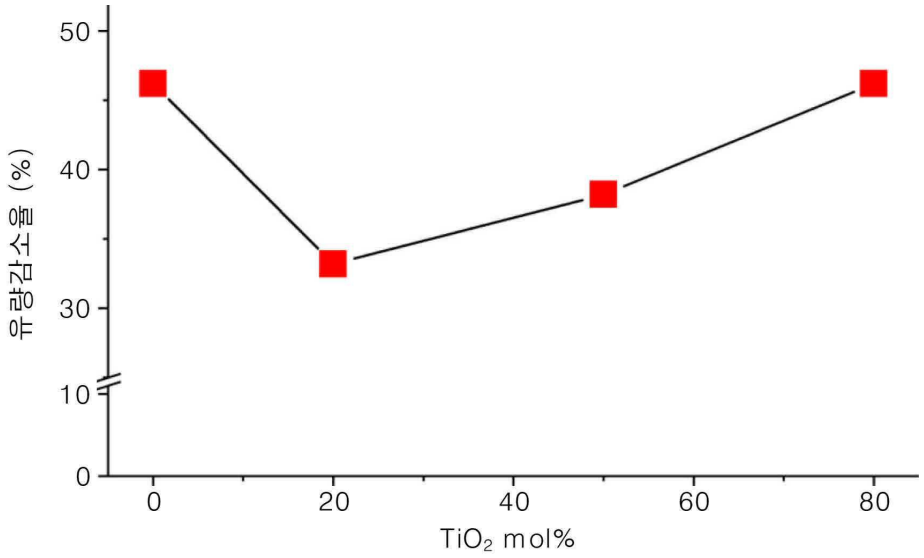


	Premeability (L/m²·h·bar)
Al_2O_3MF	605±29
80 mol% TiO_2	441±12
50 mol% TiO_2	344±26
20 mol% TiO_2	324±22

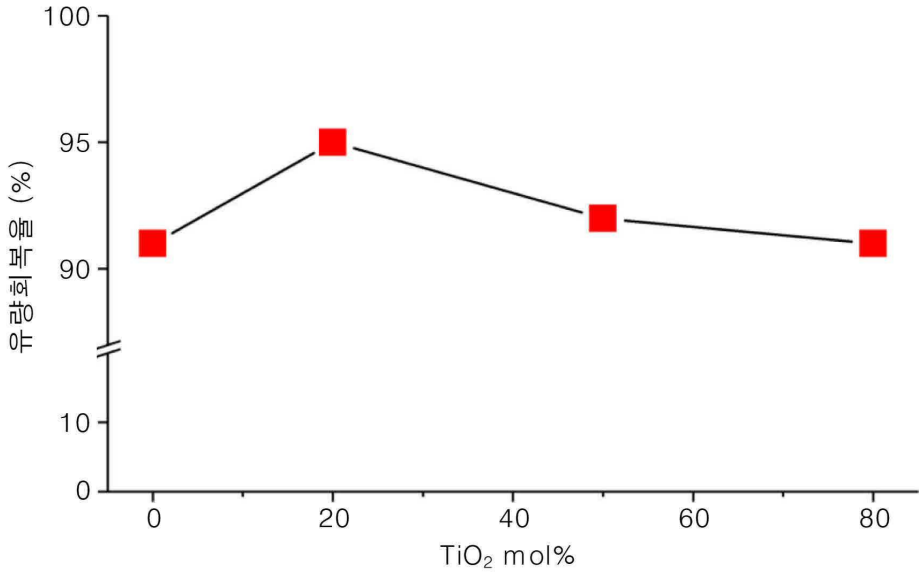
도면7



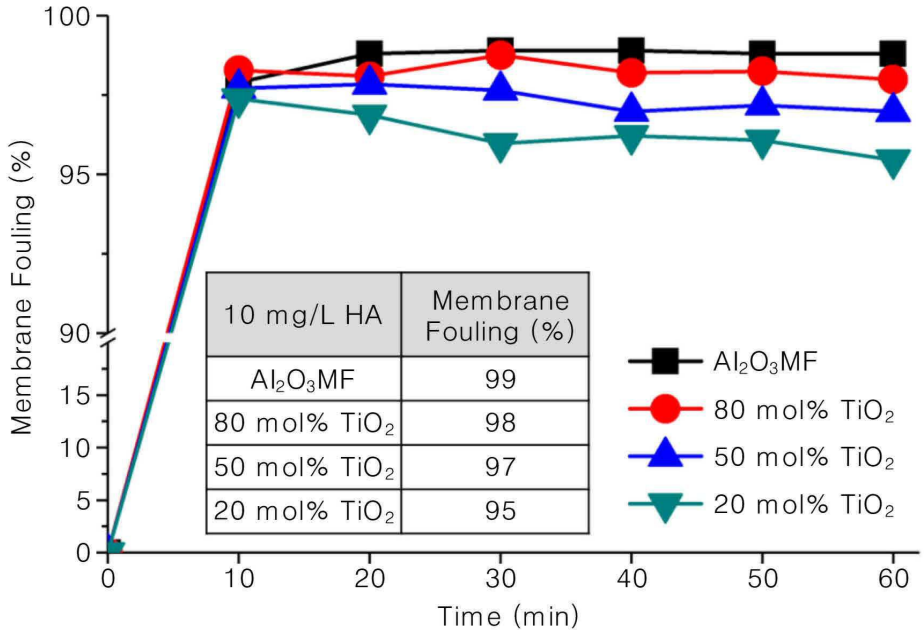
도면8


50
40
30
10
0
유량감소율 (%)
0
20
40
60
80
TiO2 mol%

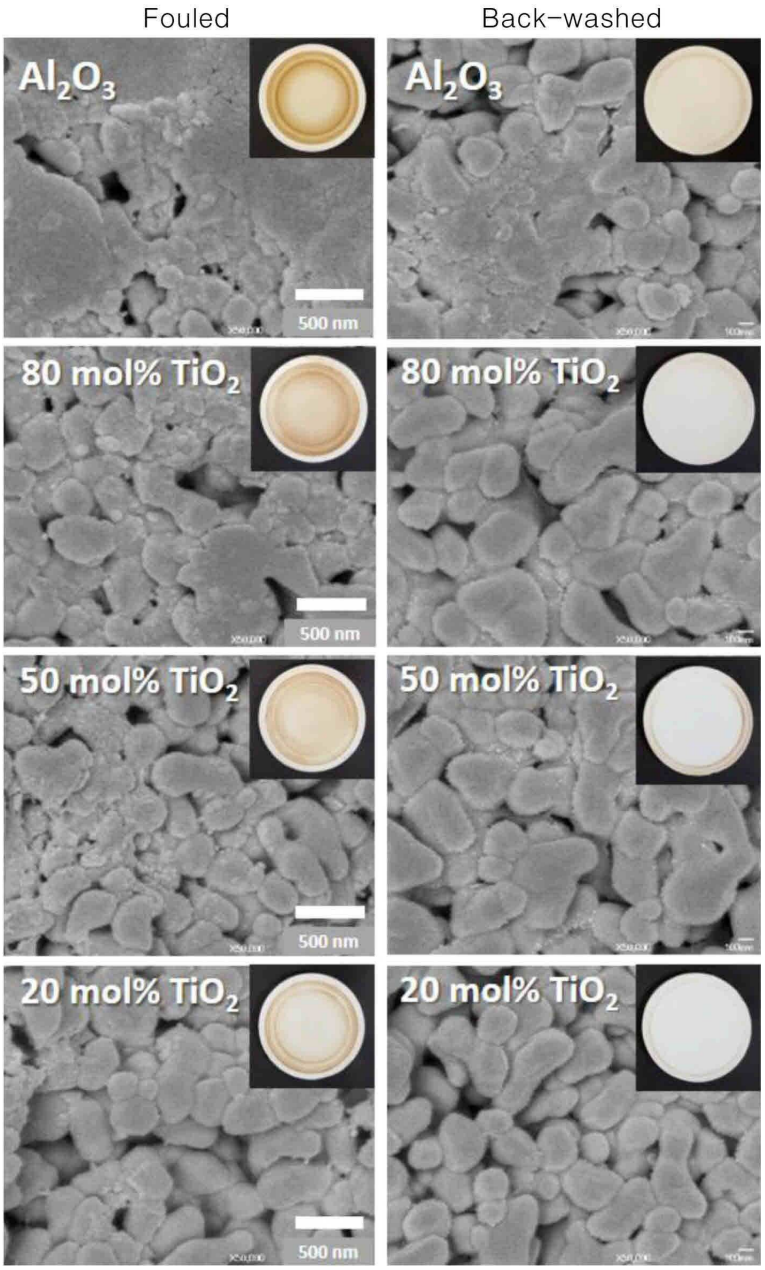
도면9


100
95
90
10
0
유량회복율 (%)
0
20
40
60
80
TiO2 mol%

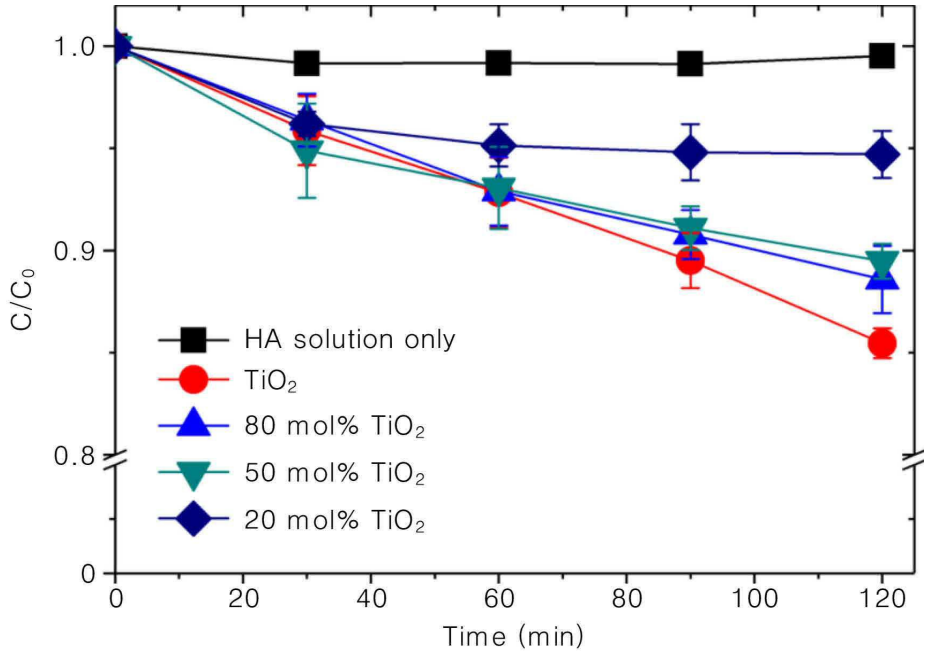
도면10


100
95
90
15
10
5
0
Membrane Fouling (%)
0
10
20
30
40
50
60
Time (min)
10 mg/L HA
Membrane Fouling (%)
Al2O3MF
99
80 mol% TiO2
98
50 mol% TiO2
97
20 mol% TiO2
95
Al2O3MF
80 mol% TiO2
50 mol% TiO2
20 mol% TiO2

도면11


Fouled
Back-washed
Al_2O_3
Al_2O_3
500 nm
80 mol% TiO_2
80 mol% TiO_2
500 nm
50 mol% TiO_2
50 mol% TiO_2
500 nm
20 mol% TiO_2
20 mol% TiO_2
500 nm

도면12


1.0
0.9
0.8
0
C/C0
0
20
40
60
80
100
120
Time (min)
HA solution only
TiO2
80 mol% TiO2
50 mol% TiO2
20 mol% TiO2