

## Sol-Gel 법으로 제조한 알루미나 담체의 TiO<sub>2</sub> 복합 한외여과막의 특성

현상훈 · 최영민

연세대학교 세라믹공학과  
(1992년 1월 20일 접수)

### Characteristics of Alumina-Supported TiO<sub>2</sub> Composite Ultrafiltration Membranes Prepared by the Sol-Gel Method

Sang-Hoon Hyun and Young-Min Choi

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University  
(Received January 20, 1992)

#### 요 약

TiO<sub>2</sub> 한외여과막의 코팅을 위한 미세구조가 균일하고 40%의 기공율과 기공크기가 0.1~0.5 μm 정도인 디스크 타입의 다공성 알루미나 담체가 1400°C에서 예비소결하여 제조되었으며, 이 담체의 증류수에 대한 flux 값은 10 기압하에서 1400 l/m<sup>2</sup>·hr 정도였다. 최적의 코팅용 TiO<sub>2</sub> 졸의 pH와 농도는 각각 0.8과 1 wt%이었으며 분산입자는 20 nm 정도 크기의 rutile 결정상임을 알 수 있었다. 졸-겔 침적법에 의하여 코팅한 겔층의 건조 및 승온속도를 제어함으로써 균열이 없는 rutile상의 TiO<sub>2</sub> 복합 한외여과막을 제조할 수 있었다. 500°C에서 2시간 열처리한 한외여과막의 기공크기는 30~80 Å, 두께는 침적시간(4~40분)에 따라 1.13~3.8 μm, 그리고 flux 값 역시 10기압하에서 침적시간(10~40분)에 따라 800에서 1100 l/m<sup>2</sup>·hr 정도로 증가하였다. 졸-겔법에 의한 코팅층의 두께 성장은 코팅 시간의 제곱근에 직선적으로 비례하고 비례상수값은 약 0.62 μm/√min였다.

#### ABSTRACT

Alumina supports for TiO<sub>2</sub> ultrafiltration membrane coating were prepared by presintering disk-type preforms at 1400°C. These supports showed uniform microstructures which had the apparent porosity of 40%, the pore size distribution in the range of 0.1~0.5 μm, and the water flux of 1400 l/m<sup>2</sup>·h at the pressure difference of 10 atm. The optimum pH and concentration of the TiO<sub>2</sub> sol for coating were 0.8 and 1.0 wt%, respectively, and sol particles were identified as rutile forms of 20 nm size. Crack-free alumina-supported rutile TiO<sub>2</sub> membranes could be prepared through well controlled drying and heating the gel layer coated by the sol-gel dipping. The pore size of the TiO<sub>2</sub> membranes heat-treated at 500°C for 2 hrs was 30~80 Å, and their thickness varied from 1.1 to 3.8 μm in accordance with the dipping time (4~40 min). The flux of water through this composite membrane at 10 atm was found to be in the range from 800 to 1100 l/m<sup>2</sup>·hr depending on the dipping time (10~40 min). The membrane thickness increased linearly with the square root of the dipping time and the slope was 0.62 μm/√min.

#### 1. 서 론

역삼투(reverse osmosis), 한외여과(ultrafiltration) 또는 가스분리(gas separation)를 위한 막분리(membrane separation) 공정은 증류(distillation)나 추출(extraction)과 같은 종래의 분리 공정에 비해 에너지 소모가 적고 분리 공정이 단순한 반면에 높은 분리 효율을 얻을 수 있는 장점들을 갖고 있다<sup>1-3)</sup>. 따라서 막분리 공정은

화학, 제약 및 식품 공업 분야에서의 분리 및 정제, 해수의 담수화, 초순수의 제조, 용수 및 폐수처리에서와 같은 액상분리 공정 뿐만 아니라 촉매 기상 반응 및 분리, 수소 생산 및 포집, 농축 산소 공기의 제조, 배기가스의 정화 그리고 기타 가스의 분리 및 정제 공정에 이르기 까지 광범위하게 이용될 수 있는 충분한 잠재력을 갖고 있다<sup>4-8)</sup>.

막분리 공정의 응용성은 분리막의 특성에 의하여 좌

우될 수 있는 데 현재까지는 위에 열거한 많은 응용분야 중에서도 매우 한정된 범위에 국한되어져 왔다. 이는 종래에 주로 사용되어온 polysulfones, polyvinylidene fluorides 및 cellulose acetate와 같은 유기질막들이<sup>9-10)</sup> 조업압력, 온도, 용매의 반응성 또는 미생물에 의한 분해정향성 등과 같은 조업조건에 있어서 상당히 제한된 범위내에서만 사용될 수 있기 때문이다. 앞으로 막분리 공정의 응용성을 모든 분야로 확대하기 위해서는 각 분야에서 요구되는 기계적, 열적, 화학적 및 생화학적 안정성 등을 만족시킬 수 있는 새로운 분리막의 개발이 선행되어야만 하는 데 현재로서는 고온에서의 열적 안정성, 화학적 안정성, 긴 사용수명, 형상과 배열면에서의 잇점, 높은 기계적 강도, 미생물 및 세균에 대한 안정성 등이 우수한 세라믹막이 이들 조건을 충족시킬 수 있는 것으로 기대되기 때문에<sup>2,4,11)</sup> 다양한 세라믹막의 개발에 대한 많은 연구가 시도되고 있다.

세라믹막의 제조에는 주로 chemical leaching<sup>12,13)</sup>, solid state sintering<sup>14)</sup>, 졸-겔법<sup>4,15)</sup> 등이 사용되어 왔으며 특히 졸-겔법에 의해 다공성 담체 위에 박막형 세라믹막을 코팅한 supported membrane의 제조 방법은 박막 두께 조절이 용이하고 높은 기계적 강도를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 미세구조가 균일하고 매우 작은 기공이 좁은 분포를 이루고 있어 투과율 및 막분리 효율이 높은 세라믹막의 제조에 최적인 방법으로 평가되고 있다. 그러나 현재까지 졸-겔법으로 제조된 세라믹막, 특히 한외여과 (ultrafiltration, UF), 역삼투(reverse osmosis, RO) 및 가스분리 (gas separation, GS) 막들의 실용화를 위해서는 용도에 적합한 분리막의 제조와 미세구조 제어 방법, 높은 투과율과 분리효율 향상을 위한 막의 기공 표면 개질 방안<sup>16)</sup> 그리고 막의 안정성과 막분리 특성 규명 등에 대한 체계적인 연구가 선행되어야만 할 것이다.

본 연구의 궁극적인 목적은 종래의 유기질막에 비해 막분리 공정의 효율성과 응용성을 보다 증진시킬 수 있는 다양한 세라믹막의 개발과 응용에 있으며 일차적으로 졸-겔법에 의하여 다공성 알루미늄 담체표면에 TiO<sub>2</sub> 박막을 코팅한 한외여과막의 제조에 있어서 다공성 알루미늄 담체의 미세구조, 코팅용 TiO<sub>2</sub> 졸의 특성, 졸겔 코팅 조건, 박막의 건조 및 열처리 조건 등이 최종 세라믹막의 미세구조와 투과율에 미치는 영향을 규명하여 최적의 TiO<sub>2</sub> 한외여과막의 제조 조건을 제시하고자 한다.

2. 실험방법

다공성 담체 표면을 미세기공의 TiO<sub>2</sub> 박막으로 코팅한

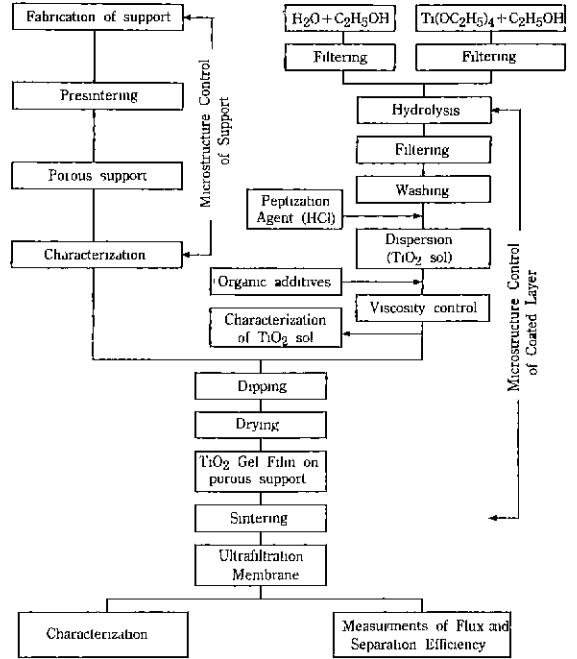


Fig. 1. Overall experimental flow chart.

한외여과막의 제조를 위한 본 연구의 총괄적인 실험 공정도가 Fig. 1에 주어져 있으며 각 공정에 대한 세부적인 실험방법은 다음에 설명하는 바와 같다.

2.1. 다공성 담체의 제조 및 특성 분석

졸-겔침적법에 의한 박막형 세라믹막의 제조공정에 있어서 겔층 형성에 필요한 구동력인 모세관력(capillary force)을 나타낼 수 있을 뿐만 아니라 막분리 공정시 높은 조업 압력에 견딜 수 있는 기계적 강도를 갖는 다공성 담체를 제조하기 위하여 담체 CDS(disk from commercial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders)와 EDS(disk from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders driven from the emulsion technique)는 각각 순도 99.9% 시약용 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분체(Sumitomo Co.)와 본 실험에서 Emulsion법<sup>17)</sup>으로 제조한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분체를 직경 13 mm 인 몰드를 이용하여 20,000 psi의 압력으로 30초 간 일축 가압성형하여 제조되었다. 또한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DBS (sheet prepared by the doctor blade process)는 동일한 상용 TiO<sub>2</sub> 분체를 사용하여 doctor-blade법으로 제조한 것이다.

분리막의 담체로서 적합한 강도와 기공율을 얻기 위하여 각각의 green body를 500~1650℃ 범위의 온도에서 2시간 동안 예비소결하였다. 예비소결 조건에 따른 기공구조 변화를 규명하기 위하여 겔보기 기공율은 Archi-

medes법에 의한 밀도 측정법, 기공크기 및 분포는 mercury porosimeter(Autopore II 9220 V 1.05)를 사용하여 측정 분석하였으며 담체의 미세구조는 SEM(Hitachi, H 600, Japan)으로 관찰하였다. 다공성담체의 기계적 강도는 flux 측정시 가해진 압력범위(~10 atm)내에서의 파괴 발생 유무와 파괴에 따른 flux의 급격한 변화로 평가되었다. 담체의 flux는 2.4항에 설명된 복합 세라믹막의 flux 측정장치를 사용하여 측정하였다.

## 2.2. 코팅용 TiO<sub>2</sub> 졸의 제조 및 특성 분석

코팅용 TiO<sub>2</sub> 졸을 제조하기 위하여 일차적으로 Barringer와 Bowen<sup>18)</sup>이 제시한 tetraethyl orthotitanate [TEOT : Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]의 가수분해 침전 여과법에 의하여 균일한 크기를 갖는 미립의 수화 TiO<sub>2</sub> 입자를 다음과 같이 제조하였다. 우선 0.3 M 농도의 TEOT-에탄올 용액과 1.2 M 농도의 증류수-에탄올 용액을 제조한 후 가수분해시 이질조해성장에 의한 입자크기의 불균일성을 제어하기 위하여 각 용액을 기공크기가 0.22 μm인 여과지로 여과하여 모든 불순물을 제거하였다. 상온에서 TEOT-에탄올 용액을 증류수-에탄올 용액에 부피비로 1 : 1(water/TEOT 몰비=4.0)이 되도록 일시에 부은 다음 자력 교반기로 격렬하게 교반시키면서 1시간 동안 유지시켜 가수분해 침전반응을 일으킨 다음 0.22 μm 기공크기의 여과지로 여과하여 수화 TiO<sub>2</sub>-분체를 수거한 후 안정한 수화졸(hydrosol)을 제조하기 위하여 과량의 2차 증류수로 침전물에 함유된 알칼기가 완전히 제거될 때까지 세척하여 최종 TiO<sub>2</sub> 분체를 제조하였다.

코팅용 TiO<sub>2</sub> 졸은 TiO<sub>2</sub> 입자 함량이 0.1~1 wt%가 되도록 앞 절에서 제조한 수화 TiO<sub>2</sub> 분체 일정량을 증류수에 넣은 다음 분산제로 사용한 HCl 일정량을 첨가하여 pH를 조절한 후에 자력교반기로 격렬하게 교반시켜 제조되었다. 졸의 안정성은 고체 입자의 표면 전하량(분산계의 pH), 입자크기, 고체입자 함량 및 분산매의 유전 상수 등에 의해 결정되는데 이들 중 입자의 표면 전하량은 Zeta-Potential Meter (Zeta Meter 3.0<sup>+</sup>, USA)에 의하여 측정된 zeta-potential 값으로 대신하였다. 또한 졸의 안정성 뿐만 아니라 코팅 후 박막의 미세기공 구조에 중요한 영향을 미치는 졸내의 TiO<sub>2</sub> 입자크기 및 분포는 레이저 산란을 이용한 Particle Size Analyser (Malvern Autosizer II.C)를 이용하여 측정 분석하였다. 코팅용 TiO<sub>2</sub> 졸의 상대적 안정성 평가는 분산계의 pH와 고체입자의 함량을 변화시켜서 제조한 각각의 분산계를 튜브형 유리질 용기에 넣고 일정 시간 동안 진동이 없는 곳에 방치시켰을 때 일어나는 침전 여부에 의하였다.

## 2.3. TiO<sub>2</sub> 박막 코팅 및 미세구조 분석

다공성 담체위에 한외 여과용 TiO<sub>2</sub>층의 코팅은 담체의 한면을 코팅용 졸과 접촉시켰을 때 담체내의 기공에 의한 모세관 압력에 따라 졸의 용액은 담체 속으로 흡수되고 고체입자는 기공입구와 담체표면에 침적되어 겔층을 형성하게 되는 slipcasting의 원리와 유사한 졸-겔 침적공정에 의해 이루어졌다. 즉 기공내에서의 TiO<sub>2</sub> 입자의 이동속도가 분산매인 불분자보다 훨씬 느리기 때문에 담체 표면의 기공 입구에서 TiO<sub>2</sub> 입자 농도가 겔화 농도에 도달하게 되어 기공입구에서 겔화가 되기 시작하여 전체적으로 담체표면에 겔층이 형성된다. 일정시간 경과 후 TiO<sub>2</sub> 겔층이 코팅된 담체를 침적줄에서 꺼내어 실리카 겔이 들어 있는 데시케이터에 넣고 상온에서 72시간 동안 건조한 후 건조겔막을 500°C까지 열처리한 후 로닝하여 최종 TiO<sub>2</sub> 박막으로 코팅된 알루미늄 담체의 TiO<sub>2</sub> 복합 한외여과막을 제조하였다.

박막 특성을 규명함에 있어서 담체위에 코팅된 복합막을 이용할 경우에는 측정 또는 분석이 어려울 뿐만 아니라 담체의 특성이 함께 측정되기 때문에 TiO<sub>2</sub>막 자체에 대한 분석 결과로서 정확하지 않기 때문에 실질적인 박막특성 분석에 많은 문제점이 지적되고 있다. 반면에 Leenaars 등은<sup>19)</sup> 동일한 줄로부터 제조된 monolith 즉 unsupported membrane과 담체위에 코팅된 박막의 열적거동 및 미세구조 특성 등이 동일한 열처리 조건하에서 하소하였을 때 어느 정도 서로 일치하고 있음을 실험적으로 입증하였다. 그러나 본 실험에서는 열처리에 따른 상변화 측정을 제외하고는 코팅막을 직접 사용하였다. 박막 제조에서 가장 문제시 되는 균열발생을 억제하기 위한 열처리 조건과 열처리 온도에 따른 상변화를 알아보기 위하여 DTA & TG(Rigaku, CN8078 B2, Japan) 및 X-선 회절(Rigaku, D/Max. 3, Japan) 분석을 실시하였으며 열처리 후 TiO<sub>2</sub> 박막의 기공을 및 기공크기 분포는 mercury porosimeter에 의하여 그리고 균열 존재 유무와 코팅시간에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막 형성 여부 및 두께 변화는 SEM으로 관찰 분석하였다.

## 2.4. TiO<sub>2</sub> 분리막의 특성 분석

막분리 공정에 있어서 분리막의 특성은 주로 투과율( $l/m^2 \cdot hr$ ), molecular cut-off 및 막분리효율(%)에 의하여 평가되어지는 데 본 논문에서는 일차적으로 투과율만 측정하였다. 투과율 측정은 316 스테인레스 스틸로 제조된 고압용기 형태로서 용기하단에 분리막을 부착시켜 밀폐시킬 수 있을 뿐만 아니라 고압 질소 가스를 이용하여 압력을 조절할 수 있게 제조된 역삼투 실험장치<sup>12)</sup>를

이용하였다.

순수 용액의 투과율은 우선 역삼투 실험 용기하단에 TiO<sub>2</sub> 분리막을 부착시키고 용기내에 측정하고자 하는 용액을 채운 다음 질소가스를 이용하여 일정한 압력으로 가압(~10 atm 범위)하였을 때 투과된 용액을 분리막의 단위 면적과 단위시간 당으로 환산한 값(l/m<sup>2</sup>·hr)으로 측정하였다. 순수 용액의 투과율은 분리막의 미세구조, 투과용액의 분자크기 및 용액분자와 막표면과의 상호작용력에 의하여 좌우되기 때문에 본 실험에서는 분자크기가 서로 다른 극성 용매인 증류수와 에탄올 그리고 비극성인 hexane에 대한 투과율을 측정 비교하여 본 실험에서 제조한 알루미늄 담체의 TiO<sub>2</sub> 복합 한외여과막의 분리막 특성을 규명하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 다공성 담체

##### 3.1.1. 기공율 및 기공크기 분포

Slipcasting법과 유사한 졸-겔 침적법에 의한 다공성 담체 표면의 코팅 공정에 있어서 담체의 미세구조에 따라 균열이 없는 박막의 형성 유무와 박막의 두께가 좌우되기 때문에 다공성 담체의 기공율, 기공크기 및 분포가 결정적인 요인이 된다. 따라서 본 실험에서 제조한 담체를 각 온도에서 2시간 예비 소결하였을 때 겔보기 기공율 변화가 Fig.2에 주어져 있다. 소결온도가 증가함에 따라

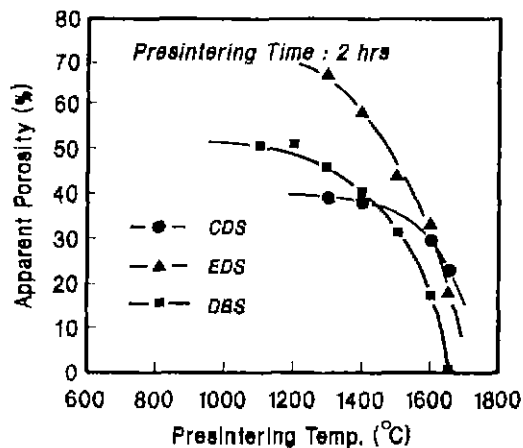


Fig. 2. Variation of the apparent porosity of supports with presintering temperature: CDS-disk from commercial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders, EDS-disk from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders derived from the emulsion technique, and DBS-sheet prepared by the doctor blade process.

담체의 기공율은 감소하는 데 CDS, EDS 및 DBS는 대략 1650°C 이상의 온도에서 90% 이상의 높은 치밀화가 이루어지고 있다. 일반적으로 겔보기 기공율이 30% 이상인 경우에 한하여 거의 모든 기공들이 서로 연결된 open pore를 형성하여 분리막의 담체로서 적합하기 때문에

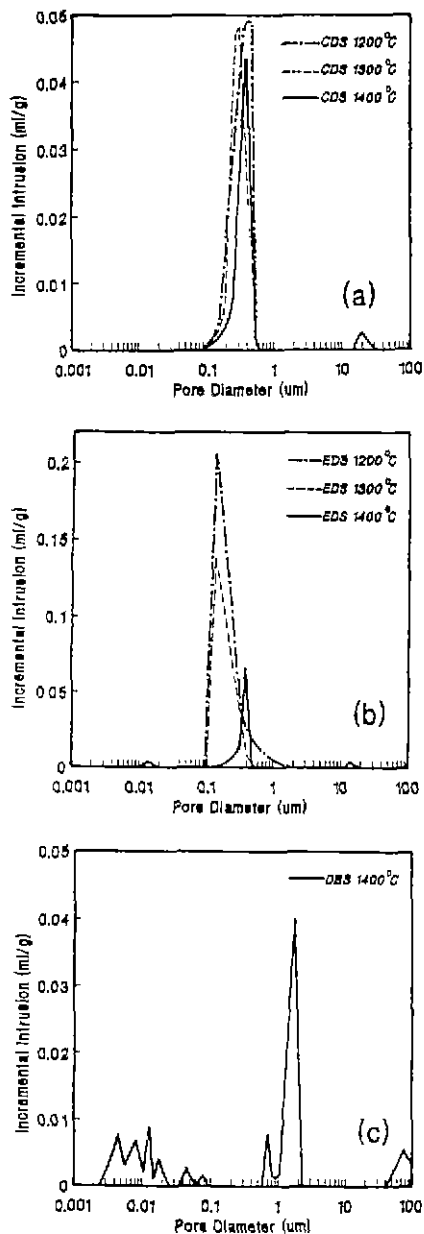


Fig. 3. Pore size distributions plotted as incremental pore volume(ml/g) vs. pore diameter (μm) of (a) CDS, (b) EDS, and (c) DBS.

CDS, EDS 및 DBS의 경우에 높은 기공율과 적당한 예비 소결 강도를 나타낼 수 있는 열처리 온도 범위는 대략 1200~1400°C 정도임을 알 수 있다.

담체의 기공율은 물론 박막 형성과 막분리 투과율에 직접적인 영향을 미치는 기공크기 및 분포에 대한 실험 데이터가 Fig. 3에 주어지고 있다. Fig. 3은 모든 담체를 각각 900~1400°C의 온도범위에서 2시간 동안 예비 소결하였을 때의 기공크기 분포를 incremental intrusion 방법에 의하여 나타낸 것이다. Fig. 3(a)는 CDS 담체를 1200~1400°C 온도 범위에서 예비 소결하였을 때 온도 따른 기공크기 및 분포의 변화가 거의 없을 뿐만 아니라 기공크기 분포도 0.1~0.5 μm 정도의 매우 좁은 범위임을 보여주고 있다. EDS인 경우에도 기공크기는 CDS에서와 같이 0.1~0.5 μm 정도 범위에 분포되어 있으며 1400°C에서는 약간의 multimodal 형태를 이루고 있다[Fig. 3(b)]. 반면에 CDS에서와는 달리 온도가 증가함에 따라 평균 기공크기가 대략 0.15 μm에서 0.4 μm 정도로 증가할 뿐만 아니라 침투 수의 양이 상당히 줄어들어 기공부피가 감소하고 있다. 이와 같은 결과는 Fig. 4에서의 겉보기 기공율이 1200~1400°C 범위에서 EDS인 경우가 CDS에서 보다 더 급격하게 감소하는 것으로 설명될 수 있다. Fig. 3(c)는 1400°C에서 예비 소결한 DBS 담체의 기공분포를 보여주고 있는데 예상과는 달리 0.01~100 μm 정도의 기공이 매우 폭넓게 multimodal 형태로 분포하고 있어서 DBS는 코팅용 담체로 부적합하였다.

위와 같은 겉보기 기공율, 기공크기 및 분포 결과를 고려할 때 겉보기 기공율이 40% 정도이고 평균 기공크기가 0.1~0.5 μm 범위에서 unimodal 분포를 갖는 CDS와 EDS가 코팅용 담체로 적합하다고 할 수 있다.

### 3.1.2. 미세구조

다공성 담체의 표면 미세구조는 그 위에 형성되는 코팅층의 두께 및 균일성에 중요한 영향을 미치게 되는데 균일한 크기의 기공이 고르게 분포되어 있고 표면이 매끄러울 때 형성되는 코팅층이 균일하고 일정한 두께를 갖게 된다. 본 실험에서 제조한 CDS, EDS 및 DBS 담체를 1400°C에서 열처리하여 미세구조를 SEM으로 관찰한 결과가 Fig. 4에 주어지고 있다. Fig. 4(a)의 CDS 경우에는 1400°C 온도에서 1~2 μm 크기의 알루미늄 입자들이 비교적 균일한 크기의 기공을 형성하고 있는 반면에 EDS 담체를 1400°C에서 열처리 하였을 때에는 [Fig. 4(b)] 입자크기가 0.2 μm 정도로 아주 작지만 기공크기가 매우 작고 균일한 부분외에 커다란 기공이 존재하고 있어서 Fig. 3(b)의 기공분포 결과와도 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. SEM 사진상의 미세구조 면에서도 대략 CDS와 EDS가 담체로 적합하다고 할 수 있으나 담체의 적합성 여부는 다음에 설명할 flux 결과와 종합적으로 비교 분석한 후에 평가될 수 있다. 기공크기 분포를 통해 코팅용 담체로 부적합한 것으로 판정된 1400°C에서 예비 소결한 DBS 담체는 Fig. 4(b)에서 보는 바와 같이 입자들이 아주 불균일할 뿐만 아니라 매우 넓은 범위의 크고 작은 기공들이 혼재하고 있다

### 3.1.3. Flux

다공질 세라믹스를 담체로한 박막형 한외여과막의 막분리 특성은 주로 박막의 flux와 분리 효율에 의하여 평가될 수 있지만 우선 다공성 담체가 유체의 흐름에 대한 저항이 작아서 분리막의 flux에 영향을 주지 않을 정도로 높은 flux를 갖고 있어야 한다. 따라서 본 실험에서 제조한 알루미늄나질 담체의 적합성 여부를 규명하기 위하여 1~10 기압의 가압 범위에서 담체의 종류, 열처리 온도 및 열처리 시간에 따른 flux의 변화를 측정하였다

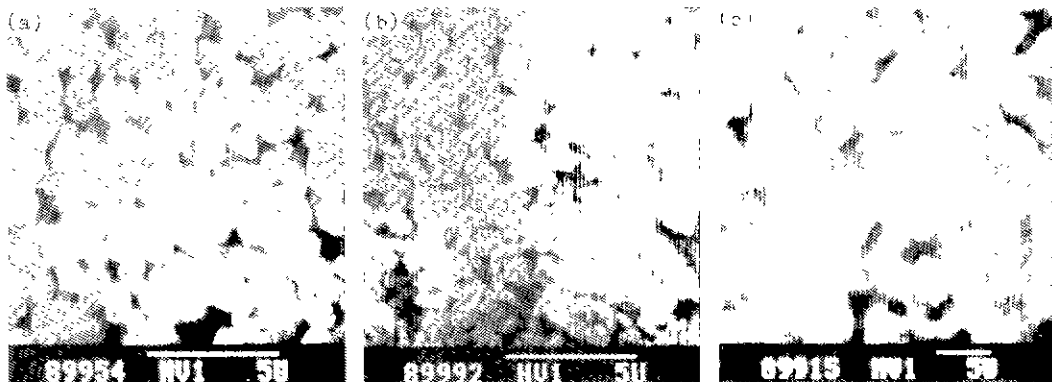


Fig. 4. SEM photographs of (a) CDS, (b) EDS, and (c) DBS presintered at 1400°C for 2 hrs.

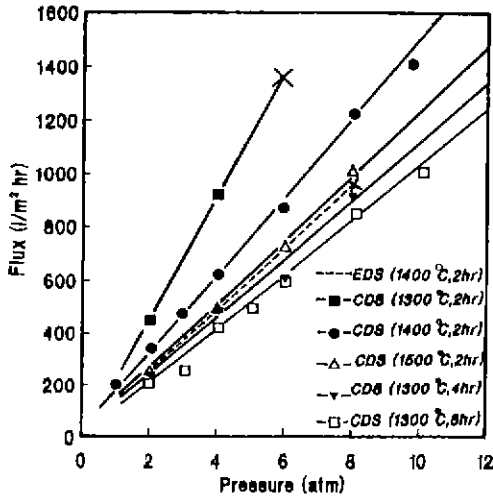


Fig. 5. Variations of flux through porous CDS and EDS supports with the pressure applied.

(Fig. 5). EDS(1400°C, 2 hrs) 담체는 Fig. 2의 기공율에서 예측할 수 있는 것과는 반대로 CDS(1400°C, 2 hrs) 보다 낮은 flux를 갖고 있을 뿐만 아니라 8기압 정도로 가압했을 때 파괴되어 담체에서 요구되는 기계적 강도면에서 부족함을 알 수 있었다. 반면에 CDS(1400°C, 2 hrs)는 다른 담체보다 flux가 크고 10기압에서도 파괴되지 않으며 대략 1400 l/m<sup>2</sup>·hr 정도의 값을 갖는다고 할 수 있다. 1300°C에서 2시간 예비 소결한 CDS는 1400°C에서 처리한 것보다 높은 flux를 갖고 있으나 6기압 정도에서 파괴되었다. 그러나 1300°C에서 처리시간을 길게 하면 담체의 강도는 10기압하에서도 견딜만큼 충분하나 1400°C에서 2시간 예비 소결한 것보다 미세구조가 치밀해져서 flux는 낮아지게 된다.

이상과 같은 다공성 담체의 겉보기 기공율, 기공크기 분포, 표면 미세구조 및 flux실험 결과로부터 시판 시약용 알루미늄 분체를 가압 성형한 후 1400°C에서 2시간 예비 소결한 CDS(1400°C, 2hrs)가 한외여과막 제조용 담체로서 가장 적합함을 알 수 있었다.

### 3.2. 코팅용 TiO<sub>2</sub> 졸

#### 3.2.1. 합성 TiO<sub>2</sub> 입자의 Zeta-Potential

코팅용 TiO<sub>2</sub> 졸을 제조하기 위하여 2.2항에서 설명한 TEOT 가수분해법에 따라 합성한 TiO<sub>2</sub> 분체의 입자크기는 water/TEOT의 몰비가 4.0일 때 0.2 μm 정도로 최소임을 알 수 있었다. 이들 분체를 분산시켜 졸을 만들 때 안정한 TiO<sub>2</sub>졸의 분산 조건을 선정하기 위하여 분산계의 pH 및 전해질(KCl)의 농도에 따른 합성 TiO<sub>2</sub>

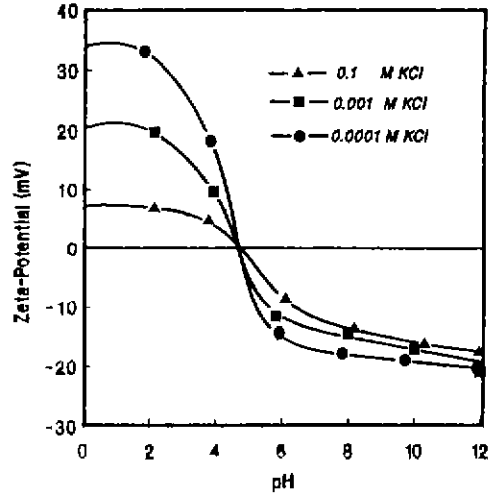


Fig. 6. Zeta-potential of hydrous TiO<sub>2</sub> vs. pH at various KCl concentrations.

입자의 zeta-potential 변화를 측정된 결과가 Fig. 6에 주어져 있다. 입자의 표면 포텐셜이 0이 되게 하는 PDI 농도값(pH)으로 정의되는 등전점(PZC 또는 IEP)은 직접 측정할 수는 없으나 zeta-potential 값이 0인 pH 값과 일치하므로 합성한 TiO<sub>2</sub> 입자의 등전점은 약 4.7 정도이었다. 일반적으로 TiO<sub>2</sub> 수화졸에서 TiO<sub>2</sub> 입자의 등전점은 입자의 수화 상태 및 불순물의 개입 여부에 따라 달라지는데 본 실험의 pH=4.7 값은 문헌상의<sup>20-21)</sup> 3.5~6.7 범위의 값과 좋은 일치를 보여주고 있다. Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 등전점에서 벗어날수록 zeta-potential의 절대값이 증가할 뿐만 아니라 염기성 영역에서 보다 산성 영역에서 더 크기 때문에 전기 이중층 구조에 의한 입자간 반발력이 더 강한 산성 영역에서 안정성이 보다 높은 졸을 제조할 수 있을 것이다. 또한 Indifferent Ion으로 작용하는 KCl은 등전점에는 아무런 영향을 미치지 않지만 입자표면의 전기 이중층 구조에 영향을 주어 zeta-potential 값을 변화시키기 때문에 Fig. 6에서와 같이 KCl 농도에 따른 zeta-potential의 변화를 측정하였다. 산성 영역에서 전해질 KCl의 농도가 0.0001 M에서 0.1 M로 증가할수록 zeta-potential이 상당히 감소하는데 이는 Cl<sup>-</sup> 이온 농도가 높을수록 전기이중층을 압박하여 이중층의 두께를 감소시키기 때문이다. 본 실험의 코팅 공정에서 요구되는 안정한 TiO<sub>2</sub> 졸을 제조하기 위하여서는 가능한 높은 zeta-potential과 pH치가 바람직하기 때문에 일차적으로 KCl을 첨가하지 않은 상태에서 HCl을 이용하여 분산계의 pH를 0.8이 되도록 하였다.

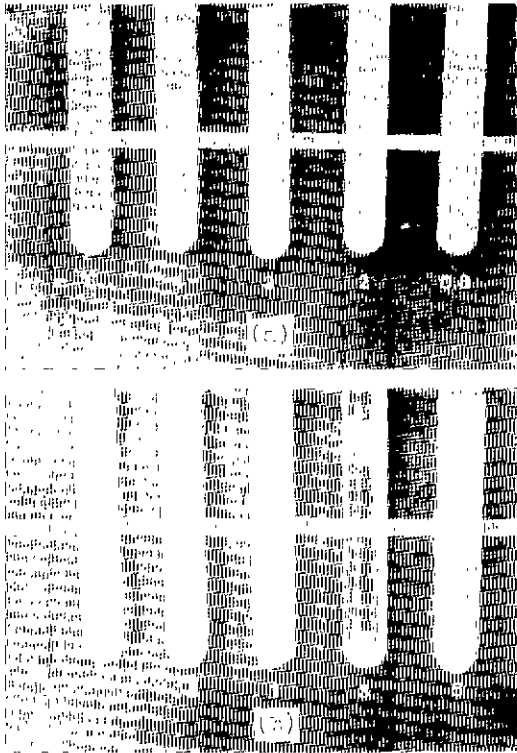


Fig. 7. Photographs of TiO<sub>2</sub> sols dispersed (a) at various pH (solid content=1 wt%) and (b) with various solid contents (pH=0.8).

### 3.2.2. TiO<sub>2</sub> 졸의 안정성

졸-겔 코팅 공정에서 졸의 안정성은 형성되는 겔층의 두께 및 미세구조의 균일성에 직접적인 영향을 끼치는 매우 중요한 인자이기 때문에 Fig. 7에서와 같이 pH 및 농도에 따른 졸의 안정성을 비교하였으며 그 결과는 다음에 설명하는 바와 같다.

pH에 따른 분산계의 안정성을 평가하기 위하여 pH가 0.8~6 범위내의 값이 되도록 조절하여 제조한 분산계를 진동이 없는 곳에 2시간 동안 방치한 후 졸의 상태를 관찰한 결과가 Fig. 7(a)에 주어져 있다. pH가 3 이상에서는 분체가 분산되지 않고 바닥에 가라앉아 있는 반면에 pH=2일 때는 분산은 되나 혼탁한 분산계를 이루었으며 2시간 후에는 분체가 바닥에 침적되는 반면에 pH가 0.8일 때에는 투명졸이 4시간 정도 유지된 후에 혼탁해졌으나 안정한 졸 상태를 유지하고 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은 Fig. 6에서 언급한 바와 같이 등전점 부근(pH=3~6)에서는 zeta-potential 값이 0 또는 절대값이 아주 작기 때문에 입자간 반발력이 작용하지 않거나 너무 작아서 입자들이 안정하게 분산될

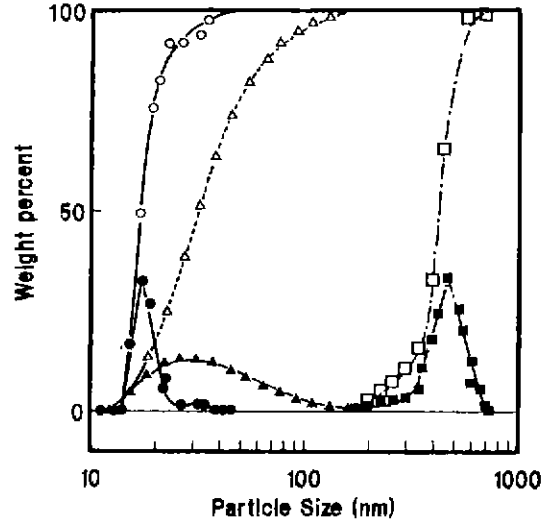


Fig. 8. Particle size distributions in TiO<sub>2</sub> sol(solid content=1 wt %, pH=0.8): ●-as precipitated, ▲-30 days later, and ■-90 days later (open points-cumulative and closed points-differential analysis).

수 없는 반면에 pH가 0.8일 때는 zeta-potential 값이 커서 분산계가 안정화 될 수 있다는 데 기인된다.

졸내의 고체입자 농도가 높을수록 코팅막의 형성속도가 빨라지는 반면에 안정성은 감소하므로 코팅공정에 필요로 하는 안정성을 유지하는 범위내에서 코팅층의 두께를 용이하게 조절할 수 있는 최적 농도 조건을 찾아야 한다. Fig. 7(a)에서 가장 안정한 졸을 형성하는 조건인 pH=0.8에서 고체입자 함량(0.18~5 wt% 범위)에 따른 분산계의 안정성을 관찰한 결과가 Fig. 7(b)에 주어져 있다. 농도가 3 wt% 이상일 때는 완전한 분산을 얻을 수 없었으며 3~1 wt% 사이의 농도 범위에서는 분산된 분체가 1시간 이내에 가라앉아 코팅에 부적합한 안정성을 갖는 반면에 1 wt% 이하에서는 안정한 투명 졸을 4시간 이상 유지하였다.

이상과 같은 pH와 농도에 따른 졸의 안정성 실험 결과로부터 pH가 0.8이고 TiO<sub>2</sub> 입자 함량이 1 wt%인 졸이 코팅에 적합한 안정성을 갖고 있다고 할 수 있으나 실제 코팅 공정에서는 담체의 종류에 따라 보다 높은 입자 함량이 요구되는 경우도 많기 때문에 고농도 졸의 안정화에 대한 연구가 계속되어야 할 것이다.

### 3.2.3. 졸의 입도분포

막분리 특성을 좌우하는 막의 기공크기 및 분포는 코팅용 졸내의 입자 크기 및 분포에 의하여 직접적으로 제어될 수 있기 때문에 졸 입자크기와 막의 기공특성과의

관계가 매우 중요시 된다. 따라서 본 실험에서 TEOT 가수분해 침전여과법으로 합성한 TiO<sub>2</sub> 입자를 종류수에 분산시켜 분산제의 농도 및 pH가 각각 1wt%와 0.8이 되도록 하여 제조한 졸내의 고체 입자들에 대한 입도 분석을 실시한 결과가 Fig. 8에 주어져 있다. 졸이 형성된 직후 평균 입자크기는 20 nm 정도로 15~25 nm 범위의 좁은 입도분포를 갖고 있지만 30일이 경과한 후에는 15~110 nm 정도로 입도분포가 넓어지고 응집에 의한 평균 입자크기도 30 nm 정도로 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한 90일이 경과한 후에는 입도분포가 300~600 nm 정도로 더욱 넓어지고 평균 입자크기도 400 nm 정도로 상당한 입자 성장이 일어나고 있다. 이와 같이 본 실험에서 제조한 TiO<sub>2</sub> 졸내에는 졸의 형성 직후 20 nm 정도 크기의 입자가 분산되어 있으나 시간이 경과할수록 입자 성장이 계속해서 일어나고 있기 때문에 엄격한 의미에서 안정화 TiO<sub>2</sub> 졸이라고 할 수 없다. 그러나 코팅 실험에서는 졸이 형성된 직후 1시간 이내에 모든 공정이 끝나기 때문에 코팅되는 입자의 크기는 대략 20 nm 정도라고 할 수 있다.

### 3.3. TiO<sub>2</sub> 박막 코팅 및 분리막의 특성

#### 3.3.1. 박막 코팅층의 미세구조

다공질 알루미늄아 담체(CDS-1400°C) 위에 코팅된 TiO<sub>2</sub> 박막의 상변화는 코팅에 사용한 것과 동일한 TiO<sub>2</sub> 졸에서 제조한 TiO<sub>2</sub> 겔의 특성과 거의 같기 때문에<sup>19)</sup> 본 실험에서는 편의상 TiO<sub>2</sub> 겔의 특성을 측정 분석하였다. 즉 코팅에 사용한 졸(고체입자 함량=1 wt%, pH=0.8)을 CDS 담체위에 장시간 캐스팅하여 얻은 두꺼운 겔층을 상온에서 72시간 건조한 후 담체와 분리시켜 분석용 시편으로 사용하였다.

TiO<sub>2</sub> 박막의 열처리 온도에 따른 상변화는 규명하기 위하여 Fig. 9에서와 같이 합성 TiO<sub>2</sub> 분체와 TiO<sub>2</sub> 겔에 대한 X-선 회절 분석을 실시하였다. Fig. 9 (b)에서 알 수 있는 바와 같이 TEOT의 가수분해 침전 여과법에 의하여 합성한 분체는 상온에서 400°C까지는 비정질이었으나 500°C에서 anatase로 결정화 된 후에 600°C에서 rutile 상으로 전이하기 시작하여 900°C에서는 거의 대부분이 rutile상으로 존재하고 있다. 반면에 Fig. 9(a)는 HCl을 분산제로 사용하여 합성한 TiO<sub>2</sub> 분체를 pH=0.8에서 분산시킨 코팅용 TiO<sub>2</sub> 졸로부터 제조한 겔층에서는 상온에서는 물론 모든 온도 범위에서 rutile 결정상만이 존재하는 특이한 현상을 보여주고 있다. 이는 TiO<sub>2</sub> 입자크기가 20 nm(Fig. 8) 정도로 매우 작을 뿐만 아니라 산성 촉매인 HCl의 영향 때문에 TiO<sub>2</sub>가 상온에서도 무

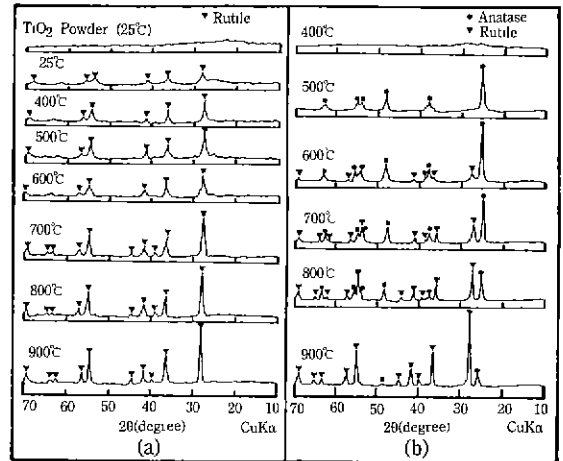


Fig. 9. XRD curves of (a) gel layers and (b) synthetic TiO<sub>2</sub> powders heat-treated at various temperatures.

정형에서 rutile상으로 아주 용이하게 결정화가 일어날 수 있다는 것으로 설명할 수도 있으나 이에 대한 확실한 상전이 메커니즘은 앞으로 규명되어야 할 과제이다. 결국 본 실험에서 제조한 TiO<sub>2</sub> 막은 하소 온도와는 무관하게 rutile상으로 이루어져 있기 때문에 일반적으로 TiO<sub>2</sub> 막을 고온에서 사용할 경우 anatase 결정상에서 rutile 상으로의 상전이에 따른 막의 기공크기가 커지는 단점을 최소화하여 열적 안정성을 높일 수 있을 뿐만 아니라 저온에서 rutile 상의 특성이 요구되는 TiO<sub>2</sub> 막의 응용에 매우 효율적으로 사용될 수 있을 것이다.

코팅된 박막의 균열 유무는 건조 및 열처리 승온속도에 매우 민감하기 때문에 균열이나 pinhole과 같은 결함이 없는 막을 제조하기 위하여 본 실험에서는 상온의 테시케이터 속에서 72시간 건조시킨 코팅 시편을 여러가지 승온 속도로 500°C까지 승온시킨 후 2시간 동안 가열한 시편들에 대한 균열 발생 유무를 관찰하였으며 이에 대한 일례가 Fig. 10에 주어져 있다. Fig. 10(a)에서 알 수 있는 바와 같이 2°C/min의 일정한 속도로 승온하였을 때에는 겔 내부에 존재하는 유기물의 급격한 산화나 수분의 증발에 의한 급격한 수축에 의하여 박막 표면에 균열이 발생하고 있음을 알 수 있다. 반면에 건조겔에 대한 열 분석 결과에 따라 수분증발이나 유기물의 산화에 의한 질량감소가 완결되는 온도보다 조금 높은 300°C까지는 반응이 매우 서서히 일어날 수 있도록 0.8°C/min의 느린 속도로 승온시킨 후에 300°C에서 500°C까지는 1.2°C/mm로 약간 빠르게 승온시켰을 때에는 Fig. 10(b)에서와 같이 균열이 없는 박막을 제조할 수 있었기 때문에 이



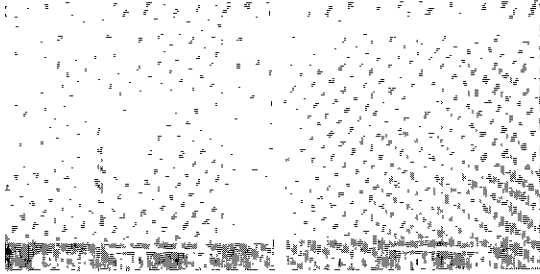


Fig. 10. SEM photographs of surfaces of TiO<sub>2</sub> membrane layers heat-treated up to 500°C with (a) 2°C/min and (b) 0.8~1.2°C/min.

후의 모든 열처리는 이와 같은 조건으로 하였다.

분리막의 사용범위는 막의 기공크기 및 분포에 의해서 좌우되는데 한외여과막의 경우는 기공크기가 10~1000 Å 정도의 범위내에서 좁은 기공분포를 갖고 있어야만 거대분자(macromolecules)나 콜로이드 입자의 여과에 사용될 수 있다<sup>2)</sup>. 본 실험에서 제조한 한외여과막의 기공크기를 규명하기 위하여 담체와 담체위에 TiO<sub>2</sub> 층을 코팅한 후 열처리한 최종 supported membrane의 기공크기 분석을 실시한 결과가 Fig. 11에 주어져 있다. incremental pore volume으로 표시한 Fig. 11(a)에서 알 수 있는 바와 같이 담체만의 분석에서는 나타나지 않다가 코팅을 실시한 후의 supported membrane의 기공크기 분석에서 새롭게 나타난 30~80 Å 정도의 기공이 한외여과막의 기공크기라고 할 수 있다. 또한 cumulative pore volume으로 표시한 Fig. 11(b)에서도 코팅을 실시한 후에 30~80 Å 정도의 기공이 부피비로 약 37%가 존재함을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서 제조한 한외여과막은 20 nm 정도 크기의 입자가 다공성 담체에 균일하게 코팅되어 30~80 Å 정도 크기의 기공을 형성하고 있어서 한외여과 공정에 사용될 수 있는 UF membrane의 범주에 속함을 알 수 있었다.

### 3.3.2. 박막 코팅층의 생성 및 성장

TiO<sub>2</sub> 박막 코팅 공정에 있어서 침적시간(1~40 min)에 따른 코팅층의 생성 여부 및 성장속도를 규명하기 위하여 Fig. 12에서와 같이 500°C에서 하소한 TiO<sub>2</sub> 복합 분리막을 SEM으로 관찰 분석하였다. Fig. 12(a)와 (b)에서 알 수 있는 바와 같이 코팅전 1~2 μm 정도의 입자들로 이루어진 다공성 담체 표면이 코팅된 후에는 입자를 관찰할 수 없는 것으로 보아 초미세 TiO<sub>2</sub> 입자가 담체 표면에 균열없이 코팅되어 있으며 막의 두께 및 분리막과 담체의 접합성은 Fig. 12(c)와 (d)에서와 같이 단면을 비교 관찰함으로써 알 수 있는데 담체의 입자와 박막층이 서로 분리되지 않고 밀접하게 결합되어 있다.

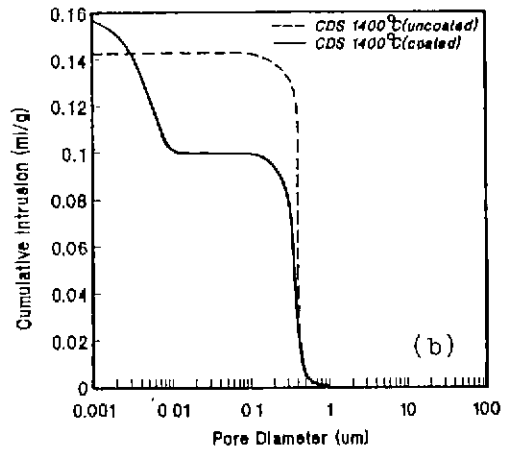
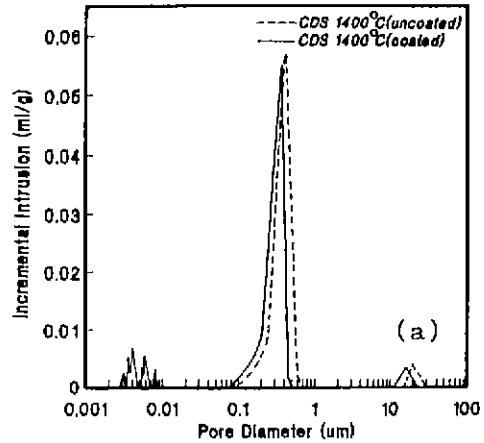


Fig. 11. Pore size distributions of CDS and Coated CDS plotted as pore volume (ml/g) vs. pore diameter (μm): (a) incremental and (b) cumulative analysis.

분리막의 막분리 특성과 실용성은 막막의 미세구조와 강도에 의하여 좌우되기 때문에 높은 강도와 효율적인 flux를 얻기 위해서는 코팅층의 최적 두께를 조절할 필요가 있다. 따라서 본 실험에서는 코팅층의 두께를 조절하기 위하여 코팅시간에 따른 박막의 두께 변화를 SEM 사진으로부터 측정하였으며 이들을 침적시간의 제곱근에 대해 표시하면 Fig. 13에서와 같이 직선적으로 변화되고 있으며 침적시간이 4분일 때 막의 두께가 1.13 μm에서 40분일 때는 3.8 μm 정도로 두꺼워짐을 알 수 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 직선의 기울기는 (비례상수 값) 0.62 μm/√min 정도이었으며 t=0일 때 직선의 절편, 즉 두께가 0이 아니고 0.05 μm 정도가 되는 이유는 코팅 공정이 끝난 후 졸을 제거할 때 완전히 제거되지 않고 표면에 부착되어 남아있는 약간의 졸의

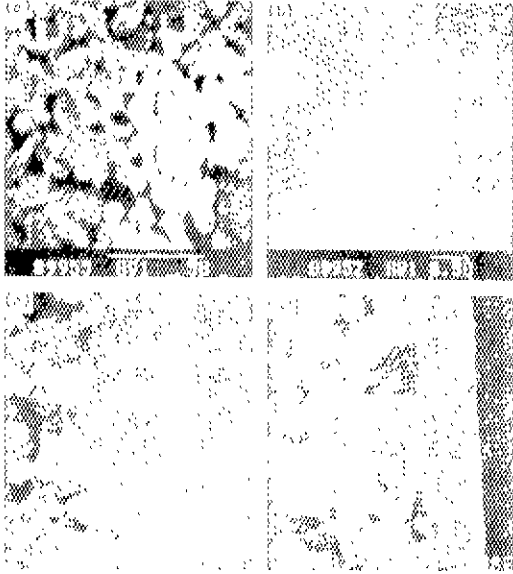


Fig. 12. SEM photographs of surfaces of (a) uncoated and (b) coated CDS, and fracture surfaces of (c) uncoated and (d) coated CDS.

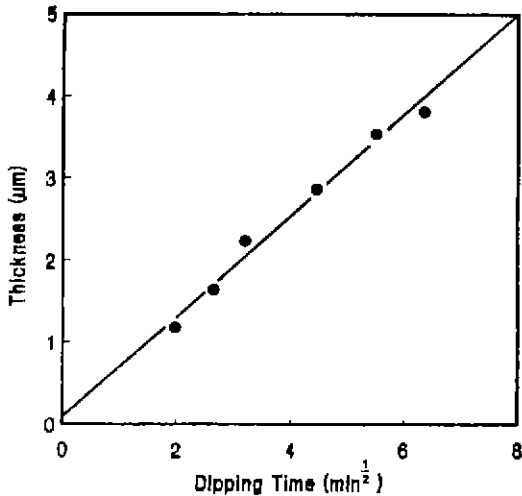


Fig. 13. Variation of the TiO<sub>2</sub> layer thickness with the dipping time.

영향으로 생각할 수 있다. 일반적으로 분리막의 두께가 5 μm 이하일 때 균열발생이 억제될 뿐만 아니라 분리 공정에 효율적으로 사용될 수 있으므로 본 실험에서 한외여과막 제조를 위한 최적 코팅시간은 4분에서 40분 내외라고 할 수 있다. 일반적인 졸-겔 코팅 공정에서 코팅시간이 60초 이내임을 감안할 때 본 실험에서의 코팅시간이 매우 길다고 할 수 있는데 이는 본 실험에서

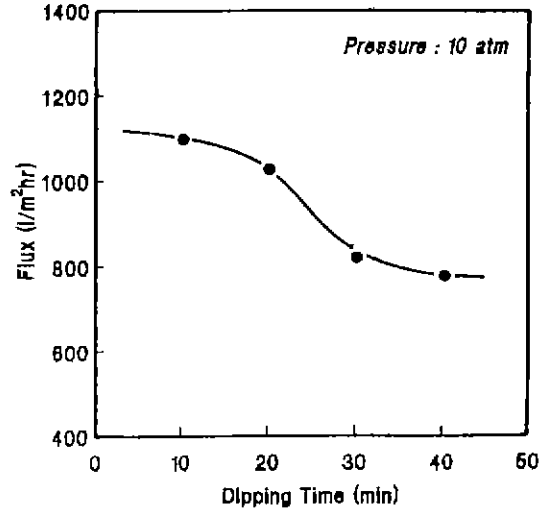


Fig. 14. Variation of water flux through TiO<sub>2</sub> ultrafiltration membrane with the dipping time for coating.

사용한 코팅용 졸의 농도가 1 wt% 정도로 분현상<sup>12,19,22)</sup>의 값(6~10 wt%)보다 낮기 때문이다. 그러나 코팅시간이 길수록 코팅층의 조절이 용이하기 때문에 가급적 농도가 낮은 졸을 이용하는 것이 효율적일 수 있다.

### 3.3.3. 분리막의 Flux

분리막의 주요 특성은 flux와 막분리 효율인 데 본 실험에서는 일차적으로 침적 시간에 따른 증류수에 대한 flux 변화와 막두께가 약 2.9 μm(침적시간 20분)인 TiO<sub>2</sub> 복합 한외여과막의 순수 용액들에 대한 flux 실험만을 실시하였으며 그 결과는 Fig. 14와 15에 주어진 바와 같다. Fig. 14에서 알 수 있는 바와 같이 본 실험에서 제조한 TiO<sub>2</sub> 복합 한외여과막의 flux는 침적시간(10~40분)의 함수인 막막 두께(2.23~3.8 μm)에 따라 변화되지만 10기압하에서 대략 800~1100 l/m<sup>2</sup>·hr 정도이다. 막의 종류, 재질 및 기공크기에 따라 다르지만 일반적으로 분현상에 보고된<sup>21-26)</sup> 한외여과막의 flux 값은 대략 100~1000 l/m<sup>2</sup>·hr 정도의 범위에 속하며 최고 5000 l/m<sup>2</sup>·hr 정도의 값도 보고된 바 있다<sup>212)</sup>. 그러나 일반적인 한외여과막의 flux 값과 비교할 때 본 실험에서 제조한 TiO<sub>2</sub> 복합 한외여과막의 flux는 비교적 큰 값이며 상업적으로 이용하기에도 충분하다고 할 수 있다. 또한 침적시간이 10분에서 40분으로 길어져 두께가 2.23 μm에서 3.8 μm로 두꺼워질수록 flux는 감소하며 특히 막두께가 3 μm 이상일 때 상당한 flux의 감소가 일어나고 있다. 따라서 가능한한 얇은 두께로 여과막을 제조하여야만

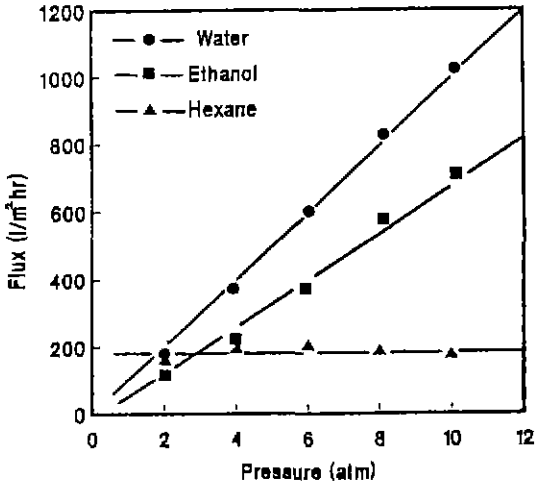


Fig. 15. Fluxes through the TiO<sub>2</sub> ultrafiltration membrane for different permeants.

flux를 크게하여 분리공정의 효율을 향상시킬 수 있으나 막의 두께가 너무 얇을 경우에는 막분리 효율성이 떨어지거나 표면결합이 발생할 가능성이 있으므로 이들에 영향을 주지 않을 정도의 최소 두께로 여과막을 제조하여야 할 것이다. 본 실험에서 제조한 1~4  $\mu\text{m}$  정도의 코팅층에서는 제일 높은 압력에서부터 감소하면서 flux를 측정하여도 가압하면서 측정할 때와 거의 동일한 값을 얻을 수 있었기 때문에 사용도중 막의 강도 저하에 의한 결함은 존재하지 않는다는 것을 알 수 있다.

Fig. 15는 투과 물질의 특성에 따른 TiO<sub>2</sub> 복합여과막의 flux 변화를 보여주고 있는데 극성인 물과 에탄올에 대한 flux 값을 비교해 보면 에탄올의 flux가 증류수의 flux 보다 훨씬 작음을 알 수 있다. 이는 에탄올의 분자크기가 대략 4.543  $\text{\AA}$ 인 반면에 물의 분자크기는 약 2.641  $\text{\AA}$  정도<sup>23)</sup> 에탄올의 분자크기가 더 커서 미세 기공을 통한 유체흐름에 더 많은 저항을 받게 되기 때문이다. 또한 극성인 투과 물질은 가해진 압력이 증가함에 따라 flux가 증가하는 반면에 분자크기가 5.949  $\text{\AA}$ 인 비극성 hexane의 경우는 압력에 무관하게 flux가 거의 일정한 값을 유지하고 있음을 알 수 있다. 이는 막의 기공 크기가 대략 30~80  $\text{\AA}$ 인 것과 비교할 때 hexane의 분자크기가 훨씬 작기 때문에 기공크기보다 분자크기가 비슷하거나 더 클 때 나타나는 sieving 효과에 의한 것이라고는 할 수 없으며 단지 hexane이 TiO<sub>2</sub> 또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 작용하여 막의 기공 구조가 막히거나 파괴되어 flux가 감소한다고 할 수 있다.

이상과 같은 순수 용액에 대한 flux 실험 결과로부터

본 실험에서 제조한 TiO<sub>2</sub> 복합 한외여과막이 flux와 막의 안정성 면에서는 만족할만 하다고 할 수 있으나 분리막의 특성과 실용성을 보다 명확하게 규명하기 위해서는 차후 molecular cut-off 특성과 막분리 효율에 대한 연구가 진행되어야 만이 TiO<sub>2</sub> 복합 한외여과막에 대한 최종적인 평가를 할 수 있을 것이다.

#### 4. 결 론

TiO<sub>2</sub> 복합 한외여과막의 코팅에 적합한 디스크 타입의 다공질 알루미늄 담체가 1~2  $\mu\text{m}$  정도 크기의 알루미늄 분체를 20,000 psi 압력으로 성형한 후 1400°C에서 2시간 에비스결하여 제조되었다. 이들 담체는 미세구조가 균일하고 40% 정도의 기공율과 0.1~0.5  $\mu\text{m}$ 의 기공크기 분포를 갖고 있었으며 담체의 증류수에 대한 flux는 10 기압의 압력차에서 대략 1400 l/m<sup>2</sup>·hr 정도이었다.

TEOT를 water/TEOT의 물비를 4로 하여 가수분해시켰을 때 0.2  $\mu\text{m}$  정도 크기의 TiO<sub>2</sub> 분체를 얻을 수 있었으며 합성 TiO<sub>2</sub> 분체의 등전점(PZC)은 pH=4.7 정도이고 산성영역(pH=0.8)에서 zeta-potential의 절대값이 최대가 되었다. HCl을 분산제로 하여 TiO<sub>2</sub> 분체를 해교시켜 얻은 최적의 코팅용 졸의 pH와 농도는 각각 0.8과 1 wt%이었으며 졸의 안정성은 우수하나 4시간 이후부터는 투명도가 저하되었다. 합성 TiO<sub>2</sub> 분체는 400°C까지 비정질이며 500°C에서 anatase로 결정화되고 900°C에서 거의 모두 rutile 상으로 전이되는 반면에 코팅용 TiO<sub>2</sub> 졸내의 입자는 상온에서도 모두 rutile의 결정상이며 입자크기는 대략 20 nm 정도였다.

졸-겔 침적법에 의하여 알루미늄 담체를 TiO<sub>2</sub> 졸로 코팅하여 상온 건조시킨 후 상온에서 300°C까지는 0.8°C/min 그리고 300°C에서 500°C까지는 1.2°C/min의 속도로 승온시킨 다음 500°C에서 2시간 동안 하소함으로써 균열이 없고 기공크기가 30~80  $\text{\AA}$  정도인 rutile상의 TiO<sub>2</sub> 복합 한외여과막을 제조할 수 있었다. 막막 코팅층의 두께는 침적시간(4~40분)에 따라 1~4  $\mu\text{m}$  그리고 막의 증류수에 대한 flux 역시 10기압하에서 침적시간(4~40분)에 따라 800~1100 l/m<sup>2</sup>·hr 정도로 증가하였다. 또한 코팅층의 두께 성장은 침적시간의 제곱근에 비례하고 비례상수 값은 대략 0.62  $\mu\text{m}/\sqrt{\text{min}}$ 임을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1989년도 한국과학재단 목적기초연구비의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

## REFERENCES

1. H.K. Lonsdale, "The Growth of Membrane Technology," *J. Membrane Sci.*, **10**, 81 (1985).
2. L. Cot, A. Larbot, and C. Guizard, "Ultrafilters by the Sol-Gel Process," in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Edited by John D. Mackenzie, pp. 211-221, Wiley-Interscience Publication, New York (1988).
3. P. Meares (Ed.), *Membrane Separation Process*, Elsevier, Amsterdam (1976).
4. M.A. Anderson, M.J. Giesemann, and Q. Xu, "Titania and Alumina Ceramic Membranes," *J. Membrane Sci.*, **39**, 243-258 (1988).
5. P.S. Cartwright, "Membrane Separations Technology for Industrial Effluent Treatment-A Review," *Desalination*, **56**, 17 (1985).
6. G.J. Gach, "Crossflow Membrane Filtration expands Role in Water Treatment," *Power*, **130**, 65 (1986).
7. D.J. Paulson, R.L. Wilson, and D.D. Spatz, "Cross flow Membrane Technology and Its Applications," *Food Technol.*, **38**, 77 (1984).
8. T.J. Van Gassel and S. Ripperger, "Crossflow Microfiltration in the Process Industry," *Desalination*, **53**, 373 (1985).
9. D.R. Lloyd (Ed.), *Materials Science of Synthetic Membrane*, Am. Chem. Soc., Washinton, DC (1985).
10. M.J. Vander Waal and I.G. Racz, "Mass Transfer in Corrugated-Plate Membrane Modules. I. Hyperfiltration Experiments," *J. of Membrane Sci.*, **40**, 243-260 (1989).
11. R.L. Goldsmith, "Special Issue on Ceramic Membranes," *J. Membrane Sci.*, **39**, 195-201 (1988).
12. S.H. Hyrn and B.H. Choi, "Preparation of Porous Glass Membranes by the Phase-Separation Technique," *J. Korea Ceram Soc.*, **25**(1), 59-65 (1988).
13. S.H. Hyun and G.T. Kim, "Preparation of Microporous Glasses by the Phase-Separation Technique and Their Salt-Rejection Characteristics," *J. Korean Ceram Soc.*, **23**(5), 93 (1986).
14. T.R. Jones and C. Gould, "Porous Mullite," UK Patent Application, GB 2, 153, 807, A, Aug. 29 (1985).
15. A. Kaiser and H. Schmidt, "Generation of SiO<sub>2</sub>-Membranes from Alkoxysilanes on Porous Supports," *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 261 (1984).
16. S. Galari, A. Wicker, J.P. Dumas, J. Gillot, and D. Garcera, "Crossflow Microfiltration and Backflushing on Ceramic Membrane," *Le Lait*, **64**, 129 (1984).
17. S.H. Hyun, J.K. Paik, "Preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Composite Powers by the Use of Emulsion: II. Emulsion-Hot Kerosene Drying Method," *J. Korean Ceram. Soc.*, **25**(3), 284-292 (1988).
18. E.A. Barringer and H.K. Bowen, "Formation, Packing, and Sintering of Monodisperse TiO<sub>2</sub> Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(12), C-199-C-201 (1982).
19. A.F.M. Leenaars, K. Keizer and A.J. Burggraaf, "The Preparation and Characterization of Alumina Membranes with Ultra-Fine Pores. Part 1: Microstructural Investigations on Non-Supported Membranes," *J. Mater. Sci.*, **19**, 1077-1088 (1984).
20. K. Graham and L.C. Madeley, *Can. J. Chem.*, **36**, 1649 (1958).
21. P.G. Johnsen and A.S. Buchanan, *Australian J. Chem.*, **10**, 398 (1957).
22. A.F.M. Leenaars, A.J. Burggraaf, "The Preparation and Characterization of Alumina Membranes with Ultra-Fine Pores. Part 2: The formation of Supported Membranes," *J. Colloid Interface Sci.*, **105**(1), 27-40 (1985).
23. R.C. Reid, J.M. Prausnitz and T.K. Sherwood, "The Properties of Gasses and Liquids," pp. 678-679, McGraw-Hill Book Company, New York (1977).
24. A.F.M. Leenaars and A.J. Burggraaf, "The Preparation and Characterization of Alumina Membranes with Ultra-Fine Pores. Part 3: The Permeability for Pure Liquids," *J. Membrane Sci.*, **24**, 245-260 (1985).
25. A.F.M. Leenaars, K. Keizer and A.J. Burggraaf, "The Preparation and Characterization of Alumina Membranes with Ultra-Fine Pores. Part 4: Ultrafiltration and Hyperfiltration Experiments," *J. Membrane Sci.*, **24**, 261-270 (1985).
26. A. Larbot, J.P. Fabre, C. Guizard, and L. Cot, "Inorganic Membranes Obtained by Sol-Gel Techniques," *J. Membrane Sci.*, **39**, 203-212 (1988).