

수산전해액하에서 양극산화에 의한 무기 UF막의 제조

이 창 우 · 홍 영 호** · 장 윤 호* · 함 영 민†

단국대학교 공과대학 화학공학과, *인하대학교 공과대학 화학공학과, **해전 전문대학 공업화학과
(1998년 1월 21일 접수, 1998년 4월 16일 채택)

Preparation of Inorganic Ultrafiltration Membrane by Anodic Oxidation in Oxalic Acid

Chang-Woo Lee, Young-Ho Hong**, Yoon-Ho Chang*, and Yeong-Min Hahm†

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

*School of Chemical, Polymer & Biological Eng., In-Ha Univ., Incheon 402-751, Korea

**Dept. of Ind. & Chem. Eng., Hye Jeon Junior College, Hongsung 350-800, Korea

(Received January 21, 1998; accepted April 16, 1998)

요약: 본 연구에서는 시판용 99.8% 금속알루미늄을 수산전해액에서 정전류 방식에 의하여 양극산화하여 다공성 알루미늄 막을 제조하는 실험을 행하였다. 전기화학 반응은 표면반응으로 양극산화에 앞서 알루미늄판을 열산화, 화학연마 및 전해연마 등의 전처리를 행하였으며, 반응온도, 전기량, 수산 전해질 농도 및 전류밀도의 변화에 따라 양극산화를 시행하여 형성된 다공성 알루미늄 막의 세공크기와 분포, 세공밀도 및 막의 두께를 조사하였다. 양극산화에 의해 제조된 다공성 알루미늄 막의 기하구조는 직선적인 원통형 세공을 가지며, 세공직경이 45~100 nm 범위로 세공분포가 매우 균일하고, 세공밀도가 $10\sim 30 \times 10^8$ 개/cm²로 우수한 세라믹막의 특성을 갖는 한외여과막을 제조할 수 있었다.

Abstract: The porous alumina membrane was prepared by anodic oxidation with constant current method in an aqueous solution of oxalic acid. The aluminum metal plate was pretreated with thermal oxidation, chemical polishing and electropolishing before anodic oxidation. Membrane thickness and pore size and distribution were investigated with several anodizing conditions; reaction temperature, cumulative charge, electrolyte concentration and current density. The porous alumina membrane obtained was 55~75 μ m thick with straight micropore of 45~100 nm. Also, the porous alumina membrane has a uniform pore diameter and pore distribution. It was inorganic ultrafiltration membrane as a kind of the ceramic membrane.

Key words: Anodic Oxidation, Oxalic Acid, Porous Alumina Membrane, Inorganic Ultrafiltration Membrane

1. 서 론

한외여과 (ultrafiltration), 정밀여과 (microfiltration) 또는 가스분리 (gas separation)를 위한 막분리 공정은 증류나 추출과 같은 종래의 분리공정에 비해 에너지 소모가 적고 분리공정이 간단하면서 높은 분리 효율을 얻을 수 있는 장점들을 지니고 있어 분리 정제 공정과 관련하여 급성장하고 있는 기술분야로 막을 응용한 분리공정이 석유화학, 정밀화학, 고분자, 전자, 식품, 생물공업 및 환경분야의 정수처리와 기체분리 공정 등 여러 분야에서 매우 중요한 공정으로 응용되고 있다[1,2].

현재 한외여과 (세공직경: 10~100 nm)나 역삼투압용 (세공직경: 1 nm 내외)으로 사용되고 있는 고분자 막은 가격이 저렴하고 분리정제 기능이 좋기 때문에 단순 수처리용으로 많이 사용되고 있으나, 이들 고분자 막은 내화학적 및 열안정성이 약하여 고온에서는 고분자 재료의 연화현상으로 인한 세공구조가 파괴되어 그 기능이 상실되기 때문에 고온 분리공정 등에는 응용하기가 어려운 단점을 지니고 있다. 이에 반해 열적, 화학적 그리고 기계적 안정성이 좋으며, 수명이 길고, 세척과 재생이 용이하며, 미생물에 의한 손상이 없는 무기막은 고온 분리공정에서 사용 가능한 기능성 무

기소재이다. 현재 시판되고 있는 무기막은 슬립주입 (slip-casting) 법이나 졸-겔 (Sol-Gel)법을 이용하여 제조된 것으로 다공성 고체 입자를 조밀하게 충전시켜 만든 무기재료 기판위에 알콕사이드 화합물의 콜로이드나 무기 고분자물질이 분산된 용액을 기공내에 모세관 효과를 이용하여 침적시켜 제조하므로 세공반경분포가 넓은 무기막이 얻어지며, 생성된 막의 세공은 굴곡이 있는 형태의 기공 구조를 갖기 때문에 막에서의 압력구배가 상당히 큰 단점이 있다[3-5]. 한편, 양극산화법은 전기화학적으로 알루미늄 막을 제조하는 기술로서 전기화학반응의 특성상 사각부피 (dead volume)이 존재하지 않으며, 세공의 크기가 일정하고 세공분포가 균일하며 세공밀도 (pore density)가 높은 막을 얻을 수 있으며[6], 막의 두께 조절이 쉬우며 처리방법이 비교적 간단하여 선진국에서는 이미 활발하게 연구가 진행되고 있다[7-13].

본 연구에서는 시판용 99.8% 순알루미늄(1080)판을 수산 전해질 하에서 전기화학적 방법으로 양극산화시켜 세공이 균일한 한외여과용 다공성 알루미늄 막을 제조하고자 하였다. 양극산화시 보다 좋은 세공을 얻고자 열산화, 화학연마 및 전해연마 등의 전처리 과정을 행하였으며, 수산 전해질하에서 전해조의 조건(즉 전해질 농도, 전류밀도, 전기량 및 전해조 온도)을 변화시키면서 정전류 방식에 의하여 양극산화를 행하였다. 이들 조건의 변화에 따라 형성된 다공성 알루미늄 막의 세공 크기, 세공 밀도 및 다공성 막의 두께 등을 조사하여 막 형성에 미치는 영향과 기능성 막의 제조조

† 주 저자 (e-mail : yhahm@ns.Dankook.ac.kr)

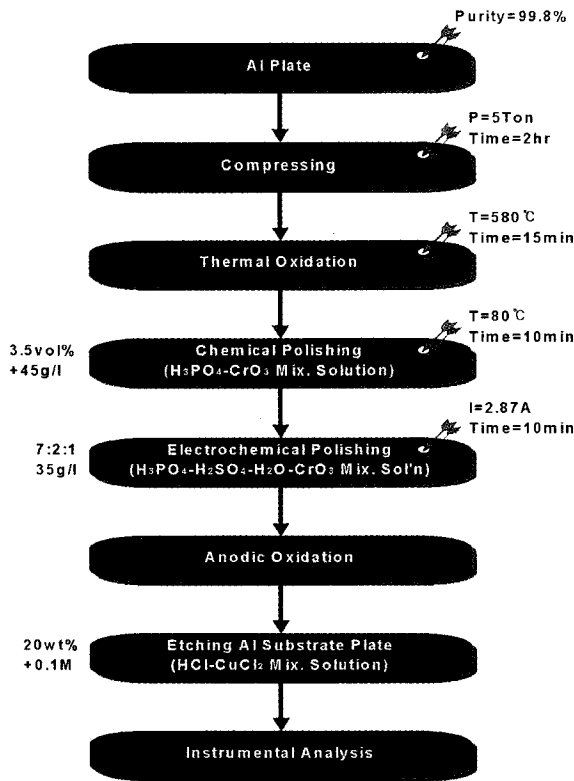


Figure 1. Schematic diagram of experimental procedure.

건을 살펴보고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료 및 시약

본 연구에 사용된 알루미늄은 시판용 99.8% 순알루미늄 (1080) 판을 30×70 mm (두께, 0.6 mm) 크기로 절단하여 5 ton의 압력으로 2시간 동안 압착하여 평평한 시료판을 만들어 사용하였으며, 수용액 제조나 세척을 위해 Elga Stat사의 초순수 제조장치 UHQII에 의해 제조된 초순수를 사용하였다. 각종 산은 디산 또는 Junse이제 특급시약을 사용하였다.

2.2. 전처리

양극산화에 앞서 시료의 표면에 묻어있는 불순물을 제거하기 위하여 아세톤으로 닦은 후 초순수로 세척하였다. 보다 좋은 세공을 얻기 위하여 전처리 과정으로서 580 °C에서 15분간 공기분위기하에서 열산화를 실시하고 시료 자체가 가지고 있는 표면의 거칠기와 자연산화피막의 제거를 위하여 3.5 vol % H₃PO₄에 45 g/L의 CrO₃를 첨가한 용액중에서 80 °C로 10분간 화학연마를 실시한 후 H₃PO₄-H₂SO₄-H₂O(7:2:1) 용액에 35 g/L의 CrO₃를 첨가한 용액에서 40 °C로 유지하면서 2.87 A의 전류로 10분간 전해연마를 행하였다. 전처리 과정의 각 단계가 끝날 때마다 시료표면에 묻어 있는 용액을 제거하고자 초순수 및 아세톤으로 수회 세척하였다. 전처리과정이 끝난 시료의 한쪽면만을 양극산화시키기 위하여 시료의 한면을 실리콘으로 처리한 후 기름종이에 넣어 데시케이터에 보관하였다.

2.3. 양극산화

반응온도 20~40 °C, 수산 전해질의 농도 2~10 wt %, 전류밀도

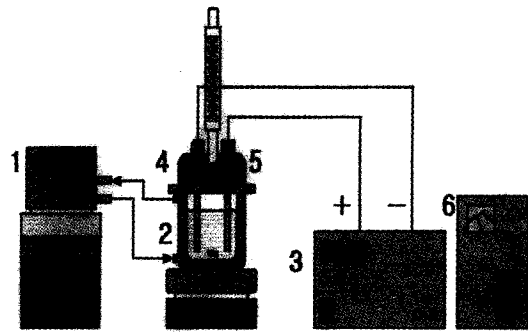


Figure 2. Experimental apparatus for anodic oxidation of aluminum.

1. Refrig. bath circulator
2. Reactor
3. D. C. power supply
4. Cathode(Ti)
5. Anode(Al)
6. A. V. R.

5~50 mA/cm² 범위에서 전기량을 1500, 2500 C으로 조절하여 정전류 방식에 의하여 양극산화를 행하였다. 또한 반응기 내의 온도를 균일하게 유지시키기 위해 순환장치 (circulator)를 이용하여 이중관 반응기로 냉각수를 순환시켰으며, 확산에 의한 영향을 제거함과 동시에 양극산화반응시 동반되는 열을 효과적으로 제거하고자 동일한 속도로 교반시켰다. 상대전극으로는 티타늄을 사용하였으며, 전극간의 거리는 5 cm로 유지하여 양극산화를 실시하였다. 본 실험의 전체적인 공정도는 Figure 1에 나타내었으며 양극산화반응을 행한 실험장치는 Figure 2에 나타내었다.

2.4. 알루미늄판의 용해

이렇게 양극산화시킨 시편으로부터 다공성 알루미늄 막만을 분리하고자 0.1 M CuCl₂에 20 wt % HCl을 첨가한 용액에 넣고 에칭 (etching)하여 알루미늄 기판을 용출시켜 막을 얻었다. 알루미늄 기판의 용해시 상당히 큰 발열반응을 수반하므로 막쪽을 냉각시키면서 기판을 용해시켰다.

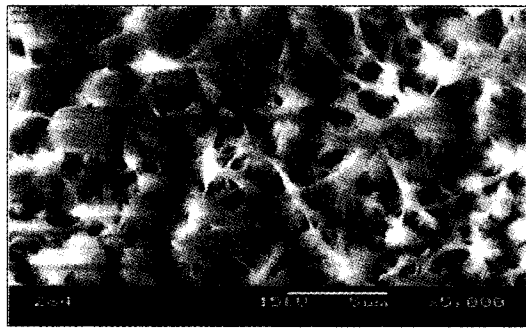
2.5. 알루미늄 막의 분석

제조된 알루미늄 막의 세공크기와 분포, 막의 두께 및 기하 구조를 살펴보기 위해 주사전자 현미경 (SEM, JEOL Co., Model : JSM-5800)을 이용하여 촬영한 후 사진을 분석하였다.

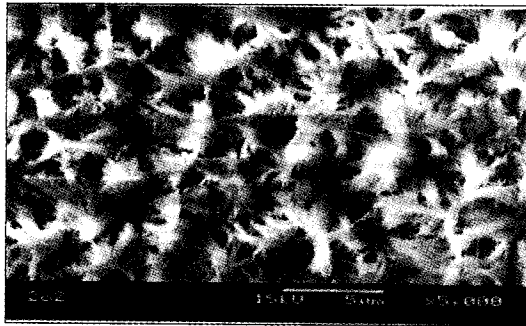
3. 실험결과 및 고찰

3.1. 반응온도의 영향

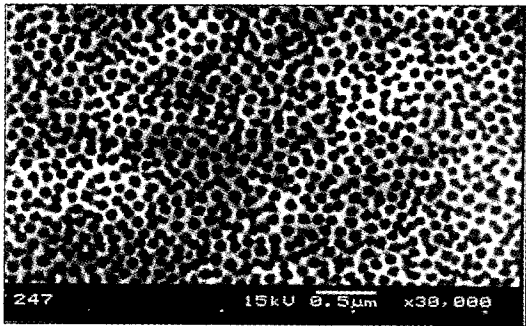
양극산화에 의한 산화막의 형성시 다공성 (porous) 막은 용해력이 있는 전해질에서 생성된다고 알려져 있다. 그러나 동일한 전해질이라도 전해액의 온도에 따라 용해력에 큰 차이를 보일 것으로 사료되어 본 연구에서는 전해액의 온도를 20~40 °C까지 변화시키면서 양극산화를 행하였다. Figure 3은 수산 전해질의 농도가 5 wt %, 전류밀도가 30 mA/cm²인 조건에서 전해액의 온도에 따라 제조된 알루미늄 막의 표면을 나타낸 SEM 사진이다. Figure 3(a)와 (b)에서 보는 바와 같이 전해액의 온도가 40 °C, 30 °C에서는 전해액에 의한 막의 용해작용이 크게 상승하여 막의 표면이 손상되어 원하는 형태의 막을 얻을 수가 없는 반면 Figure 3(c)에서와 같이 전해액의 온도가 20 °C에서는 균일한 세공직경과 분포를 가지는 이상적인 알루미늄 막이 얻어짐을 볼 수 있다. 한편, 20 °C 이하의 온도에서는 수산의 용해도가 감소하여 전해질의 농도 변화를 볼 수 없어 수산 전해액에서 양극산화를 행할 경우 전해액의 온도는 20 °C가 적합할 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 전해액



(a) 40 °C



(b) 30 °C



(c) 20 °C

Figure 3. SEM photograph of alumina membrane prepared at various temperatures [Electrolyte conc.: 5 wt %, Current density : 30 mA/cm²].

의 온도를 20 °C로 하여 실험을 행하였다.

3.2. 전기량의 영향

전기화학 반응은 Faraday 법칙에 의하여 가해진 전기량에 비례하여 생성되는 막의 두께가 결정된다. 전해액의 온도 20 °C, 전류밀도 30 mA/cm²의 전해조건에서 전기량의 변화에 따른 생성된 막의 두께를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 알 수 있듯이 본 연구에서 가해진 전기량 2500 C까지 직선적인 변화를 보이고 있으며, 1000~1500 C 사이에서 막의 두께가 막분리공정에 응용하기 좋은 30~60 μm 정도를 보이고 있다. 한편, 동일한 전기량에서 전해액의 농도가 2 wt %에서 보다 5 wt %에서 제조한 알루미늄 막의 두께가 약간 크게 나타나고 있는데 이는 전해액의 농도가 2 wt %에서 보다 5 wt %에서 양극산화 반응에 의한 알루미늄 막의 생성속도가 크기 때문이다. 또한 Figure 5는 전해액의 온도 20 °C, 전류밀도 30 mA/cm²의 전해조건에서 전기량을 1500, 2500 C 가했

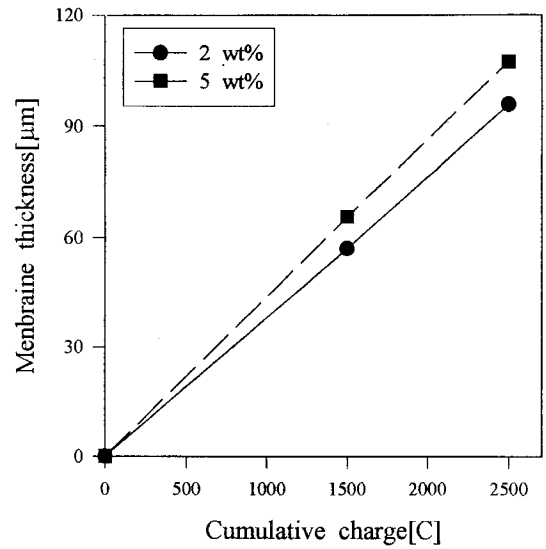
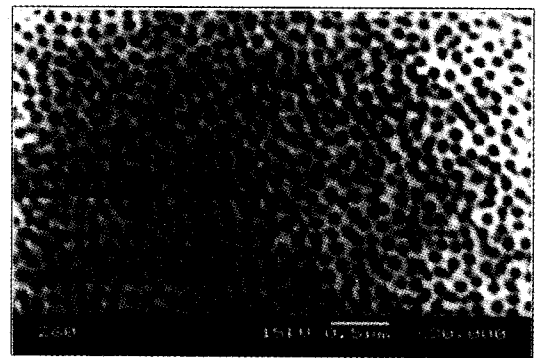
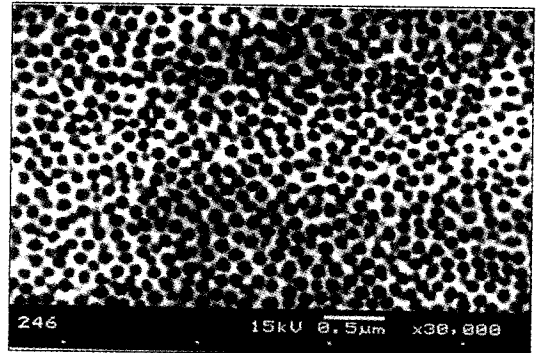


Figure 4. The relationship between cumulative charge and membrane thickness [Temp.: 20 °C, Current density : 30 mA/cm²].



(a) 1500 C



(b) 2500 C

Figure 5. SEM photograph of alumina membrane prepared at different cumulative charge [Temp.: 20 °C, Electrolyte conc.: 2 wt %, Current density : 30 mA/cm²].

을 때의 알루미늄 막 표면의 SEM 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 전기량의 변화에 따라 막의 표면에는 전해액의 온도 조건에서와 같은 큰 영향을 미치고 있지 않으며, 단지 2500 C의 전기량을 가했을 경우 1500 C의 전기량으로 양극산화를 행한 경우보다 세공 직경이 미소하게 확대된 것을 관찰할 수 있다. 이는 2500 C의 전

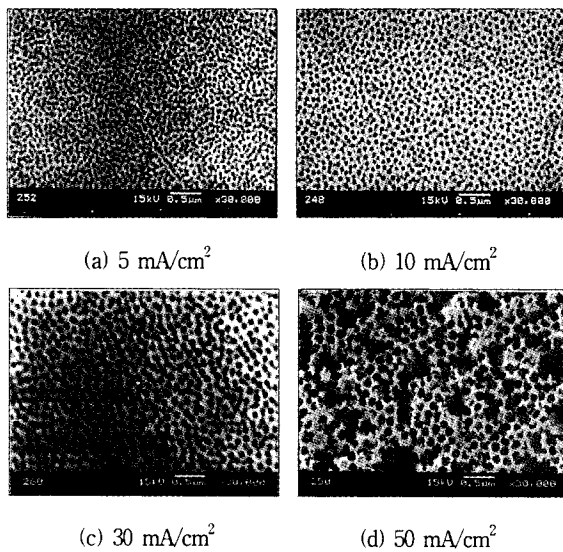


Figure 6. SEM photograph of alumina membrane prepared at various current densities [Temp.: 20 °C, Electrolyte conc.: 2 wt %, Cumulative charge: 1500 C].

기량으로 양극산화를 행할 경우 1500 C으로 실험한 경우에 비하여 상대적으로 긴 반응시간이 요구되어 생성된 막이 전해액 중에 오랜시간 노출되어 세공의 벽이 미소하게 용해되는 세공확대 (pore widening) 현상이 발생된 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 이후 막으로서의 응용성이 높은 막의 두께가 30~60 μm 정도를 보이는 전기량 1500 C을 동일하게 가하여 양극산화를 행하였다.

3.3. 전류밀도의 영향

Figure 6은 전해액의 온도 20 °C, 수산 전해질의 농도 2 wt %에서 전류밀도를 각각 5, 10, 30 및 50 mA/cm^2 으로 변화시켜 1500 C의 전기량으로 양극산화를 행하여 제조된 알루미늄 막의 표면 SEM 사진이다. Figure 6에서 보는 바와 같이 전류밀도가 증가함에 따라 세공직경도 같이 커지는 것을 알 수 있다. 일반적으로 양극산화 반응은 전해액 중의 음이온에 따라 큰 영향을 받고 있다고 알려져 있다. 동일한 음이온 농도 조건에서 전류밀도가 증가함에 따라 이온 전도 효과가 증가하여 전극과 전해액 사이의 이온층을 두껍게 형성하여 전압의 상승효과를 가져오게 되어 세공직경이 크게 형성되는 것으로 생각된다. 한편, 수산 전해질의 농도가 2 wt %로 낮은 경우 상대적으로 큰 전류밀도 50 mA/cm^2 로 양극산화를 행하였을시 세공이 용해되어 뭉쳐져 있는 것을 볼 수가 있는데 이는 전류밀도가 증가할수록 이온전도가 커져 알루미늄 막의 생성속도가 증가하여 시간이 경과할수록 전해액 중의 음이온의 농도가 희박해져 세공이 용해되는 것으로 사료된다. 전해액의 온도 20 °C에서 수산 전해질 농도별 전류밀도에 따른 세공직경을 Figure 7에 도시하였다. Figure 6에서 확인한 바와 같이 수산 전해질의 농도에 관계없이 전류밀도가 증가함에 따라 세공직경은 증가하고 있으며, 농도가 증가할수록 전류밀도가 낮을 경우 막의 표면이 손상되어 이상적인 막을 제조할 수 없었다. 이는 전류밀도가 낮게 되면 반응시간이 길어져 생성된 막이 오랜시간 전해액에 노출되어 수산 전해질의 농도가 클수록 용해가 많이 발생되기 때문이다.

3.4. 전해액 농도의 영향

Figure 8은 전해액의 온도 20 °C, 전류밀도 30 mA/cm^2 , 전기량

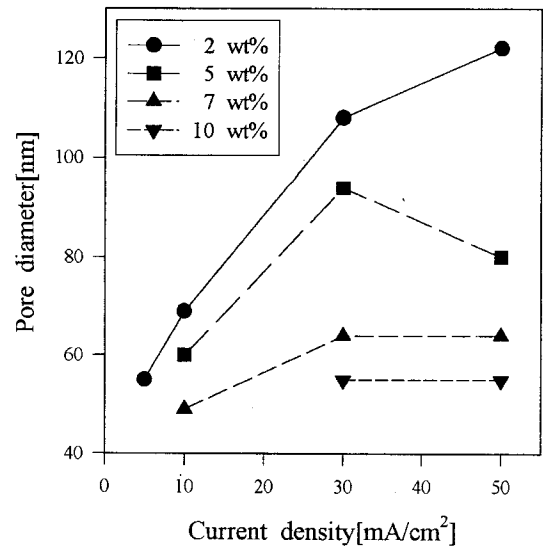


Figure 7. Effect of current density on pore diameter of alumina membrane prepared at various electrolyte concentrations [Temp.: 20 °C, Cumulative charge: 1500 C].

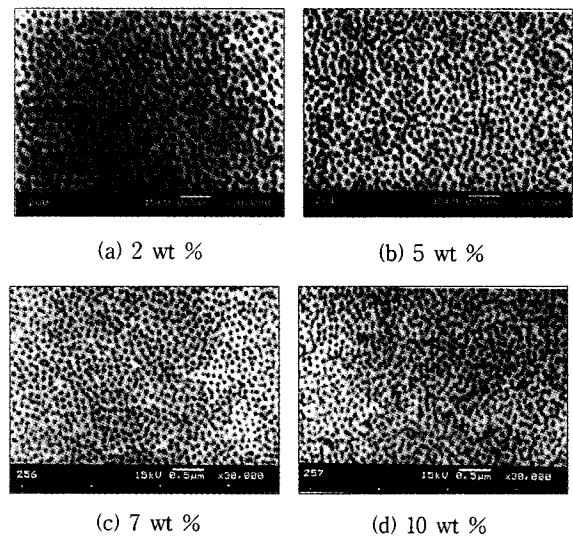


Figure 8. SEM photograph of alumina membrane prepared at various electrolyte concentrations [Temp.: 20 °C, Current density: 30 mA/cm^2 , Cumulative charge: 1500 C].

1500 C의 조건에서 수산 전해질의 농도 변화에 따라 제조된 알루미늄 막 표면의 SEM 사진이다. Figure 8에서 보는 바와 같이 수산 전해질의 농도가 증가할수록 세공직경이 감소하고 있으며, 수산 전해질의 농도 10 wt %에서 세공과 세공 사이의 벽이 미소하게 용해된 것을 볼 수 있다. 이는 동일한 전류밀도 즉 동일한 이온전도 효과에서 수산 전해질의 농도가 증가할수록 전해액에 의한 용해력의 증대로 초기에 형성되는 장벽 (barrier)층이 상대적으로 얇아져 초기 전해전압이 감소하게 된다. 따라서 수산 전해질의 농도가 증가할수록 더 많은 세공을 형성할 수 있기 때문에 발생하는 현상으로 사료된다.

Figure 9는 각 전류밀도별 수산 전해질의 농도에 따른 세공직경을 도시한 것으로 수산 전해질의 농도가 증가할수록 세공직경은

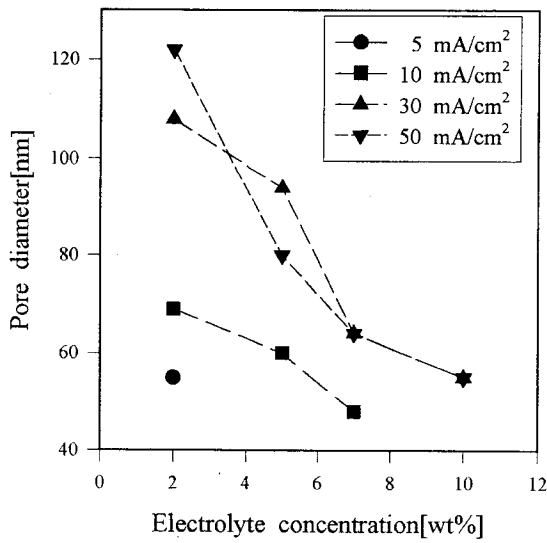


Figure 9. Effect of electrolyte concentration on pore diameter of alumina membrane prepared at various current densities [Temp.: 20 °C, Cumulative charge: 1500 C].

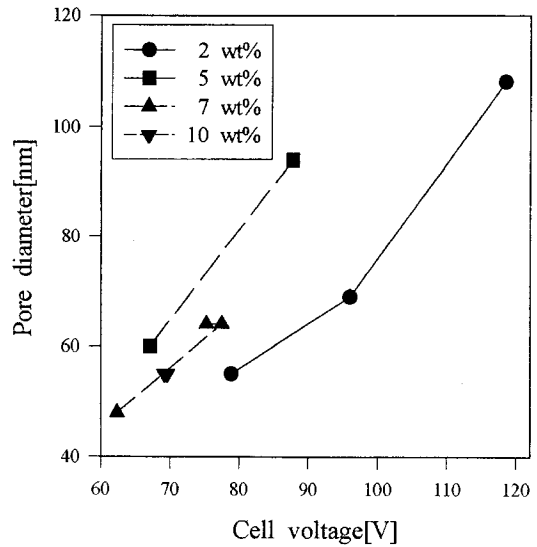


Figure 11. The relationship between cell voltage and pore diameter at various electrolyte concentrations [Temp.: 20 °C, Cumulative charge: 1500 C].

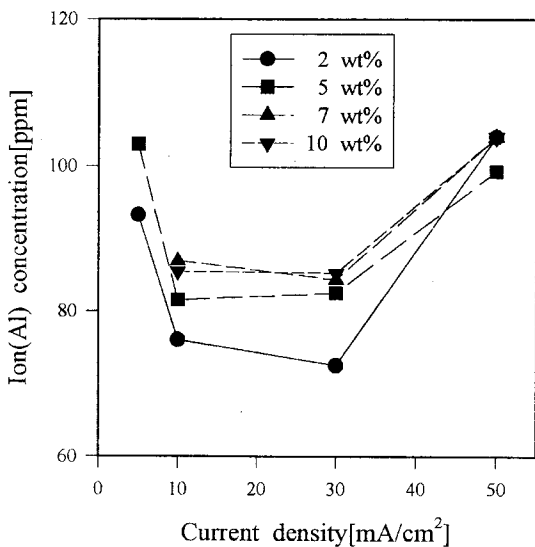


Figure 10. Effect of current density on aluminum ion concentration in electrolyte solution at various electrolyte concentrations [Temp.: 20 °C, Cumulative charge: 1500 C].

감소하고 있으며, 전류밀도가 증가할수록 수산 전해질의 농도에 따른 세공직경의 크기는 현저하게 감소하고 있다. 또한 전류밀도가 작은 경우 낮은 전류밀도로 인하여 막의 형성속도가 늦어짐과 동시에 수산 전해질의 농도가 증가할수록 상대적으로 용해작용이 증가하여 이상적인 막을 얻을 수가 없었다.

각 전류밀도와 전해질의 농도 조건에 따라 전해액의 온도 20 °C, 전기량 1500 C로 양극산화 반응을 종결한 후 전해액 중의 알루미늄 이온 농도를 ICP로 분석하여 Figure 10에 나타내었다. Figure 10에서 알 수 있는 바와 같이 전해질의 농도가 증가할수록 전해액중의 알루미늄 이온은 증가하고 있으며, 전류밀도가 5와 50 mA/cm²로 양극산화를 행한 경우 역시 전해액 중의 알루미늄 이온은 증가하고 있다. 이는 낮은 전류밀도로 양극산화를 행할 경우 반응시간이 상대적으로 길어져 전해액 중에 막의 노출시간이 길어

용해가 많이 일어나는 것으로 사료되며, 높은 전류밀도로 양극산화를 행할 경우에는 이온의 전이가 매우 빨라 막의 생성속도와 함께 용해속도의 증가로 인한 결과라고 생각된다.

3.5. 전해전압의 영향

알루미나는 비교적 낮은 유전상수를 갖는 물질로서 산화막의 두께와 전해전압 사이에는 밀접한 관계가 있다. 전류밀도를 일정하게 유지시키기 위해서는 산화막이 생성됨에 따라 전해전압도 함께 증가하는 비례관계가 성립된다. 또한 전해액 중의 이온의 농도와 함께 전류밀도는 막의 생성속도를 좌우하게 될 것이고 이는 전해전압으로 나타날 것으로 판단된다. Figure 11은 각 전류밀도와 수산 전해질의 농도에 따른 전해전압과 세공직경과의 관계를 나타낸 그림이다. 그림에서 나타난 바와 같이 전해전압이 증가함에 따라 세공직경이 큰 알루미나 막이 형성된다는 것을 알 수 있다. 이는 정전압 방식으로 양극산화를 행한 선행연구자[1,8]들의 결과와 일치하고 있다. 또한 수산 전해질의 농도가 낮아질수록 현저하며 수산 전해질의 농도가 증가함에 따라 그 변화폭이 좁아지고 있는데 이는 전해질에 의한 용해력 증가로 막의 두께가 감소하기 때문이라고 생각된다.

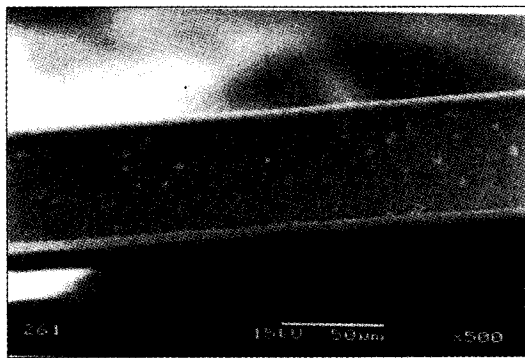
3.6. 막의 기하구조

Figure 12는 전해액의 온도 20 °C, 수산 전해질의 농도 5 wt %, 전류밀도 30 mA/cm², 전기량 1500 C의 조건으로 양극산화를 행하여 제조된 알루미나 막의 단면을 나타낸 SEM 사진이다. Figure 12(a)에서 나타난 바와 같이 막의 두께와 표면이 매우 균일한 막이 형성됨을 알 수 있으며, Figure 12(b)에서 보는 바와 같이 막의 단면을 따라 직선적인 세공구조를 갖음을 확인할 수 있다.

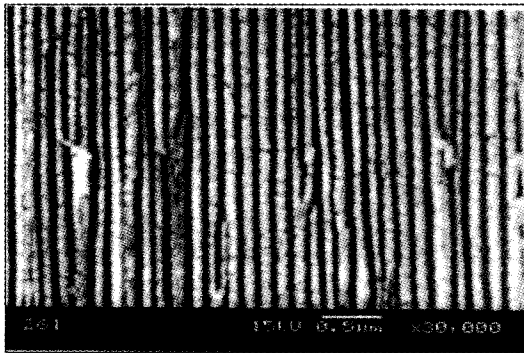
본 연구에서의 각 전해조건에 따른 세공직경과 세공밀도 및 막의 두께를 Table 1에 나타내었다. 세공직경은 45~100 nm 범위이고 세공밀도는 세공직경에 반비례하여 13~33×10⁸ 개/cm²를 갖는 한외여과막을 제조할 수 있었다.

4. 결 론

알루미늄을 수산 전해액에서 양극산화하여 다공성 알루미나 막



(a) ×500



(b) ×30,000

Figure 12. SEM photograph of cross-section of alumina membrane [Temp.:20 °C, Electrolyte conc.:2 wt %, Current density:30 mA/cm², Cumulative charge:1500 C].

을 제조하는 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 수산 전해액에서 양극산화에 의한 다공성 알루미늄 막은 상온에서의 제조가 가능하였다.
- 2) 전기량의 조절로 막 두께의 조절이 매우 용이하며, 전기량에 따른 세공직경의 변화는 매우 작다.
- 3) 전해액의 농도 및 전류밀도의 조절로 세공직경과 세공밀도를 조절하여 다양한 세공크기를 가지는 한외여과막을 제조할 수 있었다.
- 4) 전해액의 농도 2 wt %에서 전류밀도 5~30 mA/cm², 전해액의 농도 5, 7 wt %에서 전류밀도 10~50 mA/cm², 그리고 전해액의 농도 10 wt %에서 전류밀도 30~50 mA/cm²의 실험범위 조건에서 표면에 손상이 없는 이상적인 막을 얻을 수 있었다.
- 5) 세공직경이 일정하고 세공밀도가 높으며 직선적인 세공을 갖는 다공성 알루미늄 막을 얻을 수 있었다. 이 때 세공직경은 45~100 nm 범위이고 세공밀도는 세공직경에 반비례하여 13~33×10⁸ 개/cm²를 갖는 한외여과 막을 제조할 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 특장기초 연구비(96-05-02-04-01-3) 지원으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

Table 1. The Physical Properties of Alumina Membrane Prepared at Various Conditions [Temp.:20 °C, Cumulative charge:1500 C]

Electrolyte Concentration [wt %]	Current Density [mA/cm ²]	Membrane Thickness [μm]	Pore Diameter [nm]	Pore Density × [10 ⁸ 개/cm ²]
2	5	65.7	55	26.3
	10	74.2	69	20.5
	30	57.1	108	12.6
	50	60.0	-	-
5	5	72.3	-	-
	10	68.6	60	33.5
	30	65.7	94	16.3
	50	62.9	80	17.8
7	5	-	-	-
	10	74.3	48	32.5
	30	68.6	64	18.3
	50	65.7	64	20.5
10	5	-	-	-
	10	71.4	-	-
	30	68.6	55	20.0
	50	64.3	55	19.5

참 고 문 헌

1. N. Itoh, K. Kato, T. Tsuji and M. Hongo, *J. Membrane Sci.*, **117**, 189(1996).
2. M. Asaeda and L. D. Du, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **19**, 72(1986).
3. A. F. Leenaars and A. J. Burggraaf, *J. Colloid Interface Sci.*, **105**, 27(1985).
4. A. Larbot, R. R. Fabre, C. Guizard and L. Cot, *J. Membrane Sci.*, **39**, 203(1986).
5. W. S. Winston Ho and K. K. Sirkar, "Membrane Handbook", 391-441(1991).
6. 김현, 장운호, 함영민, *공업화학*, **8**, 756(1997).
7. 電氣化學協會, "尖端電氣化學", 95(1994).
8. F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson, *J. electrochem. Sci.*, **100**, 411(1953).
9. O. J. Murphy, J. S. Wainright, J. J. Lenczowski, J. H. Gibson and M. W. Santana, *J. electrochem. Sci.*, **136**, 3518(1989).
10. J. P. O'Sullivan and G. C. Wood, *Proc. R. Soc. London. Ser. A*, **317**, 511(1970).
11. R. C. Furneaux, W. R. Rigby and A. P. Davison, *Nature*, **337**, 12(1989).
12. S. K. Dalvie and R. E. Baltus, *J. Membrane Sci.*, **71**, 247(1992).
13. W. Richard Bowwen and Diana T. Hughes, *J. of Colloid and Interface Sci.*, **143**, 252(1991).