(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0004512
(43) 공개일자 2015년01월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/02 (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) *B01J 32/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0077487
(22) 출원일자 2013년07월03일
심사청구일자 2013년07월03일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
하장훈
경남 창원시 성산구 원이대로878번길 7, 404호 (가음동, 재료연구소아파트)
송인혁
경남 창원시 성산구 외리로34번길 13, 102동 1402호 (성주동, 한림푸르지오)
오은지
경남 창원시 의창구 대원로93번길 1, C동 403호 (대원동, 동양상가아파트)
(74) 대리인
김정수

전체 청구항 수 : 총 9 항

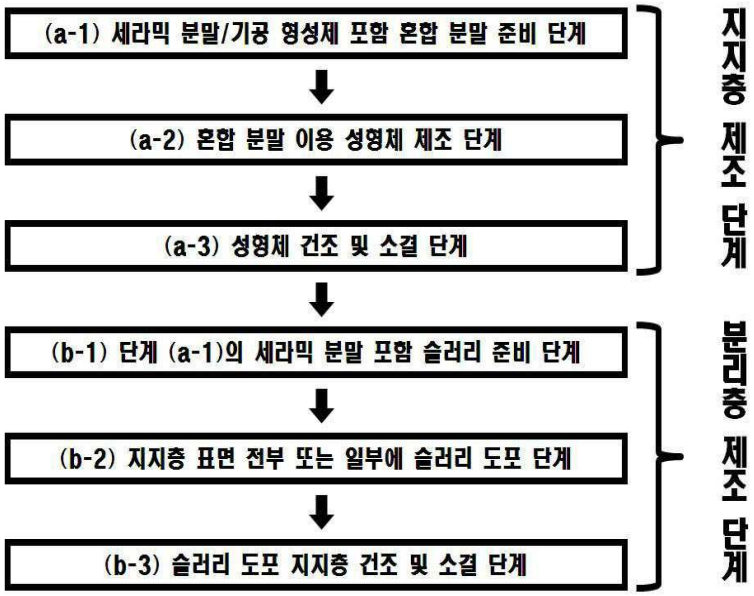
(54) 발명의 명칭 **기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막의 제조방법 및 이에 의해 제조된 다공성 세라믹 분리막**

(57) 요 약

본 발명은 지지체 제조 단계 및 상기 지지체 상에 형성되는 분리층 제조 단계를 포함하는 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막의 제조방법으로서, 상기 지지체 제조 단계는, (a-1) 세라믹 분말 및 기공 형성제를 포함하는 혼합 분말을 준비하는 단계; (a-2) 상기 단계 (a-1)에서 얻어진 혼합 분말을 이용해 성형체를 제조하는 단계; 및

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



(a-3) 상기 단계 (a-2)에서 얻어진 성형체를 건조 및 소결하는 단계를 포함하고, 상기 분리층 제조 단계는, (b-1) 상기 단계 (a-1)에서의 세라믹 분말과 동일한 세라믹 분말을 포함하는 슬러리를 준비하는 단계; (b-2) 상기 지지체 표면의 전부 또는 일부에 상기 슬러리를 도포하는 단계; 및 (b-3) 상기 단계 (b-2)에서 얻어진 지지체를 건조 및 소결하는 단계를 포함하는 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막의 제조방법 및 이에 의해 제조된 다공성 세라믹 분리막에 대한 것이다. 본 발명에 따른 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막의 제조방법에 의하면, 기공 형성제를 사용함으로써 개기공 및/또는 폐기공을 증대시킨 세라믹 지지층의 장점인 넓은 비표면적과 원활한 물질 이동도를 가짐과 동시에 분리층을 가진 형태의 세라믹 소재의 장점인 높은 투과 입자 선택 특성을 가지는 다공성 세라믹 분리막의 제조가 가능하다. 즉, 다공성 세라믹 분리막의 투과 특성을 증가시키면서도, 분리 특성을 유지하는 다공성 세라믹 분리막을 제조할 수 있다. 따라서, 제조된 세라믹 소재는 세라믹 개기공 폼의 촉매 반응, 선택적 투과, 방음 효과, 유해물질 흡수, 용융금속 여과 등의 기능을 발휘하면서 세라믹 폐기공 폼의 기본 강도를 일정 수준 유지할 수 있는 이점이 있다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	PNK3300
부처명	지식경제부
연구관리전문기관	산업기술연구회
연구사업명	주요사업
연구과제명	다공성세라믹분리막제조기술개발(2/3)
기 여 율	1/1
주관기관	한국기계연구원부설재료연구소
연구기간	2013.01.01 ~ 2013.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

지지층 제조 단계 및 상기 지지층 상에 형성되는 분리층 제조 단계를 포함하는 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막의 제조방법으로서,

상기 지지층 제조 단계는, (a-1) 세라믹 분말 및 기공 형성제를 포함하는 혼합 분말을 준비하는 단계; (a-2) 상기 단계 (a-1)에서 얻어진 혼합 분말을 이용해 성형체를 제조하는 단계; 및 (a-3) 상기 단계 (a-2)에서 얻어진 성형체를 건조 및 소결하는 단계를 포함하고,

상기 분리층 제조 단계는, (b-1) 상기 단계 (a-1)에서의 세라믹 분말과 동일한 세라믹 분말을 포함하는 슬러리를 준비하는 단계; (b-2) 상기 지지층 표면의 전부 또는 일부에 상기 슬러리를 도포하는 단계; 및 (b-3) 상기 단계 (b-2)에서 얻어진 지지층을 건조 및 소결하는 단계를 포함하는 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 세라믹 분말은 규조토(Diatomite), 질화알루미늄(AlN), 질화규소(Si_3N_4), 탄화규소(SiC), 탄화지르코늄(ZrC), 탄화텅스텐(WC), 알루미나(Al_2O_3), 코디어라이트(Cordierite), 뮬라이트(Mullite) 및 지르코니아(ZrO_2)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 단일분말 또는 2종 이상의 혼합분말인 것을 특징으로 하는 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 기공 형성제는 poly-acrylonitrile, PMMA(Poly(methyl methacrylate)), 카본 블랙, 전분(starch) 및 폴리스티렌으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 (a-1) 및 단계 (b-1)은 볼밀링(ball milling), 유성 밀링(planetary milling) 또는 어트리션 밀링(attrition milling)에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계 (a-2)는 압축 성형, 사출 성형 또는 압출 성형에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 (b-2)는 스핀코팅(spin-coating), 가압캐스팅(pressure casting), 슬립캐스팅(slip casting) 및 딥코팅(dip-coating)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나의 공정으로 형성되는 것을 특징으로 하는 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 제조방법에 의해 제조되며, 지지층 및 지지층 상에 형성된 분리층을 포함하는 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 지지층의 기공율(porosity)이 50 ~ 95%인 것을 특징으로 하는 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 지지층은 기공 크기가 0.1 ~ 100 ㎛인 개기공을 포함하는 것을 특징으로 하는 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 지지층과 분리층의 기공 특성을 동시에 제어하여 분리막 특성을 향상시킨 다공성 세라믹 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 세라믹스는 금속이나 고분자와 달리 높은 용융점과 높은 내부식성, 높은 내마멸성, 낮은 밀도, 낮은 열전도도, 낮은 유전상수 등을 가지는 고유한 특성으로 인하여 활발한 연구가 진행되고 있는데, 이와 같은 세라믹스는 내부 기공의 유무에 따라, 치밀한 세라믹스(Dense ceramics)와 다공성 세라믹스(Porous ceramics)로 분류될 수 있다.

[0003] 특히, 다공성 세라믹스는 상기 언급한 세라믹스의 고유한 특성들을 활용할 수 있기 때문에, 자동차 및 발전소용 분진제어 필터, 기체 및 수질 정화용 분리막, 단열재, 차세대 연료전지, 촉매, 센서, 인체 친화성 재료 등으로 널리 응용되고 있다.

[0004] 상기 다공성 세라믹스의 응용 분야 중, 다공성 세라믹스 분리막은 기존 고분자 분리막이 적용될 수 없는 200 ℃ 이상의 고온에서의 운용 조건과 벤젠과 톨루엔 등의 유기 용매 하에서의 운용 조건을 만족시킬 수 있을 정도의 높은 열적 안정성과 높은 화학적 안정성을 가지고 있어 많은 연구 개발이 진행되고 있다.

[0005] 이와 같은 다공성 세라믹스 분리막에 있어서 가장 중요한 요구 특성은 투과 특성과 분리 특성인바, 다공성 세라믹스 분리막은 적정한 정도의 투과 특성을 유지하면서도, 우수한 분리 특성을 가질 수 있도록 평균 기공 크기와 최대 기공 크기를 정밀하게 제어하는 것이 매우 중요하다.

[0006] 한편, 종래의 다공성 세라믹스 분리막은 일반적으로 각각 다른 물질로 구성된 지지층(Support layer), 중간층(Intermediate layer)과 분리층(Separation layer)으로 구성되어 있는 복합체로서, 이를 제조하기 위해서는 분리막의 기계적 강도를 제공하는 지지층을 제조한 후, 필요시 지지층과 분리층의 결합을 도와주는 중간층을 적층한 후, 최종적으로 분리층을 증착한다.

[0007] 그러나, 이와 같은 종래의 다공성 세라믹스 분리막의 제조 방법은 각각의 층을 적층할 때마다 고온 소결 공정의 진행이 필수적이므로, 이는 제조 공정을 복잡하게 하며, 제조 비용 또한 상승시키므로, 이러한 문제점을 해소하기 위해 종래 다공성 세라믹스 분리막에 포함되는 지지층 자체를 분리막으로 사용하는 것을 고려할 수 있다.

[0008] 상기와 관련해, 기존의 다공성 세라믹스 분리막의 지지층의 제조방법 중 하나인 부분 소결법(Partial sintering method)은 세라믹 분말을 낮은 온도에서 소결하여, 결정의 치밀화와 입자 성장을 억제하여 기공이 있는 다공성 지지층을 얻는 방법이다. 이와 같이 제조되는 다공성 세라믹 지지층은 지나치게 낮은 온도에서 소결하였을 경우, 통기 특성은 우수하나, 소결 반응이 충분히 이루어지지 않아, 기계적 강도가 부족하여, 실제 응용에는 부적합한 문제가 있다.

[0009] 다공성 세라믹스 분리막의 지지층의 일반적인 제조방법 중 다른 하나인 고분자 템플릿 법(Polymer template method)은 고분자로 이루어진 템플릿을 세라믹 분말에 혼합 후, 몰드에 장입 후, 가압 성형하는 과정과, 건조 및 소결하는 과정으로 진행되는데, 소결 과정을 거침으로써 성형된 세라믹 분말 사이에 분산되어 있던 고분자를 열분해하여 기화시켜 최종적으로 기공을 가진 다공성 세라믹 지지층만 남도록 한다. 이렇게 제조되는 다공성 세라믹 지지층은 세라믹 지지층 내의 기공으로 인하여 투과 특성을 향상시키기 용이하지만, 고분자의 열분해 반응 시 기체화된 고분자의 이동 경로를 따라 세라믹 지지층 내부에 균열이 발생하며, 이에 따른 미세 결함으로 인하여, 최대 기공 크기의 편차가 커지는 문제가 있다.

[0010] 따라서, 다공성 세라믹 지지층을 세라믹 분리막으로 활용하기 위해서는 물질의 확산, 이동 통로를 확보하여 높은 투과 특성을 유지하면서도, 적정한 분리 특성을 가질 수 있도록 분리층을 증착하는 기술이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 다공성 세라믹 분리막의 제조시 지지층과 분리층을 같은 물질을 이용해 제조함으로써 공정 단순화와 비용 절감 효과를 가지고, 지지층의 투과 특성을 적절한 정도로 유지하면서도 우수한 분리 특성을 가질 수 있는 분리층을 적층할 수 있는 다공성 세라믹 분리막 제조방법 및 그에 의해 제조된 다공성 세라믹 분리막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 전술한 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 지지층 제조 단계 및 상기 지지체 상에 형성되는 분리층 제조 단계를 포함하는 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막의 제조방법으로서, 상기 지지층 제조 단계는, (a-1) 세라믹 분말 및 기공 형성제를 포함하는 혼합 분말을 준비하는 단계; (a-2) 상기 단계 (a-1)에서 얻어진 혼합 분말을 이용해 성형체를 제조하는 단계; 및 (a-3) 상기 단계 (a-2)에서 얻어진 성형체를 건조 및 소결하는 단계를 포함하고, 상기 분리층 제조 단계는, (b-1) 상기 단계 (a-1)에서의 세라믹 분말과 동일한 세라믹 분말을 포함하는 슬러리를 준비하는 단계; (b-2) 상기 지지층 표면의 전부 또는 일부에 상기 슬러리를 도포하는 단계; 및 (b-3) 상기 단계 (b-2)에서 얻어진 지지층을 건조 및 소결하는 단계를 포함하는 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막의 제조방법을 제안한다.

[0013] 또한, 상기 세라믹 분말은 규조토(Diatomite), 질화알루미늄(AlN), 질화규소(Si_3N_4), 탄화규소(SiC), 탄화지르코늄(ZrC), 탄화텅스텐(WC), 알루미나(Al_2O_3), 코디어라이트(Cordierite), 뮬라이트(Mullite) 및 지르코니아(ZrO_2)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 단일분말 또는 2종 이상의 혼합분말인 것을 특징으로 하는 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막의 제조방법을 제안한다.

[0014] 또한, 상기 기공 형성제는 poly-acrylonitrile, PMMA(Poly(methyl methacrylate)), 카본 블랙, 전분(starch) 및 폴리스티렌으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막의 제조방법을 제안한다.

[0015] 또한, 상기 단계 (a-1) 및 단계 (b-1)은 볼밀링(ball milling), 유성 밀링(planetary milling) 또는 어트리션 밀링(attrition milling)에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막의 제조방법을 제안한다.

[0016] 또한, 상기 단계 (a-2)는 압축 성형, 사출 성형 또는 압출 성형에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막의 제조방법을 제안한다.

[0017] 또한, 상기 단계 (b-2)는 스핀코팅(spin-coating), 가압캐스팅(pressure casting), 슬립캐스팅(slip casting) 및 딥코팅(dip-coating)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나의 공정으로 형성되는 것을 특징으로 하는 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막의 제조방법을 제안한다.

[0018] 또한, 상기 제조방법에 의해 제조되며, 지지층 및 지지층 상에 형성된 분리층을 포함하는 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막을 제안한다.

[0019] 또한, 상기 지지층의 기공율(porosity)이 50 ~ 95%인 것을 특징으로 하는 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막을 제안한다.

[0020] 또한, 상기 지지층은 기공 크기가 0.1 ~ 100 ㎛인 개기공을 포함하는 것을 특징으로 하는 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막을 제안한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막의 제조방법에 의하면, 기공 형성제를 사용함으로써 개기공 및/또는 폐기공을 증대시킨 세라믹 지지층의 장점인 넓은 비표면적과 원활한 물질 이동도를 가짐과 동시에 분리층을 가진 형태의 세라믹 소재의 장점인 높은 투과 입자 선택 특성을 가지는 다공성 세라믹 분리막의 제조가 가능하다. 즉, 다공성 세라믹 분리막의 투과 특성을 증가시키면서도, 분리 특성을 유지하는 다공성 세라믹 분리막을 제조할 수 있다. 따라서, 제조된 세라믹 소재는 세라믹 개기공 폼의 촉매 반응, 선택적 투과, 방음 효

과, 유해물질 흡수, 용융금속 여과 등의 기능을 발휘하면서 세라믹 폐기공 폼의 기본 강도를 일정 수준 유지할 수 있는 이점이 있다.

[0022] 또한, 세라믹 분리막 제조시 이종(異種) 재료의 추가 없이 원료 재료 입자의 크기와 형상 및 콜로이드 입자 안정화 공정과 소결 공정 변수만을 조절하여, 세라믹 폼의 이중 기공 구조를 자유자재로 제어할 수 있으므로 공정의 간략화가 가능해지고, 편의성이 향상되는 이점을 가지며, 지지층과 동종 재료의 분리층을 사용함으로서 세라믹 지지층과 분리층 간의 우수한 계면 접합성을 달성하여 이종 재료의 증착 및 소결 시 발생하는 열팽창계수의 차이로 인한 분리층의 박리 현상을 억제할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명에 따른 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막의 제조방법에 포함되는 각각의 단계를 도시한 흐름도이다.

도 2는 본 발명에 따른 다공성 세라믹 분리막 단면에 대한 개념도이다.

도 3은 본원 실시예 1-4, 비교예 1-8에서 다공성 세라믹 분리막 제조시 사용되는 규조토 원재료를 24시간 볼밀링한 후의 그 미세구조를 나타내는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.

도 4는 상기 공정을 통해 얻어진 규조토 지지층에 형성된 기공을 포함한 미세구조를 도시한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 5는 본원 실시예 1에서 제조된 다공성 세라믹 분리막의 단면을 나타내는 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 6은 본원 실시예 1-4에서 제조된 다공성 세라믹 분리막의 투과 특성을 측정한 통기도 측정 그래프이다.

도 7은 본원 실시예 1-4에서 제조된 다공성 세라믹 분리막의 최대 기공 크기를 측정한 그래프이다.

도 8은 비교예 1-4에서 제조된 다공성 세라믹 분리막의 투과 특성을 측정한 통기도 측정 그래프이다.

도 9는 비교예 1-4에서 제조된 다공성 세라믹 분리막의 최대 기공 크기를 측정한 그래프이다.

도 10은 비교예 5-8에서 제조된 다공성 세라믹 분리막의 투과 특성을 측정한 통기도 측정 그래프이다.

도 11는 비교예 5-8에서 제조된 다공성 세라믹 분리막의 최대 기공 크기를 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0025] 도 1은 본 발명에 따른 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막의 제조방법의 각 단계를 순서대로 도시한 흐름도로서, 도 1에 도시하는 바와 같이 본 발명에 따른 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막의 제조방법은 지지층 제조 단계 및 상기 지지층 상에 형성되는 분리층 제조 단계를 포함하며, 이하에서 각 단계에 대해서 상세히 설명한다.

[0026] 본 발명에 따른 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막의 제조방법에 있어서 지지층 제조 단계는, (a-1) 세라믹 분말 및 기공 형성제를 포함하는 혼합 분말을 준비하는 단계; (a-2) 상기 단계 (a-1)에서 얻어진 혼합 분말을 이용해 성형체를 제조하는 단계; 및 (a-3) 상기 단계 (a-2)에서 얻어진 성형체를 건조 및 소결하는 단계를 포함할 수 있다.

[0027] 상기 단계 (a-1)는 세라믹 분말, 기공 형성제 등을 습식 혼합, 예를 들어 볼밀링(ball milling), 유성 밀링(planetary milling) 또는 어트리션 밀링(attrition milling) 등을 통해 균일하게 혼합하는 공정을 통해 지지층 제조에 사용되는 혼합분말을 준비하게 된다.

[0028] 이때, 상기 세라믹 분말의 종류는 세라믹 분리막의 제조에 사용되는 공지의 재료라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 규조토(Diatomite), 질화알루미늄(AlN), 질화규소(Si_3N_4), 탄화규소(SiC), 탄화지르코늄(ZrC), 탄화

텅스텐(WC), 알루미나(Al_2O_3), 코디어라이트(Cordierite), 뮬라이트(Mullite), 지르코니아(ZrO_2) 등에서 선택되는 한 종류의 단일분말 또는 두 종류 이상의 혼합분말을 사용할 수 있다.

[0029] 또한, 상기 기공 형성제는 고분자 템플릿 법(polymer template method)을 이용해 지지층을 형성하기 위해 고분자 템플릿으로서 사용되는 것으로서, 후술할 소결 공정에서 열분해 되어 제거되고 기공을 형성할 수 있는 유기 기공 형성제라면 특별히 그 종류가 제한되지 않으며, 그 구체적인 예로서 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), PMMA(Poly(methyl methacrylate)), 전분(starch), 폴리스티렌(polystyrene) 등을 들 수 있다.

[0030] 한편, 상기 기공 형성제는 상기 세라믹 분말 100 중량부 기준으로 0.1 내지 30 중량부의 함량으로 포함되는 것이 바람직한데, 기공 형성제의 함량이 0.1 중량부 미만인 경우에는 지지층에 요구되는 기공 크기 및 기공율을 얻을 수 없으며, 30 중량부를 초과하는 경우에는 과도한 기공 형성으로 인해 지지층의 강도가 저하되는 문제점이 유발된다.

[0031] 상기 단계 (a-2)는 상기 단계 (a-1)에서 얻어진 혼합 분말을 이용해 성형체를 제조하는 단계로서, 본 단계에서 성형체 제조를 위한 구체적인 성형방법은 특별히 그 종류가 제한되지 않고, 압축 성형, 사출 성형 또는 압출 성형 등 다양한 성형방법 중에서 적절히 선택하여 본 단계를 수행할 수 있다.

[0032] 상기 단계 (a-3)는 상기 단계 (a-2)에서 얻어진 지지층 형상을 가지는 성형체를 건조 및 소결하는 단계이다. 본 단계에서 성형체의 건조는 분무 건조, 트레이 건조, 동결 건조, 용매건조, 섬광 건조 등으로부터 선택되는 공지의 건조 방법을 필요에 따라 적절히 선택하여 수행될 수 있다. 상기와 같이 건조된 성형체의 소결은 성형체를 가열하여 소성시킴으로써 지지층 내에 개기공(open pore)과 폐기공(closed pore)을 형성시키기 위해 수행되는 것으로서, 소결시 소결온도 및 소결시간은 지지층을 이루는 세라믹 분말의 종류, 기공 형성제의 제거, 소결 후 지지층의 기공율 및 기공 크기 등을 고려하여 적절히 선택할 수 있다. 한편, 소결시 분위기는 진공 분위기, 환원 분위기 또는 불활성 분위기 하에서 소결을 해도 좋으나, 대기압 하에서 소결하는 것이 가장 바람직하다.

[0033] 본 발명에 따른 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막의 제조방법에 있어서 분리층 제조 단계는, (b-1) 상기 단계 (a-1)에서의 세라믹 분말과 동일한 세라믹 분말을 포함하는 슬러리를 준비하는 단계; (b-2) 상기 지지체 표면의 전부 또는 일부에 상기 슬러리를 도포하는 단계; 및 (b-3) 상기 단계 (b-2)에서 얻어진 지지체를 건조 및 소결하는 단계를 포함할 수 있다.

[0034] 상기 (b-1) 단계는 상기 지지층 제조 단계 중 단계 (a-1)에서의 세라믹 분말과 동일한 세라믹 분말을 포함하는 슬러리를 준비하는 단계로서, 본 단계에서는 상술한 지지층 제조시 사용된 세라믹 분말과 동일한 세라믹 분말을 용매와 단순 혼합하여 슬러리를 만들거나 세라믹 분말의 입도 조절을 위해 기계적 밀링 공정, 예를 들면, 볼밀링(ball milling), 유성 밀링(planetary milling) 또는 어트리션 밀링(attrition milling) 등을 통해 슬러리를 제조한다.

[0035] 이때, 상기 슬러리에는 세라믹 분말 및 용매 외에 슬러리 내에서 세라믹 분말의 분산을 용이하게 하기 위한 올리고머 폴리에스터(oligomeric polyester) 등의 분산제 및/또는 슬러리의 점도 조절 및 코팅 후의 취급 용이성을 위한 폴리비닐알콜(PVA), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리비닐 부티랄, 젤라틴, 키토산 등의 바인더가 필요에 따라 추가로 포함될 수 있다.

[0036] 상기 (b-2) 단계는 상기 지지층 표면의 전부 또는 일부에 상기 슬러리를 도포하는 단계로서, 본 단계는 단계 (b-1)에서 제조된 세라믹 분말이 포함된 슬러리를 딥코팅(dip-coating), 스핀코팅(spin-coating), 가압캐스팅(pressure casting) 등 공지의 코팅방법으로 상기 지지층 표면의 전부 또는 일부에 도포함으로써 수행될 수 있다. 그리고, 본 단계에서는 필요에 따라 최종적으로 제조되는 다공성 세라믹 분리막이 2층 이상의 분리층을 구비하도록 2회 이상의 도포 공정을 수행할 수도 있으며, 이때, 각각의 슬러리 도포 공정은 슬러리에 포함되는 세라믹 분말의 입도를 달리하여 수행하여 세라믹 코팅층이 기공도, 기공 연결도, 기공 사이즈 등을 달리하여 계층

적 기공구조를 가지도록 할 수 있다.

[0037] 상기 (b-3) 단계는 단계 (b-2)에서 얻어진 지지체를 건조 및 소결하는 단계로서 본 단계에서의 건조는 분무 건조, 트레이 건조, 동결 건조, 용매건조, 섬광 건조 등으로부터 선택되는 공지의 건조 방법을 필요에 따라 적절히 선택하여 수행될 수 있으며, 이와 같은 건조 과정을 통해 지지층 상에 형성되는 분리층에 결함이 발생하지 않도록 함으로써 소결 준비를 완료할 수 있다. 그리고나서, 한외여과(ultrafiltration, UF), 나노여과(nanofiltration, NF) 등 다공성 세라믹 분리막의 용도에 부합하는 분리 특성을 가지는 분리층을 구현하기 위해 부분 소결이 일어나도록 소결 온도 및/또는 소결 시간 등의 소결 공정 변수를 제어하여 소결을 수행한다. 상기와 같이 본 발명에서는 세라믹 분리막을 제조함에 있어서 지지층과 분리층 사이에 별도의 중간층을 개재시키지 않고, 소결 공정을 통해 고체상 확산(solid-state diffusion)을 통한 확산 결합(diffusion bonding)으로 지지층과 분리층을 물리화학적으로 견고하게 직접 결합시킬 수 있다. 본 단계에서의 소결 분위기와 관련하여, 진공 분위기, 환원 분위기 또는 불활성 분위기 하에서 소결을 해도 좋으나, 대기압 하에서 소결하는 것이 가장 바람직하다.

[0038] 한편, 상기 (b-3) 단계를 수행한 후에는 필요에 따라 세라믹 분리막 표면의 정밀도를 증가시키기 위하여 최종 연마단계가 추가적으로 수행될 수 있다.

[0039] 상기에서 상세히 설명한 제조방법에 의하면 도 2에 그 적층구조의 단면이 도시된 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막(100)을 제조할 수 있다.

[0040] 구체적으로, 본 발명에 따른 기공 특성이 제어된 다공성 세라믹 분리막(100)은, 소결 조건에 따라 다양하게 그 크기를 조절할 수 있는 폐기공 및 개기공 형태의 기공을 포함하며 투과 특성이 우수한 지지층(110); 및 상기 지지층과 동일한 소재로 이루어져 소결시 열팽창계수의 차이로 인한 미세 균열의 발생이 최소화되며, 소결 조건 및 세라믹 분말의 입도에 따라 다양하게 그 크기를 조절할 수 있는 폐기공 및 개기공 형태의 기공을 포함하며 분리특성이 우수한 분리층(120)을 포함한다.

[0041] 요컨대, 본 발명에 따르면 기존의 다공성 세라믹 분리막에서 구현하기 힘든 적정한 정도의 투과 특성을 유지하면서도, 우수한 분리 특성을 가질 수 있도록 평균 기공 크기(average pore size)와 최대 기공 크기(largest pore size)가 정밀하게 제어된 다공성 세라믹 분리막을 제조할 수 있으며, 이러한 다공성 세라믹 분리막은 폐기물 내의 유해 물질 제거 등을 위한 필터, 자동차 매연제거장치 등 분리막으로서 유용하게 사용될 수 있다.

[0042] 한편, 본 발명에 따른 다공성 세라믹 분리막에 있어서 상기 지지층은 우수한 투과 특성을 가지도록 기공율(porosity)은 50 ~ 95%이고, 기공 크기가 0.1 ~ 100 ㎛인 개기공을 포함하는 것이 바람직하며, 상기 분리층은 분리막의 용도에 따라 기공율 및 기공 크기를 적절히 선택할 수 있으나, 바람직하게는 5 내지 50 %의 기공율(porosity) 및 10 내지 1000 ㎚의 개기공 크기를 가질 수 있다.

[0043] 아래에서 본 발명에 대해 실시예를 기초로 하여 상세하게 설명한다. 제시된 실시예는 예시적인 것으로 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것은 아니다.

[0044] **<실시예 1>**

[0045] 고분자 템플릿법을 이용한 다공성 세라믹 분리막의 지지층을 제조하기 위한 세라믹 원료 분말로 규조토(Diatomite, Celite 499, Celite Korea) 분말을 사용하였으며, 측량된 원료분말의 입도를 조절하기 위하여 용매인 증류수와 볼밀링으로 혼합하였다. 원료 혼합시 분말과 볼의 부피비는 1:2였으며 증류수는 광우병(폴리프로필렌)에 가득 채워서 24시간 동안 시행하였다. 도 3은 상기와 같이 볼밀링한 후의 규조토 분말의 미세구조를 보여주는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진으로서, 도 3으로부터 볼밀링에 의해 규조토 분말의 입도는 전체적으로 감소하였으나, 규조토 입자들이 가지는 3차원 기공 구조는 유지되고 있음을 확인할

수 있다.

[0046] 볼밀링 후, 분말의 건조를 60 ℃, 오븐에서 24시간 동안 시행하였다. 입도가 조절되어 건조된 분말 95 wt%에 고분자 템플릿(Hollow sphere, Expancel-092-DET-80-d25, Eka Chemicals AB, Sweden) 5 wt%를 혼합한 뒤, 몰드에 장입한 후, 일축 가압 성형하였다. 성형된 지지층을 60 ℃, 오븐에서 24시간 동안 건조를 시행하였다. 건조된 지지층을 소결하였으며, 소결은 대기 분위기에서 승온/하강 속도 5 ℃/min, 소결온도는 1200℃에서 유지 1시간으로 실시하였다. 도 4 는 상기 공정을 통해 얻어진 규조토 지지층에 형성된 기공을 포함한 미세구조를 도시한 주사전자현미경(SEM) 사진으로서, 도 4로부터 지지층에 수많은 폐기공 외에 소결을 통해 고분자 템플릿의 소실로 형성된 개기공(open pore)이 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있으며, 이러한 기공 구조로 인해 상기 지지층이 우수한 투과 성능을 가질 것으로 예상할 수 있다.

[0047] 상기와 같이 준비된 세라믹 지지층에 분리층을 증착하기 위하여, 지지층의 제작에 사용된 분말과 동일한 규조토 분말로서 볼밀링을 통해 입도가 조절된 규조토 분말 10 wt%를 유기 바인더(HS BD-25, San Nopco Korea, Korea) 10 wt%, 무기 바인더(AS-40, Sigma-Aldrich, U.S.A.) 20 wt% 및 증류수와 혼합한 후, 딥 코팅하였다. 그리고, 분리층이 코팅된 지지층을 60 ℃, 오븐에서 24시간 동안 건조를 시행하였다. 건조된 분리층이 코팅된 지지층을 소결하였으며, 이때 소결은 대기 분위기에서 승온/하강 속도 5 ℃/min, 소결온도는 1200℃에서 유지 1시간으로 실시하였다. 도 5 는 본 실시예에 의해 제조된 다공성 세라믹 분리막의 단면을 나타내는 주사전자현미경(SEM) 사진으로서, 도 5로부터 본 실시예에 의해 제조된 다공성 세라믹 분리막은, 분리층에 비해 현저히 기공도가 높고 기공 크기가 큰 규조토 지지층과 상기 지지층에 비해 훨씬 낮은 기공도 및 작은 기공 크기를 가지는 분리층을 구비함으로써, 적정한 정도의 투과 특성을 유지함과 동시에 우수한 분리 특성을 가질 것으로 예상할 수 있다.

[0048] **<실시예 2>**

[0049] 지지층 제조시 규조토 분말 90 wt%에 고분자 템플릿(Hollow sphere, Expancel-092-DET-80-d25, Eka Chemicals AB, Sweden) 10 wt%를 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0050] **<실시예 3>**

[0051] 지지층 제조시 규조토 분말 85 wt%에 고분자 템플릿(Hollow sphere, Expancel-092-DET-80-d25, Eka Chemicals AB, Sweden) 15 wt%를 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0052] **<실시예 4>**

[0053] 지지층 제조시 규조토 분말 80 wt%에 고분자 템플릿(Hollow sphere, Expancel-092-DET-80-d25, Eka Chemicals AB, Sweden) 20 wt%를 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0054] **<비교예 1>**

[0055] 부분 소결법(partial sintering)을 이용한 다공성 세라믹 분리막을 제조하기 위한 세라믹 원료 분말로 규조토(Diatomite, Celite 499, Celite Korea) 분말을 사용하였으며, 측량된 원료분말을 용매인 증류수와 혼합하였다. 원료 혼합 시 분말과 볼의 부피비는 1:2 였으며 증류수는 광우병(폴리프로필렌)에 가득 채워서 24시간 동안 시행하였다. 볼 밀링 후, 60 ℃, 오븐에서 24시간 동안 건조를 시행하였다. 건조된 분말을 몰드에 장입한 후, 일축 가압 성형하여 규조토 분말 성형체를 제조하였다. 소결은 대기 분위기에서 승온/하강 속도 5 ℃/min, 소결온도는 900℃에서 유지 1시간으로 실시 하였다.

[0056] **<비교예 2>**

[0057] 소결이 1000℃에서 이루어진 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 다공성 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0058] **<비교예 3>**

[0059] 소결이 1100℃에서 이루어진 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 다공성 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0060] **<비교예 4>**

[0061] 소결이 1200℃에서 이루어진 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 다공성 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0062] **<비교예 5>**

[0063] 고분자 템플릿법을 이용한 다공성 세라믹 분리막의 지지층을 제조하기 위한 세라믹 원료 분말로 규조토(Diatomite, Celite 499, Celite Korea) 분말을 사용하였으며, 측량된 원료분말의 입도를 조절하기 위하여 용매인 증류수와 혼합하였다. 원료 혼합 시 분말과 볼의 부피비는 1:2 였으며 증류수는 광우병(폴리프로필렌)에 가득 채워서 24시간 동안 시행하였다. 볼 밀링 후, 분말의 건조를 60 ℃, 오븐에서 24시간 동안 시행하였다. 입도가 조절되어 건조된 분말 95 wt%에 고분자 템플릿(Hollow sphere, Expancel-092-DET-80-d25, Eka Chemicals AB, Sweden) 5 wt%를 혼합한 뒤, 몰드에 장입한 후, 일축 가압 성형하였다. 성형된 지지층을 60 ℃, 오븐에서 24시간 동안 건조를 시행하였다. 건조된 지지층을 소결하였으며, 소결은 대기 분위기에서 승온/하강 속도 5 ℃/min, 소결온도는 1200℃에서 유지 1시간으로 실시하였다.

[0064] **<비교예 6>**

[0065] 다공성 세라믹 분리막 제조시 규조토 분말 90 wt%에 고분자 템플릿(Hollow sphere, Expancel-092-DET-80-d25, Eka Chemicals AB, Sweden) 10 wt%를 혼합한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 다공성 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0066] **<비교예 7>**

[0067] 다공성 세라믹 분리막 제조시 규조토 분말 85 wt%에 고분자 템플릿(Hollow sphere, Expancel-092-DET-80-d25, Eka Chemicals AB, Sweden) 15 wt%를 혼합한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 다공성 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0068] **<비교예 8>**

[0069] 다공성 세라믹 분리막 제조시 규조토 분말 80 wt%에 고분자 템플릿(Hollow sphere, Expancel-092-DET-80-d25, Eka Chemicals AB, Sweden) 20 wt%를 혼합한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 다공성 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0070] **<실험예> 실시예 1-4, 비교예 1-8에서 제조된 다공성 세라믹 분리막에 대한 투과 특성 및 최대 기공 크기 측정**

[0071] 통기도 측정 장치 (Capillary flow porosimetry (CFP-1200-AEL, Porous Materials Inc.)을 사용하여 실시예 1-4, 비교예 1-8에서 제조된 다공성 세라믹 분리막에 대한 투과 특성 및 최대 기공 크기 측정하였으며, 그 결과를 도 6 내지 도 11에 나타내었다.

[0072] 도 6, 도 8 및 도 10으로부터, 투과 특성에 있어서 본원 실시예 1-4에서 제조된 다공성 세라믹 분리막은, 고분자 템플릿 법에 의해 제조된 비교예 5-8의 다공성 세라믹 분리막에는 다소 미치치 못하지만, 부분 소결에 의해 제조된 비교예 1-4의 다공성 세라믹 분리막에 비해 고분자 템플릿의 함량이 증가함에 따라 현저히 향상된 투과 특성을 나타냄을 알 수 있다.

[0073] 또한, 도 7, 도 9 및 도 11로부터, 최대 기공 크기에 있어서 본원 실시예 1-4에서 제조된 다공성 세라믹 분리막은, 부분 소결에 의해 제조된 비교예 1-4의 다공성 세라믹 분리막에 준할 정도로 작은 최대 기공 크기를 큰 편차 없이 유지하여 우수한 분리 특성을 가질 것으로 보인다. 반면, 고분자 템플릿 법에 의해 제조된 비교예 5-8의 다공성 세라믹 분리막은 최대 기공 크기가 유지되지 못하고, 큰 편차를 가져 분리 특성이 현저히 떨어질 것으로 예상된다.

부호의 설명

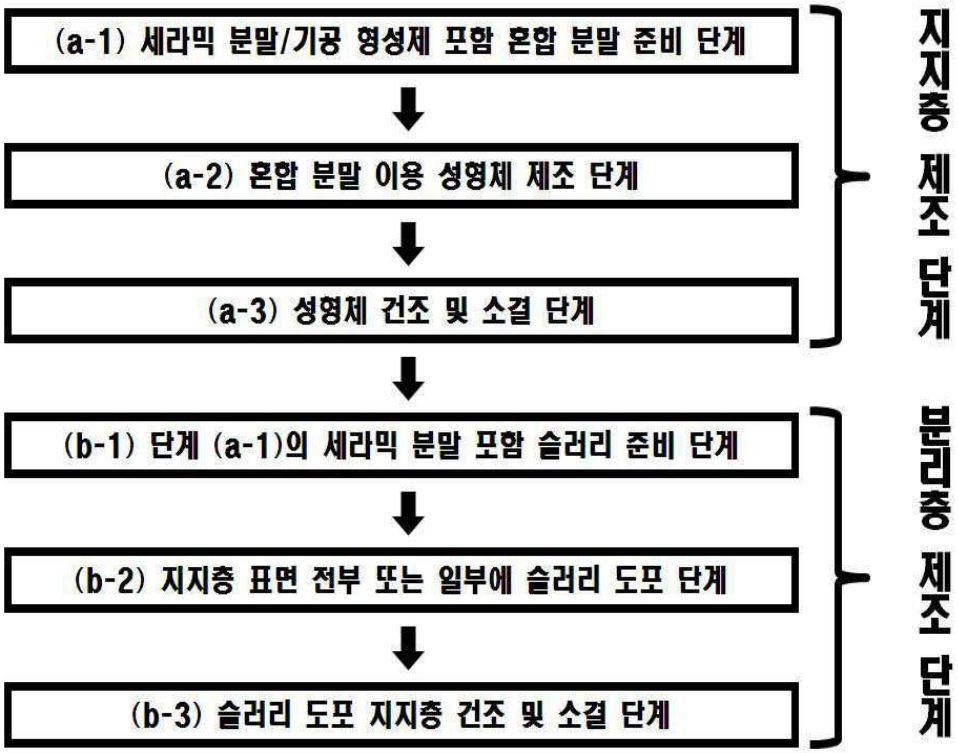
[0074] 100: 다공성 세라믹 분리막

110: 지지층

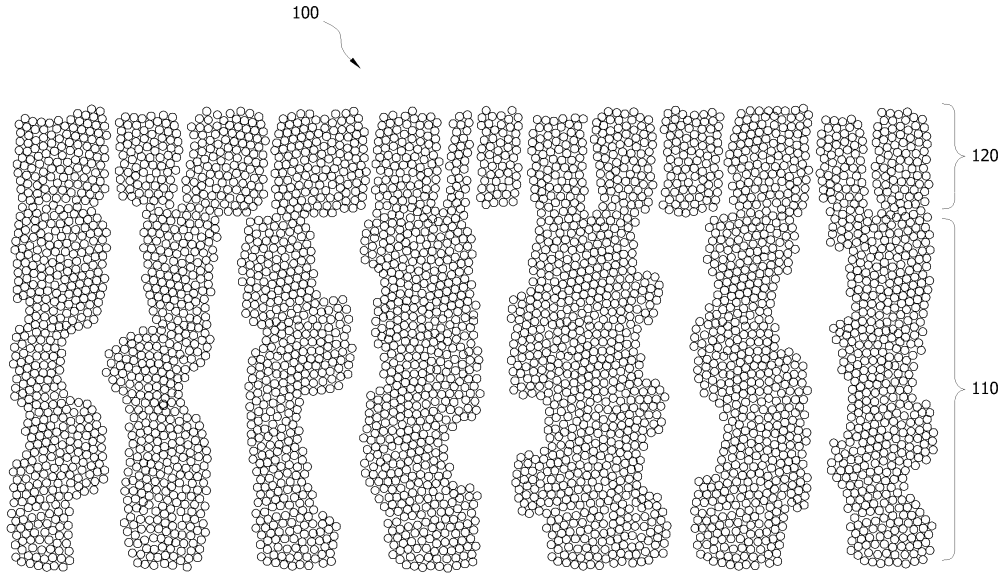
120: 분리층

도면

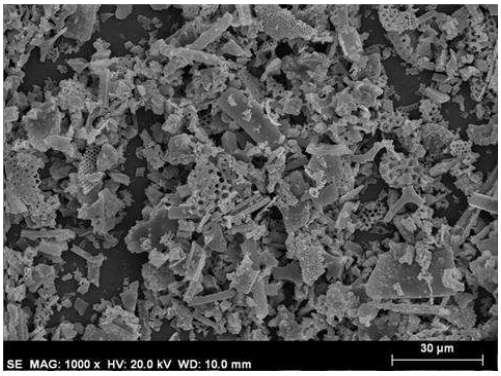
도면1



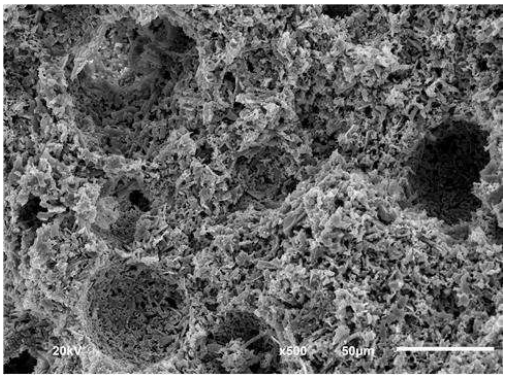
도면2



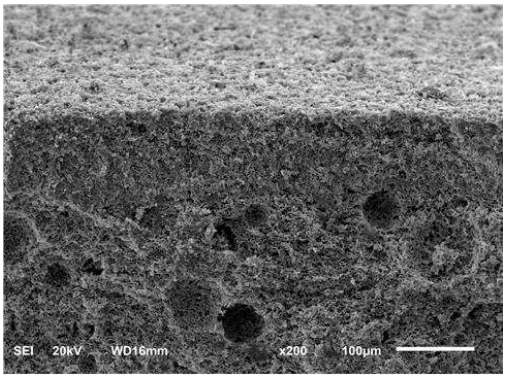
도면3



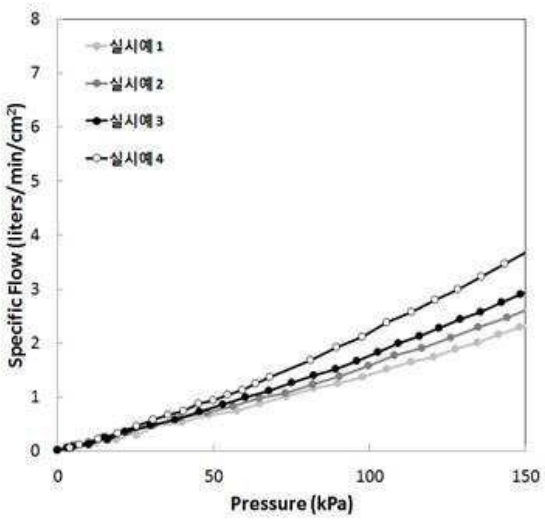
도면4



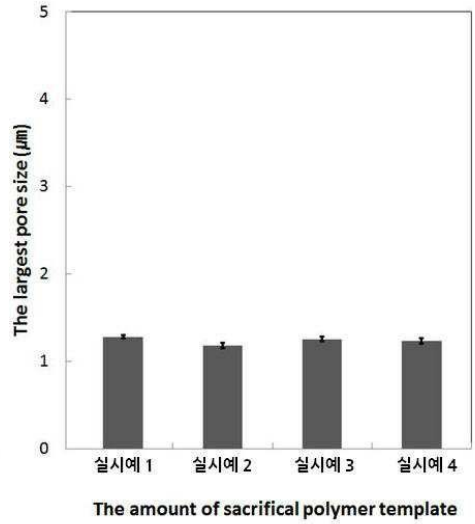
도면5


SEI 20kV WD16mm x200 100μm

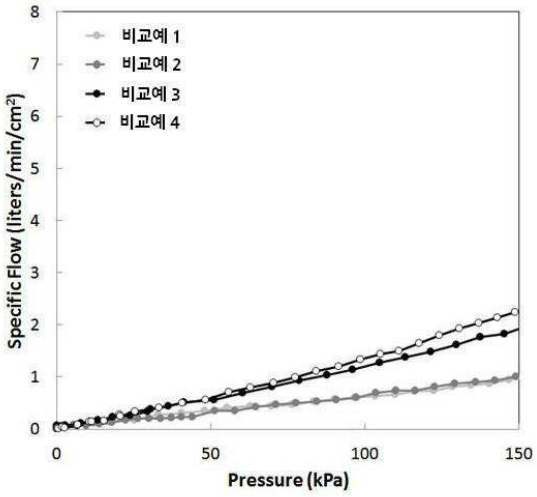
도면6


실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
Specific Flow (liters/min/cm²)
Pressure (kPa)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
0
50
100
150

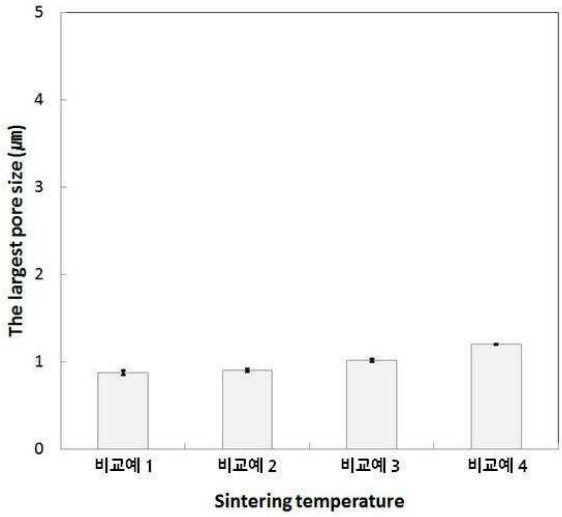
도면7


5
4
3
2
1
0
The largest pore size (μm)
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
The amount of sacrifical polymer template

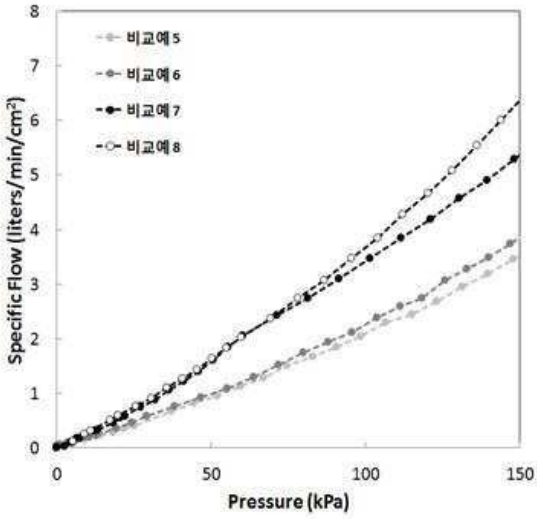
도면8


8
7
6
5
4
3
2
1
0
Specific Flow (liters/min/cm²)
비교예 1
비교예 2
비교예 3
비교예 4
0
50
100
150
Pressure (kPa)

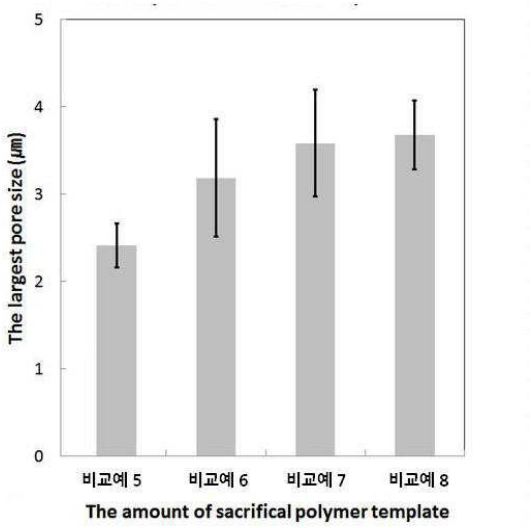
도면9


The largest pore size (μm)
0
1
2
3
4
5
비교예 1
비교예 2
비교예 3
비교예 4
Sintering temperature

도면10


Specific Flow (liters/min/cm²)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
비교예 5
비교예 6
비교예 7
비교예 8
0
50
100
150
Pressure (kPa)

도면11


5
4
3
2
1
0
The largest pore size (μm)
비교예 5
비교예 6
비교예 7
비교예 8
The amount of sacrifical polymer template