



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0090723
(43) 공개일자 2017년08월08일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>B22F 3/11</i> (2006.01) <i>B22F 5/00</i> (2006.01)
 <i>B22F 9/04</i> (2006.01) <i>B22F 9/08</i> (2006.01)
 <i>B22F 9/24</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>B22F 3/11</i> (2013.01)
 <i>B22F 5/00</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-0011417
 (22) 출원일자 2016년01월29일
 심사청구일자 없음</p> | <p>(71) 출원인
 충남대학교산학협력단
 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)</p> <p>(72) 발명자
 조철희
 대전광역시 유성구 어은로 57 (어은동, 한빛아파트) 107동 601호</p> <p>(74) 대리인
 특허법인다울</p> |
|---|--|

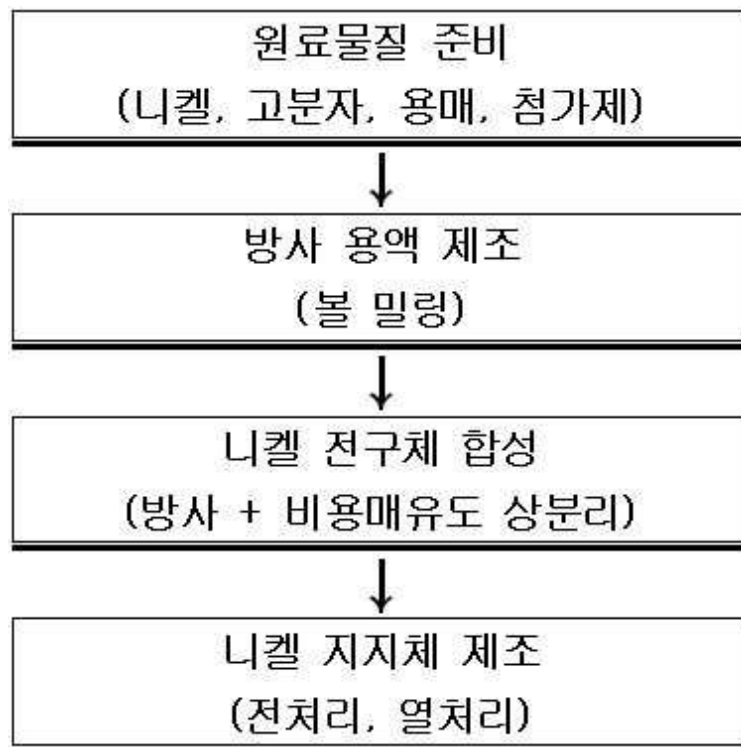
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **다공성 금속 모세관의 제조방법 및 그에 따라 제조된 다공성 금속 모세관**

(57) 요약

본 발명은 기체의 투과도가 높으면서도 기계적 안정성이 뛰어난 다공성 금속 모세관의 제조방법에 관한 것으로, 비용매유도 상분리를 위한 원료물질인 니켈과 고분자 및 고분자 용매를 혼합하는 원료물질 혼합단계; 상기 혼합된 원료물질에 대하여 비용매유도 상분리 공정을 수행하여 니켈 전구체를 합성하는 전구체 합성단계; 및 상기 니 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



켈 전구체를 열처리하여 소결하는 니켈 소결단계를 포함한다.

본 발명은, 비용대유도 상분리 공정으로 제조된 니켈 전구체를 열처리하여 다공성 금속 모세관을 제조함으로써, 얇은 두께와 3차원 기공구조에 의해서 높은 기체 투과도를 가지면서도 기계적 안정성이 매우 뛰어난 다공성 금속 모세관을 제조할 수 있는 효과가 있다.

또한, 본 발명의 제조방법은 상대적으로 낮은 소결온도에서도 기계적으로 안정한 다공성 금속 모세관을 제조할 수 있기 때문에, 분리막의 지지체로서 적합한 다공성 금속 모세관을 제조하는 비용을 낮출 수 있는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

B22F 9/04 (2013.01)

B22F 9/08 (2013.01)

B22F 9/24 (2013.01)

B22F 2009/043 (2013.01)

B22F 2301/15 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014MA8A1049310

부처명 미래과학기술부

연구관리전문기관 Korea CCS R&D Center

연구사업명 Korea CCS 2020 사업

연구과제명 이산화탄소 highflux 초박형 무기질 모세관 분리막 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 충남대학교 산학협력단

연구기간 2014.06.01 ~ 2017.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

비용매유도 상분리를 위한 원료물질인 니켈과 고분자 및 고분자 용매를 혼합하는 원료물질 혼합단계;

상기 혼합된 원료물질에 대하여 비용매유도 상분리 공정을 수행하여 니켈 전구체를 합성하는 전구체 합성단계;
및

상기 니켈 전구체를 열처리하여 소결하는 니켈 소결단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 금속 모세관의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 전구체 합성단계가, 상기 혼합된 원료물질을 튜브형상으로 방사하면서 비용매유도 상분리 공정을 수행하여 튜브형상의 니켈 전구체를 합성하는 것을 특징으로 하는 다공성 금속 모세관의 제조방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 방사 공정의 방사 속도가 10~30 ml/min 범위인 것을 특징으로 하는 다공성 금속 모세관의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 원료물질 혼합단계가, 상기 원료물질들을 볼 밀링하여 혼합하는 것을 특징으로 하는 다공성 금속 모세관의 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 볼 밀링 공정이 30~70 °C의 온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 다공성 금속 모세관의 제조방법.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 원료물질 혼합단계 이후에, 혼합 용액에서 기체를 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 금속 모세관의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 고분자가 폴리설폰인 것을 특징으로 하는 다공성 금속 모세관의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 고분자 용매가 DMAC 또는 NMP인 것을 특징으로 하는 다공성 금속 모세관의 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 원료물질 혼합단계에서 폴리비닐피롤리돈과 폴리에틸렌 글리콜 중에서 선택된 하나의 친수성 첨가제를 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 다공성 금속 모세관의 제조방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 친수성 첨가제가 혼합된 원료물질의 전체 중량에서 0.03 ~ 0.1wt% 범위로 첨가되는 것을 특징으로 하는 다공성 금속 모세관의 제조방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 비용매유도 상분리 공정이 응고 용액으로서 증류수를 사용하여 진행되는 것을 특징으로 하는 다공성 금속 모세관의 제조방법.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 비용매유도 상분리 공정 이후에 잔류 용매를 제거하기 위한 세척 공정을 수행하는 것을 특징으로 하는 다공성 금속 모세관의 제조방법.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

상기 니켈 소결단계가 H_2 가스 분위기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 다공성 금속 모세관의 제조방법.

청구항 14

청구항 1에 있어서,

상기 니켈 소결단계의 열처리 온도가 900℃ 이상인 것을 특징으로 하는 다공성 금속 모세관의 제조방법.

청구항 15

청구항 1에 있어서,

상기 니켈 소결단계 전에 500~700℃ 의 온도 범위에서 전처리 공정을 수행하는 것을 특징으로 하는 다공성 금속 모세관의 제조방법.

청구항 16

청구항 15에 있어서,

상기 전처리 공정이 H₂ 가스 분위기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 다공성 금속 모세관의 제조방법.

청구항 17

청구항 1의 방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 다공성 금속 모세관.

청구항 18

청구항 17에 있어서,

상기 다공성 금속 모세관의 모양이 튜브형상인 것을 특징으로 하는 다공성 금속 모세관.

청구항 19

청구항 17에 있어서,

상기 다공성 금속 모세관의 두께가 150μm 이하인 것을 특징으로 하는 다공성 금속 모세관.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다공성 금속 모세관에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 기체 및 액체의 투과도가 매우 높으면서도 기계적 안정성이 뛰어난 다공성 금속 모세관의 제조방법과 그에 따라 제조된 다공성 금속 모세관에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 막 분리 기술은 흡착, 흡수, 증류, 심냉 등 고전적인 분리 방법에 비하여 상전이를 포함하지 않고, 움직이는 부품이 거의 없고, 스케일-업이 용이하며, 운전 및 유지보수가 손쉬워 유망 분리 기술로 많은 관심을 받고 있다. 현재 막 분리 기술은 수처리 분진필터, 막 생물반응, 해수담수화, 유기용매 분리, 기체분리 등에서 산업화되었으며 점점 그 활용이 확대되고 있다.

[0003] 특히 기체 분리 공정은 정유 및 석유화학 공정에서의 수소 회수, 공기 중의 질소 부하, 천연가스로부터 이산화탄소 등 산성가스 제거, 바이오가스 회수 등의 분야에서 실용화되었으며, 현재 연소배가스 이산화탄소 포집, 초고순도 수소 생산, 공기 중에서 산소 분리, 반도체 불화가스 분리 등의 분야에서 응용성이 고려되고 있다.

[0004] 특히, 분리막을 이용한 연소배가스 이산화탄소 포집, 공기 중에서의 산소 분리, 반도체 불화가스 분리 공정은 처리용량이 대용량이므로 기존 수소 회수 및 질소 부하에 사용되어온 투과도가 낮은 고분자 분리막을 적용하기에는 한계가 있다. 따라서, 기체 분리막 분야에서는 기체 투과도가 매우 큰 고유속(highflux) 이산화탄소, 산소, 질소 분리막 개발에 대한 연구가 한창 진행 중이다.

[0005] 고유속 분리막 개발 방향은 크게 두 방법으로 나누어 질 수 있다. 첫째 방법은 특정 기체에 높은 투과율을 보이는 소재를 새롭게 설계 및 합성하고 분리 막으로 제조하는 방법이며, 둘째 방법은 특정 기체에 높은 투과율을 보인다고 이미 알려진 소재를 최대한 얇게 박막화 하는 즉, 분리막 두께를 최소화하는 방법이다. 그러나 분리막 두께를 지속적으로 줄이게 되면 분리막의 기체 투과도는 증가하지만 상대적으로 분리막의 기계적 안정성은 감소

하게 되고 따라서 결국 일정 분리막 두께 이하에서는 기계적으로 불안정하여 찢어지거나 깨지게 된다. 따라서 분리막 두께를 최대한 얇게 하면서 기계적 강도를 얻기 위해서는 분리층을 다공성 지지체 표면에 코팅된 형태로 분리막을 제작하여야 하고, 이러한 분리막을 지지형 분리막(supported membrane)이라 한다.

[0006] 기체가 지지형 분리막을 통과한다는 것은 기체가 분리층을 통과할 뿐만 아니라 지지체를 통과한다는 것을 의미한다. 따라서 분리층을 아무리 얇게 하여 기체가 분리층을 통과하는 속도를 증진시킨다 하더라도 지지체를 통한 기체의 투과가 제한된다면 지지형 분리막은 높은 기체 투과도를 가질 수 없게 된다. 따라서 지지형 분리막이 우수한 기체 투과도를 갖기 위해서는 분리층이 최대한 얇을 뿐만 아니라, 지지체의 미세구조도 기체 투과에 유리한 구조를 가져야하며 지지체의 두께도 기계적 강도를 유지하면서 최대한 얇아야 한다. 지지형 분리막은 한 번의 제조로 동일한 물질이 지지체와 분리층으로 형성되어 제조되기도 하고, 경우에 따라서는 지지체를 제조한 후에 분리층을 별도로 코팅하는 방법으로 제조할 수 있다. 후자의 경우 지지체의 표면은 분리층을 코팅하기에 유리한 구조를 가져야 한다.

[0007] 일반적으로 분리막 지지체로는 폴리머와 무기질 지지체가 있다. 폴리머 지지체로는 폴리에테르이미드(PEI), 폴리이미드(PI), 폴리술폰(PSf), 폴리에서술폰(PES), 폴리비닐디플로라이드(PVDF) 등이 중공사형, 모세관형, 관형 등으로 이용되고 있으며, 기공율은 수 ~ 수십 %, 기공경은 0.1 ~ 0.01 μ m이며 질소 투과도는 약 수천 ~ 수만 GPU(Gas permeation unit, 10⁻⁶ cm³(STP)/cm² · sec · cmHg) 수준이다. 세라믹 분리막 지지체로는 α -알루미나, 플라이트 등이 튜브형, 멀티채널 튜브형, 하니컴형, 중공사형 등으로 이용되고 있다. 특히, 흔히 사용되는 튜브형 α -알루미나 지지체의 경우, 두께는 약 1 ~ 2mm이고, 기공율은 25 ~ 40%, 기공경은 1 ~ 0.1 μ m이고 γ -알루미나 졸을 코팅할 경우 기공경은 수 nm로 줄일 수 있으며 α -알루미나 튜브의 경우 질소 투과도는 약 수천 GPU 수준이다. 금속 분리막 지지체로는 니켈, 스테인레스강, 티타늄 등이 관형 디스크형, 튜브형 등으로 이용되고 있으며, 기공율은 몇 % 내지 몇 십 % 범위이고, N₂ 투과도는 수천 ~ 10만 GPU 범위이며, 기공경은 0.1 ~ 0.01 μ m 범위이다.

[0008] 이러한 지지형 분리막에서의 기체이동은 복합적인 메커니즘으로 이루어지기 때문에, 막을 통한 기체투과도는 지지체와 분리층의 미세구조 특성에 의해서 좌우된다고 알려져 있다. 따라서 분리층의 두께를 최소화하고 분리층의 조성과 구조를 조절하여 투과도를 증진시키는 것 뿐 만 아니라, 기체 투과도가 매우 높은 지지체의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허 10-2011-0065038

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서 기체 투과도가 높으면서 기계적 특성이 뛰어나기 때문에 분리막용 지지체에 적합한 다공성 금속 모세관을 제조하는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 의한 다공성 금속 모세관의 제조방법은, 비용매유도 상분리를 위한 원료물질인 니켈과 고분자 및 고분자 용매를 혼합하는 원료물질 혼합단계; 상기 혼합된 원료물질에 대하여 비용매유도 상분리 공정을 수행하여 니켈 전구체를 합성하는 전구체 합성단계; 및 상기 니켈 전구체를 열처리하여 소결하는 니켈 소결단계를 포함한다.

[0012] 이때 전구체 합성단계에서, 혼합된 원료물질을 튜브형상으로 방사하면서 비용매유도 상분리 공정을 수행하여 튜브형상의 니켈 전구체를 합성함으로써, 분리막 지지체로서 유용한 형태로 제조할 수 있다. 이러한 방사 공정은

방사 속도가 10~30 ml/min 범위에서 수행되는 것이 바람직하다. 이 범위를 벗어나는 경우에는 전구체의 밀도가 너무 높거나 낮아서 적절한 지지체를 형성하지 못한다.

- [0013] 그리고 원료물질 혼합단계에서는 원료물질들을 볼 밀링하여 혼합하는 것이 좋으며, 이때 30~70 °C의 온도 범위에서 수행하여야 니켈 분말이 고분자 용액에 고르게 분산된다. 한편, 볼 밀링으로 혼합한 이후에 기체를 제거하는 단계를 더 수행하는 것이 바람직하다.
- [0014] 혼합단계에서 사용되는 고분자 물질은 폴리설폰인 것이 좋다. 그리고 고분자 용매는 DMAC 또는 NMP인 것이 좋다.
- [0015] 한편, 혼합단계에서 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리에틸렌 글리콜과 같은 친수성 첨가제를 혼합된 원료물질의 전체 중량에서 0.03 ~ 0.1wt% 범위로 더 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0016] 비용매유도 상분리 공정은 응고 용액으로서 증류수를 사용하는 것이 좋으며, 비용매유도 상분리 공정 이후에 잔류 용매를 제거하기 위한 세척 공정을 수행하는 것이 바람직하다.
- [0017] 니켈 소결단계는 H₂ 가스 분위기에서 900°C 이상의 열처리 온도로 수행되는 것이 바람직하며, 이보다 낮은 온도에서 열처리 하는 경우에는 기계적 안정성이 떨어지는 문제가 있다. 한편, 니켈 소결단계 전에 500~700°C의 온도 범위에서 전처리 공정을 수행하는 것이 좋으며, 전처리 공정도 H₂ 가스 분위기에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0018] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 의한 다공성 금속 모세관은, 비용매유도 상분리 공정으로 니켈 전구체를 형성하고 이를 열처리하는 니켈 소결 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조된 것을 특징으로 한다.
- [0019] 이때, 비용매유도 상분리 공정에서 튜브형상으로 방사하여 다공성 금속 모세관이 튜브형상인 것이 바람직하다. 또한 다공성 금속 모세관은 두께가 150 μ m 이하인 경우에 뛰어난 기체 투과도를 나타내면서도, 본 발명의 제조방법으로 제조되어 기계적 안정성도 매우 뛰어나다.

발명의 효과

- [0020] 상술한 바와 같이 구성된 본 발명은, 비용매유도 상분리 공정으로 제조된 니켈 전구체를 열처리하여 다공성 금속 모세관을 제조함으로써, 얇은 두께와 3차원 기공구조에 의해서 높은 기체 투과도를 가지면서도 기계적 안정성이 매우 뛰어난 다공성 금속 모세관을 제조할 수 있는 효과가 있다.
- [0021] 또한, 본 발명의 제조방법은 상대적으로 낮은 소결온도에서도 기계적으로 안정한 다공성 금속 모세관을 제조할 수 있기 때문에, 분리막의 지지체로서 적합한 다공성 금속 모세관을 제조하는 비용을 낮출 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명의 다공성 금속 모세관 제조방법으로 니켈 지지체를 제조하는 과정을 나타내는 순서도이다.
- 도 2 내지 도 7은 본 실시예의 6개 방사용액으로 방사된 튜브형상의 니켈 전구체에 대한 주사전자현미경 사진이다.
- 도 8 내지 도 13은 본 실시예의 6개 방사용액으로 제조된 니켈 지지체 대한 투과전자현미경 사진이다.
- 도 14 내지 도 19는 본 실시예의 6개 방사용액으로 제조된 니켈 지지체의 측면에 대한 주사전자현미경 사진이다.
- 도 20은 본 실시예의 6개 방사용액으로 제조된 니켈 지지체의 크기를 측정한 결과이다.
- 도 21은 본 실시예의 6개 방사용액으로 제조된 니켈 지지체의 기계적 안정성을 나타낸 그래프이다.
- 도 22는 본 실시예의 6개 방사용액으로 제조된 니켈 지지체의 기공율을 나타낸 그래프이다.
- 도 23은 본 실시예의 6개 방사용액으로 제조된 니켈 지지체에 대한 단일 기체 투과도를 측정한 결과이다.

도 24 내지 도 28은 소결 온도에 따른 니켈 지지체의 단면 형상을 촬영한 주사전자현미경 사진이다.

도 29 내지 도 33은 소결 온도에 따른 니켈 지지체의 측면 미세구조를 촬영한 주사전자현미경 사진이다.

도 34는 소결온도에 따른 니켈 지지체의 크기를 측정한 결과이다.

도 35는 소결온도에 따른 니켈 지지체의 기계적 안정성을 나타낸 그래프이다.

도 36은 소결온도에 따른 니켈 지지체의 기공율을 나타낸 그래프이다.

도 37은 소결온도에 따른 니켈 지지체에서의 단일 기체 투과도 변화를 측정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 실시예를 상세히 설명한다.

[0024] 도 1은 본 발명의 다공성 금속 모세관 제조방법으로 니켈 지지체를 제조하는 과정을 나타내는 순서도이다.

[0025] 이하에서는 제조된 다공성 금속 모세관의 주요용도인 분리막용 지지체, 즉 니켈 지지체로 특정하여 설명하고 있지만, 이에 한정되는 것은 아니며 다른 용도로도 사용될 수 있다.

[0026] 먼저, 비용매유도 상분리(NIPS, Nonsolvent-Induced Phase Separation) 공정을 위한 방사용액을 제조한다. 비용매유도 상분리 공정은 균일하게 혼합된 균일상의 고분자 용액이 비용매와의 접촉을 통하여 용매-비용매 물질 교환이 일어나며 상분리를 일으키는 공정이다. 본 실시예에서는 지지체를 구성하는 니켈을 고분자 용액에 분산시켜 방사용액을 제조한다.

[0027] 먼저 니켈의 원료물질로서 평균 입자크기가 2.5~2.8 μ m인 분체 상태의 니켈을 사용하였다. 고분자 원료물질로서 폴리설푼(Polysulfone, PSF)을 사용하고, 고분자 용매로서 DMAC(Dimethylacetamide) 또는 NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone)를 사용하였다. 그리고 친수성 첨가제로는 폴리비닐피로리돈(PVP55000)과 폴리에틸렌 글리콜(PEG400 또는 PEG600)을 사용하였다.

[0028] 표 1은 상기한 물질로 구성한 방사용액의 조성을 나타낸다.

표 1

[0029]

Sample number	Solvent (amount, g)	Polymer (amount, g)	Nickel powder (amount, g)	Hydrophilic additives (amount, g)
1	NMP(400)	PSf(100)	Ni(700)	PEG400(70)
2	NMP(400)	PSf(100)	Ni(700)	PVP55000(70)
3	NMP(400)	PSf(100)	Ni(700)	PEG600(70)
4	DMAC(400)	PSf(100)	Ni(700)	PEG400(70)
5	DMAC(400)	PSf(100)	Ni(700)	PEG600(70)
6	DMAC(400)	PSf(100)	Ni(700)	-

[0030] 상기 조성으로 준비된 원료물질을 모두 혼합하고, 볼밀 장치에서 50℃로 2주 동안 교반하여, 니켈 분체를 고분자 용액에 고르게 분산시켰다.

[0031] 그리고 방사용액 내의 기체를 제거하기 위하여 50℃에서 24시간 동안 탈기과정을 수행하였다.

[0032] 준비된 방사용액을 방사(spinning)하여 비용매유도 상분리를 수행함으로써, 튜브형상의 니켈 전구체를 제조하였다. 튜브형의 니켈 전구체를 제조하기 위하여 방사노즐(spinneret)은 1.4-0.8-0.55mm 규격을 사용하였고, 응고 용액(bore fluid)으로는 증류수를 사용하였다.

[0033] 표 2는 튜브형상의 니켈 전구체를 제조하기 위한 방사 조건을 나타낸다.

표 2

Spinneret	Φ0.55-0.8-1.4
Spinning temperature	50℃
Bore fluid	DI water
Gap distance	13cm
Dope flow rate	20ml/min
Bore flow rate	20ml/min
Take-up Winder	50rpm

[0034]

[0035]

표 2의 조건으로 방사하여 제조된 튜브형상의 니켈 전구체를 물이 흐르는 세척조에서 24시간 동안 세척한 뒤에 끓는 물에 2시간 동안 침지하여 잔존 용매를 제거하였으며, 상온에서 자연 건조하였다.

[0036]

마지막으로 건조된 튜브형상의 니켈 전구체를 내경이 100mm인 튜브 가열로를 이용하여 수소가스 분위기에서 열처리함으로써, 튜브형상의 니켈 지지체를 제조하였다.

[0037]

구체적으로, 1 l/min의 유량으로 수소를 유동시키면서 20℃/min의 속도로 600℃까지 승온시킨 상태에서 2시간 유지하여 전처리과정을 수행하였다. 전처리 과정 이후에 30℃/min의 속도로 각각 800℃, 900℃, 950℃, 1000℃ 및 1100℃까지 승온시켜 5시간 동안 소결하였으며, 자연 하강시켜 최종적으로 니켈 지지체를 제조하였다.

[0038]

이하에서는 방사용액의 조성과 소결온도에 따른 니켈 지지체의 특성을 확인한다.

[0039]

먼저, 표 1의 방사용액들을 이용하여 니켈 전구체를 형성하고, 950℃의 동일한 소결온도에서 니켈 지지체를 제조하였다.

[0040]

도 2 내지 도 7은 표 1의 6개 방사용액으로 방사된 튜브형상의 니켈 전구체에 대한 주사전자현미경 사진이다. 도 2 내지 도 7은 순서대로 샘플번호 1 내지 6의 방사용액으로 제조된 니켈 전구체이다.

[0041]

도시된 것과 같이, 모든 방사용액에서 튜브형상의 니켈 전구체가 제조된 것을 확인할 수 있다. 또한, 방사용액의 조성에 무관하게 스펀지와 유사한 구조를 나타낸 것을 확인할 수 있다.

[0042]

도 8 내지 도 13은 표 1의 6개 방사용액으로 제조된 니켈 지지체 대한 투과전자현미경 사진이다. 도 8 내지 도 13은 순서대로 샘플번호 1 내지 6의 방사용액으로 제조된 니켈 지지체이다.

[0043]

정확한 기공구조의 분석을 위하여 폴리싱을 수행한 뒤에 그 단면을 투과전자현미경으로 촬영하였다. 도시된 것과 같이, 모든 니켈 지지체에서 내부의 기공들이 3차원적으로 서로 연결된 것을 확인할 수 있다. 다만, 방사용액의 조성에 따라서 기공의 형태에 조금씩의 차이가 있으며, DMAC를 용매로서 사용한 경우(샘플번호 4 내지 6)에 기체 분리막용 지지체로서 더욱 이상적인 기공구조가 형성되는 것을 알 수 있다.

[0044]

도 14 내지 도 19는 표 1의 6개 방사용액으로 제조된 니켈 지지체의 측면에 대한 주사전자현미경 사진이다. 도 14 내지 도 19는 순서대로 샘플번호 1 내지 6의 방사용액으로 제조된 니켈 지지체이다.

[0045]

도시된 것과 같이, 지지체의 내부에 형성되어 3차원적으로 연결된 기공은 지지체 측면의 표면에까지 연결되며, 표면에 존재하는 기공의 크기는 약 1~5μm이다. 니켈 지지체의 내부에 표면까지 연결된 3차원 기공이 형성되는 이유는, 고분자 용액 상에 분산되어 존재하던 니켈 분체가 비용매유도 상분리 공정과 소결 공정을 거치며 전구체 내에 존재하고 있던 고분자들은 제거되고 니켈 분체들은 녹아 서로 달라붙는 현상에 기인한 것으로 생각된다.

[0046]

도 20은 표 1의 6개 방사용액으로 제조된 니켈 지지체의 크기를 측정한 결과이다.

[0047]

도시된 것과 같이 용매와 첨가제의 차이에 의해서, 튜브형상 니켈 지지체의 외경과 내경 및 두께에서 조금씩의 차이가 발생하였지만, 모든 경우에 150μm 이하의 두께로 니켈 지지체를 제조할 수 있었다.

[0048]

결국, 모든 방사액 조성에서 3차원 기공이 형성된 니켈 지지체를 제조할 수 있었으나, 조성의 차이가 기공의 형

태와 크기 및 지지체의 크기에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

- [0049] 도 21은 표 1의 6개 방사용액으로 제조된 니켈 지지체의 기계적 안정성을 나타낸 그래프이다.
- [0050] 샘플번호 1 내지 6 지지체에서, 최대하중은 각각 2.6kgf, 3.3kgf, 2.5kgf, 2.8kgf, 2.4kgf 및 3.0kgf이고, 연신율은 각각 6.2%, 3.5%, 7.24%, 12.56%, 7.84% 및 11.14%를 나타내어 모든 지지체가 높은 기계적 안정성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 샘플번호 2가 가장 높은 최대하중을 나타내고, 샘플번호 4가 가장 높은 연신율을 나타내었으나, 최대하중과 연신율을 종합적으로 고려하면 샘플번호 2는 상대적으로 연신율이 낮게 나타났기 때문에 샘플번호 4가 가장 기계적 안정성이 뛰어난 것으로 평가할 수 있다.
- [0051] 도 22는 표 1의 6개 방사용액으로 제조된 니켈 지지체의 기공율을 나타낸 그래프이다.
- [0052] 샘플번호 1 내지 6 지지체에서, 기공율은 각각 29.2%, 27.4%, 29.2%, 25.89%, 21.9% 및 19.3%를 나타내었다. 상기한 기계적 안정성과 비교할 때에, 기계적 안정성이 높아질수록 기공율이 낮아지지만, 모든 샘플에서 19% 이상의 충분한 기공율을 나타내는 것을 알 수 있다. 특히, 기계적 안정성이 가장 뛰어난 것으로 평가된 4번 샘플의 경우에도 25.89%의 높은 기공율을 나타내었다.
- [0053] 도 23은 표 1의 6개 방사용액으로 제조된 니켈 지지체에 대한 단일 기체 투과도를 측정한 결과이다.
- [0054] 샘플번호 1 내지 6 지지체에서, He의 투과도는 각각 408194 GPU, 412274 GPU, 439268 GPU, 399081 GPU 및 370728 GPU이고, N₂의 투과도는 각각 254019 GPU, 256003 GPU, 279592 GPU, 281118 GPU, 263389 GPU 및 249398 GPU이다. 또한, O₂의 투과도는 각각 232079 GPU, 237856 GPU, 254104 GPU, 264258 GPU, 238278 GPU 및 226921 GPU이며, CO₂의 투과도는 각각 149592 GPU, 154257 GPU, 168127 GPU, 193143 GPU, 128784 GPU 및 166597 GPU이다.
- [0055] 이와 같이, 모든 샘플이 4 종류의 기체에 대하여 매우 높은 기체 투과 거동을 보이는 것을 확인할 수 있으며, 특히 3번과 4번 샘플은 다른 샘플에 비하여 20000~60000 GPU 정도 높은 기체 투과 거동을 나타낸다.
- [0056] 이상에서 살펴본 것과 같이, 본 실시예의 모든 방사용액을 사용하여, 150 μ m 이하의 두께와 3차원 기공구조에 의해서 높은 기체 투과도를 가지면서도 기계적 안정성이 매우 뛰어난 니켈 지지체를 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0057] 다음으로, 소결온도에 따른 지지체의 특성을 평가하기 위하여, 앞선 실험에서 가장 뛰어난 특성을 나타내는 것으로 평가된 4번 조성의 방사액을 이용하여, 방사한 뒤에 800℃, 900℃, 950℃, 1000℃ 및 1100℃로 소결온도를 달리하여 니켈 지지체를 제조하였다.
- [0058] 도 24 내지 도 28은 소결 온도에 따른 니켈 지지체의 단면 형상을 촬영한 주사전자현미경 사진이고, 도 29 내지 도 33은 소결 온도에 따른 니켈 지지체의 측면 미세구조를 촬영한 주사전자현미경 사진이다. 도 24 내지 도 28과 도 29 내지 도 33은 순서대로 800℃, 900℃, 950℃, 1000℃ 및 1100℃의 소결온도로 제조된 니켈 지지체이다.
- [0059] 도시된 것과 같이, 소결온도가 높아질수록 니켈 결정립의 크기가 커지고 기공이 조밀해지는 것을 확인할 수 있다. 이는 소결온도가 높아질수록 니켈 분체가 녹아서 서로 뭉치는 현상이 발생하기 때문인 것으로 보인다.
- [0060] 도 34는 소결온도에 따른 니켈 지지체의 크기를 측정한 결과이다.
- [0061] 앞서 살펴본 것과 같이 소결온도가 높을수록 기공이 조밀해지기 때문에, 외경과 내경 및 두께가 모두 감소하는 것을 확인할 수 있다. 모든 경우에 100 μ m 이하의 두께를 갖는 니켈 지지체가 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [0062] 도 35는 소결온도에 따른 니켈 지지체의 기계적 안정성을 나타낸 그래프이다.
- [0063] 소결온도에 따라서, 최대하중은 각각 0.94kgf, 2kgf, 2.84kgf, 3.07kgf 및 3.89kgf이고, 연신율은 각각 1.76%, 6.97%, 12.56%, 13.83% 및 23.19%를 나타내었다. 최대하중과 연신율은 온도의 증가에 따라서 증가하였으며, 800℃에서 소결한 경우에는 최대하중과 연신율이 너무 낮게 나타났다. 소결온도의 상승으로 결정립이 커지면서 기계적 특성이 향상된 것으로 생각된다.
- [0064] 도 36은 소결온도에 따른 니켈 지지체의 기공율을 나타낸 그래프이다.

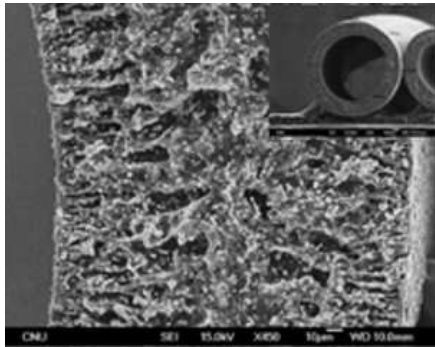
- [0065] 소결온도가 상승함에 따라서 기공율은 각각 41.6%, 30.3%, 25.89%, 21.1% 및 12.8%로 점차 감소하였으며, 이는 앞서 살펴본 전자현미경 사진에서 확인된 미세구조와 일치하는 결과이다.
- [0066] 도 37은 소결온도에 따른 니켈 지지체에의 단일 기체 투과도 변화를 측정한 결과이다.
- [0067] 소결온도에 따라서, He의 투과도는 각각 548645 GPU, 491957 GPU, 432327 GPU, 409566 GPU 및 300156 GPU이고, N₂의 투과도는 각각 312300 GPU, 307333 GPU, 281118 GPU, 276991 GPU 및 210527 GPU이다. 또한, O₂의 투과도는 각각 298032 GPU, 290529 GPU, 264258 GPU, 257762 GPU 및 208940 GPU이며, CO₂의 투과도는 각각 191732 GPU, 196758 GPU, 193143 GPU, 190673 GPU 및 144423 GPU이다.
- [0068] 이와 같이, 소결온도가 증가함에 따라서 기체투과도가 감소하는 경향을 나타내지만, 모든 소결온도에서 4 종류의 기체에 대하여 매우 높은 기체 투과 거동을 보이는 것을 확인할 수 있다.
- [0069] 이상의 결과에서 900℃ 이상의 소결온도에서 열처리를 수행하는 경우에, 100 μ m의 두께와 3차원의 기공구조로 인하여 매우 높은 기체 투과도를 가짐과 동시에 기계적으로 안정한 지지체를 얻을 수 있는 것을 확인할 수 있다. 소결온도가 높아질수록 기공율이 낮아지는 경향을 나타냈지만 충분한 기체 투과도를 갖는 것으로 나타났다. 기계적 안정성과 기체 투과도를 모두 고려한 결과 가장 바람직한 소결온도는 950℃인 것으로 판단된다.
- [0070] 본 실시예에서는 표면에 기체분리막이 코팅되는 분리막용 니켈 지지체로서의 특성을 평가하였지만, 앞서 설명한 것과 같이 제조된 다공성 금속 모세관은 3차원의 기공을 포함하는 구조로서 그 자체가 금속 필터 및 금속 멤브레인으로 사용될 수 있다. 또한, 멤브레인의 지지체와 촉매필터(catalytic filter) 및 흡수 필터로서 사용될 수 있다. 따라서 본 실시예가 니켈 지지체로 표현되어 있으나, 본 발명의 구성과 구조를 포함하는 경우라면 다른 용도로 사용하는 경우에도 본 발명의 권리가 미치는 것은 자명한 사실이다.
- [0071] 이상 본 발명을 바람직한 실시예를 통하여 설명하였는데, 상술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과하며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화가 가능함은 이 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 보호범위는 특정 실시예가 아니라 특허청구범위에 기재된 사항에 의해 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술적 사상도 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

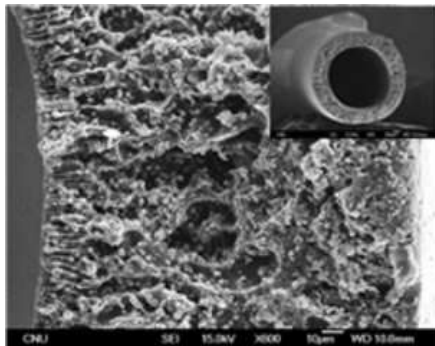
도면1



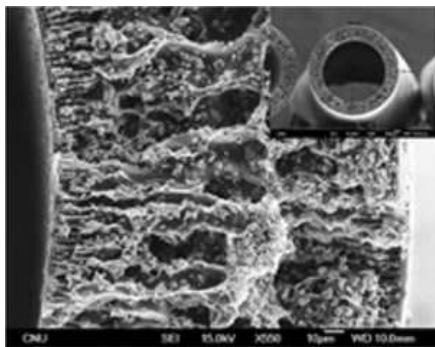
도면2



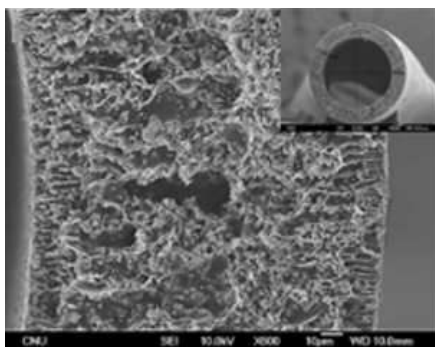
도면3



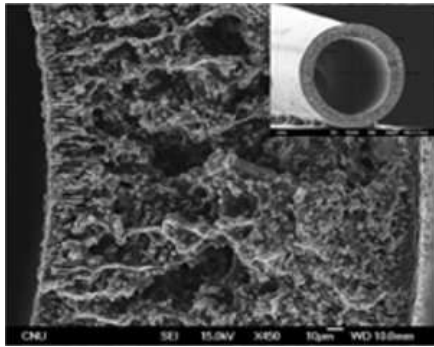
도면4



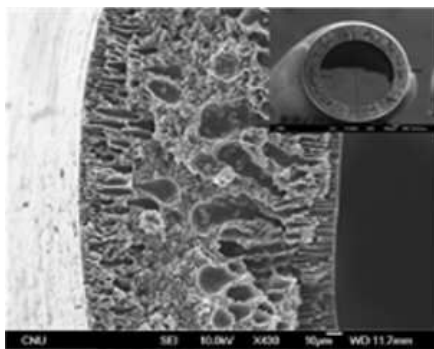
도면5



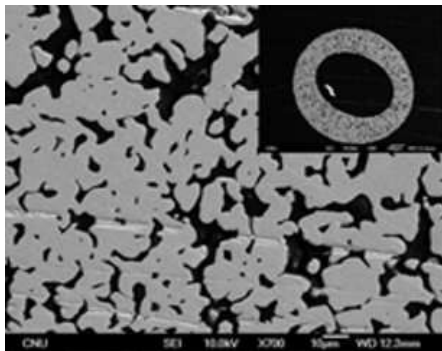
도면6



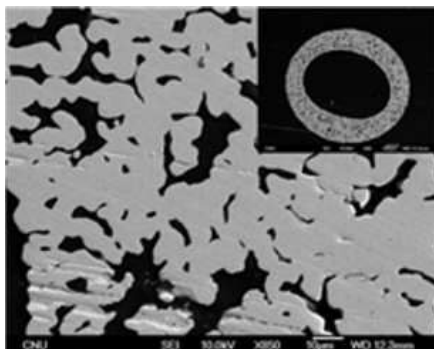
도면7



도면8



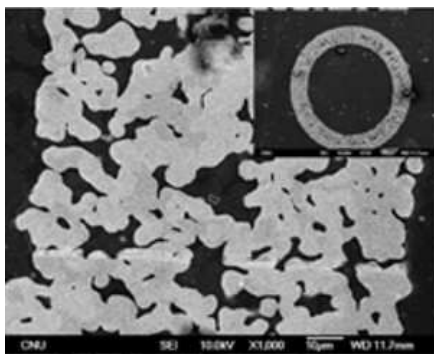
도면9



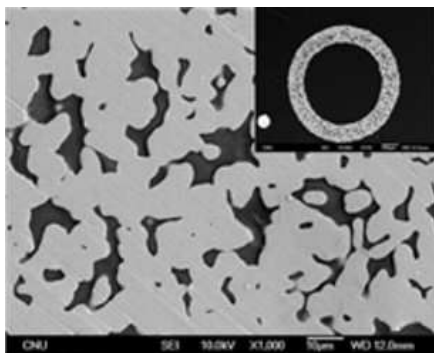
도면10



도면11



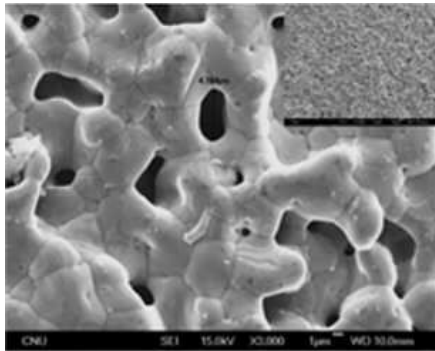
도면12



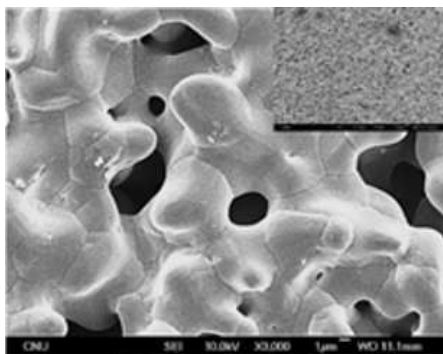
도면13



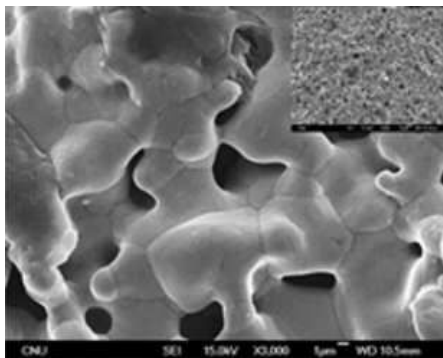
도면14



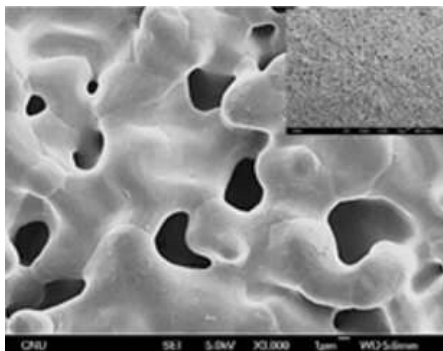
도면15



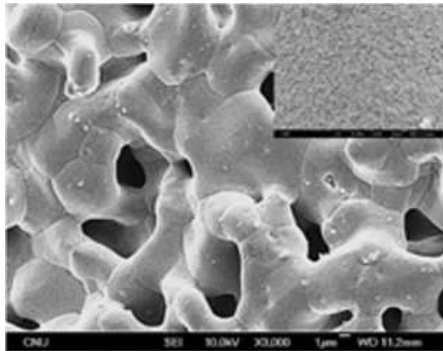
도면16



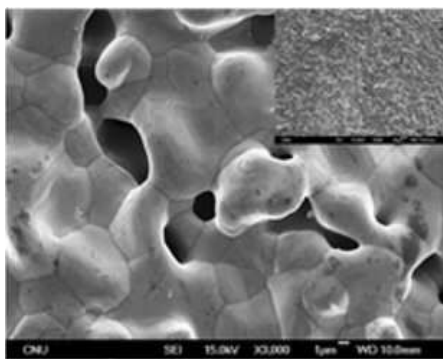
도면17



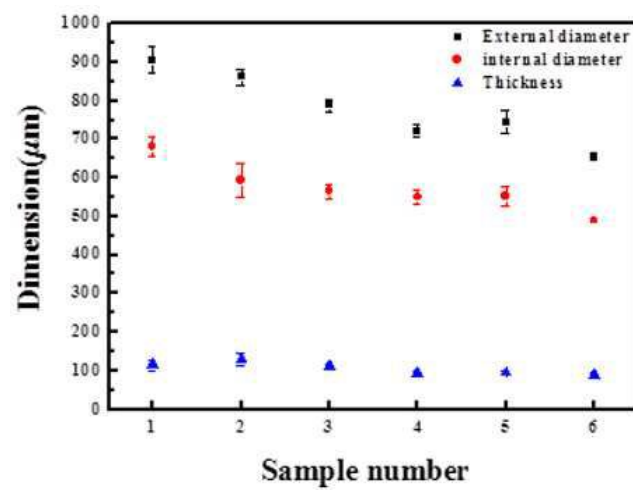
도면18



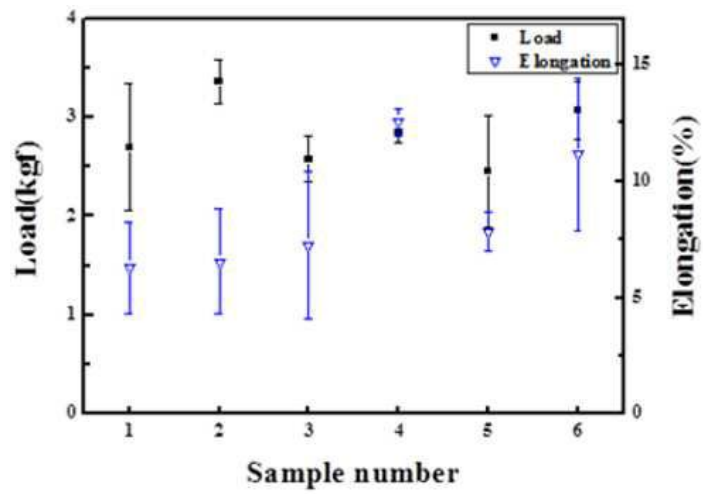
도면19



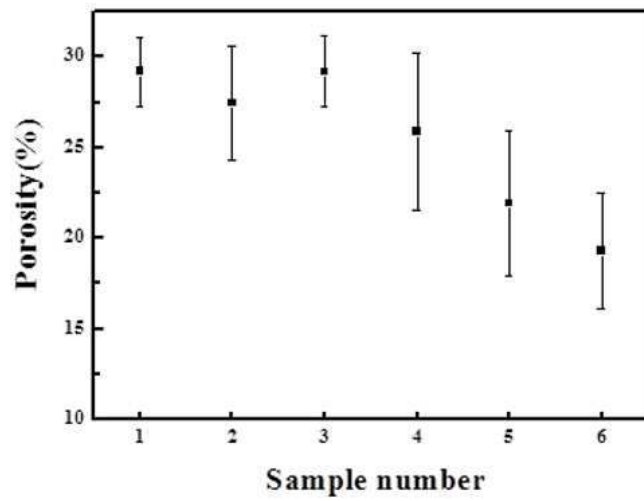
도면20



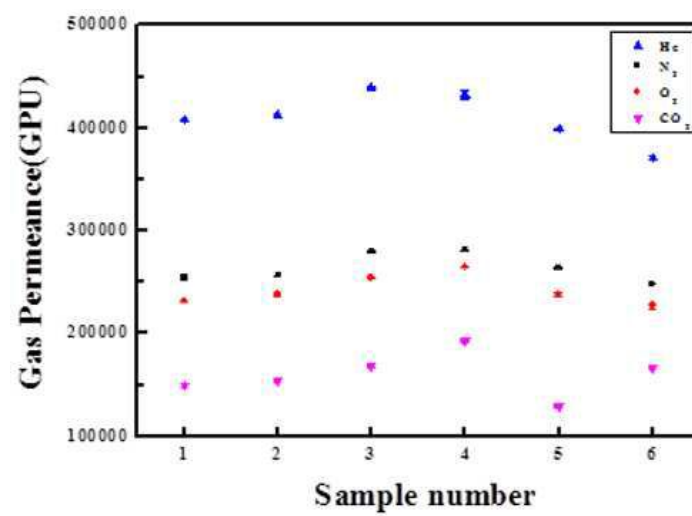
도면21



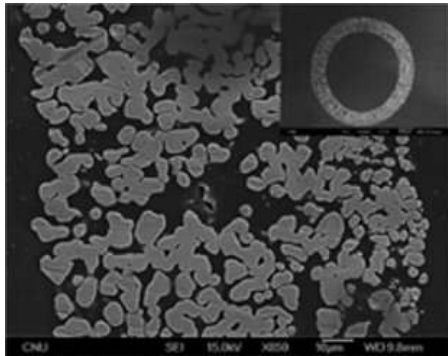
도면22



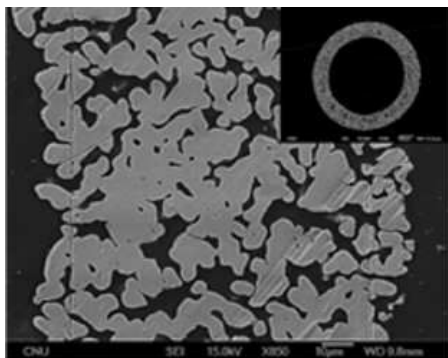
도면23



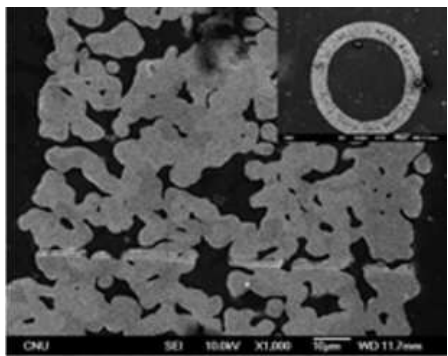
도면24



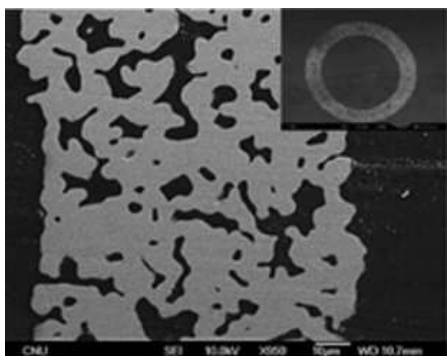
도면25



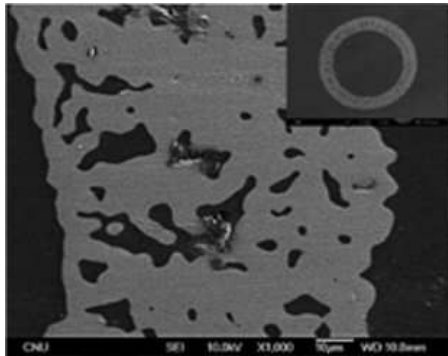
도면26



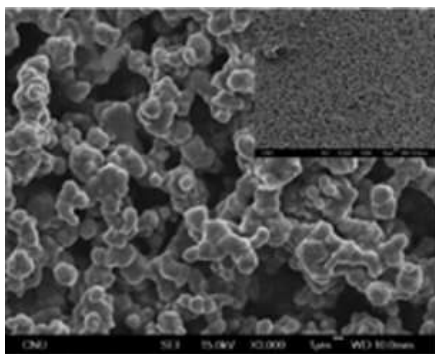
도면27



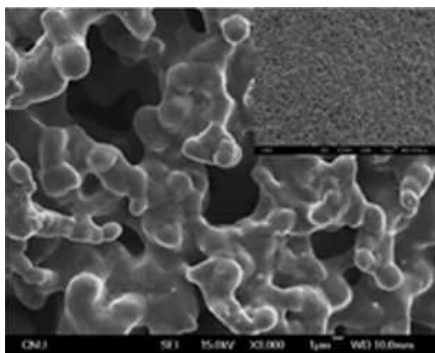
도면28



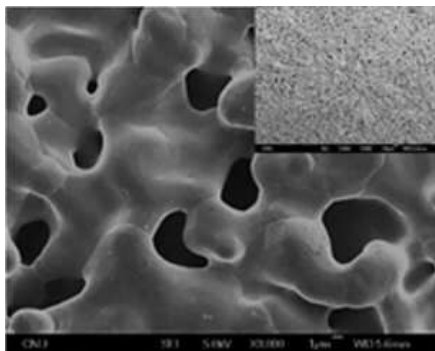
도면29



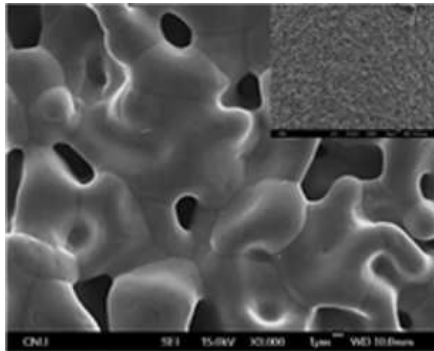
도면30



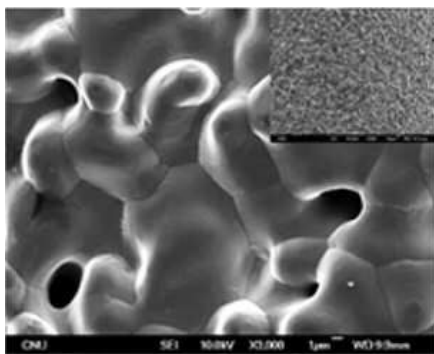
도면31



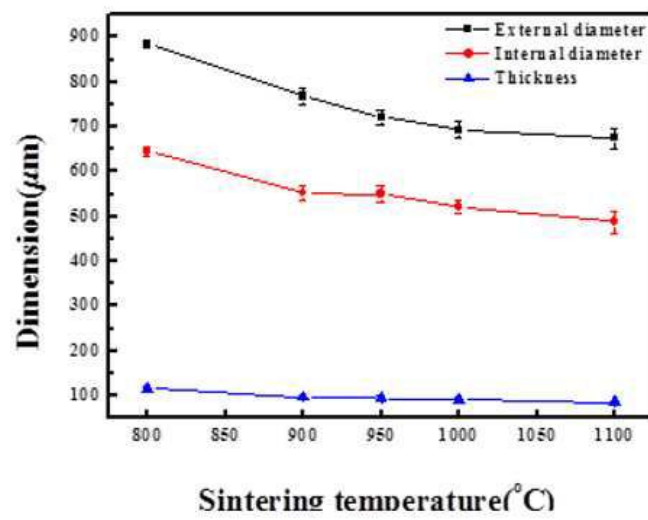
도면32



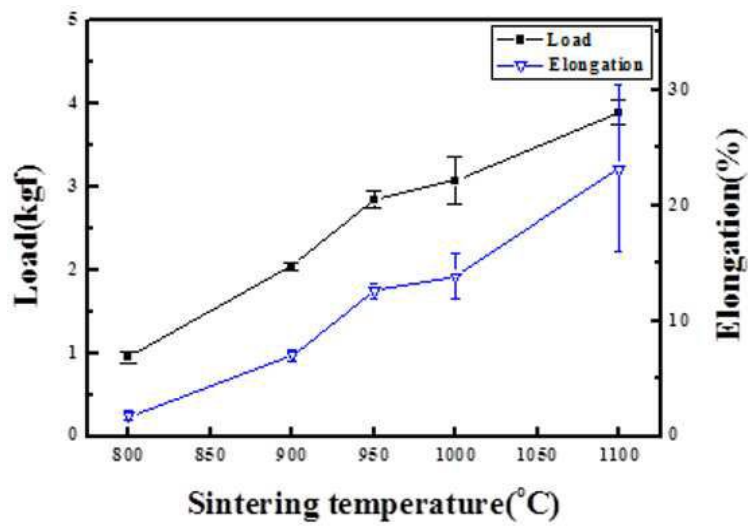
도면33



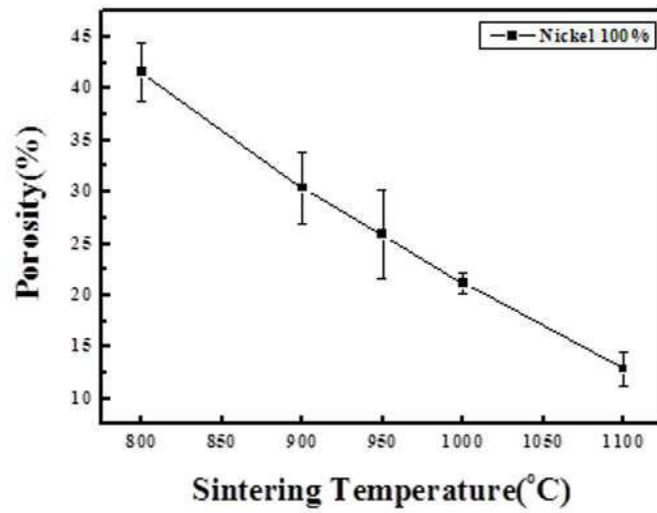
도면34



도면35



도면36



도면37

