(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0113438
(43) 공개일자 2016년09월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 71/02 (2013.01)
B01D 71/027 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0038700
(22) 출원일자 2015년03월20일
심사청구일자 2015년03월20일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
하장훈
경상남도 창원시 성산구 가음동 13-3 재료연구소 아파트 404호
이종만
경상남도 창원시 성산구 창이대로881번길 19, 111동 803호
송인혁
경상남도 창원시 성산구 외리로34번길 13 102동 1402호 (성주동,한림푸르지오아파트)
(74) 대리인
특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 7 항

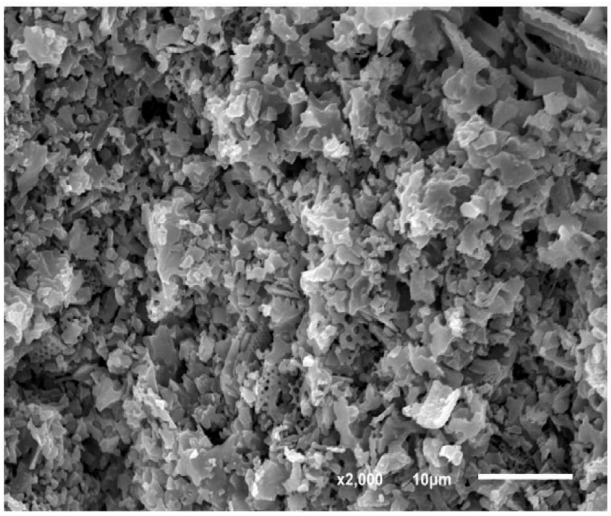
(54) 발명의 명칭 **납석계 분리막 제조용 조성물 및 이를 이용하여 제조된 다공성 세라믹 분리막**

(57) 요 약

납석에 규조토를 기공 형성제로 첨가하여 통기도 및 분리막 특성을 향상시킬 수 있는 납석계 분리막 제조용 조성물 및 이를 이용하여 제조된 다공성 세라믹 분리막에 대하여 개시한다.

본 발명에 따른 납석계 분리막 제조용 조성물은 납석(pyrophyllite)에 기공형성제로 규조토가 첨가된 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도10



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	PGE0320
부처명	환경부
연구관리전문기관	한국환경산업기술원
연구사업명	환경산업선진화기술개발사업
연구과제명	납석 기반 하수처리용 분리막 제조 기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간	2014.12.01 ~ 2015.09.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

납석(pyrophyllite)에 기공형성제로 규조토가 첨가된 것을 특징으로 하는 납석계 분리막 제조용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 납석 20 ~ 80 중량% 및

상기 기공형성제로서 규조토 80 ~ 20 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 납석계 분리막 제조용 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 규조토의 평균 입자 크기는

상기 납석의 평균 입자 크기의 0.5 ~ 1.5배를 갖는 것을 특징으로 하는 납석계 분리막 제조용 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 납석계 분리막 제조용 조성물은

상기 강도 증진제로 소듐 보레이트($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)가 더 첨가되는 것을 특징으로 하는 납석계 분리막 제조용 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 강도 증진제는

조성물 전체 중량의 10 중량% 이하로 첨가되는 것을 특징으로 하는 납석계 분리막 제조용 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 납석계 분리막 제조용 조성물을 이용하여 제조된 다공성 세라믹 분리막으로서,

상기 다공성 세라믹 분리막은

상기 규조토의 첨가량 변화에 따라, 최대 기공 사이즈가 0.3 ~ 1.5㎛로 조절되는 것을 특징으로 하는 다공성 세라믹 분리막.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 다공성 세라믹 분리막은

0.5 ~ 3 ℓ/min/㎠의 통기도를 갖는 것을 특징으로 하는 다공성 세라믹 분리막.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 납석계 분리막 제조용 조성물 및 이를 이용하여 제조된 다공성 세라믹 분리막에 관한 것으로, 보다 상세하게는 납석에 규조토를 기공 형성제로 첨가하여 통기도 및 분리막 특성을 향상시킬 수 있는 납석계 분리막 제조용 조성물 및 이를 이용하여 제조된 다공성 세라믹 분리막에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 다공성 세라믹은 저밀도, 낮은 열전도도 및 저 유전상수 등의 독특한 특성으로 인하여 다 방면에서 연구가 활발하게 진행되고 있다. 특히, 세라믹 분리막은 다공성 세라믹 중에서 가장 실현 가능성이 높은 응용 분야 중 하나이다.

[0003] 이러한 다공성 세라믹 분리막은 식료품이나 의약품의 정제, 폐기가스의 여과 등 다양한 산업적 응용분야를 가지며, 그 중에 대표적인 것은 수질 정화용 분리막으로 사용되는 것이다. 산업적으로는 고분자 분리막이 광범위하게 사용되고 있지만, 기계적 강도가 낮고, 화학적 안정성이 떨어지며, 온도 저항성이 낮은 단점이 있다.

[0004] 반면, 세라믹 분리막은 고분자 분리막에 비하여 내산성이 우수하고, 고온 안정성이 우수하여 고분자 분리막 보다 가혹한 조건, 예를 들면, 강산성, 강알칼리성, 유기용매, 기름을 포함하는 용액의 분리 및 정화에 사용 가능하고, 고온에서도 사용할 수 있다는 이점이 있다. 또한, 세라믹 분리막은 고분자 분리막에 비하여 생물학적 저항성이 우수하여 내구성이 우수한 장점을 갖는다.

[0005] 지금까지, 널리 연구되거나 사용 중인 다공성 세라믹 분리막의 재질로는 알루미나(Al_2O_3), 티타니아(TiO_2), 실리카(SiO_2), 지르코니아(ZrO_2), 뮬라이트 ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), 탄화규소(SiC) 등으로 한정되어 있다.

[0006] 그러나, 상술한 재질로 이루어진 다공성 세라믹 분리막은 그 가격이 고분자 분리막에 비하여 매우 높기 때문에, 고분자 분리막에 비하여 여러 가지 측면에서 우수한 장점을 가짐에도 불구하고 산업적으로 광범위하게 사용되지 못하고 있는 상황이다.

[0007] 따라서, 본 발명에서는 기존의 다공성 세라믹 분리막의 원료보다 현저하게 경제적인 원료를 다공성 세라믹 분리막의 원료로 사용함과 더불어, 통기도 및 분리막 특성을 향상시킬 수 있는 다공성 세라믹 분리막 제조용 조성물과, 이를 이용한 다공성 세라믹 분리막 및 그 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0008] 관련 선행 문헌으로는 대한민국 공개특허공보 제10-2005-0063272호(2005.06.28. 공개)가 있으며, 상기 문헌에는 다공성 세라믹 중공사 무기막 지지체 제조 방법이 기재되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 납석에 규조토를 기공 형성제로 첨가하여 통기도 및 분리막 특성을 향상시킬 수 있는 납석계 분리막 제조용 조성물 및 이를 이용하여 제조된 다공성 세라믹 분리막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 납석계 분리막 제조용 조성물은 납석(pyrophyllite)에 기공형성제로 규조토가 첨가된 것을 특징으로 한다.

[0011] 보다 구체적으로, 납석계 분리막 제조용 조성물은 납석 20 ~ 80 중량% 및 기공형성제로서 규조토 80 ~ 20 중량%를 포함한다.

[0012] 이때, 규조토의 평균 입자 크기는 납석의 평균 입자 크기의 0.5 ~ 1.5배를 갖는 것이 바람직하다.

[0013] 또한, 납석계 분리막 제조용 조성물은 강도 증진제로 소듐 보레이트($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)가 더 첨가될 수 있다. 이러한 강도 증진제는 조성물 전체 중량의 10 중량% 이하로 첨가되는 것이 바람직하다.

[0014] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 납석계 분리막 제조용 조성물을 이용하여 제조된 다공성 세라믹 분리막은 규조토의 첨가량 변화에 따라, 최대 기공 사이즈가 0.3 ~ 1.5㎛로 조절되는 것을 특징으로 한다.

[0015] 이러한 다공성 세라믹 분리막은 0.5 ~ 3l/min/㎠의 통기도를 갖는다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 납석계 분리막 제조용 조성물 및 이를 이용하여 제조된 다공성 세라믹 분리막은 현저히 저렴한 점토계 원료 분말인 납석에 기공 형성제로서 규조토를 첨가하는 것에 의해 통기도 및 분리막 특성을 향상시킬 수 있고, 필요에 따라 선택적으로 강도 증진제를 첨가하여 적정 강도를 확보할 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명에 따른 납석계 분리막 제조용 조성물 및 이를 이용하여 제조된 다공성 세라믹 분리막은 납석과 평균 입자 크기가 유사한 규조토를 기공 형성제로 사용함으로써, 규조토의 첨가에 의해 유도된 내부 연결 기공 채널을 적정 크기로 유지시킬 수 있으므로, 세라믹 멤브레인용 지지체, 수질정화용 세라믹 멤브레인, 기름에 오염된 수용액의 정화용 필터 등으로 사용하기에 적합하다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 1200℃, 1300℃, 1400℃에서 1시간 동안 소결된 납석 지지층의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 2 내지 도 4는 1200℃, 1300℃, 1400℃에서 1시간 동안 소결된 납석 지지층의 SEM 사진을 각각 나타낸 것이다.

도 5는 1200℃, 1300℃, 1400℃에서 1시간 동안 소결된 납석 지지층의 기공 사이즈 분포를 나타낸 것이다.

도 6은 1200℃, 1300℃, 1400℃에서 1시간 동안 소결된 납석 지지층의 통기도 및 최대 기공 사이즈를 나타낸 것이다.

도 7은 납석, 규조토 및 카올린의 입자 사이즈 분포를 나타낸 것이다.

도 8은 납석 지지층에 규조토를 0wt%, 50wt% 및 100wt%로 각각 첨가하고, 1200℃에서 1시간 동안 소결된 납석-규조토 분리막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 9 및 도 10은 납석 지지층에 규조토를 25wt% 및 75wt%로 각각 첨가하고, 1200℃에서 1시간 동안 소결된 납석-규조토 분리막에 대한 SEM 사진을 각각 나타낸 것이다.

도 11은 납석 지지층에 규조토를 0wt%, 25wt%, 50wt%, 75wt% 및 100wt%로 각각 첨가하고, 1200℃에서 1시간 동안 소결된 납석-규조토 분리막의 기공 사이즈 분포를 나타낸 것이다.

도 12는 납석 지지층에 규조토를 0wt%, 25wt%, 50wt%, 75wt% 및 100wt%로 각각 첨가하고, 1200℃에서 1시간 동안 소결된 납석-규조토 분리막의 통기도 및 최대 기공 사이즈를 나타낸 것이다.

도 13 및 도 14는 카올린 지지층에 규조토를 25wt% 및 75wt%로 각각 첨가하고, 1200℃에서 1시간 동안 소결된 카올린-규조토 분리막에 대한 SEM 사진을 각각 나타낸 것이다.

도 15는 카올린 지지층에 규조토를 0wt%, 25wt%, 50wt%, 75wt% 및 100wt%로 각각 첨가하고, 1200℃에서 1시간 동안 소결된 카올린-규조토 분리막의 통기도 및 최대 기공 사이즈를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예를 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

[0020] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 납석계 분리막 제조용 조성물 및 이를 이용하여 제조된 다공성 세라믹 분리막에 관하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0021] 납석계 분리막 제조용 조성물

[0022] 본 발명의 실시예에 따른 납석계 분리막 제조용 조성물은 점토계 원료 분말인 납석에 기공형성제로 규조토가 첨가된 것을 특징으로 한다.

[0023] 이때, 납석계 분리막은 납석 입자들이 골재를 이루고, 이와 결합된 납석 입자 간의 공극 및 기공 형성제인 규조토에 의해 형성되는 기공에 의해 다공성을 갖는다. 또한, 납석계 분리막은 결합재로 작용하는 강도 증진제의 첨가에 의해 강도를 증대시킬 수 있다.

[0024] 특히, 본 발명의 실시예에 따른 납석계 분리막 제조용 조성물은 납석 20 ~ 80 중량% 및 기공형성제로서 규조토 80 ~ 20 중량%를 포함하는 것이 바람직하다. 만일, 납석의 첨가량이 20 중량% 미만일 경우에는 기공형성제의 과도한 첨가로 인하여 강도 확보에 어려움이 따를 수 있다. 반대로, 납석의 첨가량이 80 중량%를 초과할 경우에는 강도 확보에는 유리하나, 상대적으로 기공형성제인 규조토의 첨가량이 감소하는데 기인하여 기공 채널을 다량 확보하는 것이 어렵다.

[0025] 이때, 납석 분말의 평균 입자 크기는 0.1 ~ 9㎛인 것이 바람직하다. 납석 분말의 평균 입자 크기가 0.1㎛ 미만일 경우에는 최종적으로 제조되는 다공성 세라믹 분리막의 통기도가 지나치게 작아져 기름에 오염된 수용액의 정화 처리 용량이 현저히 떨어져, 통상의 기름에 오염된 수용액의 정화 처리에서 요구되는 세라믹 분리막의 평균 기공 직경을 만족할 수 없다. 반대로, 납석 분말의 평균 입자 크기가 9㎛를 초과할 경우에는 거대 기공의 비율이 높아짐에 따라 기름에 오염된 수용액의 정화 처리 능력이 현저히 떨어지고, 기계적 강도의 저하로 인하여 내구성을 확보하기 어렵다.

[0026] 이때, 규조토의 평균 입자 크기는 납석의 평균 입자 크기의 0.5 ~ 1.5배를 갖는 것이 바람직한데, 이는 납석과 규조토의 평균 입자 사이즈가 상기의 범위로 유사해야만 규조토의 첨가에 의해 유도된 내부 연결 기공 채널을 적정 크기로 유지시킬 수 있기 때문이다.

[0027] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 납석계 분리막 제조용 조성물은 강도 증진제를 더 포함할 수 있다. 이때, 강도 증진제로는 소듐 보레이트($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), 칼슘 카바이드(CaC_2), BaO, SrO 및 CaO 등에서 선택된 1종 이상이 이용될 수 있으며, 이 중 소듐 보레이트($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)를 이용하는 것이 바람직하다. 강도 증진제의 함량은 납석계 분리막의 기공율이 대략 20 ~ 60%가 되도록 적절히 조절하여 첨가할 수 있으며, 바람직하게는 전체 조성물의 10 중량% 이하의 함량비로 첨가되는 것이 바람직하다.

[0028] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 납석계 분리막 제조용 조성물은 성형체 형성시 성형성을 증가시키고 취급이 용이한 정도의 강도를 부여하기 위해 유기 바인더 및 용매가 더 첨가될 수 있다. 유기 바인더로는 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐 아세테이트, 메틸셀룰로오스, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 카르복실메틸셀룰로오스 등이 이용될 수 있고, 용매로는 경제성 측면을 고려하여 물이 사용될 수 있다.

[0029] 다공성 세라믹 분리막 제조 방법

[0030] 본 발명의 실시예에 따른 다공성 세라믹 분리막 제조 방법은 원료 혼합 단계, 성형 단계 및 소결 단계를 포함한다.

[0031] 원료 혼합 단계에서는 점토계 원료 분말인 납석에 기공형성제로 규조토를 첨가하여 혼합 분말을 형성하며, 필요에 따라 건조 과정을 더 수행할 수 있다.

[0032] 이때, 혼합 분말은 납석 20 ~ 80 중량% 및 기공형성제로서 규조토 80 ~ 20 중량%를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 혼합 분말은 강도 증진제 10 중량% 이하를 더 포함할 수 있다. 각 성분들의 혼합은 볼밀(ball mill), 유성밀(planetary mill), 어트리션밀(attrition mill) 등에서 선택된 어느 하나의 방법에 의해 수행될 수 있다.

[0033] 성형 단계에서는 혼합 분말을 성형하여 성형체를 형성한다. 이때, 성형은 프레스 성형, 냉간 정수압 프레스 성형, 압출성형, 분말 사출 성형 등에서 선택된 어느 하나의 방법이 이용될 수 있다. 본 단계에서 제조되는 성형체는 디스크(disc), 펠릿(pellet), 튜브(tube) 형상 등 사용하고자 하는 용도에 적합한 형태를 갖게 된다.

[0034] 소결 단계에서는 성형체를 1200 ~ 1400℃에서 10 ~ 120분 동안 소결한다. 이때, 소결 온도가 1200℃ 미만일 경우에는 소결이 불충분하여 다공성 세라믹 분리막으로 사용하기에 충분한 기계적 강도를 확보할 수 없다. 반대로, 소결 온도가 1400℃를 초과할 경우에는 소결이 과도하게 진행되어 기공율이 20% 미만으로 낮아져, 다공성 세라믹 분리막으로 적합하지 않으며, 더 이상의 효과 상승 없이 소결 온도만을 상승시키는 요인으로 작용하므로 경제적이지 못하다.

[0035] 그리고, 소결 시간이 10분 미만일 경우에는 소결이 어려우며, 소결 시간이 120분을 초과할 경우에는 효과 상승 없이 제조비용만을 상승시키므로, 경제적이지 못하다.

[0036] 상기의 과정으로 제조되는 다공성 세라믹 분리막은 규조토의 첨가량 변화에 따라, 최대 기공 사이즈가 0.3 ~ 1.5㎛로 조절된다.

[0037] 또한, 본 발명에 따른 방법으로 제조되는 다공성 세라믹 분리막은 0.5 ~ 3ℓ/min/㎠의 통기도를 갖는다.

[0038] 지금까지 살펴본 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 다공성 세라믹 분리막 제조 방법은 현저히 저렴한 점토계 원료 분말인 납석에 기공 형성제로서 규조토를 첨가하는 것에 의해 통기도 및 분리막 특성을 향상시킬 수 있고, 필요에 따라 선택적으로 강도 증진제를 첨가하여 적정 강도를 확보할 수 있다.

[0039] 또한, 본 발명에 따른 다공성 세라믹 분리막 제조 방법은 납석과 평균 입자 크기가 유사한 규조토를 기공 형성제로 사용함으로써, 규조토의 첨가에 의해 유도된 내부 연결 기공 채널을 적정 크기로 유지시킬 수 있으므로, 세라믹 멤브레인용 지지체, 수질정화용 세라믹 멤브레인, 기름에 오염된 수용액의 정화용 필터 등으로 사용하기에 적합하다.

[0040] **실시예**

[0041] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

[0042] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0043] **1. 다공성 세라믹 분리막 제조**

[0044] 납석(Korea Powder Co. Ltd., Korea), 규조토(Celite 499, Celite Korea Co. Ltd., Korea) 및 카올린(Kaolin, Sigma-Aldrich, U. S. A.)을 마련하였다. 이때, 납석, 규조토 및 카올린의 평균 입자 사이즈는 각각 6.95㎛, 7.43㎛ 및 1.53㎛이었다.

[0045] 폴리프로필렌 용기에 알루미나 볼과 함께 용매로 증류수를 넣고 24시간 동안 볼 밀링을 수행하여 슬러리를 제조하였다. 볼 밀링 후, 슬러리를 24시간 동안 실온에서 건조하였다.

[0046] 납석 기지에 규조토를 포함시키기 위해, 납석 및 규조토와 유기 바인더인 폴리에틸렌 글리콜을 폴리프로필렌 용기에 투입한 후, 볼 밀링으로 3시간 동안 혼합하였다. 이후, 납석-규조토 혼합물을 18.7MPa로 건조 압축한 후, 1200 ~ 1400℃에서 1시간 동안 소결하여 납석-규조토 분리막을 제조하였다.

[0047] 납석-규조토 분리막과의 비교를 위해, 카올린-규조토 분리막이 위에서 언급한 절차를 동일하게 수행하는 것에 의해 준비되었다. 규조토의 기공 특성은 SEM(JSM-5800, JEOL, Japan) 및 수은 세공계(Autopore IV 9510, Micromeritics, U. S. A.)를 이용하여 측정하였고, 통기도는 기공 측정기(CFP-1200-AEL, Porous Materials Inc., U. S. A.)를 이용하여 측정하였다.

[0048] 규조토 막의 최대 기공 사이즈는 버블 포인트법에 의해 측정되었다. 버블 포인트법은 기공 사이즈 측정을 위해 가장 보편적으로 사용되며, 이에 의해 막의 최대 기공 사이즈를 측정하게 된다.

[0049] **2. 결과 및 고찰**

[0050] 도 1은 1200℃, 1300℃, 1400℃에서 1시간 동안 소결된 납석 지지층의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

[0051] 도 1에 도시된 바와 같이, 납석 지지층이 1200℃ (a)에서 1시간 동안 소결될 시, SiO_2(quartz) 상이 주상인 것으로 관찰되었다. 그리고, 납석 지지층이 1300℃ (b)에서 1시간 동안 소결될 시, $Al_6Si_2O_{13}$(mullite) 상과 SiO_2(cristobalite) 상이 나타나는 것이 관찰되었다. 납석 지지층의 소결 온도가 1400℃ (c)에 도달하였을 시, SiO_2(quartz) 상의 피크 강도가 두드러지게 감소하였다. 이와 같이, 소결 온도가 증가함에 따라 납석의 상 변태 현상이 나타난다는 것은 잘 알려진 사실이다.

[0052] 도 2 내지 도 4는 1200℃, 1300℃, 1400℃에서 1시간 동안 소결된 납석 지지층의 SEM 사진을 각각 나타낸 것이다.

[0053] 도 2 내지 도 4에 도시된 바와 같이, 1200℃에서 1시간 동안 소결된 납석 지지층의 경우, 미세구조 상으로 플레이트 형상의 납석 상이 쉽게 확인되었다. 납석 지지층의 소결 온도가 1200 ~ 1400℃로 증가함에 따라 $Al_6Si_2O_{13}$(mullite) 상으로의 점진적인 상 변태가 일어나는 것을 알아내었다.

[0054] 도 5는 1200℃, 1300℃, 1400℃에서 1시간 동안 소결된 납석 지지층의 기공 사이즈 분포를 나타낸 것이고, 도 6은 1200℃, 1300℃, 1400℃에서 1시간 동안 소결된 납석 지지층의 통기도 및 최대 기공 사이즈를 나타낸 것이다.

[0055] 도 5에 도시된 바와 같이, 납석 지지층의 평균 기공 사이즈는 소결 온도가 1200℃ (a), 1300℃ (b) 및 1400℃ (c)로 증가함에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 규조토, 실리콘 카바이드(SiC), 알루미나(Al_2O_3), 강옥 멀라이트(corundum-mullite) 및 지르코니아(ZrO_2) 등과 같은 다른 다공성 세라믹의 실험 결과와 매우 일치하였다.

[0056] 도 6에 도시된 바와 같이, 납석 지지층의 통기도 및 최대 기공 사이즈는 소결 온도가 1200℃에서부터 1400℃로 증가함에 따라 평균 기공 사이즈에 비례하여 증가하지는 않았다. 더욱이, 납석 지지층의 최대 기공 사이즈는 도 5의 납석 지지층의 평균 기공 사이즈 보다 작았다.

[0057] 이러한 불일치는 보통 납석 지지층의 사례와 같이, 기공 구조가 복잡하고, 부분적으로 내부 연결이 이루어져 있을 시 발생한다. 이론상으로, 기공 측정기(capillary flow porosimetry)에 의해 측정된 최대 기공 사이즈는 기공들이 완전히 내부 연결이 이루어지고, 기공 채널로의 역할을 할 것으로 확실시되고 있는데 반해, 수은 세공계(mercury porosimetry)에 의해 측정된 평균 기공 사이즈는 기공 타입, 즉 블라인드 기공(blind pores), 크로스-링크 기공(cross-linked pores) 및 쓰루 기공(through pores)과 무관하게 모두 오픈 기공을 포함한다.

[0058] 상술한 결과와 같이, 납석 지지층의 통기도 및 최대 기공 사이즈는, 규조토 지지층의 사례와 마찬가지로, 소결 온도를 변화시키는 것만으로는 효과적으로 조정될 수 없다. 따라서, 기공 형성제의 첨가 없이 소결 온도를 1200℃를 초과할 시, 평균 기공 사이즈의 증가에 의해 납석 지지층의 통기도가 더 증가할 것이라는 것을 예상할 수 없었다. 응집(coalescence) 및 다공성 돌말의 껍질과 규조토 기지에서의 그레인(grains)의 붕괴가 1300℃에서 발생하기 때문이다. 그리고, 돌말(daitoms)의 화석화된 골격이 사라진다.

[0059] 도 7은 납석, 규조토 및 카올린의 입자 사이즈 분포를 나타낸 것이다.

[0060] 도 7에 도시된 바와 같이, 납석, 규조토 및 카올린의 평균 입자 사이즈{(a), (b), (c)}는 각각 6.95㎛, 7.43㎛ 및 1.53㎛이었다. 비록, 납석의 입자 형상은 카올린의 입자 형상과 유사하게 플레이트 형상을 가지나, 규조토의 첨가에 의해 유도된 납석-규조토 분리막의 내부 연결 기공 채널은 유지될 수 있는데, 이는 납석의 평균 기공 사이즈와 규조토의 평균 기공 사이즈가 유사하기 때문이다.

[0061] 도 8은 납석 지지층에 규조토를 0wt%, 50wt% 및 100wt%로 각각 첨가하고, 1200℃에서 1시간 동안 소결된 납석-규조토 분리막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

[0062] 도 8에 도시된 바와 같이, 규조토가 50wt%로 첨가된 납석-규조토 분리막(b)이 1200℃에서 1시간 동안 소결되었을 시, SiO_2(cristobalite) 및 SiO_2(quartz) 상이 주상으로 나타났으며, 이는 규조토 및 납석이 존재하고 있다는 것을 각각 의미한다.

[0063] 납석 및 규조토 분리막의 기공 특성을 설명할 시, XRD 패턴이 납석 및 규조토 지지층의 조합만을 보여주고 있으므로, 납석 및 규조토가 원하지 않는 상으로 상 변태가 일어난 것에 대해서는 배제하였다.

[0064] 도 9 및 도 10은 납석 지지층에 규조토를 25wt% 및 75wt%로 각각 첨가하고, 1200℃에서 1시간 동안 소결된 납석-규조토 분리막에 대한 SEM 사진을 각각 나타낸 것이다.

[0065] 도 9 및 도 10에 도시된 바와 같이, 납석-규조토 분리막에서 규조토 첨가에 의해 유도된 기공 채널을 알아내기 위한 목적으로 SEM으로 촬영된 사진이 나타나 있다. 이때, 규조토를 25wt% 및 75wt%로 각각 첨가한 납석-규조토 분리막의 미세구조는 불규칙하고 다공성의 규조토 기지와 플레이트 형상의 납석 기지 사이에서 중간의 미세한 특성을 나타낸다.

[0066] 도 11은 납석 지지층에 규조토를 0wt%, 25wt%, 50wt%, 75wt% 및 100wt%로 각각 첨가하고, 1200℃에서 1시간 동안 소결된 납석-규조토 분리막의 기공 사이즈 분포를 나타낸 것이고, 도 12는 납석 지지층에 규조토를 0wt%, 25wt%, 50wt%, 75wt% 및 100wt%로 각각 첨가하고, 1200℃에서 1시간 동안 소결된 납석-규조토 분리막의 통기도 및 최대 기공 사이즈를 나타낸 것이다.

[0067] 도 11에 도시된 바와 같이, 규조토를 25wt% 첨가한 납석-규조토 분리막(b)의 기공 사이즈 분포가 규조토를 100wt% 첨가한 규조토 지지층(e) 쪽으로 상당히 가깝게 이동한 것을 확인할 수 있다. 평균 기공 사이즈의 증가나 납석 지지층의 미세한 변화는 반드시 납석-규조토 분리막의 통기도를 증가시키지는 않으므로, 납석-규조토 분리막의 통기도 및 최대 기공 사이즈를 측정하였다.

[0068] 도 12에 도시된 바와 같이, 납석-규조토 분리막의 통기도 및 최대 기공 사이즈는 규조토의 첨가량에 비례하였고, 납석 지지층의 통기도 및 최대 기공 사이즈에 비하여 상당히 더 증가하였다. 따라서, 납석-규조토 분리막의 최대 기공 사이즈는 규조토 첨가량의 변화에 따라 0.3 ~ 1.5㎛로 조절될 수 있다. 또한, 최대 기공 사이즈에 비례하여, 납석-규조토 분리막의 통기도는 0.5 ~ 3l/min/㎠로 향상될 수 있다. 규조토의 첨가는 납석-규조토 분리막의 내부 연결 기공 채널을 유도 및 보유한다.

[0069] 도 13 및 도 14는 카올린 지지층에 규조토를 25wt% 및 75wt%로 각각 첨가하고, 1200℃에서 1시간 동안 소결된

카올린-규조토 분리막에 대한 SEM 사진을 각각 나타낸 것이다.

[0070] 도 13에 도시된 바와 같이, 납석 지지층에 규조토를 25wt% 첨가한 납석-규조토 분리막과 다르게, 카올린 지지층에 규조토를 25wt% 첨가한 카올린-규조토 분리막은 전부 카올린 기지로 나타나 중요한 미세 변화를 유도하지 않았다. 비록, 규조토의 첨가량이 카올린-규조토 분리막의 미세조직 전체에 영향을 미치기에 충분했지만, 규조토 첨가에 의해 유도된 기공 채널은 명확하게 확보되지 않았다. 이때, 도 14에 도시된 바와 같이, SEM 사진 중앙의 화살표는 규조토 기재 고유의 기공이 카올린 입자들에 의해 막혀있는 부분을 가리킨다.

[0071] 도 15는 카올린 지지층에 규조토를 0wt%, 25wt%, 50wt%, 75wt% 및 100wt%로 각각 첨가하고, 1200℃에서 1시간 동안 소결된 카올린-규조토 분리막의 통기도 및 최대 기공 사이즈를 나타낸 것이다.

[0072] 도 15에 도시된 바와 같이, 납석-규조토 분리막의 통기도 및 최대 기공 사이즈와 대조적으로, 카올린-규조토 분리막의 통기도 및 최대 기공 사이즈는 규조토의 함량이 25wt%, 50wt% 및 75wt%로 첨가될 시 확연히 변화하지 않았다. 카올린의 평균 입자 사이즈는 규조토의 평균 입자 사이즈의 대략 20%에 불과하므로, 불규칙한 규조토 입자에 의해 유도된 내부 연결 기공 채널은 플레이트 형성의 카올린 입자에 의해 쉽게 막힐 수 있다.

[0073] 한편, 표 1은 실시예 1 ~ 4에 따른 시편들에 대한 조성비 및 곡강도 측정 결과를 나타낸 것이다.

[0074] 이때, 실시예 1 ~ 4에 따른 시편들은 표 1의 조성비로 납석, 규조토 및 소듐 보레이트 중 2종 이상을 혼합하여 혼합 분말을 형성한 후, 혼합 분말을 성형하여 성형체를 형성하고 나서, 1200℃에서 1시간 동안 소결하였다. 이후, 실시예 1 ~ 4에 따른 시편을 25㎜×3㎜×4㎜의 크기로 절단한 후, 각각의 시편 5개씩을 인장 시험기(Instron 4206, Instron, U. S. A.)를 이용하여 4점 곡강도를 측정하였다.

[0075] [표 1] (단위 : 중량%)

구분	납석	규조토	소듐 보레이트	소결 온도 (℃)	소결 시간 (min)	곡강도 (MPa)
실시예 1	75	25	0	1200	60	3.07
실시예 2	72	25	3	1200	60	10.95
실시예 3	50	50	0	1200	60	3.88
실시예 4	47	50	3	1200	60	8.09

[0076]

[0077] 표 1에 도시된 바와 같이, 소듐 보레이트가 첨가되지 않은 실시예 1 및 3에 따른 시편들의 경우, 곡강도가 3.07MPa 및 3.88MPa에 불과하였다.

[0078] 반면, 소듐 보레이트가 첨가된 실시예 2 및 4에 따른 시편들의 경우, 실시예 1 및 3에 비하여 곡강도 값이 대략 2배 이상 증가한 것을 확인할 수 있다.

[0079] 위의 실험 결과를 통해 알 수 있는 바와 같이, 소듐 보레이트의 첨가에 따라 강도가 증가하는 것을 확인하였다.

[0080] **3. 결론**

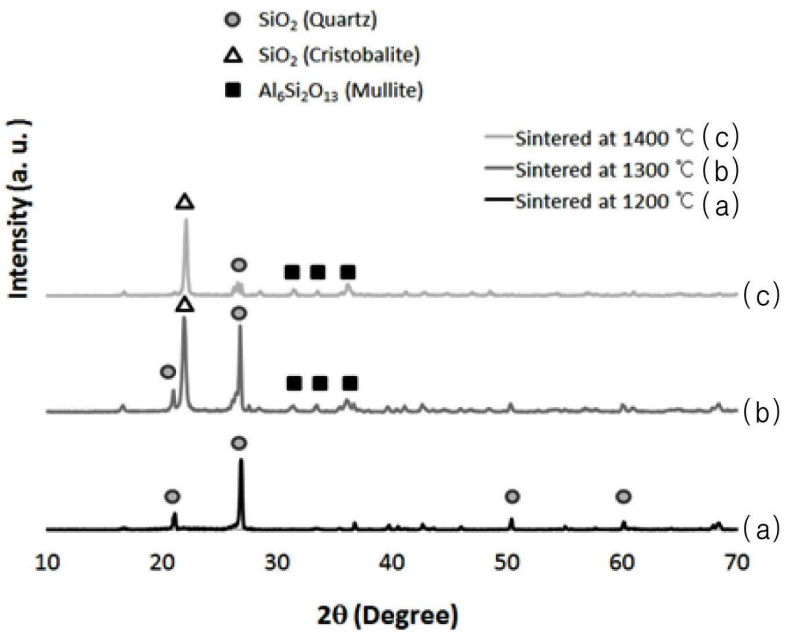
[0081] 1200℃에서 소결된 납석-규조토 분리막의 최대 기공 사이즈는 기공 형성제로 첨가되는 규조토의 첨가량 변화에 따라 0.3 ~ 1.5㎛로 조절될 수 있다. 또한, 최대 기공 사이즈에 비례하여, 납석-규조토 분리막의 통기도는 0.5 ~ 3ℓ/min/㎠로 향상될 수 있다. 규조토의 첨가는 납석-규조토 분리막의 내부 연결 기공 채널을 유도 및 보유한

다.

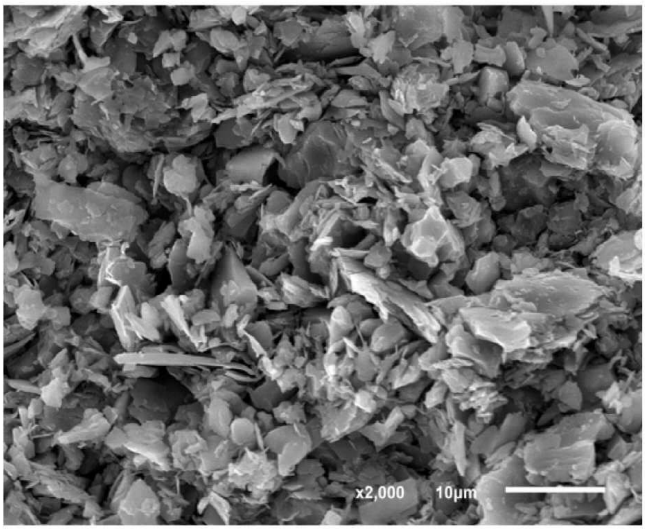
[0082] 이상에서는 본 발명의 실시예를 중심으로 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 기술자의 수준에서 다양한 변경이나 변형을 가할 수 있다. 이러한 변경과 변형은 본 발명이 제공하는 기술 사상의 범위를 벗어나지 않는 한 본 발명에 속한다고 할 수 있다. 따라서 본 발명의 권리범위는 이하에 기재되는 청구범위에 의해 판단되어야 할 것이다.

도면

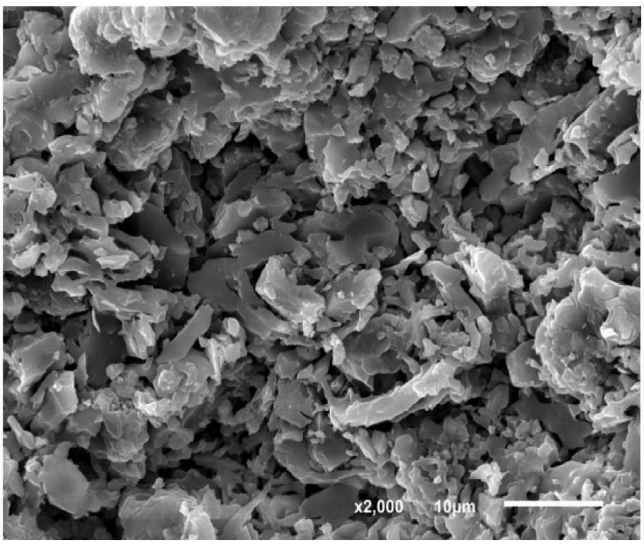
도면1



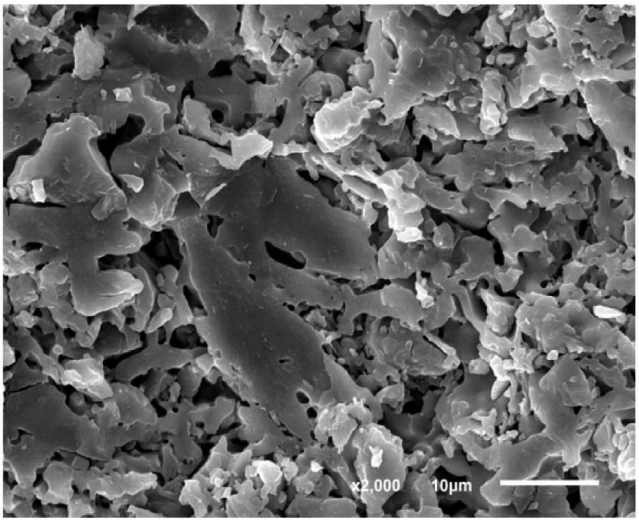
도면2



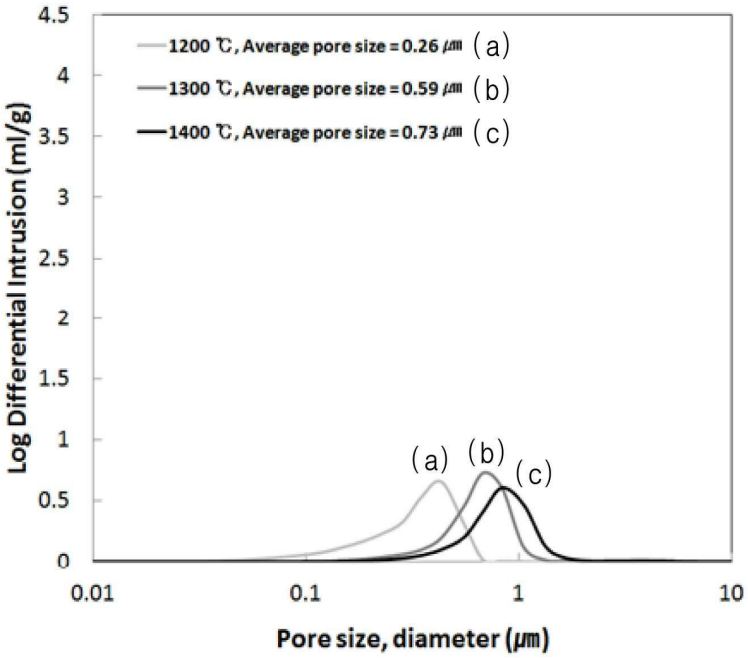
도면3



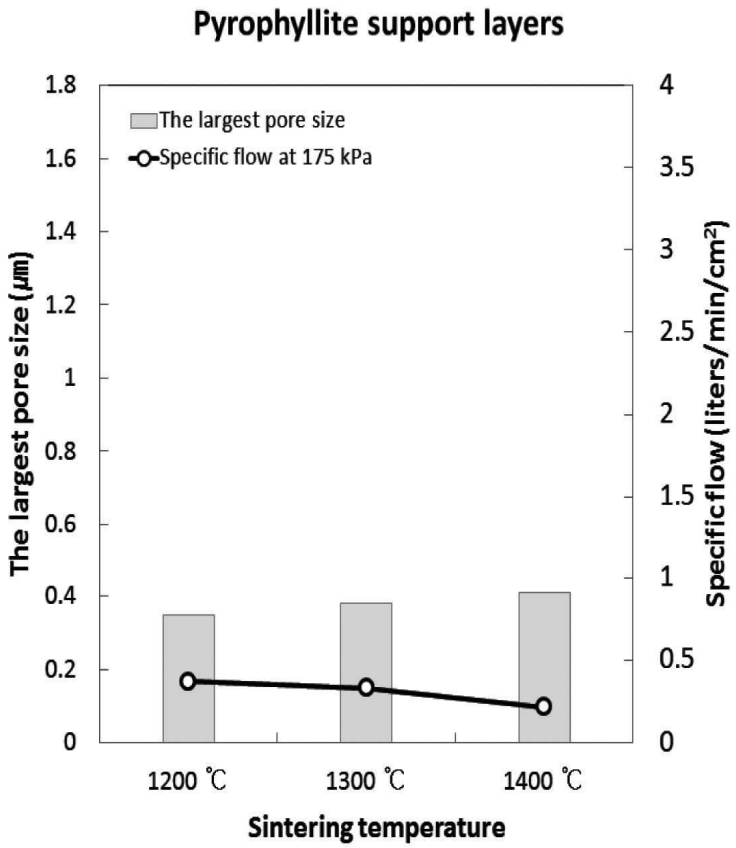
도면4



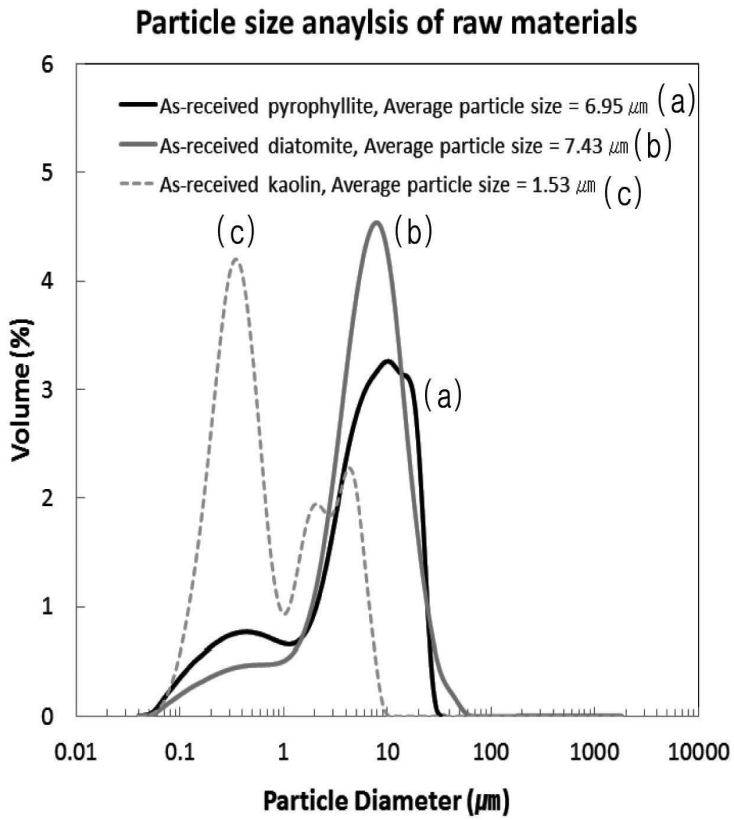
도면5


1200 ℃, Average pore size = 0.26 ㎛ (a)
1300 ℃, Average pore size = 0.59 ㎛ (b)
1400 ℃, Average pore size = 0.73 ㎛ (c)
Log Differential Intrusion (ml/g)
Pore size, diameter (㎛)
(a)
(b)
(c)

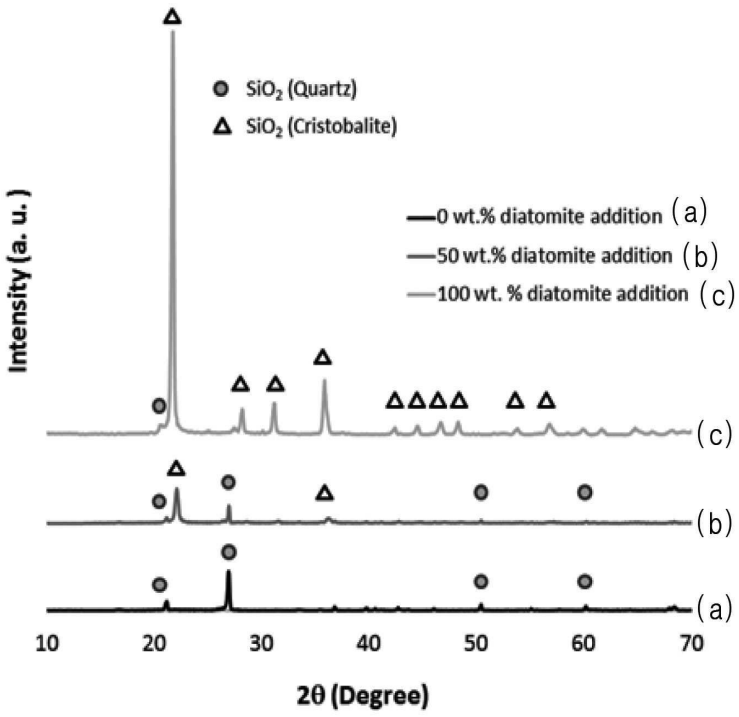
도면6


Pyrophyllite support layers
The largest pore size
Specific flow at 175 kPa
The largest pore size (㎛)
Specific flow (liters/min/cm²)
1200 ℃
1300 ℃
1400 ℃
Sintering temperature

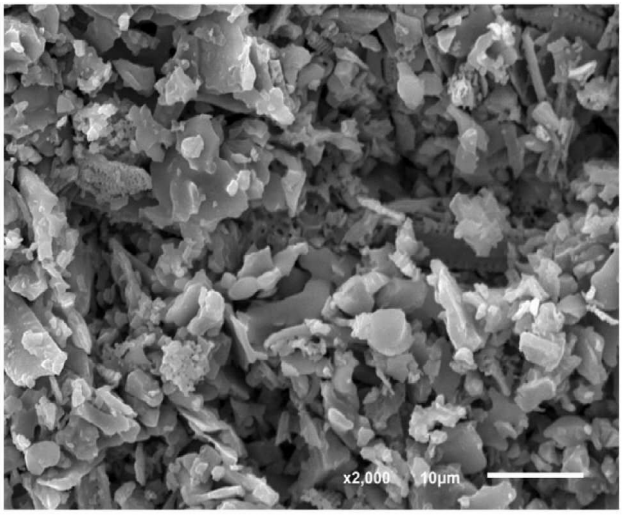
도면7


Particle size anaylsis of raw materials
As-received pyrophyllite, Average particle size = 6.95 ㎛ (a)
As-received diatomite, Average particle size = 7.43 ㎛ (b)
As-received kaolin, Average particle size = 1.53 ㎛ (c)
(c)
(b)
(a)
Volume (%)
Particle Diameter (㎛)
0
1
2
3
4
5
6
0.01
0.1
1
10
100
1000
10000

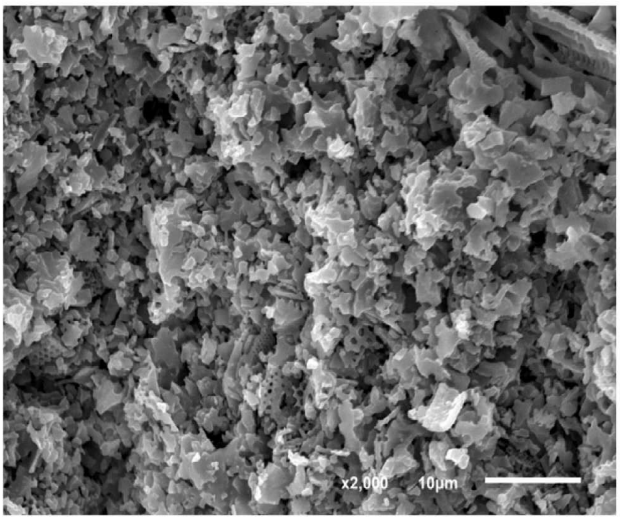
도면8


SiO2 (Quartz)
SiO2 (Cristobalite)
0 wt.% diatomite addition (a)
50 wt.% diatomite addition (b)
100 wt. % diatomite addition (c)
(c)
(b)
(a)
Intensity (a. u.)
2θ (Degree)
10
20
30
40
50
60
70

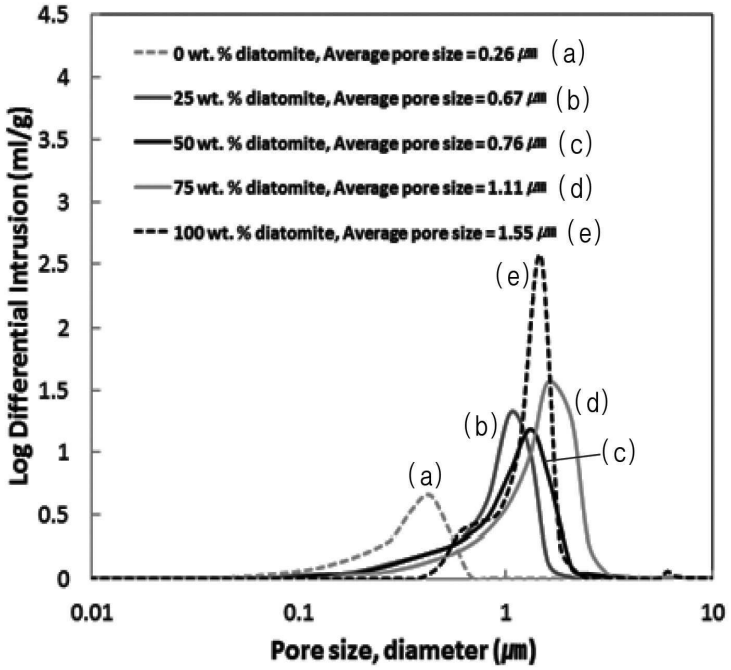
도면9



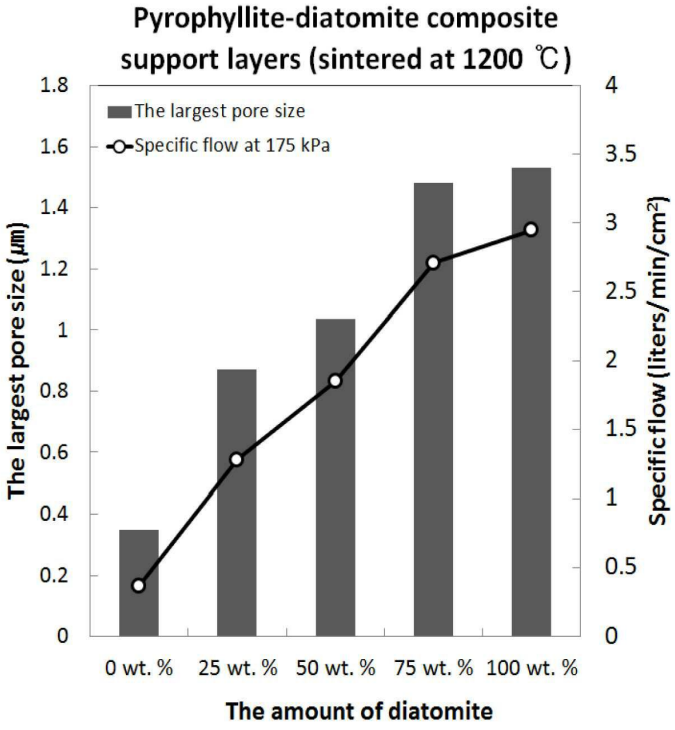
도면10



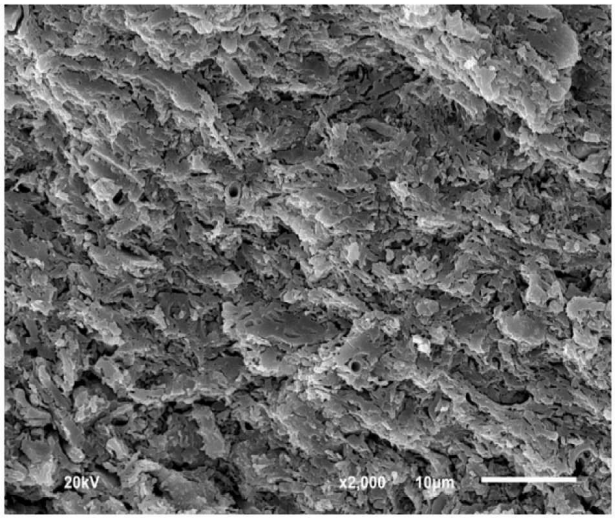
도면11


0 wt. % diatomite, Average pore size = 0.26 ㎛ (a)
25 wt. % diatomite, Average pore size = 0.67 ㎛ (b)
50 wt. % diatomite, Average pore size = 0.76 ㎛ (c)
75 wt. % diatomite, Average pore size = 1.11 ㎛ (d)
100 wt. % diatomite, Average pore size = 1.55 ㎛ (e)
Log Differential Intrusion (ml/g)
Pore size, diameter (㎛)
4.5
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0.01
0.1
1
10
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)

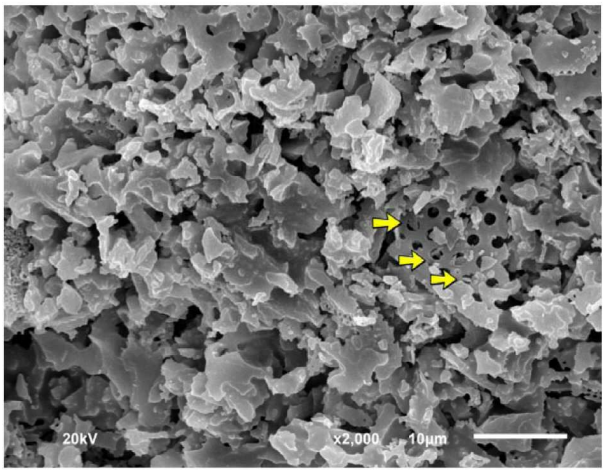
도면12


Pyrophyllite-diatomite composite support layers (sintered at 1200 ℃)
The largest pore size
Specific flow at 175 kPa
The largest pore size (㎛)
Specific flow (liters/min/cm²)
1.8
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0 wt. %
25 wt. %
50 wt. %
75 wt. %
100 wt. %
The amount of diatomite

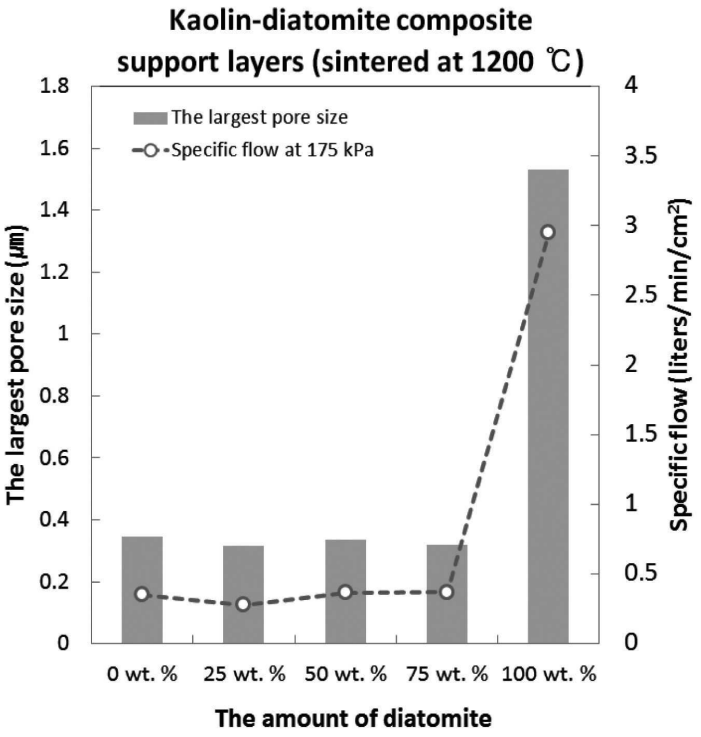
도면13



도면14



도면15


Kaolin-diatomite composite support layers (sintered at 1200 ℃)
The largest pore size
Specific flow at 175 kPa
The largest pore size (μm)
Specific flow (liters/min/cm²)
1.8
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0 wt. %
25 wt. %
50 wt. %
75 wt. %
100 wt. %
The amount of diatomite