



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년02월16일
 (11) 등록번호 10-0881444
 (24) 등록일자 2009년02월10일

(51) Int. Cl.

B22F 3/11 (2006.01) B22F 7/02 (2006.01)

B22F 3/00 (2006.01) B22F 7/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0018203

(22) 출원일자 2007년02월23일

심사청구일자 2007년02월23일

(65) 공개번호 10-2008-0078294

(43) 공개일자 2008년08월27일

(56) 선행기술조사문헌

KR100562043 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

(주)삼원엔지니어링

대전광역시 대덕구 읍내동 203-11

(72) 발명자

권건오

대전 유성구 전민동 엑스포아파트 401동 303호

김상수

대전 유성구 신성동 122-11 202호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정강원

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 홍성철

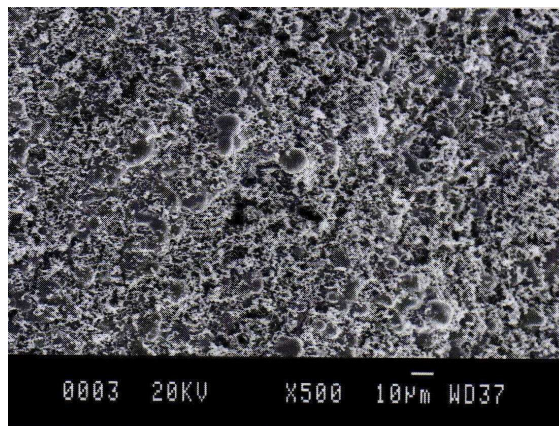
(54) 나노기공 금속 분리막 제조방법

(57) 요약

본 발명은 나노기공 금속 분리막과 그 제조방법에 관한 것으로, 큰 기공 내부에 작은 입경을 갖는 3주기 및 4주기 전이금속을 코팅, 소결하여 종래에 비해 작은 크기의 기공과 좁은 기공분포도 및 높은 기공도를 유지하여 기계적 강도 및 화학적 물성이 우수하여 수처리분야에 유용한 나노기공 금속 분리막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

이에 따른 본 발명은, 특정 입경을 갖는 3주기 및 4주기 전이금속 및 이들의 합금 입자분말과 합성 고분자를 일정 비로 용해시켜 1차 성형체를 제조하고, 제조된 1차 성형체 위에 입자크기가 작은 합금 입자분말을 코팅하여 전구체를 만든다. 또한, 제조된 전구체를 질소와 수소의 혼합가스 분위기하에서 합성 고분자를 산화시킨 후, 특정 온도에서 소결하여 제조되는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

이두희

대전 동구 대성동 대양주택 1동 107호

최미진

대전 서구 갈마2동 930번지 쌍용하우스 301호

이원희

대전 유성구 관평동 원앙마을 406 1602호

특허청구의 범위

청구항 1

3주기 전이금속 또는 이들의 합금 입자분말 50~90%와, 합성 고분자 5~15%를 극성 용매에 용해시킨 후, 방사 또는 캐스팅하여 분리막 전구체를 제조하고, 상기 분리막 전구체를 질소와 수소의 혼합가스 분위기하의 400~700℃의 온도 범위에서 고분자를 산화시키고, 상기 고분자가 산화된 분리막 전구체를 질소와 수소의 분위기하에 900~1300℃의 온도 범위에서 소결하여 1차 성형체를 제조하는 단계;

입자 크기가 5~30nm인 3주기 또는 4주기 전이금속 및 이들의 합금 입자분말 1~10중량%를 극성 용매에 분산시킨 다음, 상기 1차 성형체 위에 코팅하여 전구체를 제조하는 단계와;

상기 전구체를 질소/수소가 혼합된 분위기하의 500~700℃온도 범위에서 소결하여 분리막을 제조하는 단계로 이루어진 것을 특징으로 하는 나노기공 금속 분리막의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 3주기 및 4주기 전이금속 및 이들의 합금 입자분말은 니켈, 티타늄, 알루미늄, 구리, 철 및 스테인레스 스틸 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 나노기공 금속 분리막의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 극성 용매는 N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 및 디메틸술폭사이드 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 나노기공 금속 분리막의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 질소와 수소의 비는 70~98:2~30(질소:수소) 부피비로 사용되는 것을 특징으로 하는 나노기공 금속 분리막의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 금속 분리막은, 기공 크기가 30~60nm이고, 기공도가 20~30%인 것을 특징으로 하는 나노기공 금속 분리막의 제조방법.

청구항 6

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<3> 본 발명은 나노수준의 기공을 갖는 금속 분리막의 제조방법에 관한 것으로, 좀더 상세히 설명하면 특정 입경을 갖는 3주기 및 4주기 전이금속 및 이들의 합금 입자분말과 합성 고분자를 일정 비로 용해시킨 후, 금속 분리막 제조방법을 통해 제조된 1차 성형체를 제조하며, 제조된 1차 성형체 위에 입자크기가 작은 합금 입자분말을 코팅하여 전구체를 만들고, 이를 질소와 수소의 혼합가스 분위기의 특정 온도에서 소결하여 제조되는 나노기공 금속 분리막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

- <4> 일반적으로 고분자 중공사 분리막은 인장강도가 약하여 절단의 위험이 크고, 막의 오염이 발생할 경우 역세척 방법에 의한 투과유량 회복이 어려운 단점이 있다. 또한, 높은 역세척 압력에 의해 기공이 붕괴될 위험이 있으며 화학적 세척의 경우 기공의 형태 및 물성이 변하는 문제가 있었다.
- <5> 한편, 고분자 중공사 분리막은 온도 저항성이 높지 않아 고온의 처리물질에 사용될 수 없으며, 절사의 위험이 없는 보강재 보강형 중공사 분리막의 경우 역세척 방법에 의하여 역세척할 시, 보강재로부터 고분자 분리막 코팅층이 벗겨져 사용할 수 없는 문제가 있었다. 이러한 종래의 문제점을 개선한 세라믹 분리막의 경우 고분자 분리막의 단점을 어느 정도 극복할 수 있지만 사용중 깨지는 문제가 발생하여 그 사용이 극히 제한적이다.
- <6> 또한, 금속 분리막의 경우 1차적으로 소결법에 의하여 성형 될 경우 기공 크기가 0.1~10 μ m 범위에서 형성되어 고분자 중공사막에 비해 기공분포와 크기가 넓고 커서 수처리에 사용될 경우 수질의 신뢰성이 떨어져 사용될 수 없는 문제가 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <7> 따라서, 본 발명은 상기와 같은 종래의 문제점을 감안하여 발명한 것으로, 본 발명의 제 1 목적은, 금속 분리막의 직경 크기를 개선함과 동시에 고분자막의 강도, 화학적 안정성 등의 물성을 개선한 금속 분리막을 제공하는 데 있다.
- <8> 본 발명의 제 2 목적은, 특정의 전이금속 및 이들의 합금 입자분말과 합성 고분자를 방사, 고분자 산화 및 소결하여 기계적/화학적 물성이 향상된 금속 분리막을 제조하고, 입자크기가 작은 합금 입자분말을 금속 분리막 위에 코팅하는 금속 분리막 제조방법을 제공하는 데 있다.
- <9> 이러한 본 발명의 목적에 따른 제조방법은, 3주기 및 4주기 전이금속 및 이들의 합금 입자분말을 극성 용매에 분산시켜 1차 성형체를 제조하고, 상기 1차 성형체 위에 입자크기가 5~30nm인 3주기 및 4주기 전이금속 및 이들의 합금 입자분말 1~10중량%를 코팅하여 전구체를 제조하며, 상기 전구체를 질소와 수소가 혼합된 분위기하의 500~700 $^{\circ}$ C 온도 범위에서 소결하는 것으로 이루어진다.
- <10> 상기 제조방법을 통해 제조되는 금속 분리막은 당업자가 용이하게 실시하기 위해 중공사막 또는 평막 및 모세관막 형태의 금속 분리막으로 실시될 수 있다.
- <11> 상기 목적과 본 발명의 다른 목적 및 이점과 특징들은 양호한 실시 예를 도시한 첨부도면과 관련한 이하의 상세한 설명을 통해 더욱 명확해 질 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <12> 이하에서 본 발명의 실시 예를 통해 더욱 상세히 설명하기로 한다.
- <13> 본 발명은 입자 크기가 0.01~20 μ m인 3주기 전이금속 및 이들의 합금 입자분말 50~90중량%와, 합성 고분자 5~15중량%를 극성 용매에 용해시킨 후, 방사 또는 캐스팅하여 분리막 전구체를 제조한 후, 상기 분리막 전구체를 질소와 수소의 혼합가스 분위기하의 400~700 $^{\circ}$ C 온도 범위에서 고분자를 산화시키고, 상기 고분자가 산화된 분리막 전구체를 질소와 수소의 900~1300 $^{\circ}$ C 온도 범위에서 소결하여 1차 성형체를 제조한다. 여기서 상기 1차 성형체를 제조하는 방법은 금속 분리막을 제조하는 일 실시 예로서, 당업자가 용이하게 실시하기 위해 금속 분리막을 제조하는 다른 다양한 방법으로 변형 실시될 수 있다.
- <14> 상기와 같은 제조방법을 통해 제조된 1차 성형체를 입자크기가 5~30nm인 작은 3주기 및 4주기 합금 입자분말을 코팅한 후, 질소와 수소의 혼합가스 분위기하의 500~700 $^{\circ}$ C 온도 범위에서 소결하여 기공 크기를 줄이는 제조방법으로 이루어진다.
- <15> 이와 같은 본 발명의 나노기공 금속 분리막 및 그 제조방법을 좀더 상세히 설명하면, 먼저 3주기 및 4주기 전이금속 및 이들의 합금 입자분말을 유기용액 내에서 분산제를 사용하지 않고 고속 분산기로 순환시켜 분산하여 코팅액을 제조한다. 여기서 상기 3주기 및 4주기 전이금속 및 이들의 합금 입자분말은 구체적으로 니켈(Ni), 티타늄(Ti), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 철(Fe), 스테인리스스틸(Stainless steel) 중에서 선택된 금속분말 및 이들의 혼합분말로서, 본 발명에서는 산화에 대한 저항성이 크고 균일한 금속의 입자크기로 인하여 기공크기를 균일하게 형성시킬 수 있으며, 생산되는 금속의 단가가 저렴한 니켈을 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- <16> 한편, 상기 금속분말의 입자크기가 5nm 미만이면 금속분말의 단가가 높아 경제성이 떨어짐과 동시에 소결성이 나빠서 나노기공 특성이 있지 않고 코팅 전 1차 성형체와 큰 차이가 없으며, 30nm를 초과하면 기공크기가 1 μ m

이상으로 형성되어 수처리에 사용하기 부적합한 크기의 기공이 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

- <17> 이러한 3주기 및 4주기 전이금속 및 이들의 합금 입자분말은 1~10중량% 사용되며, 상기 사용량이 1중량% 미만이면 1차 성형체 내에 포함되는 입자분말의 밀도가 작아 기공분포가 커지고 10중량%를 초과하는 경우에는 1차 성형체 위에 코팅되는 두께가 커져 1차 성형체와 코팅층이 분리되어 코팅이 이루어지지 않는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- <18> 한편, 3주기 및 4주기 전이금속 및 이들의 합금 입자분말을 분산시키기 위한 용매는 1차 성형체를 제조할 때, 고분자를 용해시키는 극성 용매를 사용하는 것으로, 보다 구체적으로는 N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 및 디메틸술폰사이드 중에서 선택하여 사용한다. 이때 상기 용액은 90~99중량% 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- <19> 다음으로, 1차 성형체 위에 코팅된 금속입자를 소결하여 나노수준의 기공을 갖는 금속 분리막을 제조하는 것으로, 소결시 질소와 수소의 혼합가스 분위기를 유지하여 실시된다. 여기서 상기 질소와 수소의 부피 비는 70~98:2~30(질소:수소)이다.
- <20> 이와 같은 질소와 수소의 부피 비는 수소의 부피 비가 2% 미만이면 고온에서 산화가 일어나 1차 성형체까지 산화가 발생하여 취성이 생기고, 수소가 30%를 초과하면 고온에서 수소폭발이 발생하여 사용이 불가능하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- <21> 이러한 혼합가스는 10~2000cc/min/unit의 속도로 사용하며, 상기 속도가 10cc/min/unit 미만이면 어느 정도의 산화가 발생하여 취성이 생기고 2000cc/min/unit을 초과하면 혼합가스의 소비속도가 커 경제성이 떨어지게 되므로 상기 범위 내에서 수행하는 것이 바람직하다. 이때 소결 온도는 500~700℃의 범위를 유지하는 것으로 소결 온도가 500℃ 미만이면 소결이 충분히 일어나지 않아 코팅층이 벗겨지고, 700℃를 초과하면 소결이 과다하게 발생하여 기공이 형성되지 않는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하여 실시된다.
- <22> 이러한 제조방법을 통해 제조되는 금속 분리막은 당업자가 용이하게 실시하기 위해 중공사막, 평막 또는 모세관막 등의 형태로 제조될 수 있다.
- <23> 이하에서 본 발명의 실시 예를 통해 더욱 상세히 설명하기로 한다.
- <24> <제 1 실시 예>
- <25> 중공사 형태의 고분자/금속 전구체를 제조하기 위해 분산액을 제조한다.
- <26> 폴리술폰 7 중량%, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 28중량%, 3 μ m 크기의 니켈 분말 65중량%로 이루어진 분산액을 제조한 후, 직경이 1.5mm인 방사노즐에 주입하여 중공사 형태로 방사한 후 증류수에 응고시킨다. 이후에 전구체를 물속에서 하루 동안 침지하여 용매와 물의 교환을 통하여 제거하고, 고온 연소로에서 고분자를 산화시킨 후, 질소/수소 분위기하에서 금속입자를 소결하였다.
- <27> 혼합가스 흐름속도는 250cc/min/unit으로 하며 공기분위기하에서 5℃/min 상승속도로 600℃까지 올리고 2시간 유지하여 고분자 물질을 산화시킨 후 10℃/min의 상승속도로 1150℃에서 2시간 유지하여 소결을 완료하여 10℃/min으로 냉각한다.
- <28> 상기에서 제조된 니켈 중공사 분리막은 직경이 1mm이며 두께가 0.1mm의 성상을 가지고, 기공크기는 1~4 μ m이며, 기공도는 대략 30%임을 확인할 수 있었다.
- <29> 상기 제 1 실시 예는 본 발명의 나노기공 금속 분리막을 제조하기 위한 1차 성형체를 제조하기 위한 금속 분리막 제조방법이다.
- <30> <제 2 실시 예>
- <31> 상기 제 1 실시 예에서 제조된 1차 성형체 위에 금속 분말을 코팅하기 위해 20nm 크기를 갖는 니켈 분말 5중량%로 하여 NMP에 첨가시키고 고속 분산기로 혼합하여 완전히 분산시킨다. 분산된 니켈 혼합물 안에 1차 성형체를 함침시킨 후 100℃ 오븐에서 극성 용매를 휘발시킨다. 그 후 고온 연소로에서 질소/수소 분위기하에서 금속입자를 소결하며, 혼합가스의 흐름 속도를 250cc/min/unit으로 하여 5℃/min 상승속도로 700℃까지 올리고 2시간 유지하여 소결을 완료한 후 10℃/min으로 냉각한다.
- <32> 상기 제 2 실시 예를 통해 제조된 중공사 분리막은 기공크기가 60nm이며, 기공도가 대략 20%임을 확인하였다.

- <33> <제 3 실시 예>
- <34> 상기 제 2 실시 예와 동일하게 실시하되, 제조된 니켈 혼합액에 함침된 1차 성형체 표면의 과잉 코팅액을 제거한 후 니켈 중공사막을 제조하였다.
- <35> 상기 제 3 실시 예를 통해 제조된 중공사 분리막은 기공크기가 50nm이며, 기공도가 대략 25%임을 확인하였다.
- <36> <제 4 실시 예>
- <37> 상기 제 2 실시 예와 동일하게 실시하되, 1차 성형체를 에폭시 접착제를 사용하여 다발형태로 제조하며, 흡입펌프에 연결시켜 니켈 혼합액을 1차 성형체 기공 내부로 강제 흡입시키고, 표면에 과잉 코팅된 액을 완전히 제거시킴으로써 기공 내에서만 니켈 입자가 소결되도록 하였다.
- <38> 상기 제 4 실시 예를 통해 제조된 중공사 분리막은 기공크기가 50nm이며, 기공도가 대략 25%임을 확인하였다.
- <39> <제 5 실시 예>
- <40> 상기 제 2 실시 예와 동일하게 실시하되, 니켈 혼합액이 아닌 니켈 입자만 단독으로 하여 강제로 1차 성형체 내에 삽입시켜 기공 내의 니켈 입자 밀도를 증가시켜 금속 분리막을 제조하였다.
- <41> 상기 제 5 실시 예를 통해 제조된 중공사 분리막은 기공크기가 30nm이며, 기공도가 대략 20%임을 확인하였다.
- <42> <제 6 실시 예>
- <43> 상기 제 1 실시 예와 동일하게 실시하되, 금속분말의 종류를 다음과 같이 달리하여 금속 분리막을 제조하였다. 상기에서 제조된 금속 분리막의 기공크기와 기공도는 다음 표 1에 나타내었다.

<44> [표 1]

<45>

금속분말의 종류	기공크기(nm)	기공도(%)
티타늄	80	30
알루미늄	100	40
구리	60	10
스테인레스스틸	100	30

- <46> 상기 표1에서 보는 바와 같이, 금속의 종류에 따라 기공크기가 니켈에 비하여 크고, 기공도가 낮은 것을 알 수 있다.
- <47> 따라서, 금속분말 중 니켈금속이 보다 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.
- <48> 상기 제 1~6 실시 예를 통해 제조된 나노기공 금속 중공사 분리막의 기계적 및 화학적 물성을 다음과 같은 방법으로 측정하여 그 결과를 나타내었다.
- <49> [측정 방법]
- <50> 1. 인장강도 : 길이방향으로 일정한 힘으로 잡아당겨 절단된 때의 강도를 측정;
- <51> 2. 충격강도 : 길이와 수직방향으로 일정한 힘으로 충격을 가해서 파괴 강도측정;
- <52> 3. 역세척강도 : 분리막 내부로 물을 채워서 압력을 증가시켜서 파괴 강도 측정;
- <53> 4. 화학적 안정성 : 10 중량%의 HCl과 NaOH에 24시간 침지 후 인장강도 측정;

<54> [표 2]

<55>

구분	인장강도(Kg/fiber)	충격강도(Kg/fiber)	역세척강도(Kg)	화학적 안정성(Kg/fiber)
제 1 실시 예	70,000	25	42	60,000
제 2 실시 예	73,000	25	44	65,000
제 3 실시 예	75,000	26	44	68,000
제 4 실시 예	78,000	26	45	68,000
제 5 실시 예	83,000	30	47	71,000

<56> 상기 표2에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 나노기공 금속 중공사 분리막은 소결이 완결될 경우, 코팅을 하지 않은 중공사 분리막에 비해 인장강도, 충격강도, 역세척강도 등의 기계적 물성이 향상되고, 화학적 안정성이 증가한 정도의 물성을 유지할 수 있는 것을 알 수 있다.

<57> 상기와 같은 본 발명의 실시 예는 일 예를 보인 것으로, 당업자가 용이하게 실시하기 위해 다양한 조건으로 변형 실시되어도 무관하다.

발명의 효과

<58> 상기와 같이 구성되고 작용하는 본 발명의 나노기공 금속 분리막 및 그 제조방법의 사용으로, 금속 분리막의 직경 크기를 개선함과 동시에 고분자막의 강도, 화학적 안정성 등의 물성을 개선한 금속 분리막을 제조할 수 있는 효과가 있다.

<59> 또한, 제조된 금속 분리막의 기공크기가 30~60nm이며 기공도가 20~30%이고, 인장강도와 충격강도 및 역세척강도 등의 기계적 물성 및 화학적 안정성이 향상된 금속 분리막을 제조할 수 있는 효과가 있다.

<60> 비록 본 발명이 상기에서 언급한 바람직한 실시 예와 관련하여 설명되어졌지만, 본 발명의 요지와 범위로부터 벗어남이 없이 다른 다양한 변경 및 수정이 가능한 것은 당업자라면 용이하게 창안할 수 있을 것이며, 이러한 변경 및 수정은 모두 첨부된 특허청구범위에 속함은 자명하다.

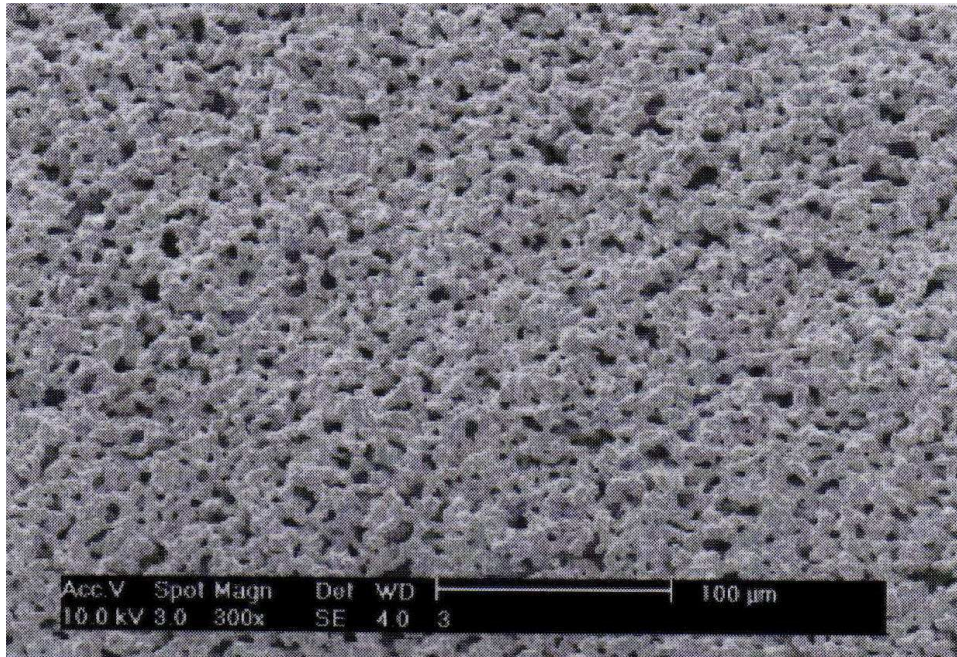
도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 본 발명의 제 1 실시 예를 통해 제조된 니켈 중공사막 분리막 1차 성형체 표면을 전자현미경을 통해 나타낸 것이다.

<2> 도 2는 본 발명의 나노기공 금속 분리막 및 그 제조방법에 따라 제조된 나노기공 금속 중공사막 표면을 전자현미경을 통해 나타낸 것이다.

도면

도면1



도면2

