(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0110601
(43) 공개일자 2020년09월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/02 (2006.01) *B01D 61/14* (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) *C02F 1/44* (2006.01)
D01D 5/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 71/02 (2013.01)
B01D 61/147 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0128757
(22) 출원일자 2019년10월16일
심사청구일자 2019년10월16일
(30) 우선권주장
1020190029146 2019년03월14일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
이종만
경상남도 창원시
송인혁
경상남도 창원시 성산구 외리로34번길 13 102동 1402호 (성주동,한림푸르지오아파트)
하장훈
경상남도 창원시 성산구 토월로 27번길 18, 성남꿈에그린아파트 107-304
(74) 대리인
특허법인 피씨알

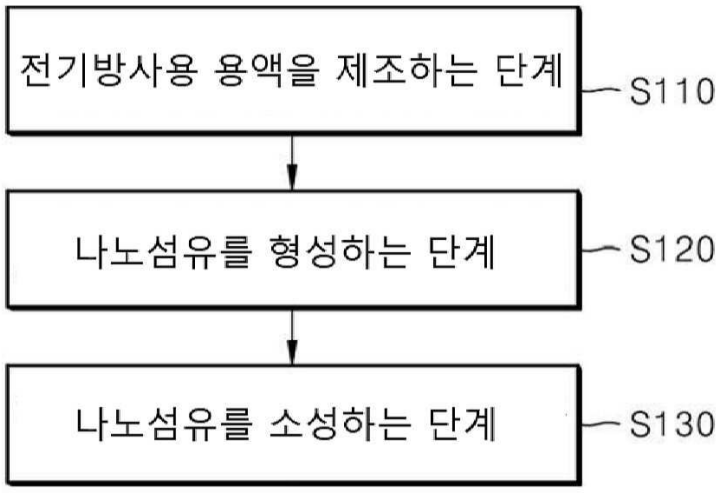
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **세라믹 나노섬유 구조체 및 그 제조방법**

(57) 요 약

유연성이 우수한 세라믹 나노섬유 구조체, 그 제조방법 및 그를 포함하는 분리막이 제공된다. 본 발명의 일 구현예에 따른 세라믹 나노섬유 구조체는 제1 세라믹 성분 및 제2 세라믹 성분을 포함한다. 세라믹 나노섬유의 직경을 제어하여 나노섬유간 평균 기공 크기 및 최대 기공 크기를 조절하고, 제2 세라믹 성분을 투입하여 결정립 크기를 감소시킴으로써 유연성이 우수한 세라믹 나노섬유 구조체를 얻을 수 있고, 이러한 세라믹 나노섬유 구조체를 포함하는 필터 또는 분리막은 우수한 분리/정제 효과 및 내구성을 나타낼 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01D 67/0039 (2013.01)
C02F 1/444 (2013.01)
D01D 5/0015 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK6340
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 국가과학기술연구회
연구사업명 재료연구소 운영비지원사업
연구과제명 능동적 자가세정이 가능한 유연 세라믹 나노섬유 분리막 제조기술개발(2/2)
기 여 율 6/10
과제수행기관명 재료연구소
연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK6200
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 국가과학기술연구회
연구사업명 재료연구소 운영비지원사업
연구과제명 분리·포집 기능 다공성 세라믹 소재 개발(1/5)
기 여 율 4/10
과제수행기관명 재료연구소
연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

제1 세라믹 성분 및 제2 세라믹 성분을 포함하고, 평균 직경이 100nm 내지 300nm이고, 결정립 크기가 5nm 내지 15nm인 세라믹 나노섬유를 포함하고,

상기 세라믹 나노섬유 간 평균 기공 크기는 0.4㎛ 내지 0.8㎛인

세라믹 나노섬유 구조체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나노섬유 간 최대 기공 크기는 1.2㎛ 내지 2.5㎛ 인

세라믹 나노섬유 구조체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 세라믹 성분은 지르코늄(Zr), 티타늄(Ti), 탄소(C), 알루미늄(Al), 팔라듐(Pd), 황(S), 염소(Cl), 칼슘(Ca), 니켈(Ni), 구리(Cu), 갈륨(Ga), 셀레늄(Se), 은(Ag), 주석(Sn), 아연(Zn), 망간(Mn), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 마그네슘(Mg), 인(P), 붕소(B), 스트론튬(Sr), 코발트(Co), 안티모니(Sb), 프라세오디뮴(Pr), 산소(O), 질소(N) 및 소듐(Na) 중에서 선택한 1종 이상을 포함하는 세라믹 나노섬유 구조체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2 세라믹 성분은 규소(Si)를 포함하는 비정질 세라믹 소재; 및 티타늄(Ti), 탄소(C), 알루미늄(Al), 팔라듐(Pd), 황(S), 염소(Cl), 칼슘(Ca), 니켈(Ni), 구리(Cu), 갈륨(Ga), 셀레늄(Se), 은(Ag), 주석(Sn), 아연(Zn), 망간(Mn), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 마그네슘(Mg), 인(P), 붕소(B), 스트론튬(Sr), 코발트(Co), 안티모니(Sb), 프라세오디뮴(Pr), 산소(O), 질소(N) 및 소듐(Na) 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 세라믹 나노섬유 구조체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 세라믹 나노섬유는 상기 제2 세라믹 성분을 10 내지 50몰%의 함량으로 포함하는 세라믹 나노섬유 구조체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 세라믹 나노섬유는 상기 제1 세라믹 성분과 상이하며, 이트륨(Y), 탄소(C), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 팔라듐(Pd), 황(S), 염소(Cl), 칼슘(Ca), 니켈(Ni), 구리(Cu), 갈륨(Ga), 셀레늄(Se), 은(Ag), 주석(Sn), 아연

(Zn), 망간(Mn), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 마그네슘(Mg), 인(P), 붕소(B), 스트론튬(Sr), 코발트(Co), 안티모니(Sb), 프라세오디뮴(Pr), 산소(O), 질소(N) 및 소듐(Na) 중에서 선택된 1종 이상의 세라믹 안정화 첨가제를 더 포함하는 세라믹 나노섬유 구조체.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 세라믹 나노섬유는 이트리아 안정화 지르코니아-실리카를 포함하는 세라믹 나노섬유 구조체.

청구항 8

제1 세라믹 전구체, 제2 세라믹 전구체 및 고분자 바인더를 포함하는 전기방사용 용액을 제조하는 단계;

상기 전기방사용 용액을 전기방사하여 나노섬유를 형성하는 단계; 및

상기 나노섬유를 소성하는 단계를 포함하는

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 세라믹 나노섬유 구조체의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 전기방사용 용액은 상기 제1 세라믹 전구체와 상기 제2 세라믹 전구체는 9:1 내지 5:5의 몰 비로 포함하는 세라믹 나노섬유 구조체의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 제1 세라믹 전구체는 지르코늄(Zr), 티타늄(Ti), 탄소(C), 알루미늄(Al), 팔라듐(Pd), 황(S), 염소(Cl), 칼슘(Ca), 니켈(Ni), 구리(Cu), 갈륨(Ga), 셀레늄(Se), 은(Ag), 주석(Sn), 아연(Zn), 망간(Mn), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 마그네슘(Mg), 인(P), 붕소(B), 스트론튬(Sr), 코발트(Co), 안티모니(Sb), 프라세오디뮴(Pr), 산소(O), 질소(N) 및 소듐(Na) 중에서 선택한 1종 이상을 포함하는 세라믹 나노섬유 구조체의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 제2 세라믹 전구체는 규소(Si)를 포함하는 비정질 세라믹 소재; 및 티타늄(Ti), 탄소(C), 알루미늄(Al), 팔라듐(Pd), 황(S), 염소(Cl), 칼슘(Ca), 니켈(Ni), 구리(Cu), 갈륨(Ga), 셀레늄(Se), 은(Ag), 주석(Sn), 아연(Zn), 망간(Mn), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 마그네슘(Mg), 인(P), 붕소(B), 스트론튬(Sr), 코발트(Co), 안티모니(Sb), 프라세오디뮴(Pr), 산소(O), 질소(N) 및 소듐(Na)중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 세라믹 나노섬유 구조체의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 전기방사용 용액은 세라믹 안정화 첨가제 전구체를 더 포함하는 세라믹 나노섬유 구조체의 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 전기방사용 용액은 상기 고분자 바인더를 0.06mM 내지 0.09mM의 농도로 포함하는 세라믹 나노섬유 구조체의 제조방법.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 소성하는 단계는 700℃ 이상 1100℃ 이하의 온도에서 수행되는 세라믹 나노섬유 구조체의 제조 방법.

청구항 15

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 세라믹 나노섬유 구조체를 포함하는 분리막.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 세라믹 나노섬유 구조체 및 그 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 유연성이 우수한 세라믹 나노섬유 구조체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 나노섬유 구조체는 넓은 비표면적, 높은 상호연결성, 높은 투과성과 같은 나노소재 고유의 특성으로 인해 대기/수질 환경개선을 위한 필터, 흡착제, 센서 등의 소재로 많은 관심을 받고 있다.

[0004] 특히, 고분자 소재는 물 또는 유기용매에 용해되는 편의성 때문에, 전기방사 공정으로 다양한 고분자 소재 기반의 나노섬유 구조체의 제조가 가능하다.

[0005] 그러나, 고분자 소재 기반 나노섬유 구조체는 내용제성, 내열성, 내산성 및 내염기성 등의 물성이 좋지 않아, 극한 환경에서 사용할 수 없는 큰 단점을 가지고 있다.

[0006] 세라믹 분말을 출발 물질로 한 성형-건조-고온소결 공정에 기반한 벌크 형태의 세라믹 분리막은 30~60% 정도의 기공율(%)를 가지고 있으나 개기공(open pore)의 연결성이 우수하지 못하여 유체(기체 또는 액체) 투과도가 낮은 단점이 있다. 그 결과, 원활한 분리(또는 제거) 공정을 위해 높은 압력이 필요하고, 이후 반복적인 분리공정으로 발생하는 막 오염은 차압 상승(또는 에너지 소비증가)과 분리 효율 감소와 같은 결과를 초래한다. 이를 개선하기 위해, (1) 솔-젤 공정, (2) 전기방사 공정, 및 (3) 소성 공정을 거쳐 유체 투과성과 분리 특성이 우수한 세라믹 나노섬유 구조체를 개발하는 연구가 진행되고 있다. 그러나, 세라믹 특유의 취성(brittleness)으로 인해 고온에서 소성된 세라믹 나노섬유는 약한 응력에도 쉽게 부서지거나 심각한 크랙이 발생하여 대기/수질 정화용 분리막(또는 필터)으로 사용하기에 부적합한 면이 있다.

[0007] 따라서, 상기 언급된 세라믹 특유의 취성을 극복하고, 우수한 유연성(flexibility)을 갖는 세라믹 나노섬유 구조체의 개발이 매우 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 유연성이 우수한 세라믹 나노섬유 구조체를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 유연성이 우수한 세라믹 나노섬유 구조체의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 유연성이 우수하고 내구성이 우수한 분리막을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 목적은 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

[0014] 본 발명의 일 측면에 따르면, 제1 세라믹 성분 및 제2 세라믹 성분을 포함하고, 평균 직경이 100nm 내지 300nm이고, 결정립 크기가 5nm 내지 15nm인 세라믹 나노섬유를 포함하고,

[0015] 상기 나노섬유 간 평균 기공 크기는 0.4㎛ 내지 0.8㎛인

[0016] 세라믹 나노섬유 구조체를 제공한다.

[0017] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 제1 세라믹 전구체 및 제2 세라믹 전구체 및 고분자 바인더를 포함하는 전기방사용 용액을 제조하는 단계;

[0018] 상기 전기방사용 용액을 전기방사하여 나노섬유를 형성하는 단계; 및

[0019] 상기 나노섬유를 소성하는 단계를 포함하는

[0020] 상기 세라믹 나노섬유 구조체의 제조방법을 제공한다.

[0021] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 세라믹 나노섬유 구조체를 포함하는 분리막을 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 일 구현예에 따르면 유연성이 뛰어난 세라믹 나노섬유 구조체를 얻을 수 있어, 분리막 등에 사용시 우수한 내구성을 확보할 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 세라믹 나노섬유 구조체는 정밀여과 및 혜파급에 해당하는 평균 기공크기를 보유하여 수질/대기 오염물질 제거에 매우 효과적이다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 세라믹 나노섬유 구조체의 제조방법을 단계별로 나타낸 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따라 제조한 세라믹 나노섬유 구조체의 SEM 이미지이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예 1에 따라 제조한 세라믹 나노섬유 구조체의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따라 제조한 세라믹 나노섬유 구조체의 평균 기공 크기(A) 및 최대 기공 크기(B)를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 5 및 비교예 1에 따라 제조한 세라믹 나노섬유 구조체의 전구체 함량에 따른 유연성을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 5 및 비교예 1에 따라 제조한 나노섬유 구조체의 수투과도(water permeability)를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 5 및 비교예 1에서 제조한 나노섬유 구조체의 기체 투

과도(gas permeability)를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 5 및 비교예 1에서 제조한 나노섬유 구조체의 나노입자 제거율(%)을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 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.

[0028] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명하기로 한다.

[0029] 본 발명의 일 측면에 따른 세라믹 나노섬유 구조체는 제1 세라믹 성분 및 제2 세라믹 성분을 포함하고, 평균 직경이 100nm 내지 300nm이고, 결정립 크기가 5nm 내지 15nm인 세라믹 나노섬유를 포함하고, 상기 나노섬유 간 평균 기공 크기는 0.4㎛ 내지 0.8㎛이다.

[0030] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 범위의 평균 직경 및 결정립 크기를 가지는 세라믹 나노섬유를 포함하고, 상기 범위의 나노섬유간 기공 크기를 가짐으로써 유연성이 우수한 세라믹 나노섬유 구조체를 얻을 수 있게 된다.

[0031] 상기 세라믹 나노섬유의 결정립 크기는 5nm 내지 15nm이고, 예를 들어 12.0nm 내지 14.5nm일 수 있다. 결정립 크기가 상기 범위내에 드는 경우, 세라믹 나노섬유 구조체의 유연성이 우수할 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 나노섬유 간 평균 기공 크기는 0.4㎛ 내지 0.8㎛이며, 상기 나노섬유 간 최대 기공 크기는 1.2㎛ 내지 2.5㎛ 일 수 있다. 상기 범위의 평균 기공 크기 및 최대 기공 크기를 가짐으로써 대기정화 필터 또는 수질정화 분리막으로 사용하는 경우 효과적으로 오염물질을 제거할 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제1 세라믹 성분은 지르코늄(Zr), 티타늄(Ti), 탄소(C), 알루미늄(Al), 팔라듐(Pd), 황(S), 염소(Cl), 칼슘(Ca), 니켈(Ni), 구리(Cu), 갈륨(Ga), 셀레늄(Se), 은(Ag), 주석(Sn), 아연(Zn), 망간(Mn), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 마그네슘(Mg), 인(P), 붕소(B), 스트론튬(Sr), 코발트(Co), 안티모니(Sb), 프라세오디뮴(Pr), 산소(O), 질소(N) 및 소듐(Na) 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다 또한, 상기 제2 세라믹 성분은 규소(Si)를 포함하는 비정질 세라믹 소재; 및 티타늄(Ti), 탄소(C), 알루미늄(Al), 팔라듐(Pd), 황(S), 염소(Cl), 칼슘(Ca), 니켈(Ni), 구리(Cu), 갈륨(Ga), 셀레늄(Se), 은(Ag), 주석(Sn), 아연(Zn), 망간(Mn), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 마그네슘(Mg), 인(P), 붕소(B), 스트론튬(Sr), 코발트(Co), 안티모니(Sb), 프라세오디뮴(Pr), 산소(O), 질소(N) 및 소듐(Na) 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0034] 상기 제1 세라믹 성분 및 제2 세라믹 성분을 포함함으로써 세라믹 나노섬유 구조체를 분리막 등에 사용시 충분한 내구성 및 유연성을 가질 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 세라믹 나노섬유는 상기 제2 세라믹 성분을 10몰% 내지 50몰%의 함량으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 30몰% 내지 50몰%, 10몰% 내지 30몰%의 양으로 포함할 수 있다. 상기 범위내의 제2 세라믹 성분을 포함함으로써 내구성 및 유연성이 우수한 세라믹 나노섬유를 얻을 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 세라믹 나노섬유는 상기 제1 세라믹 성분과 상이하며, 이트륨(Y), 탄소(C), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 팔라듐(Pd), 황(S), 염소(Cl), 칼슘(Ca), 니켈(Ni), 구리(Cu), 갈륨(Ga), 셀레늄(Se), 은(Ag), 주석(Sn), 아연(Zn), 망간(Mn), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 마그네슘(Mg), 인(P), 붕소(B), 스트론튬(Sr), 코발트(Co), 안티모니(Sb), 프라세오디뮴(Pr), 산소(O), 질소(N) 및 소듐(Na) 중에서 선택된 1종 이상의 세라믹 안정화 첨가제를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 세라믹 안정화 첨가제는 지르코니아의 안정한 큐빅 상(phase)의 생성에 기여를 한다.

[0037] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 세라믹 나노섬유는 이트리아 안정화 지르코니아-실리카를 포함할 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 구현예에 따른 세라믹 나노섬유 구조체는 수질정화용 정밀여과(microfiltration) 분리막과 대기정화용 헤파(HEPA)급 필터에 해당하는 기공분포를 보유하고 있으며 수질 및 대기정화용 필터 소재로 적용될 수 있다.

[0039] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 세라믹 나노섬유 구조체는 제1 세라믹 전구체 및 제2 세라믹 전구체 및 고

분자 바인더를 포함하는 전기방사용 용액을 제조하는 단계; 상기 전기방사용 용액을 전기방사하여 나노섬유를 형성하는 단계; 및 상기 나노섬유를 소성하는 단계를 포함하는 방법으로 제조된다.

[0040] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 세라믹 나노섬유 구조체의 제조방법을 단계별로 나타낸 흐름도이다.

[0041] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 세라믹 나노섬유 구조체의 제조방법은 전기방사용 용액을 제조하는 단계(S110), 전기방사용 용액을 전기방사하여 나노섬유를 형성하는 단계(S120), 및 소성하는 단계(S130)를 포함한다.

[0042] 먼저, 전기방사용 용액을 제조하기 위해, 제1 세라믹 전구체, 제2 세라믹 전구체 및 고분자 바인더를 혼합하게 된다. 이 때, 유기 용매 및 산 용액을 추가로 더 혼합할 수 있으며, 필요에 따라 세라믹 안정화 첨가제를 더 혼합하여 솔(sol) 형태의 전기방사용 용액을 얻게 된다(S110).

[0043] 상기 제1 세라믹 전구체, 제2 세라믹 전구체 및 세라믹 안정화 첨가제는 나노섬유를 형성하는 주성분의 전구체로서, 세라믹 나노섬유를 형성하는 경우 기존의 벌크 세라믹 소재가 가지는 내열성, 내용제성, 내산성 및 내염기성 등의 우수한 물성을 그대로 유지할 수 있다.

[0044] 상기 유기 용매는 제1 세라믹 전구체 및 제2 세라믹 전구체가 용해 또는 분산되는 유기 용매라면 특별히 제한되지 않는다. 상기 유기 용매로는 톨루엔, 아세톤, 에탄올, 메탄올, 노말-프로판올, 이소프로필 알코올, 부탄올, 헥산, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 메틸렌클로라이드, 및 프로필렌글리콜 중 1종 이상을 포함할 수 있다. 유기 용매 이외에 물을 추가로 포함할 수도 있다.

[0045] 상기 제1 세라믹 전구체는 지르코늄(Zr), 티타늄(Ti), 탄소(C), 알루미늄(Al), 팔라듐(Pd), 황(S), 염소(Cl), 칼슘(Ca), 니켈(Ni), 구리(Cu), 갈륨(Ga), 셀레늄(Se), 은(Ag), 주석(Sn), 아연(Zn), 망간(Mn), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 마그네슘(Mg), 인(P), 붕소(B), 스트론튬(Sr), 코발트(Co), 안티모니(Sb), 프라세오디뮴(Pr), 산소(O), 질소(N) 및 소듐(Na) 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 세라믹 전구체는 지르코늄 프로폭사이드[zirconium(IV) propoxide]일 수 있다.

[0046] 상기 제1 세라믹 전구체는 전기방사용 용액중 1.0M(328g) 내지 2.5M(819g)의 농도, 예를 들어 1.6M(524g) 내지 2.0M(655g)의 농도로 포함될 수 있다. 상기 범위내의 농도로 사용하는 경우, 졸-겔 공정 및 전기방사에 의한 세라믹 나노섬유의 형성이 충분하게 이루어질 수 있다.

[0047] 상기 제2 세라믹 전구체는 규소(Si)를 포함하는 비정질 세라믹 소재; 및 티타늄(Ti), 탄소(C), 알루미늄(Al), 팔라듐(Pd), 황(S), 염소(Cl), 칼슘(Ca), 니켈(Ni), 구리(Cu), 갈륨(Ga), 셀레늄(Se), 은(Ag), 주석(Sn), 아연(Zn), 망간(Mn), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 마그네슘(Mg), 인(P), 붕소(B), 스트론튬(Sr), 코발트(Co), 안티모니(Sb), 프라세오디뮴(Pr), 산소(O), 질소(N) 및 소듐(Na) 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 세라믹 전구체는 테트라에틸올소실리케이트(tetraethyl orthosilicate)일 수 있다.

[0048] 상기 제2 세라믹 전구체는 비정질의 제2 세라믹 성분을 형성하는 물질이다.

[0049] 상기 전기방사용 용액은 상기 제1 세라믹 전구체와 상기 제2 세라믹 전구체를 9:1 내지 5:5의 몰 비, 예를 들어, 7:3 내지 5:5의 몰 비로 포함할 수 있다.

[0050] 상기 범위내의 몰 비로 사용하는 경우, 세라믹 나노섬유 구조체의 결정립의 크기가 줄어들고 표면 결함이 감소하기 때문에 굽힘과 같은 외부 응력을 효과적으로 분산하여 유연성이 우수한 세라믹 나노섬유 구조체를 얻을 수 있다.

[0051] 상기 제2 세라믹 전구체는 전기방사용 용액 중 0.1M(31g) 내지 2.5M(521g)의 농도, 예를 들어 0.7M(44g) 내지 2.0M(417g)의 농도로 포함될 수 있다. 상기 범위내의 농도로 사용하는 경우, 솔-젤 공정 및 전기방사에 의한 세라믹 나노섬유의 형성이 충분하게 이루어질 수 있다.

[0052] 상기 전기 방사용 용액은 세라믹 안정화 첨가제 전구체를 더 포함할 수 있다.

[0053] 상기 세라믹 세라믹 안정화 첨가제 전구체는 이트륨(Y), 탄소(C), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 팔라듐(Pd), 황(S), 염소(Cl), 칼슘(Ca), 니켈(Ni), 구리(Cu), 갈륨(Ga), 셀레늄(Se), 은(Ag), 주석(Sn), 아연(Zn), 망간(Mn), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 마그네슘(Mg), 인(P), 붕소(B), 스트론튬(Sr), 코발트(Co), 안티모니(Sb), 프라세오디뮴(Pr), 산소(O), 질소(N) 및 소듐(Na) 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 이트륨 나이트레이트 헥사하이드레이트[yttrium(III)nitrate hexahydrate] 일 수 있다.

[0054] 상기 세라믹 안정화 첨가제의 전구체는 0.1M(53g) 내지 0.3M(85g) 농도로 첨가될 수 있다. 상기 범위내로 사용하는 경우 제1 세라믹의 결정상 형성에 유리할 수 있다.

[0055] 상기 산성 용액은 전기방사용 용액의 안정화를 위해 첨가되는 것이다. 상기 산성 용액은 염산, 질산, 아세트산 및 황산 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0056] 상기 고분자 바인더는 상기 제1 세라믹 전구체, 제2 세라믹 전구체 및 세라믹 안정화 첨가제 전구체와 혼합되는 소재로서, 전기방사 공정을 원활하게 하는 역할을 한다.

[0057] 상기 전기방사용 용액은 상기 고분자 바인더를 0.06mM 내지 0.09mM의 농도로 포함할 수 있다. 상기 범위내로 고분자 바인더를 포함하는 경우, 전기방사가 용이하게 이루어질 수 있다.

[0058] 상기 고분자 바인더는 셀룰로오스계 수지, 폴리염화비닐수지, 폴리비닐알코올계 수지, 폴리비닐피롤리돈계 수지, 아크릴 수지, 아세트산비닐-아크릴산에스테르 공중합 수지, 부티랄 수지, 알키드 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지, 및 폴리이미드 수지 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0059] 다음으로, 상기 제조한 전기방사용 용액을 전기방사하여 나노섬유를 생성한다(S120).

[0060] 전기방사 방법은 특별히 제한되지 않으며, 일반적으로 사용되는 전기방사 방법으로 수행될 수 있다.

[0061] 예를 들어, 전기방사용 용액을 전기방사장치의 주사기(syringe) 내부로 주입한다. 상기 주사기에 1kV 내지 50kV의 전압을 인가하고, 집전판, 예를 들어 알루미늄 호일을 접지한다. 이 때, 일정 속도로 주사기의 피스톤을 밀어내면, 노즐을 통해 전기방사용 용액이 토출하게 되고, 동시에 인가된 전압에 의해 나노섬유가 연속적으로 생성되면서 집전판에 시트(sheet) 형태로 적층된다.

[0062] 다음으로, 상기 나노섬유를 건조 후, 소성하게 된다(S130).

[0063] 전기방사 공정으로 생성된 나노섬유는 소성 공정을 거치면서 고분자 바인더가 제거되고, 세라믹 나노섬유는 나노 결정립을 형성하게 된다. 또한, 개별 나노섬유의 무작위적인 적층으로 인해 세라믹 나노섬유 구조체가 형성되며, 나노섬유간에 기공이 형성된다.

[0064] 소성 공정은 700℃ 이상 1100℃ 이하의 온도에서 수행할 수 있다. 상기 범위 내에서 수행되는 경우 세라믹 나노섬유의 결정화가 충분히 이루어지고, 결정립의 크기가 과도하게 커지는 것을 방지할 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 구현예에 따른 세라믹 나노섬유 구조체의 제조방법은 세라믹 전구체를 이용한 솔-젤 반응, 전기방사 및 소성 공정을 통해 내열성, 내용제성, 내산성/내염기성 등의 물성이 우수한 세라믹 나노섬유 구조체를 얻을 수 있으며, 세라믹 나노섬유를 구성하는 결정립의 크기를 제어함에 따라 유연성을 향상시킬 수 있다.

[0066] 본 발명의 다른 측면에 따른 분리막은 상기 세라믹 나노섬유 구조체를 포함한다. 이 때, 세라믹 나노섬유 구조체의 기공분포는 나노섬유간의 적층으로 생성되며 정밀여과급의 수질 오염물질 제거와 헤파필터급의 대기 오염물질을 제거할 수 있다.

[0068] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 실시예는 단지 본 발명을 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[0070] 실시예 1

[0071] 지르코늄 프로폭사이드 용액[1.6M(524g), Sigma-Aldrich, USA], 이트륨 나이트레이트 헥사하이드레이트[0.1M(53g), Sigma-Aldrich, USA], 테트라에틸오르소실리케이트[TEOS, 0.7M(142g), Sigma-Aldrich, USA], 폴리비닐피롤리돈[0.08mM(100g), Sigma-Aldrich, USA], N, N-디메틸포름아미드[11M(793g), Sigma-Aldrich, USA] 및 아세트산 [2.8M(168g), Sigma-Aldrich, USA]을 혼합하여 세라믹 전구체 용액을 제조하였다. 상기 세라믹 전구체 용액을 30° C 에서 투명한 용액이 얻어질 때까지 교반하면서 혼합하여 솔(sol) 형상의 전기방사용 용액을 제조하였다.

[0072] 이어서, 전기방사장치(NanoNC, 대한민국)의 폐쇄 챔버 시스템에서 전기방사를 수행하였다. 구체적으로, 전압을 인가하고 1.0ml/h의 공급 속도로 전도성 스테인레스 바늘(20~25G)을 통하여 전기방사용 용액을 알루미늄 호일 방향으로 토출시켰다.

[0073] 바늘과 알루미늄 호일 사이의 가속 전압과 거리는 각각 15~25kV와 5~20cm로 하였다. 또한, 전기 방사 공정은 제어된 상대 습도(40±5%) 및 온도(25±2° C)에서 수행하였다. 방사된 세라믹 나노섬유를 진공 오븐에서 30℃에서 12시간 동안 건조시킨 다음, 공기 중에서 5℃/분의 가열 속도로 700~1100 ℃에서 2시간 동안 소성하여 세라믹 나노섬유 구조체를 얻었다.

[0075] 실시예 2 내지 실시예 5 및 비교예 1 내지 비교예 3

[0076] 지르코늄 프로폭사이드와 TEOS의 함량을 각각 하기 표 1과 같이 달리하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 세라믹 나노섬유 구조체를 얻었다.

표 1

[0077]

	지르코늄프로폭사이드 (M)	TEOS (전구체 합한 양 100몰%에 대한 몰%)
실시예 1	1.6	30
실시예 2	1.6	50
실시예 3	1.8	30
실시예 4	1.8	50
실시예 5	2.0	30
비교예 1	1.6	0
비교예 2	1.8	0
비교예 3	2.0	0

[0078] 상기 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예 1 내지 비교예 3에서 얻은 세라믹 나노섬유 구조체의 표면을 FE-SEM(JSM-6700, Jeol, Japan)으로 관찰하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0079] 도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따라 제조한 세라믹 나노섬유 구조체의 FE-SEM 이미지이며, 각 도면에 나타낸 숫자는 나노섬유의 평균 직경이다.

[0080] 도 2를 참조하면, 동일한 지르코니아 전구체(ZrP)의 농도에서 실리카 전구체(TEOS)가 존재하지 않는 경우보다 실리카 전구체가 존재하는 경우의 나노섬유의 직경이 더 크고, 지르코니아 전구체와 실리카 전구체가 모두 존재하는 경우에는 동일한 실리카 전구체의 농도에서 지르코니아 전구체의 농도가 증가할수록 나노섬유의 직경이 증가하는 것을 알 수 있다. 또한, 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 나노섬유 구조체는 평균 직경이 142nm 내지 274nm임을 알 수 있다.

[0081] 도 3은 본 발명의 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4, 실시예 5 및 비교예 1에서 제조한 세라믹 나노섬유 구조체의 XRD(D/Max 2500 V/PC, Rigaku Corporation, Japan) 분석 결과를 나타낸 것이다. 도 3에서 보듯이, 모든 세라믹 나노섬유 구조체는 완전히 안정화된 큐빅 상(phase) 지르코니아의 XRD 패턴과 일치하였다.

[0082] 도 3의 2Θ (30.0 ° , 34.7 ° , 50.0 ° , 59.4 ° , 62.3 ° 및 73.4 °)에서의 피크 위치는 각각 큐빅 상의 결정학적 평면 (111), (200), (220), (311), (222) 및 (400)에 해당한다. 실리카 전구체의 농도가 증가할수록 XRD 피크의 강도는 감소하고 지르코니아 나노섬유의 결정화도가 줄어드는 것을 알 수 있다[도 3의 (A)]. 또한 지르코니아 전구체의 농도가 증가할수록 XRD 피크의 강도가 줄어드는 것을 확인하였다[도 3의 (B)].

[0083] 본 발명의 실시예에서 제조한 세라믹 나노섬유 구조체의 결정립의 크기는 Scherrer 방정식(Scherrer's equation)으로 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0084] Scherrer 방정식은 아래와 같으며 결정립 크기를 계산할 수 있다.

[0085] $L=(K\lambda/\beta\cos\Theta)$

[0086] (L: 결정립 크기, K: shape factor, λ: 파장, Θ: 최대 피크의 각도)

표 2

[0087]

	결정립의 크기 (nm)
실시예 1	14.8

실시예 2	13.9
실시예 3	12.7
실시예 4	12.4
실시예 5	12.6
비교예 1	16.0
비교예 2	15.3
비교예 3	14.9

[0088] 상기 표 2에서 보듯이, 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 나노섬유 구조체의 결정립의 크기는 5nm 내지 15nm 범위에 드는 것을 확인할 수 있다.

[0089] ASTM F 316에 규정된 모세관 흐름 공극 측정기 (CFP, Capilary Flow Porometer)를 사용하여 기공 크기를 측정하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0090] 도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따라 제조한 세라믹 나노섬유 구조체의 평균 기공 크기(A) 및 최대 기공 크기(B)를 나타낸 그래프이다.

[0091] 도 4에서 보듯이, 세라믹 나노섬유 구조체의 나노섬유간 평균 기공 크기는 나노섬유의 평균 직경과 비례하여 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 지르코니아 전구체의 농도와 실리카 전구체의 농도가 증가할수록 나노섬유의 평균 직경은 증가하고, 그에 따른 나노섬유 간 평균 기공 크기도 증가하는 경향을 보였다.

[0092] 도 4(A)에 도시한 바와 같이, 세라믹 나노섬유의 평균 기공 크기는 대략 0.4㎛ 내지 0.8㎛ 범위로 분포하며, 정밀여과용 분리막의 기공 크기를 보유하는 것으로 보인다. 도 4(B)에 도시한 바와 같이, 세라믹 나노섬유의 최대 기공 크기는 대략 1.2㎛ 내지 2.5㎛ 범위로 분포하며, 평균 기공 크기와 동일한 패턴을 보여준다. 즉, 지르코니아 전구체의 농도와 실리카 전구체의 농도가 증가할수록 나노섬유의 평균 직경은 증가하고, 그에 따른 나노섬유 간 최대 기공 크기도 증가하는 경향을 보였다.

[0093] 피부촉감측정기(Tissue Softness Analyzer, 제조사: Emtech Electronic)를 이용하여 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조한 세라믹 나노섬유 구조체의 유연성을 측정하였다. 세라믹 나노섬유 구조체를 팽팽하게 잡아당긴 상태에서 0.6N의 힘으로 눌렀을 때 발생하는 탄성 변형을 측정한 것이다 (측정단위: mm/N). 즉, 유연성이 우수한 시료일수록 동일한 힘을 가했을 때 탄성 변형되는 양이 더 많아진다.

[0094] 도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3, 실시예 5 및 비교예 1에 따라 제조한 세라믹 나노섬유 구조체의 전구체 함량에 따른 유연성을 나타낸 그래프이다.

[0095] 실리카 전구체의 농도와 지르코니아 전구체의 농도가 증가할수록 나노섬유의 유연성은 증가하는 것으로 나타났다. 도 5(A) 및 도 5(B)에서 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 나노섬유 구조체는 1.5~2.5mm/N의 탄성 변형을 보이는 바, 미용티슈(2.9 mm/N), 실험용 티슈(3.0 mm/N)만큼 매우 유연하고 부드러운 것으로 증명되었다.

[0096] 한편, 세라믹 나노섬유 중 실리카의 함량이 특히 30mol% 내지 50mol%의 구간에서 유연성이 최대치를 보였고, 이때 결정립의 크기는 12nm 내지 15nm를 보였다.

[0097] 따라서, 유연성 증가 기울기의 변곡점은 실리카 전구체 30 mol% 근처이며, 이때 결정립 크기는 약 14.8nm 이다.

[0099] 실시예 및 비교예에서 제조한 세라믹 나노섬유 구조체에 대하여 TEM/EDX 분석을 하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[0100]

표 3

[0101]

	원소 O		원소 Y		원소 Zr		원소 Si	
	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
실시예 1	22.13	58.78	7.08	3.38	66.16	30.83	4.63	7.01
실시예 2	22.02	57.08	8,25	3.85	62.50	28.40	7.23	10.67
비교예 1	13.90	47.86	8.92	5.53	77.18	46.61	0	0

[0102] 상기 표 3을 참조하면, 실시예의 세라믹 나노섬유 구조체는 세라믹 나노섬유 전체 원소 100at%에 대하여, 실리콘(Si) 원소를 7at% 내지 11at%를 포함함을 알 수 있다.

[0103] 수 투과도(water permeability)

[0104] 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 5 및 비교예 1에서 제조한 나노섬유 구조체의 수 투과도를 아래와 같은 방법으로 측정하였다. 즉, 나노섬유 구조체(지름 5cm)를 모듈에 장착하고 일반적인 수처리 분리막 평가장치(제조사: 세프라텍)에 연결하였다. 순수(pure water)를 1bar의 압력으로 공급하고 투과되는 물의 양을 전자저울로 측정하였으며 유량의 단위는 L/m^2 h bar로 표현하였다. (L: 투과된 물의 부피, m^2: 막 면적, h: 시간, bar: 압력). 이에 따른 결과는 도 6에 나타내었다.

[0105] 도 6에서 보듯이, 실시예의 나노섬유 구조체는 나노섬유 간 최대 기공 크기가 1.29㎛ 내지 2.32㎛이었고, 나노섬유의 상호연결성(interconnectivity)이 매우 우수하여, 수 투과도가 매우 높은 것을 알 수 있다. 즉, 본 발명의 실시예에 따른 세라믹 나노섬유 구조체의 수 투과도는 100,000~130,000 L/m^2 h bar를 나타내는 반면, 세라믹 분말의 소결에 기초한 벌크 형태의 정밀여과 또는 한외여과 분리막은 훨씬 저조한 250~600 L/m^2 h bar 의 수치를 나타내었다. 한편, 비교예 1, 비교예 2, 비교예 3은 실리카 성분이 포함되지 않은 조성으로 취성이 높아 쉽게 부서지는 성질을 띤다. 그 결과, 수처리 분리막 평가장치를 가동하는 순간 유체(물)의 압력에 의해 분리막이 부서지는 현상이 발생하였다. 즉, 비교예 1 내지 비교예 3의 구조체는 취성이 높아 수 투과도 측정이 불가능하였다.

[0107] 기체 투과도(air permeability)

[0108] 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 5 및 비교예 1에서 제조한 나노섬유 구조체의 기체 투과도를 모세관 흐름 공극 측정기 (CFP, Capilary Flow Porometer)를 사용하여 측정하였으며, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0109] 도 7에서 보듯이, 본 발명의 실시예 또는 비교예에 따른 세라믹 나노섬유 구조체의 기체 투과도는 30~80 L/cm^2 min를 나타내었다. 그러나, 세라믹 분말의 소결에 기초한 벌크 형태의 정밀여과 또는 한외여과 분리막은 훨씬 저조한 0.50 L/cm^2 min 의 수치에 머물렀다.

[0111] 나노입자 제거율

[0112] 실시예 1 내지 실시예 3, 실시예 5 및 비교예 1에서 제조한 세라믹 나노섬유 구조체의 나노입자 제거율을 0.2㎛ 및 0.5 ㎛ 크기의 고분자 나노입자(구입처: Polysciences, 제품명: Polstyrene blue dyed microsphere)를 이용하여 측정하였다. 구체적으로, 상기 고분자 나노입자 각각을 일정한 농도(250ppm)로 물에 분산하였다. 상기 제조한 세라믹 나노섬유 구조체를 실험실용 감압 필터 장치에 장착하고, 감압하여 상기 고분자 나노입자 분산액으로부터 고분자 나노입자를 필터링하였다. 고분자 나노입자 분산액의 초기 농도와 필터링 이후 고분자 나노입자 분산액의 농도를 측정하여 하기 식 1에 따라 제거율(%)을 계산하였다.

[0113] [식 1]

[0114] 제거율(%) = $[1-(C/C_0)]\times 100$ (C_0: 초기 농도, C: 나중 농도)

[0115] 도 8에서 보듯이, 실시예의 나노섬유 구조체는 평균 기공 크기가 0.49㎛ 내지 0.73㎛이었고, 평균 기공 크기가 작을수록 나노입자 제거율이 증가함을 알 수 있다. 0.5㎛ 크기의 고분자 나노입자에 대해서는 비교에 1 및 실시예 1 내지 3의 경우 약 99.5%의 제거율을 보였고, 실시예 5의 경우 약 90%의 제거율을 나타내었다.

[0116] 나노섬유 구조체의 평균 기공크기 분포(0.49㎛ ~0.73㎛)를 고려할 때, 0.2㎛ 크기의 고분자 나노입자는 제거율이 매우 낮을 것으로 예상할 수 있다. 그러나, 나노섬유 구조체의 복잡하게 얽힌 굴곡도(tortuosity)에 의해 나노입자가 투과하는 경로가 매우 복잡하다. 이러한 이유로 비록 세라믹 나노섬유 구조체의 기공크기는 나노입자의 크기에 비해 상대적으로 크지만 분리막으로서 분리/제거 기능을 수행하고 있음을 알 수 있다. 기공크기가 가장 작은 비교예 1은 약 60%의 제거율을 나타내고, 실시예 1 내지 실시예 5의 경우 기공크기가 증가할수록 제

거율은 서서히 감소하는 경향성을 보여준다.

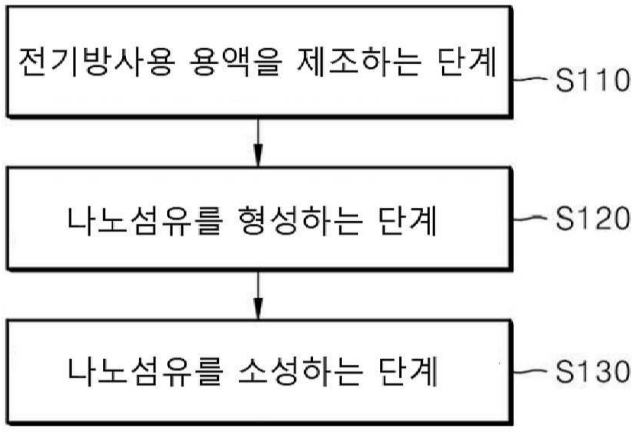
[0117] 비교예 1은 앞서 언급한 것처럼, 실리카가 포함되지 않은 조성으로 취성이 높아 수 투과도 실험에서는 측정이 불가능 하였다(유체의 압력 때문). 그러나 제거율 실험은 나노섬유 구조체를 실험실용 필터 장치에 장착하고 감압에 의한 고분자 나노입자의 필터링을 실시하였고, 다행히 심각한 나노섬유 구조체의 손상이 발생하지 않아 납득할 만한 제거율 수치를 나타내었다. 비교예 1이 실시예 1 내지 5에 비해 다소 높은 제거율(특히, 0.2㎛ 나노입자)을 나타내는 이유는 나노섬유의 작은 직경에 따른 평균 기공 크기가 가장 작기 때문이다. 도 8(B)에서 비교예 1이 가장 높은 제거율(약 60%)을 보이긴 하였으나, 실제로 수질 정화 분리막으로 사용하기에는 취성이 매우 높아 사용이 불가능 한 것을 유연성 실험(도 5)과 수 투과도 실험(도 6)에서 알 수 있다

[0119] 전술한 바와 같이, 본 발명의 일 구현예에 따른 세라믹 나노섬유 구조체는 우수한 유연성을 나타낼 수 있으며, 특히, 제2 세라믹 전구체의 농도가 증가할수록 세라믹 나노섬유의 직경이 소폭 증가하고, 세라믹 나노섬유에 포함되는 결정립 크기가 점차 감소함에 따라, 기존의 세라믹 나노섬유 구조체 대비 우수한 유연성을 나타낼 수 있다.

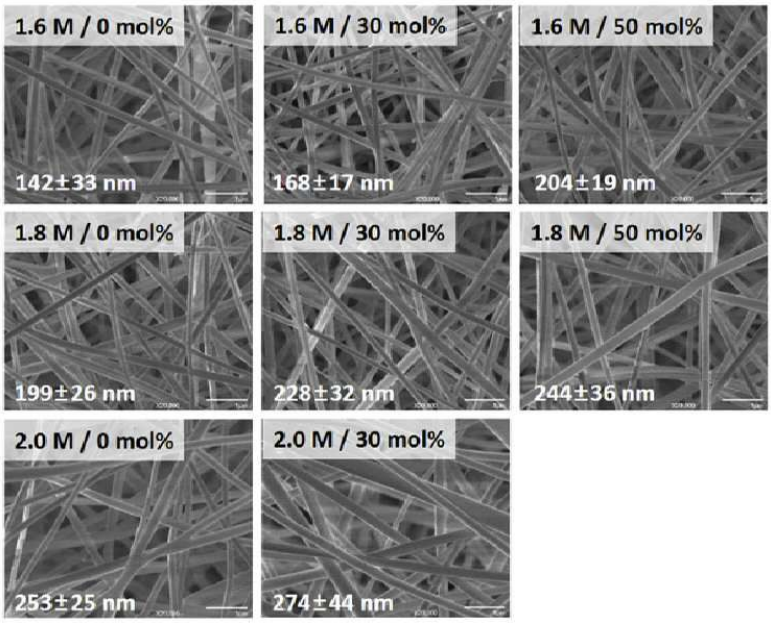
[0120] 이상과 같이 본 발명에 대해서 예시한 도면을 참조로 하여 설명하였으나, 본 명세서에 개시된 실시 예와 도면에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 통상의 기술자에 의해 다양한 변형이 이루어질 수 있음은 자명하다. 아울러 앞서 본 발명의 실시 예를 설명하면서 본 발명의 구성에 따른 작용 효과를 명시적으로 기재하여 설명하지 않았을 지라도, 해당 구성에 의해 예측 가능한 효과 또한 인정되어야 함은 당연하다.

도면

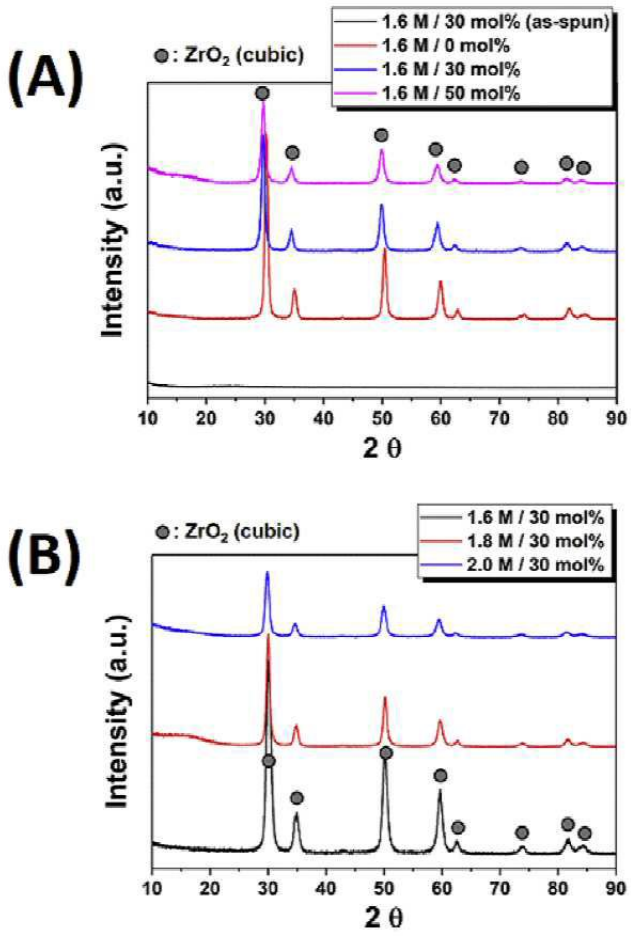
도면1



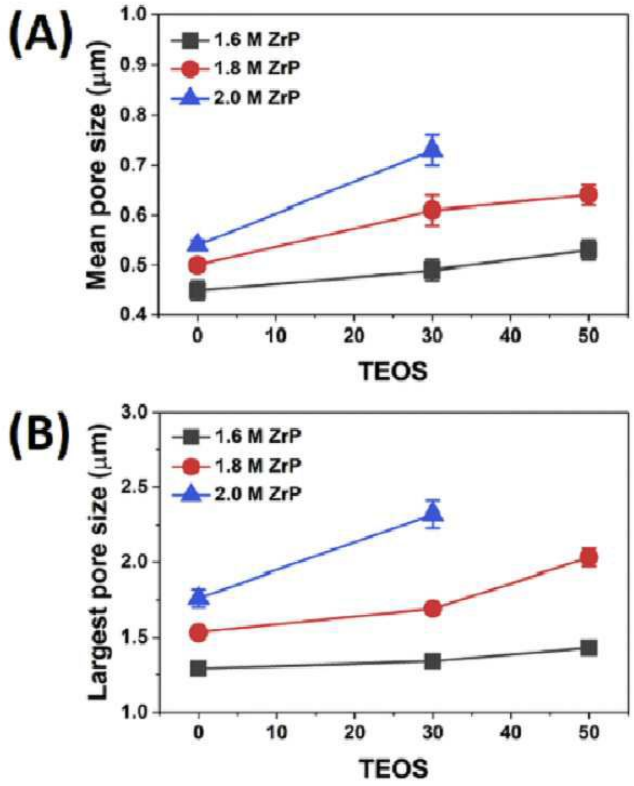
도면2


1.6 M / 0 mol%
142±33 nm
1.6 M / 30 mol%
168±17 nm
1.6 M / 50 mol%
204±19 nm
1.8 M / 0 mol%
199±26 nm
1.8 M / 30 mol%
228±32 nm
1.8 M / 50 mol%
244±36 nm
2.0 M / 0 mol%
253±25 nm
2.0 M / 30 mol%
274±44 nm

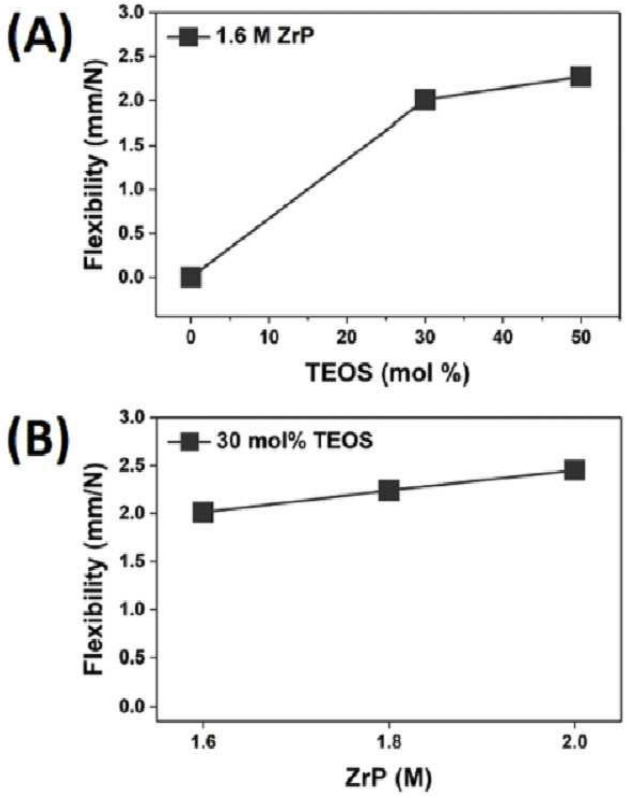
도면3


(A)
● : ZrO2 (cubic)
1.6 M / 30 mol% (as-spun)
1.6 M / 0 mol%
1.6 M / 30 mol%
1.6 M / 50 mol%
Intensity (a.u.)
10 20 30 40 50 60 70 80 90
2 θ
(B)
● : ZrO2 (cubic)
1.6 M / 30 mol%
1.8 M / 30 mol%
2.0 M / 30 mol%
Intensity (a.u.)
10 20 30 40 50 60 70 80 90
2 θ

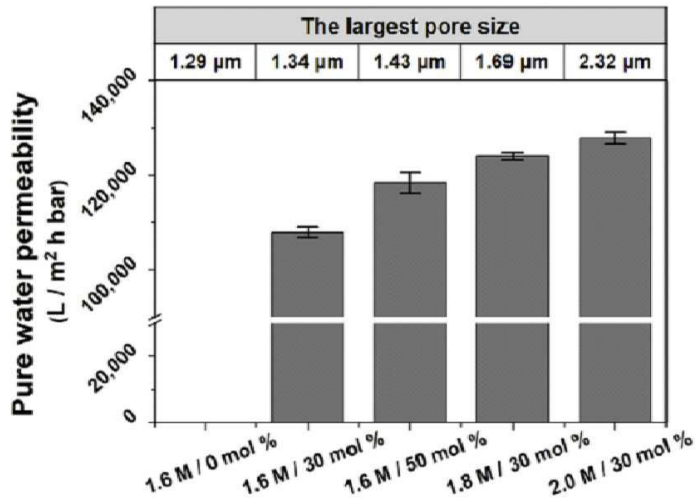
도면4


(A)
Mean pore size (μm)
1.6 M ZrP
1.8 M ZrP
2.0 M ZrP
TEOS
(B)
Largest pore size (μm)
1.6 M ZrP
1.8 M ZrP
2.0 M ZrP
TEOS

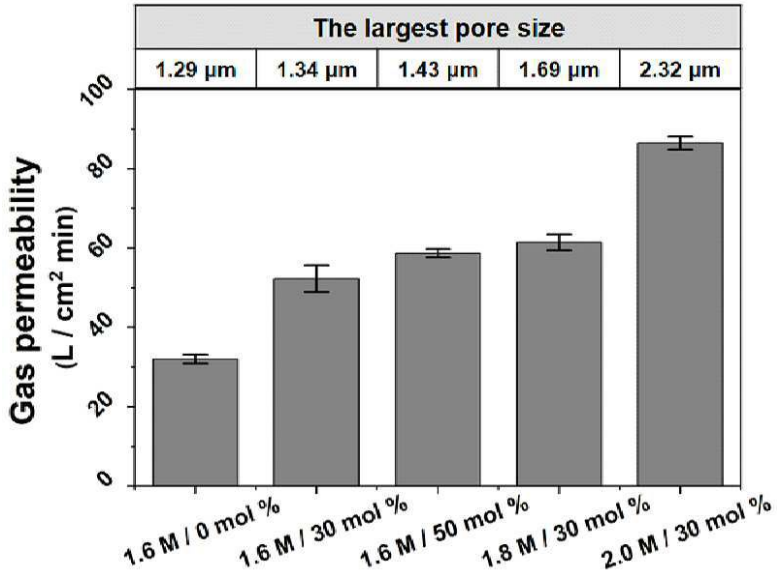
도면5


(A)
Flexibility (mm/N)
1.6 M ZrP
TEOS (mol %)
(B)
Flexibility (mm/N)
30 mol% TEOS
ZrP (M)

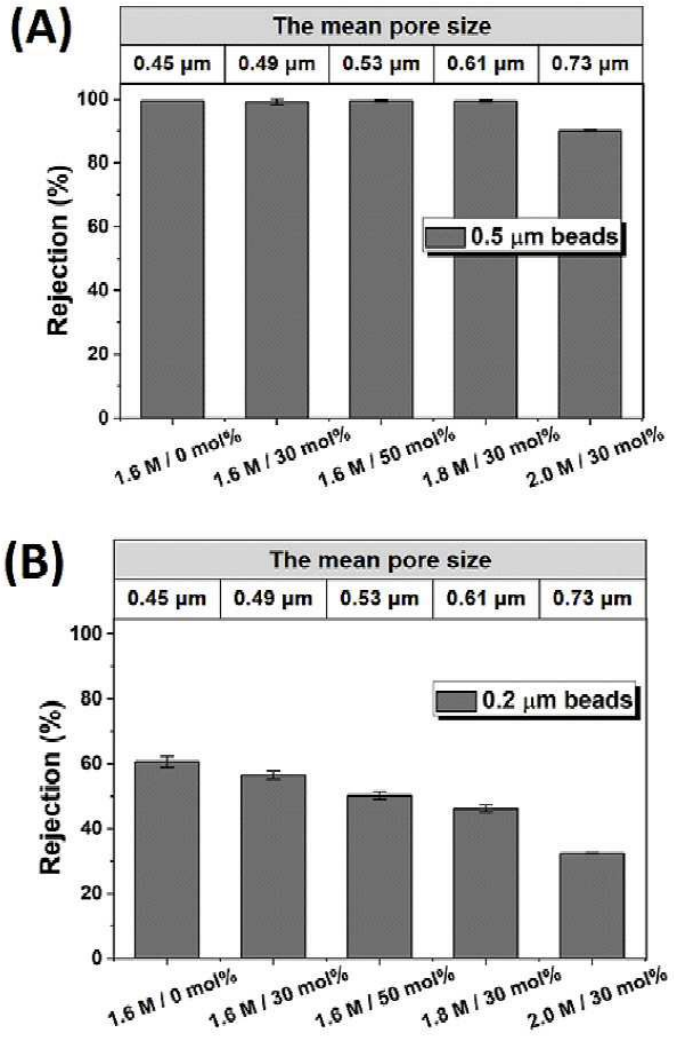
도면6


The largest pore size
1.29 μm
1.34 μm
1.43 μm
1.69 μm
2.32 μm
Pure water permeability
(L / m² h bar)
140,000
120,000
100,000
20,000
0
1.6 M / 0 mol %
1.6 M / 30 mol %
1.6 M / 50 mol %
1.8 M / 30 mol %
2.0 M / 30 mol %

도면7


The largest pore size
1.29 μm
1.34 μm
1.43 μm
1.69 μm
2.32 μm
Gas permeability
(L / cm² min)
100
80
60
40
20
0
1.6 M / 0 mol %
1.6 M / 30 mol %
1.6 M / 50 mol %
1.8 M / 30 mol %
2.0 M / 30 mol %

도면8


(A)
The mean pore size
0.45 μm
0.49 μm
0.53 μm
0.61 μm
0.73 μm
Rejection (%)
0.5 μm beads
1.6 M / 0 mol%
1.6 M / 30 mol%
1.6 M / 50 mol%
1.8 M / 30 mol%
2.0 M / 30 mol%
(B)
The mean pore size
0.45 μm
0.49 μm
0.53 μm
0.61 μm
0.73 μm
Rejection (%)
0.2 μm beads
1.6 M / 0 mol%
1.6 M / 30 mol%
1.6 M / 50 mol%
1.8 M / 30 mol%
2.0 M / 30 mol%