

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁷ B01D 69/10	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년08월17일 10-0508692 2005년08월08일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2003-0094657 2003년12월22일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2005-0063272 2005년06월28일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 한국화학연구원
 대전 유성구 장동 100번지

(72) 발명자 이규호
 대전광역시유성구어은동한빛아파트133동205호

 김인철
 대전광역시서구갈마동경성큰마을아파트106동306호

 이기섭
 충청북도청주시상당구영운동형제아파트나동203호

(74) 대리인 허상훈
 백남훈

심사관 : 장낙용

(54) 다공성 세라믹 중공사 무기막 지지체 제조방법

요약

본 발명은 다공성 세라믹 중공사 무기막 지지체의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 바인더로서 고분자를 세라믹 파우더, 극성용매의 혼합물, 첨가제 등과 혼합하여 녹인 다음 노즐로 분사하고 용매를 제거한 후 상전환법에 의해 중공사 전구체를 제조하고 이를 소결함으로써 단면에는 결점이 보이지 않고 강도가 우수한 다공성 세라믹 중공사 무기막 지지체의 제조방법에 관한 것이다.

색인어

상전환법, 세라믹, 중공사, 무기막

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 다공성 세라믹 중공사 무기막 지지체의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 바인더로서 고분자를 세라믹 파우더, 극성용매의 혼합물, 첨가제 등과 혼합하여 녹인 다음 노즐로 분사하고 용매를 제거한 후 상전환법에 의해 중공사 전구체를 제조하고 이를 소결함으로써 단면에는 결점이 보이지 않고 강도가 우수한 다공성 세라믹 중공사 무기막 지지체의 제조방법에 관한 것이다.

일반적으로, 무기막은 알루미늄나 파우더를 소결에 의해서 정밀여과 수준의 기공을 갖는 지지체로 사용이 되며 지지체 위에 졸을 코팅함으로써 기공을 줄어나감으로서 다용도로 사용되는데, 이러한 무기막은 고분자막으로는 처리할 수 없는 조건(고온, 용매함유)에서 유용하게 사용이 될 수 있으며 정밀여과, 한외여과, 나노여과 및 역삼투막 등으로 사용이 가능하다.

상기한 무기막은 지지체의 성능이 매우 중요하며, 무기막 지지체는 일반적으로 익스트루더(extruder)에 의하여 제조되는데, 그 생산속도가 매우 느리고 생산되는 무기막 지지체의 두께가 매우 두껍고 전체 직경이 크므로 막면적을 높이는 데 어려움이 따른다.

1979년에 Monsanto 사의 E. J. Dobo 등이 상전환법에 의해서 중공사 무기막을 제조하였으며[미국특허 제4,175,153호], 상기한 중공사 무기막은 좋은 성능을 갖는 것으로 보고가 되고 있다. 그러나, 용매로서 물을 사용하지 않고 유기용매를 사용하여 비용매로서 물을 사용함으로써 쉽게 전구체를 만들 수 있었으나, 첨가제를 사용하지 않아서 전체 단면에 마크로보이드(macroviod)가 형성되어 강도 측면에서 문제가 될 수 있으며 파우더의 분산제를 사용하지 않아서 분산되지 않은 무기 파우더 때문에 전체적인 충전밀도가 떨어지는 문제점이 있었다.

상기한 방법 이외에는 상전환법에 의한 무기막 지지체의 제조에 관한 기술이 보고되지 않고 있으며, 수용성 고분자를 이용한 익스트루더법에 의해서 무기막 지지체가 제조되어 오고 있다. 그러나, 상기 수용성 고분자를 이용하여 익스트루더법에 의하여 무기막 지지체를 제조하는 방법으로는 제조된 무기막 지지체의 전체 단면적을 줄이기가 매우 어려우며 두께를 줄이기도 어려워 지지체 성능을 높이는 데 많은 어려움이 따른다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 연구노력한 결과, 상전환법에 의하여 쉽게 중공사 전구체를 제조하되 물 또는 알코올 및 유기용매 수용액을 응고욕으로 사용함으로써, 세라믹 무기입자의 안정적인 분산을 이루어 전체적인 충전밀도를 높이고, 또한 극성용매의 혼합용액을 사용한 고분자 용액 내에 첨가제를 사용하여 마크로보이드(macroviod)를 제거하여 전체 강도를 증가시킬 수 있을 뿐 아니라, 제조된 무기막 지지체의 단면과 두께를 크게 줄일 수 있는 방법을 개발하여 본 발명을 완성하였다.

따라서 본 발명은 얇은 두께와 단면을 갖는 다공성 세라믹 중공사 무기막 지지체의 제조방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 세라믹 무기입자와 유기 바인더를 사용하여 다공성 중공사 무기막 지지체를 제조하는 방법에 있어서, 극성유기용매에 상기 세라믹 무기입자와 유기 바인더를 첨가한 용액에, 실리콘계 분산제 및 실리콘계 소포제를 첨가하여 세라믹 고분자 용액을 제조하는 단계; 상기 세라믹 고분자 용액을 수(水)응고욕으로 분사시켜 중공사 전구체를 제조하는 단계; 및 상기 제조된 중공사 전구체를 알코올에 담지시킨 다음, 탄화시켜 고분자를 제거하고, 1300 ~ 1400 °C에서 소결하여 다공성 세라믹 중공사 무기막 지지체를 제조하는 단계를 포함하는 제조방법을 특징으로 한다.

이와 같은 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명은 연속적으로 용이하게 중공사 전구체를 제조하기 위하여 상전환법에 의해 연속적으로 중공사 분리막을 제조하고 소결에 의해 다공성 세라믹 중공사 무기막 지지체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

먼저, 중공사 전구체를 제조한다.

본 발명에서 바인더로 작용하는 고분자를 첨가제 및 세라믹 무기입자가 용해된 극성용매의 혼합용액에 분산시키는데, 이때 사용할 수 있는 고분자로는 스폰계 고분자, 셀룰로스계 고분자, 스티렌계 고분자, 아크릴계 고분자, 이미드계 고분자,

아미드계 고분자 및 플루오르계 고분자 등 중에서 선택된 고분자를 사용한다. 상기 고분자의 사용량은 극성용매 100 중량부에 대하여 20 ~ 80 중량부를 사용할 수 있는데, 그 사용량이 20 중량부 미만이면 충분한 결합능을 발휘할 수 없으며, 80 중량부를 초과하여 사용되면 점도가 너무 증가하여 노즐을 통한 방사를 할 수 없다.

첨가제로는 분산제 및 소포제를 사용하며, 사용량은 각각 극성용매 100 중량부에 대하여 2 ~ 20 중량부이다. 상기 분산제로는 실리콘계 분산제를 사용할 수 있으며, 소포제로는 실리콘계 소포제를 사용할 수 있다.

세라믹 무기입자로는 알루미나 분말, 지르코니아 및 실리카 등을 사용할 수 있으며, 입자 크기가 0.1 ~ 10 μm 범위인 것을 사용하면 더욱 바람직한 효과를 얻을 수 있다.

상기한 유기 바인더로서의 고분자, 첨가제, 세라믹 무기입자를 용해시키는 극성유기용매로는 물을 제외한 용매를 사용하는데, 보다 구체적으로 예를 들면 디메틸아세트아미드, 디메틸아미드, N-메틸-2-피롤리돈 및 디메틸 술폭사이드 중에서 선택된 용매와 1,4-디옥산, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌글리콜 디부틸 에테르 등 중에서 선택된 에테르계 및 알코올계 용매 중에서 선택된 용매의 혼합물을 사용할 수 있다.

상기와 같은 성분들을 혼합하여 밀링하여 분산시킨 다음 수용고육에 분사시켜 중공사 전구체를 제조한다. 상기 수용고육은 물 단독 또는 알코올 수용액을 포함하는 수용액이 함유되는데, 상기 알코올 수용액은 0 ~ 100 % 농도인 것이 바람직하다.

다음으로, 상기 제조된 중공사 전구체를 알코올에 담지시킨 다음 꺼내어 400 ~ 1000 $^{\circ}\text{C}$ 온도범위에서 탄화시켜 고분자를 제거하고, 다시 1300 ~ 1400 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온하여 소결시킨다.

중공사 전구체를 알코올에 담지시킴으로써 상기 중공사 전구체의 변성이 최소화되도록 한다.

상기와 같은 방법으로 제조된 본 발명의 다공성 세라믹 지지체가 적용된 무기막은 전체 단면적과 두께를 줄일 수 있으며, 기공도가 높고, 세라믹 무기입자의 분산이 안정적으로 이루어져 전체적인 충전밀도가 높으며, 분산제 및 소포제 등의 첨가제의 효율적인 사용으로 마크로보이드가 효과적으로 제거되어 전체 다공성 세라믹 무기막의 강도가 증가하는 효과가 있다.

이하 실시예에 의거하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하겠는바, 본 발명이 다음 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

DMAc 133 g, 1,4-디옥산 267 g의 혼합용매에 실리콘계 분산제(BYK 190, Chemie)와 소포제(BYK 019, Chemie)를 각각 21 g 씩 첨가하고 최종적으로 0.2 중량%의 소결보조제(MgO)가 함유되어 있는 0.4 μm 크기를 갖는 상용제품인 알루미나 분말(쓰미토모)을 1000 g 첨가한 후, 불밀을 이용하여 24시간 동안 작동시켜 응집된 파우더를 잘게 부수고 골고루 분산시켰다. 지르코니아 불을 제거한 후 교반기에 용액을 옮긴 후 폴리술폰(PSf)을 160 g 첨가하여 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24 시간 교반시켰다. 진공으로 기포를 제거한 후 중공사 제조장치의 피드탱크에 옮긴 후 노즐을 이용하여 비용매로서 물을 들어있는 응고육으로 분사시켜 중공사 전구체(green body)를 제조하였다.

상기 연속적으로 생산한 중공사를 일정크기로 절단한 후 직선으로 고정하여 알코올로 처리하여 세팅한 후 로(furnace)로 옮긴 다음 승온하여 600 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 고분자를 탄화시켜서 제거하고 1300 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 소결시켜 강도를 유지하도록 한 다공성 중공사 무기막 지지체를 제조하였다.

상기와 같이 제조된 다공성 중공사 무기막 지지체의 기공크기 및 기공도를 수은 다공측정기(mercury porosimeter)를 이용하여 측정한 결과, 평균 기공크기는 0.1 μm 이고 기공도는 43 %이었으며, 두께는 0.2mm 이었다.

상기한 중공사 무기막 지지체의 형태는 외부직경 2 mm, 내부직경 1.6 mm이며, 사용되는 노즐에 따라 외부 및 내부직경의 크기를 더 줄일 수 있다.

비교예 1 : 단독 극성용매를 사용하여 무기막 지지체를 제조

상기 실시예 1에서의 방법과 동일하게 다공성 중공사 무기막 지지체를 제조하되, 단, 고분자를 용해시킨 혼합용매내에 1,4-디옥산을 첨가하지 않았다. 제조된 무기막 지지체는 다루기가 힘들 정도로 부서짐이 심했다.

비교예 2 ~ 3 : 첨가제를 사용하지 않고 무기막 지지체를 제조

상기 실시예 1에서의 방법과 동일하게 다공성 중공사 무기막 지지체를 제조하되, 단, 고분자를 용해시킨 혼합용매 내에 첨가제를 첨가하지 않았다. 알루미늄 슬러리를 제조할 경우 분산제를 사용하지 않으면(비교예 2) 알루미늄 파우더가 침전되었으며, 소포제를 사용하지 않을 경우(비교예 3) 슬러리 내의 기포가 제거되지 않아서 최종 알루미늄 튜브의 강도가 많이 약화되었다.

발명의 효과

상기와 같은 방법으로 제조된 본 발명의 다공성 세라믹 지지체가 적용된 무기막은 전체 단면적과 두께를 줄일 수 있으며, 세라믹 무기입자의 분산이 안정적으로 이루어져 전체적인 충전밀도가 높고, 전체 다공성 세라믹 무기막의 강도가 증가하며, 전체 외경이 작으면서 기공도가 큰 분리막의 제조가 가능한 효과가 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

세라믹 무기입자와 유기 바인더를 사용하여 다공성 중공사 무기막 지지체를 제조하는 방법에 있어서,

극성유기용매에 상기 세라믹 무기입자와 유기 바인더를 첨가한 용액에, 실리콘계 분산제 및 실리콘계 소포제를 첨가하여 세라믹 고분자 용액을 제조하는 단계;

상기 세라믹 고분자 용액을 수(水)응고욕으로 분사시켜 중공사 전구체를 제조하는 단계; 및

상기 제조된 중공사 전구체를 알코올에 담지시킨 다음, 탄화시켜 고분자를 제거하고, 1300 ~ 1400 °C에서 소결하여 다공성 세라믹 중공사 무기막 지지체를 제조하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 세라믹 중공사 무기막 지지체의 제조방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 극성유기용매는 디메틸아세트아미드, 디메틸아미드, N-메틸-2-피롤리돈 및 디메틸 술폭사이드 중에서 선택된 용매와, 1,4-디옥산, 디에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌글리콜 디부틸 에테르 중에서 선택된 에테르계 및 알코올계 용매의 혼합물인 것을 특징으로 하는 다공성 세라믹 중공사 무기막 지지체의 제조방법.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 상기 극성유기용매는 디메틸아세트아미드와 1,4-디옥산의 혼합물인 것을 특징으로 하는 다공성 세라믹 중공사 무기막 지지체의 제조방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 세라믹 무기입자는 알루미늄 분말, 지르코니아 및 실리카 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 다공성 세라믹 중공사 무기막 지지체의 제조방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 상기 유기 바인더는 술폰계 고분자, 셀룰로스계 고분자, 스티렌계 고분자, 아크릴계 고분자, 이미드계 고분자, 아미드계 고분자 및 플루오르계 고분자 중에서 선택된 고분자인 것을 특징으로 하는 다공성 세라믹 중공사 무기막 지지체의 제조방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 상기 수(水)응고욕은 물 단독 또는 알코올 수용액과 유기용매를 포함하는 수용액이 함유된 것을 특징으로 하는 다공성 세라믹 중공사 무기막 지지체의 제조방법.