(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0113685
(43) 공개일자 2010년10월22일

(51) Int. Cl.
C04B 38/00 (2006.01) *H01M 8/04* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0032109
(22) 출원일자 2009년04월14일
심사청구일자 2009년04월14일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전 유성구 장동 171번지
(72) 발명자
최종진
부산시 연제구 거제1동 월드메르디앙 APT 2차 201동 1502호
박동수
경남 창원시 상남동 90-16
최준환
경남 창원시 가음동 13-3 재료연구소 APT 508호
(74) 대리인
이원희

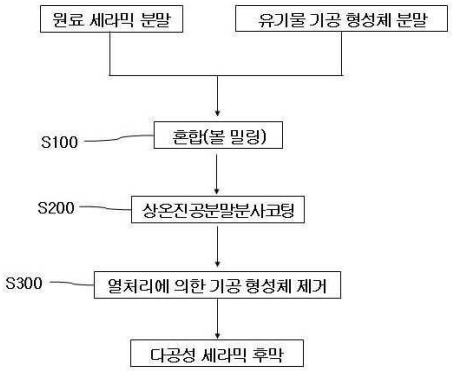
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 저온 열처리 공정을 이용한 다공성 세라믹 후막의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 나노크기의 기공을 가지는 다공성 세라믹 후막

(57) 요 약

본 발명은 저온 열처리공정을 이용한 다공성 세라믹 후막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 세라믹 분말과 유기물 기공 형성체 분말을 분말혼합하는 단계(단계 1); 상기 단계 1의 혼합분말을 상온진공분말분사법으로 모재 일측에 증착하는 단계(단계 2); 및 상기 열처리공정으로 증착막으로부터 유기물 기공 형성체를 제거하여 다공성 세라믹 후막을 제조하는 단계(단계 3)를 포함하는 저온 열처리공정을 이용한 다공성 세라믹 후막의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 다공성 세라믹 후막의 제조방법은 상온진공분말분사법을 이용하여 코팅막을 제조하고, 저온 열처리를 통해 모재와의 반응에 영향을 미치지 않는 다공성 막을 형성할 수 있으며, 상기 방법으로 제조된 다공성 세라믹 후막은 나노크기의 기공 및 입자분포를 가지므로 전극의 활성을 증가시켜 고체연료전지, 촉매, 염료감응태양전지 및 가스센서 등의 다공성 세라믹 후막에 유용하게 사용할 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 출연연 기본사업 (PNK1860)
부처명 지식경제부
연구관리전문기관
연구사업명 출연연 기본사업
연구과제명 중,저온 SOFC용 나노구조 박막형 전해질/전극 소재 기술 개발
기여율
주관기관 재료연구소
연구기간 2009년 01월 01일 ~ 2009년 12월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

세라믹 분말과 유기물 기공 형성체 분말을 분말혼합하는 단계(단계 1);

상기 단계 1의 혼합분말을 상온진공분말분사법으로 모재 일측에 증착하는 단계(단계 2); 및

상기 열처리공정으로 증착막으로부터 유기물 기공 형성체를 제거하여 다공성 세라믹 후막을 제조하는 단계(단계 3)를 포함하는 저온 열처리공정을 이용한 다공성 세라믹 후막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 세라믹 분말은 (La,Sr)MnO_3, (La,Sr)CoO_3, (La,Sr)FeO_3, LSM-YSZ, NiO-YSZ, TiO_2 또는 Al_2O_3 인 것을 특징으로 하는 다공성 세라믹 후막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 유기물 기공 형성체는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리이미드(PI) 또는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)인 것을 특징으로 하는 다공성 세라믹 후막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 분말혼합은 세라믹 분말에 대하여 유기물 기공 형성체의 함량이 5 - 50 부피%인 것을 특징으로 하는 다공성 세라믹 후막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 열처리공정은 300 - 500 ℃의 온도범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 다공성 세라믹 후막의 제조방법.

청구항 6

5 - 50 부피%의 나노 기공을 갖는 제1항의 제조방법에 의해 제조되는 다공성 세라믹 후막.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 다공성 세라믹 후막은 20 - 200 ㎚ 크기의 기공을 갖는 것을 특징으로 하는 다공성 세라믹 후막.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 다공성 세라믹 후막은 고체 산화물 연료전지의 전극소재로 사용되는 것을 특징으로 하는 다공성 세라믹 후막.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 저온 열처리 공정을 이용한 다공성 세라믹 후막의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 나노크기의 기공을 가지는 다공성 세라믹 후막에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 다공성막은 넓은 표면적을 통해 고효율을 얻는 분야에서 널리 사용되며, 예를 들어, 전극소재, 염료감응태양전지의 반도체 산화물 전극소재, 광촉매, 가스센서 후막 등의 분야에서 활발히 연구가 진행되고 있다.

[0003] 고체산화물 연료전지는 중앙에 위치한 치밀한 전해질의 양면에 다공성의 공기극(cathod)과 연료극(anode)이 부착되어 있는 단위 구성요소와 상기 구성요소를 직렬 연결할 때 연료기체와 산화제(공기)의 혼합을 막고 전기적으로 연결해주기 위한 연결재로 구성된다. 공기극에서는 전극표면에 흡착된 산소가 해리/표면 확산을 거쳐 전극/전해질의 삼상계면으로 이동하여 전자를 얻어 산소이온으로 되고 생성된 산소이온은 전해질을 통해 연료극으로 이동하게 된다. 연료극에서는 확산된 산소이온과 수소가 반응하여 전자를 방출함과 동시에 물과 열을 생성하게 된다.

[0004] 고체산화물 연료전지의 구성요소 중 공기극은 높은 이온전도도와 전자전도도(50($\Omega \cdot cm$)$^{-1}$ 이상)를 갖고 산화분위기에서 안정하며 다른 구성요소와 화학반응 및 상호확산이 없을 뿐만 아니라 열평창계수가 유사한 다공성(30% 이상)막이어야 한다. 현재 공기극 재료로 사용되고 있는 재료로는 $LaMnO_3$계, $LaCoO_3$계 및 귀금속계를 들 수 있다.

[0005] 또한, 공기극 관련 재료로는 전극 특성이 매우 우수한 물질로 BSCF(BaSrCoFeO) 단일상을 이용한 전극이 있으며(Z.Shao, S.M.Halle, Nature, 431(2004), 170-173), 니켈(Ni)을 사용하지 않고 전극을 구성하는 방법(Shanwen Tao, T.S.Irvine, Nature 2, (2003), 320-323)과 니켈(Ni)과 세리아(ceria)의 복합체를 사용하는 재료가 있다.

[0006] 다공성 후막을 제조하는 종래 방법으로는 세라믹분말을 슬러리 또는 페이스트 형태로 제조하여 스크린프린트하고, 스크린프린트된 슬러리 또는 페이스트를 열처리하여 다공성 후막을 제조하는 방법이 널리 이용되고 있다. 그러나, 스크린 프린트 방법으로 세라믹 후막을 제조할 경우, 치밀화가 어렵다는 문제가 있다. 이를 극복하기 위해 스크린프린트 공정을 위한 페이스트 제조시 입자와 입자 사이에 열처리 공정 중 쉽게 융해되어 채울 수 있는 유리상을 첨가하거나, 열처리시 가압열처리를 함으로써 치밀화를 도모하는 방법이 사용되기도 한다.

[0007] 대한민국 등록특허 제284892호에서는 감/가압식 슬러리 코팅 장치를 이용하여 치밀막을 제조함에 있어서, 외부에서 압력을 가하여 다공성 지지체 양단에 압력차를 유발시켜 세라믹 고상 입자가 분산된 슬러리로부터 용매를 제거하여 코팅층을 지지체 위해 형성시키는 것을 특징으로 하는 슬러리 코팅법을 이용한 치밀막의 제조방법을 제시하고 있다.

[0008] 그러나, 기존의 세라믹 분말을 슬러리 또는 페이스트 형태로 제조하여 열처리하는 다공성 후막의 제조는 세라믹 소결을 위한 고온에서의 열처리를 수반함으로써, 공정의 복잡함과 열처리에 의한 모재 선택의 제한, 모재와의 반응등이 문제가 되는 단점이 있다.

[0009] 이에, 본 발명자들은 저온 공정을 통한 다공성 세라믹 후막의 제조방법을 연구하던 중, 상온진공분말분사법을 이용하여 증착막을 제조하고, 저온 열처리를 통해 모재와의 반응에 영향을 미치지 않는 나노크기의 기공을 가지는 다공성 세라믹 후막의 제조방법을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 저온 열처리공정을 이용한 다공성 세라믹 후막의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 제조방법으로 제조되는 나노크기의 기공을 가지는 다공성 세라믹 후막을 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 본 발명은 세라믹 분말과 유기물 기공 형성체 분말을 분말혼합하는 단계(단계 1); 상기 단계 1의 혼합분말을 상온진공분말분사법으로 모재 일측에 증착하는 단계(단계 2); 및 상기 열처리공정으로 증착막으로부터 유기물 기공 형성체를 제거하여 다공성 세라믹 후막을 제조하는 단계(단계 3)를 포함하는 저온 열처리공정을 이용한 다공성 세라믹 후막의 제조방법을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 전극의 활성을 증가시켜 고체연료전지, 염료감응태양전지 및 가스센서 등의 후막에 유용하게 사용할 수 있는 나노크기의 기공을 가지는 다공성 세라믹 후막을 제공한다.

효 과

[0014] 본 발명에 따른 다공성 세라믹 후막의 제조방법은 상온진공분말분사법을 이용하여 증착막을 제조하고, 저온 열처리를 통해 모재와의 반응에 영향을 미치지 않는 다공성 막을 형성할 수 있으며, 상기 방법으로 제조된 다공성 세라믹 후막은 나노크기의 기공 및 입자분포를 가지므로 전극의 활성을 증가시켜 고체연료전지, 촉매, 염료감응태양전지 및 가스센서 등의 다공성 세라믹 후막에 유용하게 사용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명은 세라믹 분말과 유기물 기공 형성체 분말을 분말혼합하는 단계(단계 1); 상기 단계 1의 혼합분말을 상온진공분말분사법으로 모재 일측에 증착하는 단계(단계 2); 및 상기 열처리공정으로 증착막으로부터 유기물 기공 형성체를 제거하여 다공성 세라믹 후막을 제조하는 단계(단계 3)를 포함하는 저온 열처리공정을 이용한 다공성 세라믹 후막의 제조방법을 제공한다.

[0016] 이하, 본 발명을 도 1의 공정 흐름도와 도 3의 공정 도식도를 참조하여 단계별로 상세히 설명한다.

[0017] 먼저, 본 발명에 따른 상기 단계 1은 세라믹 분말과 유기물 기공 형성체 분말을 분말혼합하는 단계이다.

[0018] 상기 단계 1의 세라믹 분말은 (La,Sr)MnO_3, (La,Sr)CoO_3, (La,Sr)FeO_3, LSM-YSZ, NiO-YSZ, TiO_2 및 Al_2O_3 등이 바람직하다.

[0019] 또한, 상기 단계 1의 유기물 기공 형성체는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리이미드(PI) 및 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 등을 사용하는 것이 바람직하며, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF, 이하 PVDF)를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0020] 또한, 상기 단계 1의 혼합은 세라믹 분말에 대하여 유기물 기공 형성체 함량이 5 - 50%의 부피비인 것이 바람직하다. 만약, 상기 함량이 5% 미만인 경우에는 미세기공의 개수가 감소하여 다공성 세라믹 후막을 제조하기 곤란하다는 문제가 있고, 50%를 초과하는 경우에는 미세기공의 개수가 증가하여 세라믹 후막의 강도가 저하되는 문제가 있다.

[0021] 나아가, 상기 단계 1의 분말혼합은 분말을 세라믹 분말과 유기물 기공 형성체 분말을 습식 볼밀링 또는 건식 볼밀링 등을 사용할 수 있고, 세라믹 분말과 유기물 형성체 분말을 각각 다른 분산통에 장입하여 단계 2의 증착하는 과정에서 함께 혼합할 수 있다.

[0022] 다음으로, 본 발명에 따른 상기 단계 2는 상기 단계 1의 혼합분말을 상온진공분말분사법으로 모재 일측에 증착하는 단계이다.

[0023] 상기 상온진공분말분사법의 제조공정은 도 2와 같은 복합코팅막 형성장치에 의해 수행될 수 있다. 상기 단계 1에서 제조된 혼합분말을 분말분산통(1)에 투입하고, 증착실(2)에는 모재(4)를 장착한다. 상기 분말분산통(1) 내부에 캐리어가스통(7)으로부터 캐리어가스를 공급한다. 이때, 캐리어가스는 공기, 산소, 질소, 헬륨, 아르곤 등이 바람직하며, 복합코팅막을 형성하는데 있어서, 캐리어가스의 종류는 크게 영향을 미치지 않으므로 제조원가를 고려하여 저가의 가스도 사용 가능하다. 또한, 캐리어가스의 유량은 1 L/min 이상의 범위에서 조절하여 분말분산통(1) 내부의 혼합분말이 캐리어가스의 유입에 의해 비산되게 한다.

[0024] 상기 캐리어가스는 증착실(2)까지 유입되게 하고 캐리어가스 투입 후 증착실 (2)내의 진공도는 진공펌프(5)를 이용하여 일정 범위가 유지되게 하는 것이 바람직하며, 본 발명에 따른 상온진공분말분사법은 최적의 코팅층을 얻기 위해 1 Torr의 진공도를 유지되게 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0025] 상기 분말 분산통(1)에 공급된 가스는 분산된 혼합분말 입자들을 증착실(2)의 노즐(3)까지 투입시키고 투입된 혼합분말 입자들은 노즐(3)을 통하여 증착실(2)에 위치한 모재(4)에 분산되게 하여 혼합분말의 코팅층을 형성한다. 이때, 상기 모재(4)는 0.1 - 10 ㎜/sec의 속도로 스테이지(6)에 의해 이동하게 되고, 모재(4)의 왕복횟수는 형성되는 코팅층의 두께에 따라 달라진다.

[0026] 상기 노즐(3)은 모재(4)로부터 대략 1 - 40 ㎜의 거리로 이격된 하측에 상단부가 위치하게 되며, 노즐(3)의 폭은 0.1 - 0.2 ㎜가 되도록 하고, 노즐(3)의 길이는 5 - 300 ㎜가 되도록 한다.

[0027] 다음으로, 본 발명에 따른 상기 단계 3은 상기 증착막에서 열처리공정으로 유기물 기공 형성체 분말을 제거하여 다공성 세라믹 후막을 제조하는 단계이다.

[0028] 상기 단계 3의 열처리공정은 300 - 500 ℃의 온도범위에서 수행되는 것이 바람직하다. 만약, 500 ℃를 초과하는 고온에서 수행되는 경우에는 공정온도가 높아져서 모재와의 반응이 일어날 가능성이 높아지는 문제가 있고, 300 ℃ 미만인 온도에서 수행되는 경우에는 기공형성체가 충분히 제거되지 못하여 세라믹 내에 카본 등이 잔류하는 문제가 있다.

[0029] 또한, 본 발명은 상술한 제조방법에 의해 제조되는 다공성 세라믹 후막을 제공한다.

[0030] 본 발명에 따른 상기 다공성 세라믹 후막은 기공의 부피가 5 - 50 부피%인 것이 바람직하다. 5 부피% 미만이면, 미세기공의 개수가 감소하여 다공성 세라믹 후막을 제조하기 곤란한 문제가 있고, 50 부피% 초과하면, 미세기공의 개수가 증가하여 세라믹 후막의 강도가 저하되는 문제가 있다.

[0031] 본 발명에 따른 상기 다공성 세라믹 후막은 20 - 200 ㎚ 크기의 기공을 포함한다.

[0032] 나아가, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 다공성 세라믹 후막의 용도를 제공한다. 본 발명에 따른 다공성 세라믹 후막은 나노크기의 기공 및 입자분포를 가지므로 전극의 활성을 증가시켜 고체연료전지의 전극소재, 염료감응태양전지의 전극소재, 가스센서의 후막 등에 유용하게 사용할 수 있다.

[0033] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0034] <실시예 1> 다공성 세라믹 후막의 제조 1

[0035] 단계 1: 세라믹 분말과 유기물 기공 형성체 분말을 분말혼합하는 단계

[0036] LSM-YSZ(6 : 4) 세라믹 분말에 LSM-YSZ(6 : 4) 세라믹 분말에 대하여 PVDF를50%의 부피비로 첨가하고 지르코니아(4Y-TZP)볼과 알콜을 이용하여 6시간 동안 밀링하여 혼합하였다.

[0037] 단계 2: 상기 단계 1의 혼합분말을 상온진공분말분사법으로 모재 일측에 증착하는 단계

[0038] 상기 단계 1에서 제조된 혼합분말을 상온진공분말분사법을 이용하여 25 ㎜ 노즐을 통해 30 L/min 유량의 압축공기를 이용, 분사하여 노즐과 10 ㎜ 거리의 실리콘 기판 위에 분사하여 10 - 50 ㎛ 두께의 후막을 증착하였다.

[0039] 단계 3: 상기 증착막에서 열처리 공정으로 유기물 기공 형성체 분말을 제거하여 다공성 세라믹 후막을 제조하는 단계

[0040] 상기 단계 2에서 제조된 증착막을 500 ℃에서 1시간 동안 열처리 공정으로 PVDF를 제거하여 다공성 세라믹 후막을 제조하였다.

[0041] <실시예 2> 다공성 세라믹 후막의 제조 2

[0042] LSM-YSZ(6 : 4) 세라믹 분말에 대하여 PVDF를 30%의 부피비로 혼합하여 제조된 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 세라믹 후막을 제조하였다.

[0043] <실시예 3> 다공성 세라믹 후막의 제조 3

[0044] LSM-YSZ(6 : 4) 세라믹 분말에 대하여 PVDF를 20%의 부피비로 혼합하여 제조된 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 세라믹 후막을 제조하였다.

[0045] <실시예 4> 다공성 세라믹 후막의 제조 4

[0046] LSM-YSZ(6 : 4) 세라믹 분말에 대하여 PVDF를 10%의 부피비로 혼합하여 제조된 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 세라믹 후막을 제조하였다.

[0047] <실시예 5> 다공성 세라믹 후막의 제조 5

[0048] LSM-YSZ(6 : 4) 세라믹 분말에 대하여 PVDF를 5%의 부피비로 혼합하여 제조된 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 세라믹 후막을 제조하였다.

[0049] <비교예 1> LSM-YSZ만으로 이루어진 세라믹 후막의 제조

[0050] 유기물 기공 형성체 분말인 PVDF를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 세라믹 후막을 제조하였다.

[0051] <참고 실험예 1> 유기물 기공 형성체 분말인 PVDF 분말 분석

[0052] 본 발명에서 사용되는 유기물 기공 형성체 분말인 PVDF 분말을 분석하기 위해, 주사전자현미경(SEM, JEOL, JSM-5800)으로 관찰하고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0053] 도 1은 PVDF 분말의 모양을 나타내는 주사전자현미경 사진(도 4의 (a))이고, PVDF의 입도분포(도 4의 (b))를 통해 입자크기가 3.5 ㎛인 것을 알 수 있다.

[0054] <실험예 1> LSM과 YSZ의 혼합비율을 달리하여 증착된 세라믹 후막의 상분석

[0055] LSM과 YSZ의 혼합비율을 달리한 세라믹 분말로 제조된 세라믹 후막의 상분석을 위해 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku co., D-MAX 2200)로 분석하고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0056] 도 5를 참조하면, LSM-YSZ(3:7), LSM-YSZ(5:5), LSM-YSZ(7:3), 및 LSM 세라믹 분말에 대하여 PVDF가 20%의 부피비로 혼합하고, 각각의 혼합분말을 상온진공분말분사법으로 모재 일측에 증착하여 제조된 증착막을 X-선 회절분석기로 분석하였다.

[0057] LSM 세라믹 분말로만 이루어진 증착막에서는 LSM 상만이 나타났으며, 그 이외의 코팅막에서는 LSM 및 YSZ 상이 모두 나타나는 것으로 보아 두 분말이 혼합되어 증착되었음을 알 수 있다. 또한, LSM 비율이 증가할수록 LSM 피크의 크기가 증가하는 것을 알 수 있다.

[0058] <실험예 2> LSM-YSZ(6:4) 분말에 대하여 첨가되는 PVDF의 함량을 달리하여 증착된 세라믹 후막의 상분석

[0059] LSM-YSZ가 6:4로 혼합된 세라믹 분말에 첨가되는 PVDF의 함량을 달리하여 증착된 세라믹 후막의 상분석을 위해 X-선 회절분석기(XRD)로 분석하고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0060] 도 6을 참조하면, 상기 실시예 1, 2, 3, 4 및 5의 단계 2에서 제조된 증착막을 X-선 회절분석기로 분석한 결과, LSM 및 YSZ 상이 모두 나타나므로 LSM-YSZ가 포함된 코팅막이 증착되었음을 알 수 있다.

[0061] <실험예 3> 상온진공분말분사법으로 증착된 막과 저온 열처리공정 후의 코팅막 분석

[0062] 실시예 1의 단계 2에서 제조된 세라믹 후막과 단계 3에서 제조된 다공성 세라믹 후막의 미세구조를 분석하기 위해 주사전자현미경(SEM, JEOL, JSM-5800)과 X-선 분광분석(EDS, JEOL, JSM-5800) 맵핑(mapping)으로 분석하고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0063] 도 7을 참조하면, 실시예 1의 단계 2에서 제조된 세라믹 후막의 표면을 나타낸 사진을 통해 제조된 후막이 치밀한 구조를 이루고 있음을 알 수 있고(도 7의 (a) 참조), X-선 분광분석 맵핑 결과, 정량분석을 통해 함유 원소인 Mn/(Mn+Zr+Y)의 비율이 0.598임을 통해 LSM-YSZ가 6 : 4 몰비율로 혼합되어 있음을 알 수 있고, 맵핑을 통해 균일하게 혼합되어 분포하고 있음을 알 수 있다(도 7의 (b) 참조). 또한, 실시예 1의 단계 3에서 제조된 다공성 세라믹 후막의 표면을 나타낸 사진을 통해 PVDF가 제거되어 기공이 형성되었음을 알 수 있고(도 7의 (c) 참조), 실시예 1에서 제조된 다공성 세라믹 후막의 단면을 나타낸 사진을 통해 LSM-YSZ가 모재 일측에 균일하게 증착되었음을 알 수 있다(도 7의 (d) 참조).

[0064] <실험예 4> 다공성 세라믹 후막의 미세구조 분석 1

[0065] 실시예 1, 2, 3, 4, 5에서 제조된 다공성 세라믹 후막 및 비교예 1에서 제조된 세라믹 후막의 미세구조를 분석하기 위해 주사전자현미경(SEM, JEOL, JSM-5800)으로 분석하고, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0066] 주사전자현미경을 분석을 통해, PVDF 함량이 증가할수록 기공이 증가함을 알 수 있다.

[0067] <실험예 5> 다공성 세라믹 후막의 미세구조 분석 2

[0068] 실시예 3에서 제조된 다공성 세라믹 후막의 미세구조를 분석하기 위해 투과전자현미경(TEM, JEOL, JSM-2100F) 및 X-선 분광분석(EDS, JEOL, JSM-2100F) 맵핑으로 분석하고, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0069] 도 9의 (a)는 실시예 3에서 제조된 다공성 세라믹 후막의 미세구조를 나타내고,도 9의 (b)에서 YSZ 분포하고 있음을 알 수 있으며, 도 9의 (c)에서는 LSM이 분포하고 있음을 알 수 있다. 상기 분석을 통해 다공성 세라믹 후막에는 20 - 200 ㎚ 크기의 기공이 형성되었음을 알 수 있고, LSM-YSZ가 복합되어 다공성 세라믹 후막이 형성되었음을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0070] 도 1은 본 발명에 따른 다공성 세라믹 후막의 제조공정을 나타낸 흐름도이고;

[0071] 도 2는 본 발명에 따른 다공성 세라믹 후막을 제조하기 위한 복합코팅형성장치의 모식도이고;

[0072] 도 3은 본 발명에 따른 다공성 세라믹 후막의 제조공정을 나타낸 도식도이고;

[0073] 도 4는 다공성 형성체 분말인 PVDF 분말의 주사전자현미경 사진(도 4의 (a)) 및 입도분포(도 4의 (b))를 나타낸 그래프이고;

[0074] 도 5는 LSM과 YSZ의 혼합비율을 달리하여 증착된 세라믹 후막의 X-선 회절분석 결과이고;

[0075] 도 6은 실시예 1,2,3,4 및 5의 단계 1에서 첨가되는 PVDF의 함량을 달리하여 증착된 세라믹 후막의 X-선 회절분석 결과이고;

[0076] 도 7은 실시예 1의 단계 2에서 제조된 세라믹 후막 및 실시예 1에서 제조된 다공성 세라믹 후막의 주사전자현미경 사진 및 X-선 분광분석 맵팅 결과이고;

[0077] 도 8은 실시예 1, 2, 3, 4, 5에서 제조된 다공성 세라믹 후막 및 비교예 1에서 제조된 세라믹 후막의 주사전자현미경 사진이고; 및

[0078] 도 9는 실시예 3에서 제조된 다공성 세라믹 후막의 투과전자현미경 사진 및 X-선 분광분석 맵핑 분석결과이다.

[0079] <도면의 중요부분에 대한 부호의 설명>

[0080] 1: 분말분산통

[0081] 2: 증착실

[0082] 3: 노즐

[0083] 4: 모재

[0084] 5: 진공펌프

[0085] 6: x-y-z 스테이지

[0086] 7: 캐리어가스통

[0087] 8: 분사노즐

[0088] 9: 혼합분말

[0089] 10: 기판 모재

[0090] 11: 복합코팅막

[0091] 12: 다공성 세라믹 후막

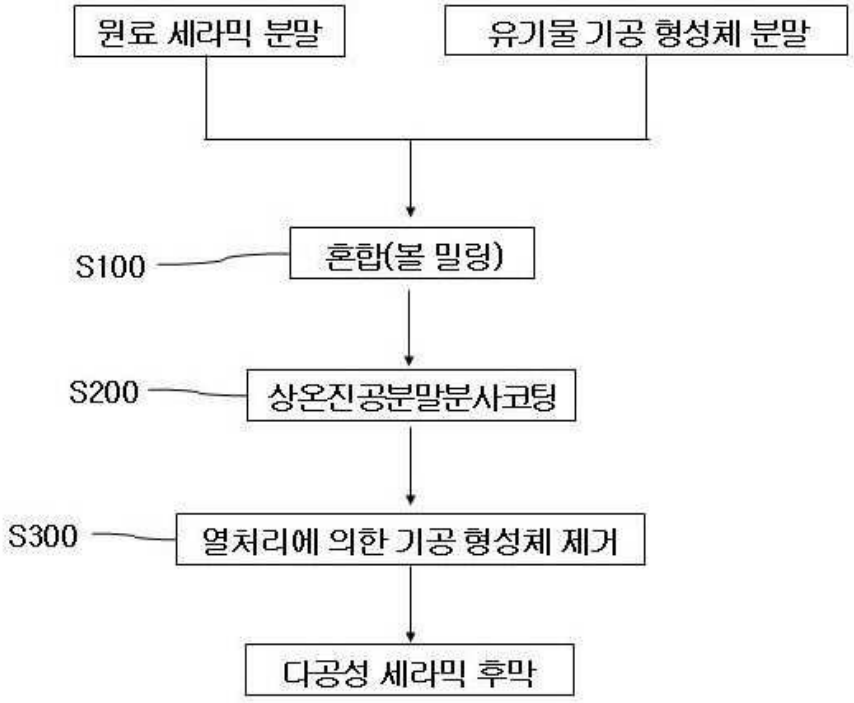
[0092] S100: 분말혼합단계

[0093] S200: 복합코팅막형성단계

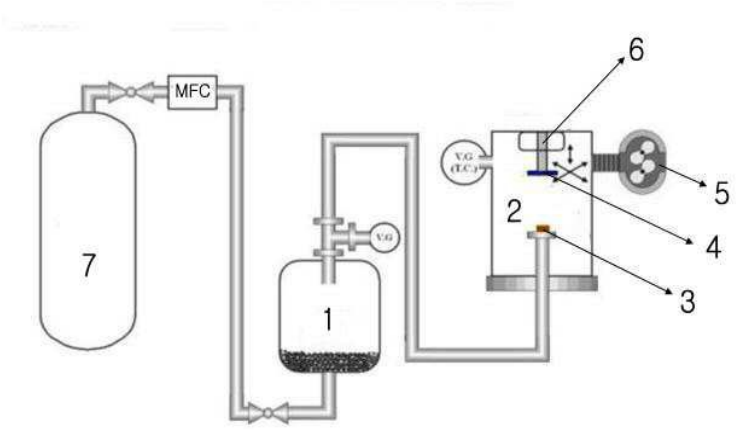
[0094] S300: 미세기공형성단계

도면

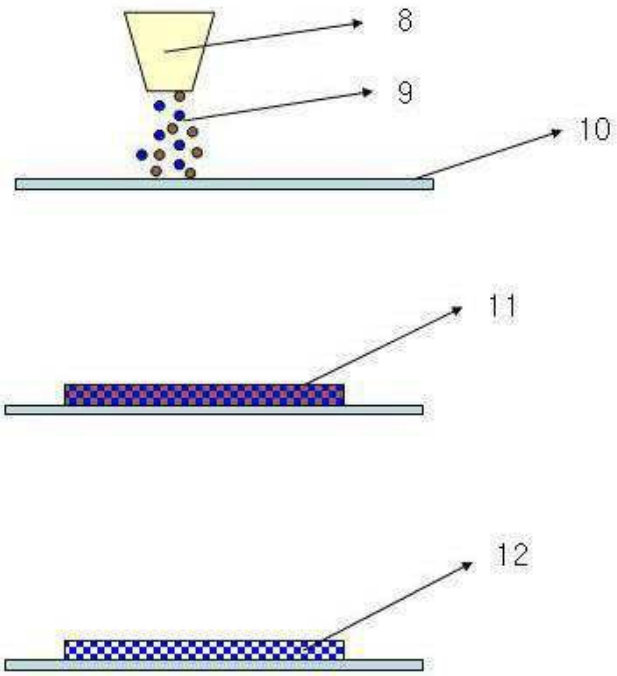
도면1


원료 세라믹 분말
유기물 기공 형성체 분말
S100
혼합(볼 밀링)
S200
상온진공분말분사코팅
S300
열처리에 의한 기공 형성체 제거
다공성 세라믹 후막

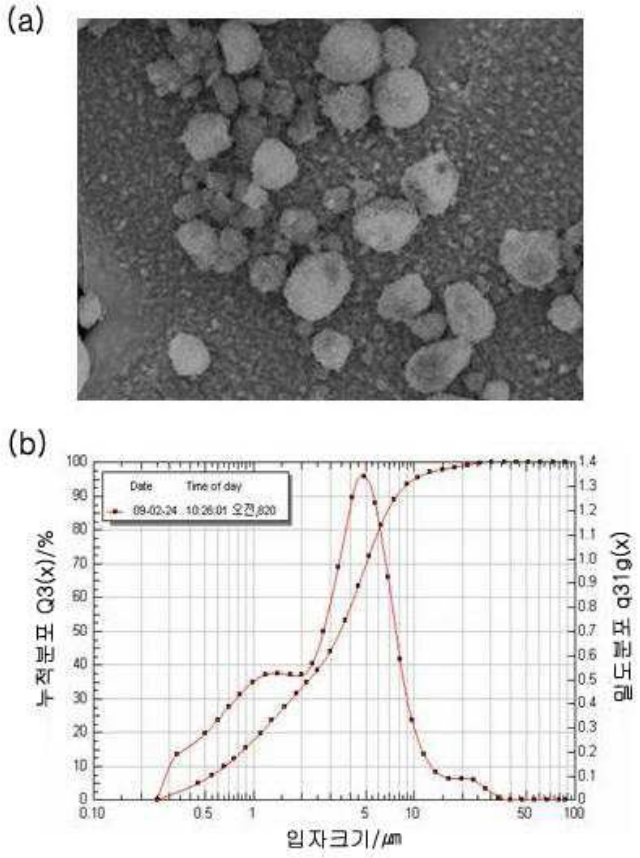
도면2


MFC
7
1
2
3
4
5
6

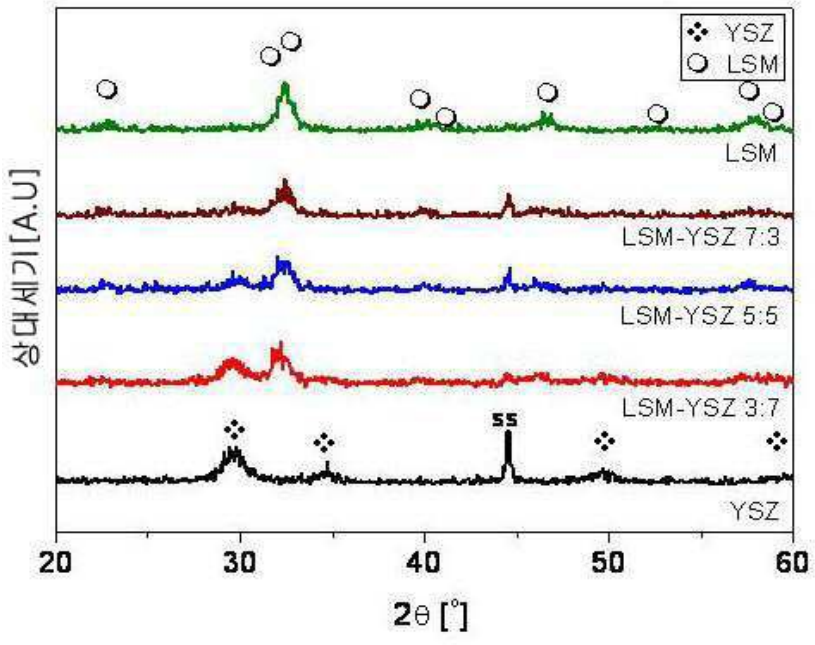
도면3



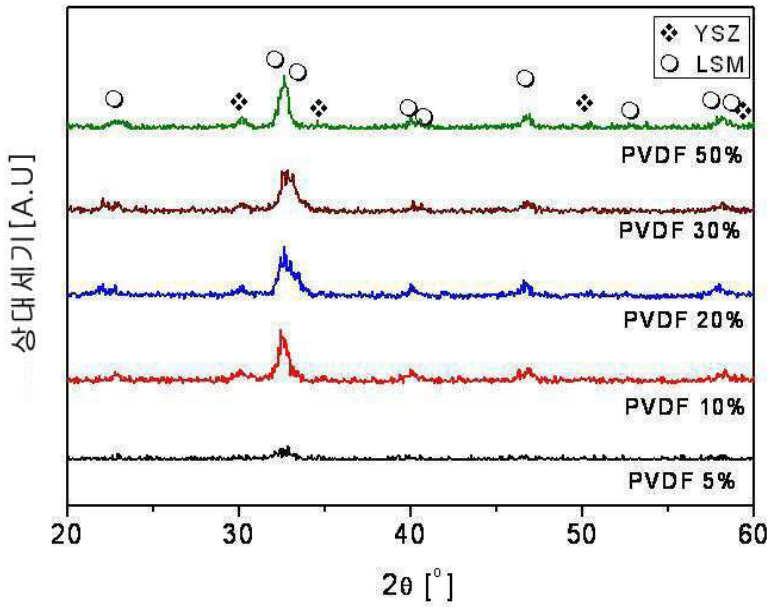
도면4


(a)
(b)
Date Time of day
09-02-24 10:26:01 오전,820
누적분포 Q3(x)/%
밀도분포 q3lg(x)
입자크기/㎛

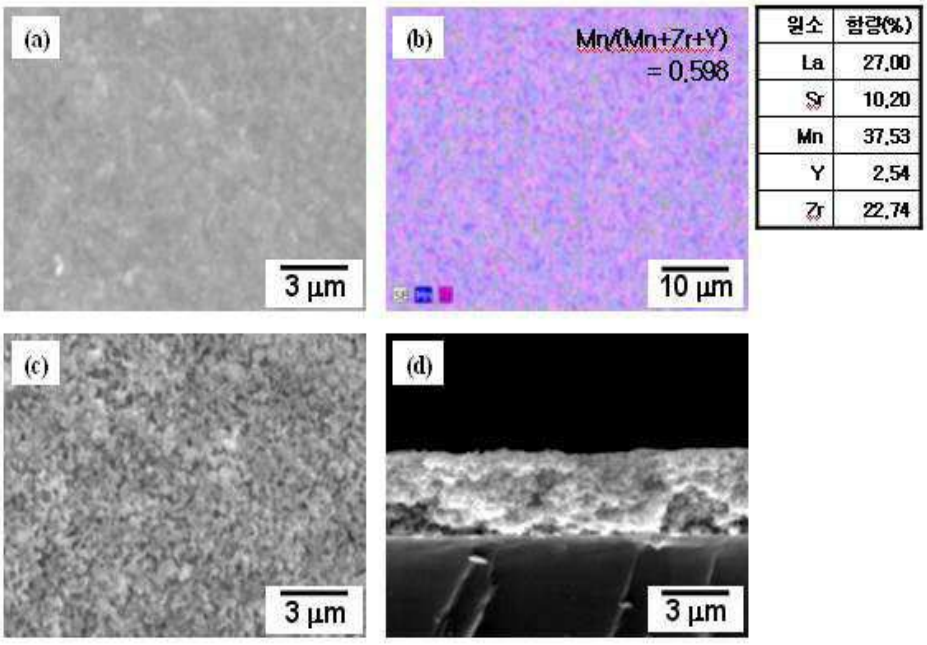
도면5


YSZ
LSM
LSM
LSM-YSZ 7:3
LSM-YSZ 5:5
LSM-YSZ 3:7
YSZ
상대세기[A.U]
2θ [°]
20
30
40
50
60

도면6

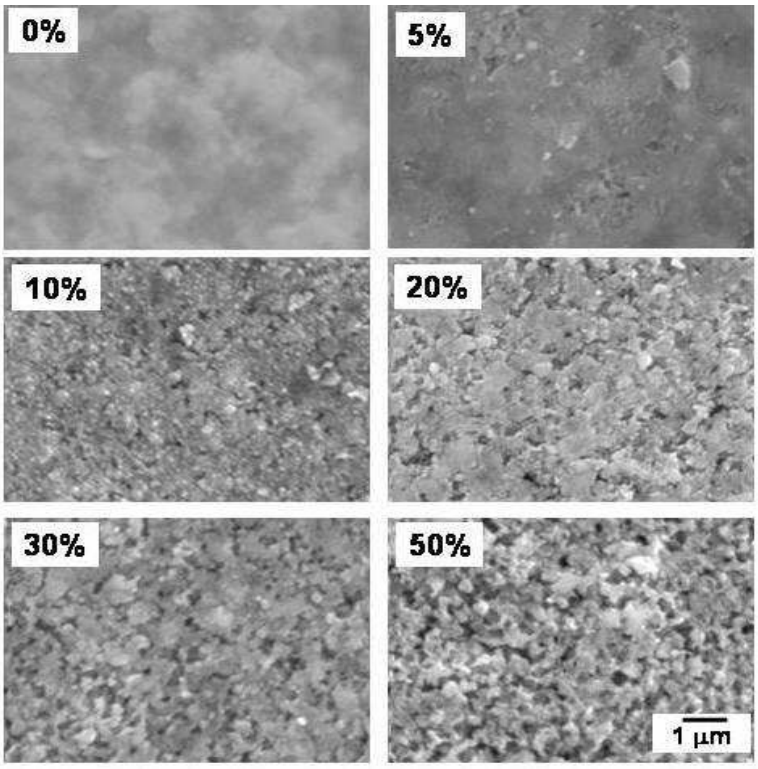


도면7



원소	함량(%)
La	27.00
Sr	10.20
Mn	37.53
Y	2.54
Zr	22.74

도면8



도면9

