(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0064136
(43) 공개일자 2024년05월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/02 (2006.01) *B01D 67/00* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) *B01D 69/12* (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 71/02 (2022.08)
B01D 67/0088 (2022.08)
(21) 출원번호 10-2022-0145812
(22) 출원일자 2022년11월04일
심사청구일자 2022년11월04일

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
이종만
경상남도 창원시 성산구 가음정로 59 창원센텀푸르지오 112-1301
하장훈
경상남도 창원시 성산구 토월로27번길 18 상남꿈에그린아파트 107-304
송인혁
경상남도 창원시 성산구 외리로34번길 13 한림푸르지오아파트 102-1402
(74) 대리인
특허법인 피씨알

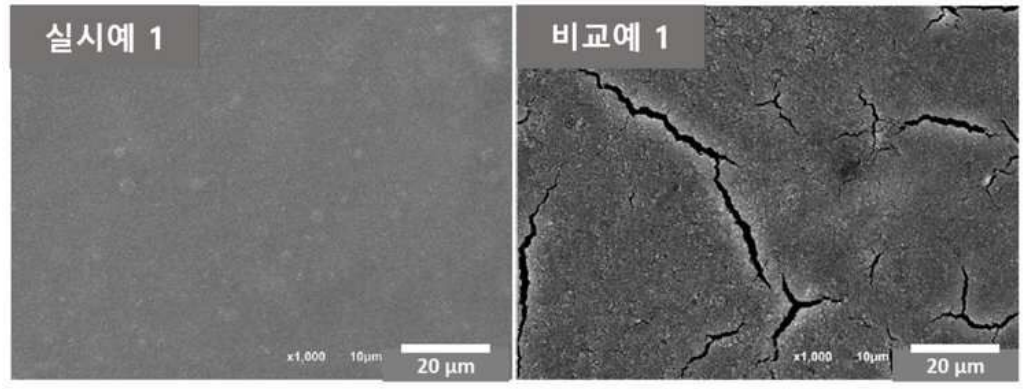
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **세라믹 분리막 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 세라믹 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 코팅에 의한 표면개질로 중간층의 소재 특성을 제어하여 세라믹 분리막의 중간층과 분리층이 만나는 계면에서의 소재 적합성과 층간 결합력을 향상시킴으로써 우수한 품질의 세라믹 분리막을 반복적으로 생산 할 수 있는 세라믹 분리막 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
B01D 69/10 (2022.08)
B01D 69/1216 (2022.08)
B01D 71/021 (2022.08)
B01D 71/024 (2022.08)
C02F 1/44 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711159635
과제번호 2020M3H4A3106359
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노소재기술개발
연구과제명 고위험 폐수의 처리를 위한 세라믹 필터 소재 기술 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415178172
과제번호 20003782
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 수송분야비배기관미세먼지저감
연구과제명 브레이크 유래 미세먼지 포집용 세라믹 필터 원천기술 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 한국세라믹기술원
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

제1세라믹 입자를 포함하는 지지층;

상기 지지층 상에 위치하고, 제2세라믹 입자를 포함하는 중간층; 및

상기 중간층 상에 위치하고, 제3세라믹 입자를 포함하는 분리층;을 포함하고,

상기 제1세라믹 입자 및 제2세라믹 입자 중 적어도 제2세라믹 입자는 표면에 제3세라믹 입자를 포함하는 코팅층이 형성된 것인 세라믹 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1세라믹 입자, 제2세라믹 입자 및 제3세라믹 입자는 각각 독립적으로 금속산화물, 세라믹질화물, 세라믹탄화물, 세라믹붕화물, 세라믹규화물 및 세라믹인화물로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인 세라믹 분리막.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 금속산화물은 산화티타늄(TiO_2), 산화지르코늄(ZrO_2), 산화규소(SiO_2), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화이트륨(Y_2O_3), 산화텅스텐(WO_2), 산화망간(MnO_2), 산화세륨(CeO_2), 산화몰리브덴(MoO_3), 산화크롬(Cr_2O_3), 산화아연(ZnO), 산화우라늄(UO_2), 산화붕소(B_2O_3), 산화리튬(Li_2O), 산화마그네슘(MgO), 산화칼슘(CaO), 산화칼륨(K_2O), 산화인(P_2O_5), 산화주석(SnO_2), 산화철(Fe_2O_3), 산화나트륨(Na_2O) 산화바나듐(V_2O_5), 산화나이오븀(Nb_2O_3), 산화스트론튬(SrO), 산화란탄늄(La_2O_3), 산화바륨(BaO), 산화안티모니(Sb_2O_3), 산화베릴륨(BeO) 및 제올라이트(zeolite)로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인 세라믹 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제3세라믹 입자는 상기 제2세라믹 입자와 상이한 것인 세라믹 분리막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 분리층에 포함된 제3세라믹 입자는 평균 입경이 10 nm 내지 100 nm 인 것인 세라믹 분리막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 분리층은 평균 직경이 2 nm 내지 100 nm 인 기공을 포함하는 것인 세라믹 분리막.

청구항 7

제1세라믹 입자를 포함하는 지지층을 준비하는 단계;

상기 지지층 상에 제2세라믹 입자를 포함하는 중간층을 형성하는 단계;

상기 중간층 표면에 도파민 및 도파민 가교 화합물을 포함하는 제1코팅 조성물을 코팅하여 가교 폴리도파민을 포함하는 제1코팅층을 형성하는 단계;

상기 제1코팅층 상에 제3세라믹 전구체를 포함하는 제2코팅 조성물을 코팅한 다음 소성하여, 제3세라믹 입자를 포함하는 제2코팅층이 형성된 중간층을 얻는 단계; 및

상기 제2코팅층이 형성된 중간층 상부에 제3세라믹 입자를 포함하는 슬러리 용액을 코팅하여 분리층을 제조하는 단계;를 포함하는 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 도파민 가교 화합물은 5-아미노-1,3,4-티아디아졸-2-티올, 1,3,4-티아디아졸-2,5-디티올, 시스티아민 및 트리티오 시아누릭 산으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 도파민 가교 화합물은 상기 도파민 100 중량부에 대하여 0 중량부 초과 400 중량부 이하의 함량으로 포함되는 것인 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 제2코팅층이 형성된 중간층 상부에 제3세라믹 입자를 포함하는 슬러리 용액을 코팅하여 분리층을 제조하는 단계는

상기 슬러리 용액의 pH를 조절하는 단계;

상기 pH를 조절한 슬러리 용액을 볼 밀링하는 단계; 및

상기 볼 밀링한 슬러리 용액으로 딥 코팅하는 단계;를 포함하는 것인 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 슬러리 용액은 결합제 및 분산제를 더 포함하는 것인 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 결합제는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리비닐 뷰티랄, 폴리비닐 뷰티랄 공중합 비닐 아세테이트, 폴록사머, 폴리아크릴산에스터, 폴리메타크릴산에스터, 셀룰로오스, 폴리염화비닐, 프탈산 에스터, 지방산 에스터, 폴리알킬렌글리콜, 왁스 및 글리세린으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 분산제는 음이온 분산제 또는 양이온 분산제인 것인 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 음이온 분산제는 폴리(메트)아크릴레이트를 포함하는 것인 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 슬러리 용액의 pH를 조절하는 단계는 7.5 내지 12.0 의 pH로 조절하는 것인 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 슬러리 용액에 포함되는 제3세라믹 입자는 상기 슬러리 용액 총 중량에 대하여 0.1 wt% 내지 5.0 wt%인 것인 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 17

제13항에 있어서,

상기 양이온 분산제는 도파민 및 도파민 가교 화합물이 포함된 가교 폴리도파민인 것인 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 슬러리 용액의 pH를 조절하는 단계는 2.0 내지 6.5의 pH로 조절하는 것인 세라믹 분리막의 제조방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 슬러리 용액에 포함되는 제3세라믹 입자는 상기 슬러리 용액 총 중량에 대하여 0.1 wt% 내지 5.0 wt%인 것인 세라믹 분리막의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 세라믹 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 중간층과 분리층이 만나는 계면에 소재의 적합성 또는 호환성(compatibility)을 향상시키는 코팅층을 생성하여 두 층 간의 결합력(adhesion)이 우수한 세라믹 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 분리막 기술은 기술의 용이성과 오염수를 정수 처리한 후 곧바로 우수한 수질을 얻을 수 있기 때문에 수처리 분야에 널리 적용되고 있다. 뿐만 아니라, 이차전지의 분리막, 석유화학물질의 생산/정제, 쉐일 오일 또는 가스 채굴, 해수 담수화, 이산화탄소, 수소, 산소 등 기체성분의 저방출 또는 포집기술 등에 적용할 수 있으며, 소재 측면에서는 금속, 고분자, 세라믹, 복합재 등으로 구성된 다양한 분리막을 사용한다.

[0003] 고분자 분리막은 기계적 강도가 낮고, 화학적 안정성이 떨어지며, 온도 저항성이 낮은 단점이 있다. 반면, 세라믹 분리막은 고분자 분리막에 비하여 내열성 / 내산성 / 내알칼리성 / 내용제성 / 생물학적 저항성 등이 우수하여 고분자 분리막보다 가혹한 조건, 예를 들면, 강산성, 강알칼리성, 유기용매, 오일을 포함하는 고온 상태의 용액 분리 및 정화에 사용할 수 있는 장점이 있다.

[0004] 이러한 세라믹 분리막은 구성하는 기공의 크기에 따라 100 nm 내지 10000 nm인 정밀여과막, 2 nm 내지 100 nm인 한외여과막, 0.5 nm 내지 2 nm인 나노여과막 및 나노여과막보다 더 작은 역삼투막으로 분류할 수 있다. 현재 대부분의 한외여과막은 솔-젤 공정으로 제조되고 있다. 그러나, 솔-젤 공정은 온도, 습도, 시간 등의 환경적인 변수에 매우 민감하고 준비과정이 복잡하여 동일한 샘플을 반복적으로 재현하기에 어려움이 존재한다.

[0005] 한편, 세라믹 분리막은 지지층, 중간층 및 분리층과 같이 여러 개의 층을 포함할 수 있으며, 세라믹 분말의 가격, 소재의 물리·화학적 특성, 분리막 성능 등을 고려하여 적절한 세라믹 소재를 조합하여 구성한다. 통상적으로 세라믹 분리막의 지지층과 중간층은 Al_2O_3로 하고 분리층을 다른 세라믹으로 구성하는 경우가 대부분이다. 이때, 각 소재의 물리·화학적 특성이 상이하여 소재 적합성이 결여되고 이는 분리층을 제조하는 과정인 코팅-건조-소결공정에서 크랙 또는 핀홀과 같은 결함이 발생하고 표면 거칠기가 증가하는 문제가 발생한다. 특히, 세라믹 소재 간의 열팽창 계수가 달라 수축거동이 상이할 수 있으며 이는 소결과정에서 분리층에 크랙이 발생할 가능성이 매우 높다.

[0006] 이에, 본 발명자는 분리층을 구성하는 세라믹 입자로 중간층을 코팅-건조-소결하여 표면을 개질하고, 분리층을 구성하는 세라믹 슬러리 용액으로 분리층을 제조하면, 세라믹 분리막의 중간층과 분리층이 만나는 계면에 버퍼층 역할을 하는 코팅층이 생성되어 소재 적합성이 우수하기 때문에 층간 결합력이 향상하여 양질의 세라믹 분리막을 반복적으로 생산할 수 있는 것을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 중간층과 분리층이 만나는 계면에 코팅층을 생성함으로 소재 적합성이 우수하고 층간 결합력이 우수하여 뛰어난 품질의 세라믹 분리막을 반복적으로 생산할 수 있는 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 다만, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 하기의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 측면에 따르면, 제1세라믹 입자를 포함하는 지지층; 상기 지지층 상에 위치하고, 제2세라믹 입자를 포함하는 중간층; 및 상기 중간층 상에 위치하고, 제3세라믹 입자를 포함하는 분리층;을 포함하고, 상기 제1세라믹 입자 및 제2세라믹 입자 중 적어도 제2세라믹 입자는 표면에 제3세라믹 입자를 포함하는 코팅층이 형성된 것인 세라믹 분리막을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 제1세라믹 입자를 포함하는 지지층을 준비하는 단계; 상기 지지층 상에

제2세라믹 입자를 포함하는 중간층을 형성하는 단계; 상기 중간층 표면에 도파민 및 도파민 가교 화합물을 포함하는 제1코팅 조성물을 코팅하여 가교 폴리도파민을 포함하는 제1코팅층을 형성하는 단계; 상기 제1코팅층 상에 제3세라믹 전구체를 포함하는 제2코팅 조성물을 코팅한 다음 소성하여, 표면에 제3세라믹 입자를 포함하는 제2코팅층이 형성된 중간층을 얻는 단계; 및 상기 제2코팅층이 형성된 중간층 상부에 제3세라믹 입자를 포함하는 세라믹 슬러리 용액을 코팅하여 분리층을 제조하는 단계;를 포함하는 세라믹 분리막의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 분리막은 지지층 및 중간층 중 적어도 중간층의 표면에 코팅층을 포함하여 중간층과 분리층이 만나는 계면에서 버퍼층 역할을 수행하여 소재의 적합성과 층간 결합력이 향상되므로, 이에 분리층의 크랙, 핀홀을 비롯한 결함 및 표면 거칠기가 감소하여 분리막의 품질이 우수하다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 분리막의 제조방법은 지지층 및 중간층 중 적어도 중간층의 표면을 코팅하여 지지층 및 중간층 입자의 표면특성을 개질함으로써 분리층과의 계면에 버퍼층 역할을 하는 코팅층을 생성하여 소재 적합성을 높이고 층간 결합력을 향상시킴으로써, 분리층의 크랙, 핀홀과 같은 결함과 표면 거칠기가 감소한 품질이 우수한 세라믹 분리막을 제공한다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 분리막의 제조방법은 세라믹 입자를 포함하는 세라믹 슬러리 용액으로 분리층을 제조하여, 환경적인 변수에 민감하여 불량율이 높은 솔-젤 공정과 비교하여 우수한 품질의 세라믹 분리막을 반복적으로 생산 할 수 있다.

[0014] 본 발명의 효과는 상술한 효과로 한정되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 효과들은 본원 명세서로부터 당업자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 분리막을 나타내는 개략 단면도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1의 세라믹 분리막의 SEM 이미지이다.

도 3은 본 발명의 실시예 2-1 내지 실시예 2-4에서 제조한 세라믹 분리막의 SEM 이미지이다.

도 4는 본 발명의 실시예 3-1 내지 실시예 3-4에서 제조한 세라믹 분리막의 SEM 이미지이다.

도 5는 본 발명의 비교예 2에서 제조한 세라믹 분리막의 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함 할 수 있는 것을 의미한다.

[0017] 본 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐만 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0018] 본 명세서 전체에서, 단위 "중량부"는 각 성분 간의 중량 비율을 의미할 수 있다.

[0019] 본 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"는 "A 및 B, 또는 A 또는 B"를 의미한다.

[0020] 본 명세서에서, “중간층”을 “정밀여과층”으로 칭할 수도 있으며, “분리층”을 “한외여과층”으로 칭할 수도 있다. 또한, 지지층 및 지지층 상에 형성된 중간층을 함께 “정밀여과막”으로 칭할 수도 있으며, 지지층, 중간층 및 분리층을 함께 “한외여과막”으로 칭할 수도 있다.

[0021] 본 명세서에서, “(메트)아크릴레이트”는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 통칭하는 의미로 사용된다.

[0022] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제1세라믹 입자를 포함하는 지지층; 상기 지지층 상에 위치하고, 제2세라믹 입자를 포함하는 중간층; 및 상기 중간층 상에 위치하고, 제3세라믹 입자를 포함하는 분리층;을 포함하고, 상기 제1세라믹 입자 및 제2세라믹 입자 중 적어도 제2세라믹 입자는 표면에 제3세라믹 입자를 포함하는 코팅층이 형성된 것인 세라믹 분리막을 제공한다.

[0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 분리막을 나타내는 개략 단면도이다.

[0025] 도 1에서, 세라믹 분리막(1000)은 지지층(100), 상기 지지층(100) 상에 중간층(200) 및 상기 중간층(200) 상에 분리층(300)을 포함한다. 또한, 상기 지지층(100) 및 중간층(200)의 입자 표면에 코팅층(400)을 포함한다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 분리막은 중간층의 제2세라믹 입자 표면에 분리층의 제3세라믹 입자와 동일한 세라믹 입자를 포함하는 코팅층이 형성됨으로써 중간층의 제2세라믹 입자가 분리층의 제3세라믹 입자와 상이한 경우에도 중간층과 분리층이 만나는 계면의 코팅층이 버퍼층 역할을 수행하여 소재 적합성과 층간 결합력이 우수할 수 있다.

[0027] 추가적으로, 지지층에 포함되는 제1세라믹 입자도 표면에, 제2세라믹 입자의 경우와 마찬가지로 분리층에 포함되는 제3세라믹 입자와 동일한 세라믹 입자를 포함하는 코팅층이 형성될 수 있다. 이를 통하여 제1세라믹 입자가 제2세라믹 입자와는 동일하고 제3세라믹 입자와 상이한 경우에도 계면에서의 소재 적합성과 층간 결합력이 우수할 수 있다.

[0028] 상기 제1세라믹 입자, 제2세라믹 입자 및 제3세라믹 입자는 각각 독립적으로 금속산화물, 세라믹질화물, 세라믹탄화물, 세라믹붕화물, 세라믹규화물 및 세라믹인화물로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0029] 상기 금속산화물은 산화티타늄(TiO_2), 산화지르코늄(ZrO_2), 산화규소(SiO_2), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화이트륨(Y_2O_3), 산화텅스텐(WO_2), 산화망간(MnO_2), 산화세륨(CeO_2), 산화몰리브덴(MoO_3), 산화크롬(Cr_2O_3), 산화아연(ZnO), 산화우라늄(UO_2), 산화붕소(B_2O_3), 산화리튬(Li_2O), 산화마그네슘(MgO), 산화칼슘(CaO), 산화칼륨(K_2O), 산화인(P_2O_5), 산화주석(SnO_2), 산화철(Fe_2O_3), 산화나트륨(Na_2O) 산화바나듐(V_2O_5), 산화나이오븀(Nb_2O_3), 산화스트론튬(SrO), 산화란탄늄(La_2O_3), 산화바륨(BaO), 산화안티모니(Sb_2O_3), 산화베릴륨(BeO) 및 제올라이트(zeolite)로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0030] 상기 세라믹질화물은 질화규소(Si_3N_4), 질화붕소(BN) 및 질화알루미늄(AlN) 으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0031] 상기 세라믹탄화물은 탄화규소(SiC), 탄화티타늄(TiC), 탄화붕소(B_4C), 탄화니오븀(NbC) 및 탄화텅스텐(WC)으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0032] 상기 세라믹붕화물은 붕화티타늄(TiB_2) 및 붕화지르코늄(ZrB_2)으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0033] 상기 세라믹규화물은 $MoSiO_2$를 포함하는 것일 수 있고, 상기 세라믹인화물은 인화붕소(BP)를 포함하는 것일 수 있다.

[0034] 또한, 상기 제3세라믹 입자는 상기 제2세라믹 입자와 상이할 수 있다. 즉, 중간층과 분리층의 세라믹 입자가 상이하여 세라믹 소재 간의 열팽창 계수 차이 때문에 수축거동이 상이하여 소결과정에서 크랙이 발생할 가능성이 매우 높다. 다만, 본 발명에서는 중간층과 분리층 사이에 분리층과 동일한 세라믹 입자를 포함하는 코팅층을 도입하여 중간층의 표면특성을 개질시킬 수 있다. 상기 코팅층으로 인하여 서로 상이한 세라믹 소재 간의 적합성과 계면 결합력이 높아지며, 이로 인하여 세라믹 분리막의 품질이 우수할 수 있다.

[0035] 상기 분리층에 포함된 제3세라믹 입자는 평균 입경이 10 nm 내지 100 nm 인 것일 수 있다. 본 발명의 세라믹 분리막에 포함되는 분리층은 종래의 솔-젤 공정으로 제조한 분리층에서 발견되는 세라믹 입자보다 평균 입경이 더 클 수 있다. 그러나, 제3세라믹 입자의 평균 입경을 상기 범위 내로 자유롭게 조절 가능하므로 원하는 용도의 분리막을 용이하게 제조할 수 있다.

[0036] 상기 분리층은 평균 직경이 2 nm 내지 100 nm 인 기공을 포함하는 것일 수 있다. 본 발명의 세라믹 분리막에 포함되는 분리층은 종래의 솔-젤 공정으로 제조한 분리층에서 발견되는 기공보다 평균 직경이 더 클 수 있다. 그러나, 분리층 기공의 평균 직경을 상기 범위 내로 자유롭게 조절 가능하므로 원하는 용도의 분리막을 용이하게 제조할 수 있다. 예를 들어, 분리층 기공의 평균 직경이 2 nm 내지 100 nm의 범위일 경우 한외여과 분리막일 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 중간층은 기공의 평균 직경이 100 nm 내지 10,000 nm인 정밀여과 분리막일 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 세라믹 분리막에 포함되는 지지층의 두께는 1 mm 내지 2 mm 일 수 있고, 중간층

의 두께는 10 ㎛ 내지 100 ㎛ 일 수 있고, 분리층의 두께는 1 ㎛ 내지 5 ㎛ 일 수 있다. 상기 지지층, 중간층 및 분리층의 두께는 원하는 용도에 따라 상기 범위 내로 자유롭게 조절하여 제조할 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제1세라믹 입자를 포함하는 지지층을 준비하는 단계; 상기 지지층 상에 제2세라믹 입자를 포함하는 중간층을 형성하는 단계; 상기 중간층 표면에 도파민 및 도파민 가교 화합물을 포함하는 제1코팅 조성물을 코팅하여 가교 폴리도파민을 포함하는 제1코팅층을 형성하는 단계; 상기 제1코팅층 상에 제3세라믹 전구체를 포함하는 제2코팅 조성물을 코팅한 다음 소성하여, 표면에 제3세라믹 입자를 포함하는 제2코팅층이 형성된 중간층을 얻는 단계; 및 상기 제2코팅층이 형성된 중간층 상부에 제3세라믹 입자를 포함하는 슬러리 용액을 코팅하여 분리층을 제조하고 건조-소결하는 단계;를 포함하는 세라믹 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 사용되는 제1세라믹 입자, 제2세라믹 입자 및 제3세라믹 입자는 상기 세라믹 분리막에서 설명한 바와 같다.

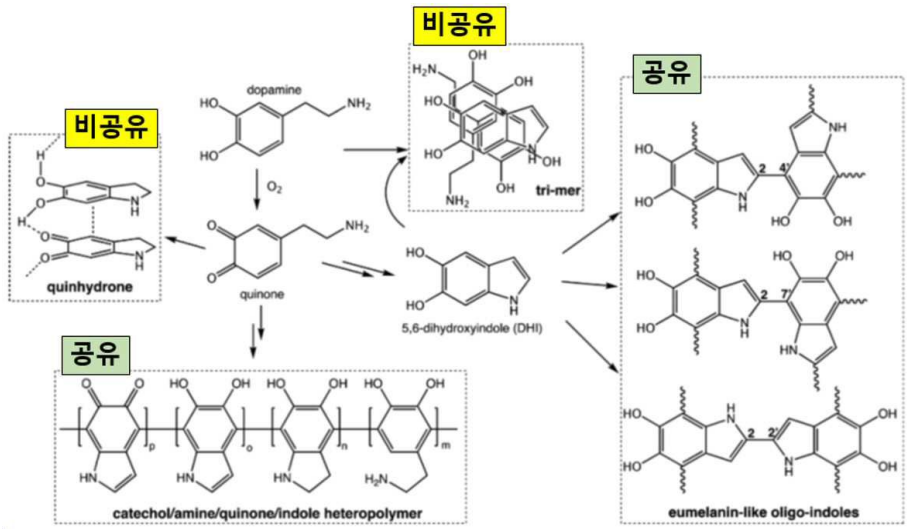
[0041] 상기 지지층은 제1세라믹 입자를 가압성형한 다음 소결하여 준비할 수 있다. 상기 가압성형 시 압력 또는 소결 시 온도는 일반적으로 지지층 제조에 사용되는 압력 또는 온도 범위이다.

[0042] 상기 지지층 상에 제2세라믹 입자를 포함하는 용액을 코팅하고 소결하여 중간층을 형성할 수 있다. 상기 코팅방법은 딥코팅 또는 스핀코팅일 수 있고, 소결 시 온도는 일반적으로 세라믹 코팅층 제조에 사용되는 온도 범위이다.

[0043] 다음으로, 상기 중간층 표면에 도파민 및 도파민 가교 화합물을 포함하는 제1코팅 조성물을 코팅하여 가교 폴리도파민을 포함하는 제1코팅층을 형성하게 된다.

[0044] 상기 가교 폴리도파민은 도파민 및 도파민 가교 화합물이 가교된 것일 수 있다. 구체적으로, 폴리도파민은 일반적으로 하기 반응식 1과 같은 메커니즘으로 형성된다. 즉, 도파민이 4가지의 메커니즘을 통해 폴리도파민을 형성하며, 이 중 공유 자기조립의 경우 폴리도파민 간의 결합이 강하지만, 비공유 자기 조립의 경우 π-π 스태킹, 수소결합 등으로 다소 약한 결합이 형성된다.

[0045] [반응식 1]

[0046] 

[0047] 기존에 폴리도파민 만을 사용하여 고분자 섬유소재와 같은 부재의 표면을 1차 코팅한 후에 세라믹을 비롯한 무기소재를 2차 코팅으로 형성하는 기술이 존재하였으나, 폴리도파민 코팅의 형성과정에 부재의 색상이 갈색으로 변색되는 문제가 있었으며, 또한 나노 또는 마이크로 크기의 폴리도파민 응집체가 무작위로 발생함에 따라 표면 거칠기가 증가하여 균일한 코팅층 생성이 어려운 문제가 있었다.

[0048] 상기 폴리도파민을 형성하는 4가지의 메커니즘 중 특히 비공유 자기조립의 결합을 통해 형성된 폴리도파민은 갈색 내지 검정색을 띤 나노/마이크로 크기의 응집체를 무작위로 형성하게 되며, 이러한 응집체에 의해 표면 거칠기가 증가하여 균일한 코팅이 어려운 것이었다. 또한, 이러한 응집체는 비공유 자기 조립에 의해 형성된 결과로서 갈색 내지 검정색을 띤 어두운 색상의 입자이며 이후 부재의 표면에 부착되어 결과적으로 제조되는 코팅 부재의 색상을 변색시키는 것이었다.

[0049] 상기 도파민 가교 화합물은 5-아미노-1,3,4-티아디아졸-2-티올, 1,3,4-티아디아졸-2,5-디티올, 시스티아민 및

트리티오시아누릭 산으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 상기 도파민 가교 화합물은 2개 이상의 가교성 관능기를 포함하기 때문에, 도파민을 효과적으로 가교시킴으로서 부재에 별도의 변색 없이 매끈하고 균일한 코팅을 형성할 수 있으며, 나아가 기계적 물성 및 내열성과 같은 특성도 향상시킬 수 있다.

[0050] 구체적으로, 상기 2개 이상의 가교성 관능기가 포함된 도파민 가교 화합물은 π-π 스태킹 및 수소결합과 같은 결합력이 약한 비공유 자기조립의 생성을 저지하고 도파민 또는 폴리도파민 사이에 가교결합을 활성화하여 보다 강력한 공유 자기조립 위주의 결합력을 형성한다. 이로써, 비공유 자기조립 폴리도파민의 벌크 구조에 의해 발생하는 입체장애를 줄일 수 있으며 보다 치밀한 폴리도파민 층을 형성하여 매끈하고 균일한 코팅층을 형성할 수 있다. 이와 함께, 비공유 자기조립으로 생성된 갈색 내지 검정색을 띤 나노/마이크로 크기의 폴리도파민 응집체에 의한 부재의 색상 변색도 방지할 수 있다.

[0051] 상기 도파민 가교 화합물은 도파민과 결합할 수 있는 1개 이상의 티올기 및/또는 아민기를 포함함으로써, 비공유 자기 조립 결합을 가교 결합으로 대체하여 공유 자기조립 결합을 형성할 수 있고, 상기한 바와 같이 균일한 코팅층을 형성할 수 있으며, 비공유 자기조립 결합에 의한 변색도 방지할 수 있다.

[0052] 상기 도파민 가교 화합물은 1개 이상의 3차 아민기를 더 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 도파민 가교 화합물은 1개 이상의 3차 아민기를 포함하는 헤테로고리 탄화수소기 및/또는 1개 이상 의 3차 아민기를 포함하는 선형 탄화수소기를 포함하는 것일 수 있다. 상기 3차 아민기는, 분리층에 포함된 세라믹 입자와 상호작용하여, 분리층과의 결합력을 향상시킬 수 있어, 코팅효율과 기계적 물성, 그리고 내열성 등의 물리·화학적 특성을 증진시킬 수 있다.

[0053] 상기 도파민 가교 화합물은 상기 도파민 100 중량부에 대하여 0 중량부 초과 400 중량부 이하, 300 중량부 이하, 200 중량부 이하, 100 중량부 이하, 50 중량부 이하, 25 중량부 이하, 12.5 중량부 이하, 10 중량부 이하 또는 6.25 중량부 이하의 함량으로 포함되는 것일 수 있다. 상기 범위 내의 함량으로 도파민 가교 화합물을 포함하는 경우, 코팅 조성물은 변색과 표면 거칠기 없이 코팅층을 형성할 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 코팅 조성물은, 도파민 및 도파민 가교 화합물을 용제에 투입하여 교반함으로써 제조되는 것일 수 있다.

[0055] 상기 용제는 특별히 제한되지 않으며, 1종 이상의 혼합물일 수 있고, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올과 같은 물과 희석될 수 있는 유기용제 및 pH가 조절된 완충용액을 비롯한 수용액 중 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0056] 상기 도파민은 0.1 g/L 내지 5 g/L의 농도로 투입되는 것일 수 있으며, 상기 도파민 가교 화합물은 0 초과 20 g/L의 농도로 투입되는 것일 수 있다.

[0057] 상기 교반은 25 ℃ 내지 30 ℃의 온도 조건, 예를 들어 실온 조건에서 수행되는 것일 수 있고, 교반 속도는 상기 용제가 충분히 교반될 수준으로서 200 rpm 내지 300 rpm일 수 있고, 교반 시간은 짧게는 60 분 이내 내지 길게는 수 일(2 ~ 3일)의 조건으로 수행되는 것일 수 있다.

[0058] 상기 지지층 상에 형성된 중간층을 제1코팅 조성물에 침지하여 제1코팅층을 형성하는 경우 중간층에 포함된 제2세라믹 입자 표면 이외에 지지층에 포함된 제1세라믹 입자 표면에도 제1코팅층이 형성될 수 있다.

[0059] 다음으로, 상기 제1코팅층 상에 제3세라믹 전구체를 포함하는 제2코팅 조성물을 코팅한 다음 소성하여, 표면에 제3세라믹 입자를 포함하는 제2코팅층이 형성된 중간층을 얻게 된다. 상기 소성을 통하여 중간층 표면에 형성된 가교된 폴리도파민을 포함하는 제1코팅층은 제거되고 제3세라믹 전구체는 결정성 제3세라믹 입자로 변환될 수 있다.

[0060] 상기 설명한 바와 같이, 중간층에 포함된 제2세라믹 입자 표면 이외에 지지층에 포함된 제1세라믹 입자 표면에도 제1코팅층이 형성된 경우, 마찬가지로 제2세라믹 입자 표면 이외에 제1세라믹 입자 표면에도 제2코팅층이 형성될 수 있다.

[0061] 상기 제3세라믹 전구체로는 산화티타늄(TiO_2), 산화지르코늄(ZrO_2), 산화규소(SiO_2), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화이트륨(Y_2O_3), 산화텅스텐(WO_2), 산화망간(MnO_2), 산화세륨(CeO_2), 산화몰리브덴(MoO_3), 산화크롬(Cr_2O_3), 산화아연(ZnO), 산화우라늄(UO_2), 산화붕소(B_2O_3), 산화리튬(Li_2O), 산화마그네슘(MgO), 산화칼슘(CaO), 산화칼륨(K_2O), 산화인(P_2O_5), 산화주석(SnO_2), 산화철(Fe_2O_3), 산화나트륨(Na_2O) 산화바나듐(V_2O_5), 산화나이오븀(Nb_2O_3),

산화스트론튬(SrO), 산화란탄늄(La_2O_3), 산화바륨(BaO), 산화안티모니(Sb_2O_3), 산화베릴륨(BeO) 및 제올라이트(zeolite)와 같은 금속산화물;이거나 비산화물 세라믹으로써 Si_3N_4, BN 및 AlN 중 1종 이상을 포함하는 질화물; SiC, TiC, B_4C, NbC 및 WC 중 1종 이상을 포함하는 탄화물; TiB_2 및 ZrB_2 중 1종 이상을 포함하는 붕화물; $MoSiO_2$를 포함하는 규화물; 및 BP를 포함하는 인화물;로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0062] 상기 코팅방법은 딥코팅 또는 스핀코팅일 수 있고, 소성 시 온도는 일반적으로 코팅층 제조에 사용되는 온도 범위이다.

[0063] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2코팅층이 형성된 중간층 상부에 제3세라믹 입자를 포함하는 슬러리 용액을 코팅하여 분리층을 제조하는 단계는 상기 슬러리 용액의 pH를 조절하는 단계; 상기 pH를 조절한 슬러리 용액을 볼 밀링하는 단계; 및 상기 볼 밀링한 슬러리 용액을 딥 코팅하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0064] 상기 슬러리 용액은 결합제 및 분산제를 더 포함하는 것일 수 있고, 상기 분산제는 음이온 분산제 또는 양이온 분산제일 수 있다.

[0065] 상기 결합제는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리비닐 뷰티랄, 폴리비닐 뷰티랄 공중합 비닐 아세테이트, 폴록사머, 폴리아크릴산에스터, 폴리메타크릴산에스터, 셀룰로오스, 폴리염화비닐, 프탈산 에스터, 지방산 에스터, 폴리알킬렌글리콜, 왁스, 글리세린 및 수용성 또는 알코올 용해성 물질로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 상기 결합제의 함량은 슬러리 용액 총 중량에 대하여 0 wt% 내지 20 wt% 일 수 있고, 바람직하게는 1 wt% 내지 10 wt% 일 수 있다. 상기 범위내에 드는 경우 슬러리 용액의 점도가 분리막을 코팅하기에 적합하고 결과적으로 분리층의 크랙, 핀홀과 같은 결함과 표면 거칠기가 감소하여 우수한 품질의 세라믹 분리막을 제공할 수 있다.

[0066] 상기 음이온 분산제는 폴리(메트)아크릴레이트를 포함하는 것일 수 있다. 상기 폴리(메트)아크릴레이트는 염의 형태로 제공될 수 있으며, 상기 염은 나트륨염, 칼륨염 및 암모늄염일 수 있다. 또한, 상기 폴리(메트)아크릴레이트는 Darvan 또는 Dolapix를 포함하는 상품명으로 제공될 수 있으며, 바람직하게는 폴리메타크릴레이트 암모늄염(Darvan C-N), 폴리메타크릴레이트 나트륨염(Darvan 7-N), 폴리아크릴레이트 암모늄염(Darvan 821A) 및 폴리아크릴레이트 나트륨염(Darvan 811)일 수 있다.

[0067] 상기 음이온 분산제를 사용할 경우, 상기 슬러리 용액의 pH를 조절하는 단계는 7.5 내지 12.0의 pH로 조절하는 것일 수 있다. pH를 상기 범위로 조절할 경우, 제3세라믹 입자의 표면이 음전자로 하전되고, 음이온 분산제와 제3세라믹 입자의 정전기적 반발력으로 분산이 더 잘 이루어질 수 있다.

[0068] 상기 음이온 분산제를 사용할 경우, 상기 슬러리 용액에 포함되는 제3세라믹 입자의 함량은 슬러리 용액 총 중량에 대하여 0.1 wt% 내지 10.0 wt% 또는 0.1 wt% 내지 5.0 wt% 일 수 있고, 바람직하게는 0.5 wt% 내지 1.25 wt% 일 수 있다. 제3세라믹 입자의 함량이 상기 범위일 경우, 제조되는 세라믹 슬러리 용액의 점도가 분리막을 코팅하기에 적합하고 결과적으로 분리층의 크랙, 핀홀과 같은 결함과 표면 거칠기가 감소하여 우수한 품질의 세라믹 분리막을 제공할 수 있다.

[0069] 상기 양이온 분산제는 도파민 및 도파민 가교 화합물이 포함된 가교 폴리도파민 일 수 있다.

[0070] 상기 양이온 분산제를 사용할 경우, 상기 슬러리 용액의 pH를 조절하는 단계는 2.0 내지 6.5의 pH로 조절하는 것일 수 있다. pH를 상기 범위로 조절할 경우, 양이온 분산제는 제3세라믹 입자와 화학적 결합 및 정전기적 반발력을 생성하여 제3세라믹 입자 간의 분산이 더 잘 이루어질 수 있다.

[0071] 상기 양이온 분산제를 사용할 경우, 상기 슬러리 용액에 포함되는 제3세라믹 입자의 함량은 슬러리 용액 총 중량에 대하여 0.1 wt% 내지 10 wt% 또는 0.1 wt% 내지 5.0 wt% 일 수 있고, 바람직하게는 1.0 wt% 내지 2.5 wt% 일 수 있다. 제3세라믹 입자의 함량이 상기 범위일 경우, 슬러리 용액의 점도가 분리막을 코팅하기에 적합하고 결과적으로 분리층의 크랙, 핀홀과 같은 결함과 표면 거칠기가 감소하여 우수한 품질의 세라믹 분리막을 제공할 수 있다.

[0072] 상기 pH를 조절한 슬러리 용액을 볼 밀링하는 단계는 24시간 내지 72시간 동안 수행할 수 있고, 바람직하게는 36시간 내지 60시간 동안 수행할 수 있다. 볼 밀링은 제3세라믹 입자의 입경을 균일하게 제어하기 위하여 수행하는 것일 수 있다. 볼 밀링을 상기 시간 범위 동안 수행할 경우, 제조되는 슬러리 용액에 포함된 세라믹 입자는 거대한 응집이 발생하지 않는 매우 균일한 분포를 유지하기 때문에 결과적으로 분리층의 크랙, 핀홀과 같은 결함과 표면 거칠기가 감소하여 우수한 품질의 세라믹 분리막을 제공할 수 있다.

[0073] 상기 볼 밀링한 슬러리 용액을 딥 코팅 하는 단계는 1분 내지 20분동안 수행하는 것일 수 있고, 바람직하게는 2분 내지 10분동안 수행하는 것일 수 있다. 딥 코팅을 상기 시간 범위동안 수행할 경우, 코팅층이 적절한 두께로 형성되어, 결과적으로 분리층의 크랙, 핀홀과 같은 결함과 표면 거칠기가 감소하여 우수한 품질의 세라믹 분리막을 제공할 수 있다.

[0074] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예, 실험예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예, 실험예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예, 실험예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예, 실험예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0075] **실시예 1. 음이온 분산제를 이용한 분리층의 제조**

[0076] **지지층의 제조**

[0077] Al_2O_3 분말(구입처: Sumitomo Chemical Co. Ltd, 평균 입경: 4.8 μm)을 가압성형한 다음 1,600 ℃에서 1시간 동안 소결하여 알루미나 지지층을 제조하였다.

[0078] **정밀여과막의 제조**

[0079] 상기 제조된 알루미나 지지층 상에 Al_2O_3 분말(구입처: Sumitomo Chemical Co. Ltd, 평균 입경: 0.27 μm)의 함량이 전체 슬러리 용액의 10 wt%가 되는 코팅용액으로 코팅하고 1,300 ℃에서 1시간 동안 소결하여 정밀여과막(중간층)을 제조하였다.

[0080] **제1코팅층의 제조**

[0081] 도파민 100 mg 및 5-아미노-1,3,4-티아디아졸-2-티올(도파민 가교 화합물) 6.25 mg과 에탄올 25ml 및 50 mM Tris-Hcl[pH 8.5 : tris(hydroxymethyl)amino-methane] 25 ml을 포함하는 제1코팅 조성물을 제조하였다.

[0082] 구체적으로, 상기 도파민 100 mg과 상기 5-아미노-1,3,4-티아디아졸-2-티올 6.25 mg을 에탄올 25 ml와 Tris-HCl 25 ml의 혼합 용제에 투입 및 교반하여 용해시켰다. 이때 온도 조건은 25 ℃ 내지 30 ℃, 교반속도는 200 rpm 내지 300 rpm, 교반 시간은 30분 내지 60분의 조건으로 교반을 실시하여 완전히 투명한 제1코팅 조성물을 제조하였다.

[0083] 상기 제조한 정밀여과막을 제1코팅 조성물에 침지하고 3시간 동안 교반하였다. 이후, 정밀여과막을 꺼내어 초순수로 3회 이상 세척하고, 전기오븐(50℃)에서 20시간 이상 건조하여 정밀여과막의 입자 표면에 가교 폴리도파민을 포함하는 제1코팅층을 형성하였다.

[0084] **제2코팅층의 제조**

[0085] TiO_2 전구체 용액은 다음과 같은 조성으로 제조되었다: 20 M 농도의 에탄올, 100 mM 농도의 티타늄(IV) 부톡사이드(97%), 1.0 M 농도의 초순수, 및 108 mM 농도의 질산. 이후, TiO_2 전구체 용액을 온도 조건 25 ℃ 내지 30 ℃, 교반속도 200 rpm 내지 300 rpm, 및 교반 시간 30분 내지 60분의 조건으로 교반하여 제2코팅 조성물을 제조하였다.

[0086] 상기 제1코팅층이 형성된 정밀여과막을 상기 제2코팅 조성물로 코팅하여 제2코팅층을 형성하였다.

[0087] 구체적으로, 상기 제2코팅 조성물에 상기 제1코팅층이 형성된 정밀여과막을 침지하고 3시간 동안 실온에서 교반하였다. 이후, 정밀여과막을 꺼낸 다음 실온에서 건조 시킨 후 500 ℃의 온도에서 1시간 동안 소성하여 정밀여과막의 입자 표면에 결정성 TiO_2 입자를 포함하는 제2코팅층을 형성하였다.

[0088] **한외여과막의 제조**

[0089] 초순수에 결합제인 폴리에틸렌 글리콜(PEG), TiO_2 나노분말(구입처: Sigma-Aldrich, 평균 입경: 21 nm), 음이온 분산제인 Darvan C-N(폴리메타크릴레이트 암모늄염) 를 넣고 pH를 8.5로 조절하고, 2일 동안 볼 밀링하여 TiO_2 나노분말 슬러리 용액을 제조하였다.

[0090] 상기 결정성 TiO_2 코팅층이 형성된 정밀여과막을 준비된 TiO_2 나노분말 슬러리 용액에 5분 동안 침지하여 딥 코팅을 실시하였다. 그 다음 실온에서 건조 후, 700 ℃에서 2 시간 소결하여 한외여과막(분리층)을 제조하였다.

[0091] **비교예 1. 코팅층이 없는 세라믹 분리막의 제조**

[0092] 상기 실시예 1에서 제1코팅층 제조와 제2코팅층 제조공정을 거치지 않고 분리층을 형성하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 제조방법과 동일한 방법으로 세라믹 분리막을 제조하였다.

[0093] **실시예 2-1 내지 실시예 2-4**

[0094] 상기 실시예 1의 '한외여과막의 제조' 에서 슬러리 용액에 포함되는 제3세라믹 입자로 사용된 TiO_2 나노분말의 함량을 하기 표 1에 나타낸 것과 같이 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 제조방법과 동일한 방법으로 실시예 2-1 내지 실시예 2-4의 세라믹 분리막을 제조하였다.

표 1

[0095]

구분	음이온 분산제	TiO_2 나노분말의 함량(wt%)
실시예 2-1	Darvan C-N	0.5
실시예 2-2	Darvan C-N	0.75
실시예 2-3	Darvan C-N	1.0
실시예 2-4	Darvan C-N	1.25

[0096] **실시예 3-1 내지 실시예 3-4**

[0097] 상기 실시예 1에서 음이온 분산제인 Darvan C-N 대신 양이온 분산제로 도파민 및 도파민 가교 화합물(5-아미노-1,3,4-티아디아졸 -2-티올)이 포함된 가교 폴리도파민을 사용하고, 슬러리 용액에 포함되는 제3세라믹 입자로 TiO_2 나노분말을 하기 표 2에 나타낸 함량으로 포함하고, TiO_2 나노분말 슬러리 용액의 pH를 5.0으로 조절한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 제조방법과 동일한 방법으로 실시예 3-1 내지 실시예 3-4의 세라믹 분리막을 제조하였다.

표 2

[0098]

구분	양이온 분산제	TiO_2 나노분말의 함량(wt%)
실시예 3-1	가교 폴리도파민	1.0
실시예 3-2	가교 폴리도파민	1.5
실시예 3-3	가교 폴리도파민	2.0
실시예 3-4	가교 폴리도파민	2.5

[0099] **비교예 2. 솔-젤 방식을 이용한 한외여과막의 제조**

[0100] 상기 실시예 1에서 정밀여과막의 입자 표면에 결정성 TiO_2 성분을 포함하는 제2코팅층을 형성한 다음 솔-젤 방식을 사용하여 한외여과막을 제조하였다.

[0101] 구체적으로, 1.0 M 타이타늄(IV) 이소프로폭사이드(97%), 30.0 M 이소프로판올, 4.0 M 초순수, 그리고 0.3 M 아세틸아세톤을 비어커에 담고 60 분간 교반하였다(300 RPM, 30 ℃). 이후 5.0 M 아세트산을 투입하고 추가로 2일간 교반하여 TiO_2 전구체 용액을 제조하였다. 상기 준비된 TiO_2 전구체 용액 70 g과 10 % 폴리비닐 뷰티랄 용액 30 g을 균일하게 혼합함으로써 한외여과막 제조용 용액을 제조하였다. 상기 용액으로 제2코팅층이 형성된 정밀여과막을 코팅하고 500 ℃에서 1시간 소결하여 솔-젤 방식의 한외여과막을 제조하였다.

[0102] **실험예 1: SEM 관찰**

[0103] 상기 실시예 1, 실시예 2-1 내지 실시예 2-4, 실시예 3-1 내지 실시예 3-4, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조한 세라믹 분리막의 분리층 표면 및 단면을 FE-SEM(JSM-6700, Jeol, Japan)으로 관찰하였으며, 그 결과를 도 2 내지 도 5에 나타내었다.

[0104] 구체적으로, 도 2는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1의 세라믹 분리막의 SEM 이미지이고, 도 3은 본 발명의 실시예 2-1 내지 실시예 2-4에서 제조한 세라믹 분리막의 SEM 이미지이고, 도 4는 본 발명의 실시예 3-1 내지 실시예 3-4에서 제조한 세라믹 분리막의 SEM 이미지이고, 도 5는 본 발명의 비교예 2에서 제조한 세라믹 분리막의

SEM 이미지이다.

[0105] 도 2를 보면, 결정성 TiO_2 코팅층을 포함하는 중간층 상에 분리층(한외여과막)을 형성한 실시예 1은 크랙, 핀홀과 같은 결함이 없고, 표면이 매우 매끈하여 분리막으로써 품질이 매우 우수하다. 반면, 결정성 TiO_2 코팅층이 없는 중간층 상에 분리층(한외여과막)을 제조한 비교예 1은 크랙, 핀홀과 같은 결함이 많이 발견되어 분리막으로써 사용이 불가한 것을 확인할 수 있다.

[0106] 도 3을 보면, 음이온 분산제를 이용하여 분리층(한외여과막)을 제조한 경우, 제시된 전체 TiO_2 나노분말 함량 범위에서 크랙이나 핀홀과 같은 결함이 전혀 발생하지 않는 것을 확인할 수 있다.

[0107] 도 4를 보면, 양이온 분산제를 이용하여 분리층(한외여과막)을 제조한 경우, 제시된 전체 TiO_2 나노분말 함량 범위에서 크랙이나 핀홀과 같은 결함이 전혀 발생하지 않는 것을 확인할 수 있다.

[0108] 도 5를 보면, 솔-젤 방식을 이용하여 분리층(한외여과막)을 제조한 경우, 표면에서 분리층을 형성하지 못한 부분이 있는 것을 확인할 수 있다. 또한, 측면에서는 솔-젤 용액이 분리층을 형성하지 못하고 중간층으로 스며드는 것을 확인할 수 있다.

[0109] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

부호의 설명

[0110] 1000: 세라믹 분리막

100: 지지층

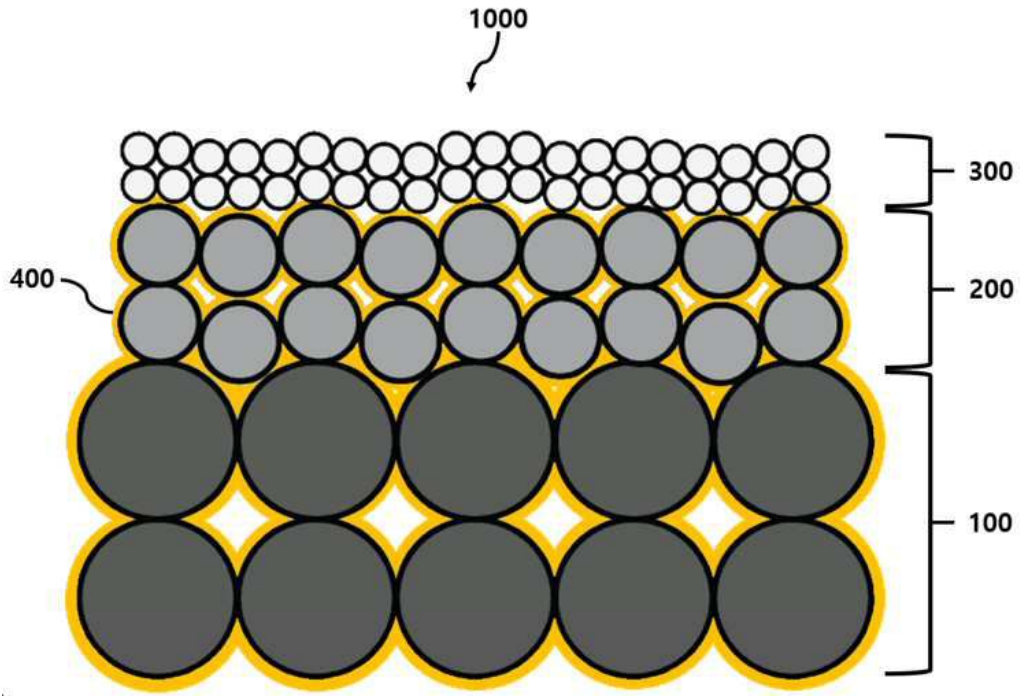
200: 중간층

300: 분리층

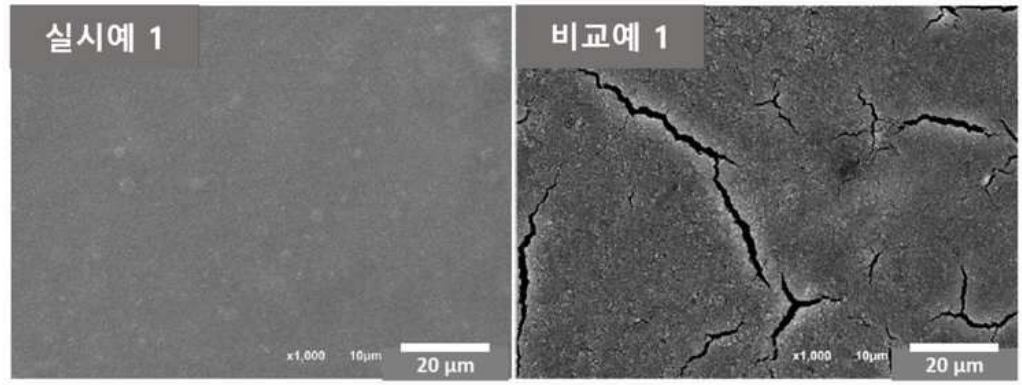
400: 코팅층

도면

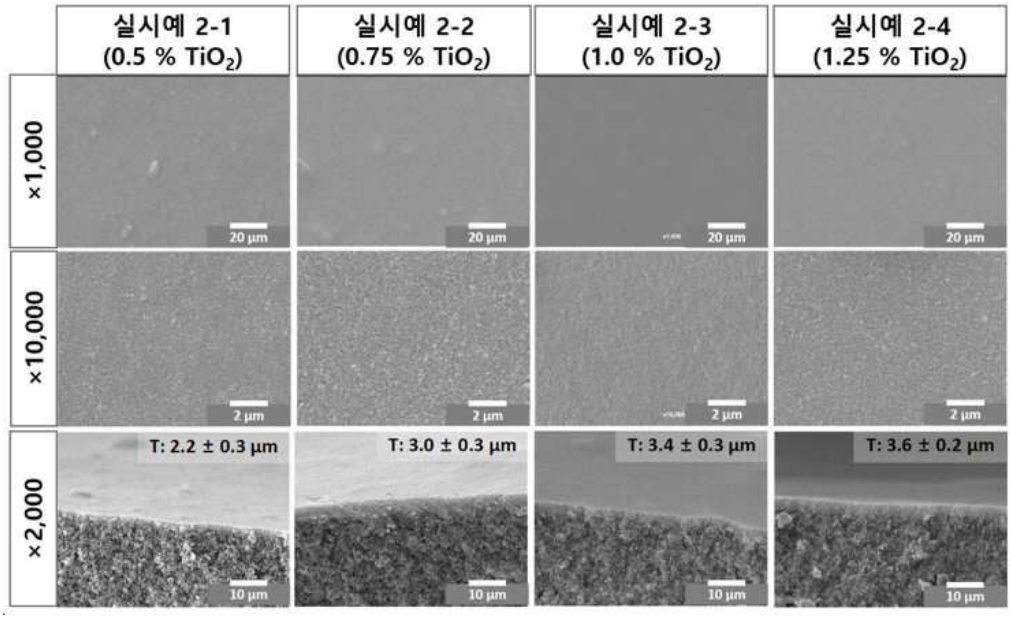
도면1



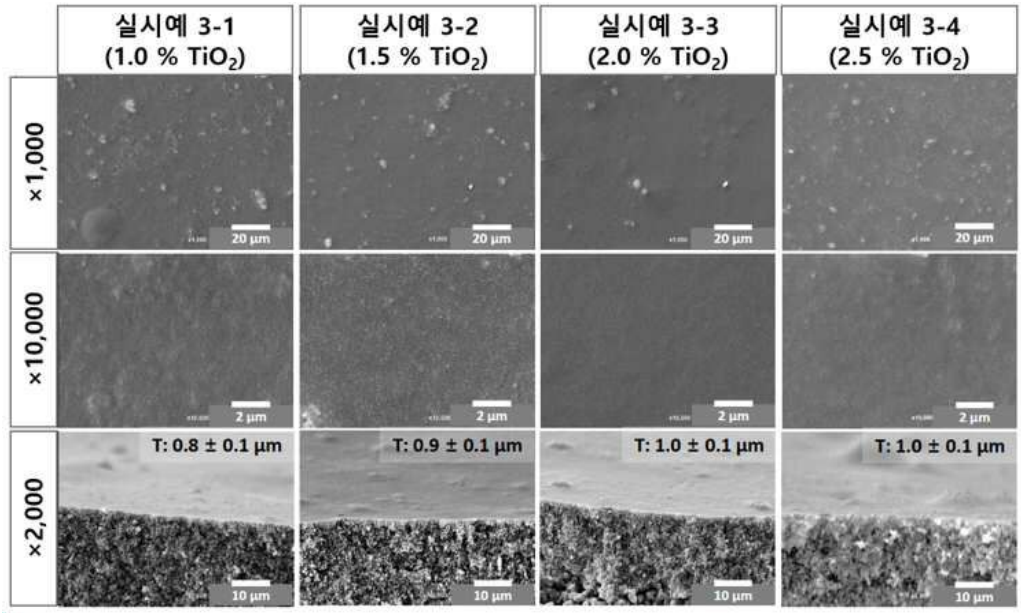
도면2


실시예 1
20 μm
비교예 1
20 μm

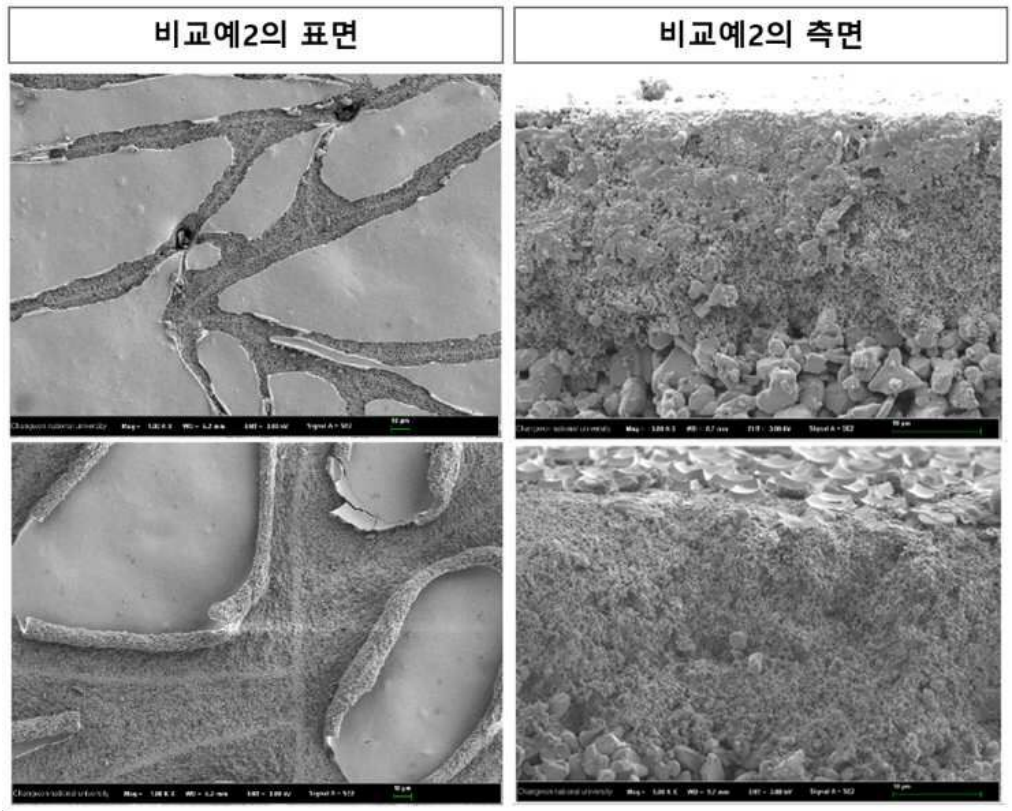
도면3


실시예 2-1
(0.5 % TiO2)
실시예 2-2
(0.75 % TiO2)
실시예 2-3
(1.0 % TiO2)
실시예 2-4
(1.25 % TiO2)
×1,000
×10,000
×2,000
T: 2.2 ± 0.3 μm
T: 3.0 ± 0.3 μm
T: 3.4 ± 0.3 μm
T: 3.6 ± 0.2 μm

도면4


실시예 3-1
(1.0 % TiO2)
실시예 3-2
(1.5 % TiO2)
실시예 3-3
(2.0 % TiO2)
실시예 3-4
(2.5 % TiO2)
×1,000
×10,000
×2,000
20 μm
2 μm
10 μm
T: 0.8 ± 0.1 μm
T: 0.9 ± 0.1 μm
T: 1.0 ± 0.1 μm
T: 1.0 ± 0.1 μm

도면5


비교예2의 표면
비교예2의 측면