

## 기체분리용 세라믹 복합분리막의 개발 : II. 극미세 입자 $TiO_2$ 졸의 제조 및 코팅 특성

현상훈 · 박준수 · 최세영  
연세대학교 세라믹공학과  
(1992년 8월 20일 접수)

### Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation: II. Preparation and Coating Characteristics of Nanoparticulate $TiO_2$ Sols

Sang-Hoon Hyun, Joon-Soo Prak, and Se-Young Choi  
Department of Ceramic Engineering, Yonsei University  
(Received August 20, 1992)

#### 요 약

TEOT의 가수분해 침전물 또는  $Ti(OC_2H_5)_4$ 를 직접 강산성 용액에 용해시킨 후 투석시킴으로써 평균입자크기가 7 nm 정도 이하의 극미세 입자  $TiO_2$  졸(nanoparticulate  $TiO_2$  sol)을 얻을 수 있었으며 결정상은 anatase이었다. 극미세 입자  $TiO_2$  졸(0.09 mol/l)은 pH가 1.5~2.9 범위에서 안정한 졸로서 pH에 따라 초기에 서서히 최대 15~26 nm까지 입자가 성장하나 투명도에는 변함이 없었으며 30일 정도 aging 후에는 더이상 성장하지 않고 안정한 상태로 유지되었다. 졸-겔 침지법에 의하여 슬립캐스팅한 다공성 알루미늄튜브 담체를 코팅할 때 졸의 pH에 따라 코팅층이 생성될 수 있는 최소한의 졸 입자크기 및 aging 시간에 대한 최적화가 이루어졌으며 코팅시 pH가 2.0인 0.09 mol/l 극미세  $TiO_2$  졸을 30일 정도 aging하였을 때 매우 얇고 제현성있는 코팅층 형성이 용이할 뿐만 아니라 균열 발생이 억제되었다.

#### ABSTRACT

The sols prepared by dialyzing solutions, in which the hydrolyzed precipitates of TEOT or directly  $Ti(OC_2H_5)_4$  were resolved, were the nanoparticulate sol with the average particle size less than 7 nm and the anatase crystal phase. In the pH range of 1.5 to 2.9, the particle size of the nanoparticulate  $TiO_2$  sols (0.09 mol/l) increased gradually upto 15 nm~26 nm with the increase of pH in the initial aging state but the sols were transparent all the time, and stable without growin any more after 30 days. When the slipcasted porous alumina tubes were coated by the sol-gel dipping method, the minimum particle size and the aging time for forming the coated gel layer at the given pH were optimized. For obtaining the very thin crack-free and reproducible membrane coating, the use of a nanoparticulate  $TiO_2$  sol (0.09 mol/l) aged for about 30 dyas at pH=2.0 was found to be the best.

#### 1. 서 론

최근 고도기술 산업분야에서의 분리공정은 과거에 비해 훨씬 가혹한 환경인 고온, 고압 및 부식성 분위기 등에서의 작업을 요구하게 되었고 이러한 요구에 부응할 수 있는 새로운 분리막의 필요성이 대두되면서<sup>1-11</sup> 세라믹 분리막에 대한 많은 연구가 시도되고 있다<sup>5-9</sup>. 특히

기체분리용 세라믹막<sup>2,10-12</sup>은 다양한 활용 가능성을 가지고 있으며 앞으로 그 수요와 사용범위가 계속 늘어나리라 예상되기 때문에 졸-겔 코팅법, 양극 산화법, 용융염 침투법 등 여러 제조방법이 연구, 개발되고 있는데 분리막의 기공크기 제어 및 분리막 표면개질을 위한 촉매 산화물의 doping 등이 용이한 졸-겔 코팅법이 기체분리막 제조에 매우 적합한 방법으로 평가되고 있다<sup>12-15</sup>.

졸-겔 코팅법으로 제조한 기체분리용 복합분리막의 경우에 대부분 졸의 직경이 40 nm 이상인 거대입자 졸을 사용하여 왔기 때문에<sup>15,16)</sup> 기공크기가 커서 효율적인 기체분리를 기대하기 어렵다. 기공크기를 작게 하기 위해서는 코팅용 TiO<sub>2</sub> 졸의 입경이 작을수록 좋지만 직경 10 nm 이하의 극미세 입자 졸은 제조하기가 용이하지 않을 뿐만 아니라 최적 코팅조건을 선정하기 어렵고 코팅 후에도 건조 및 열처리 과정에서 균열이 발생하기 쉽기 때문에 현재까지도 연구의 초기 단계에 머물고 있는 실정이다. 반면에 본 논문의 전편<sup>12)</sup>에서 발표한 바와 같이 본 연구실에서는 이미 극미세 입자 실리카 졸을 이용한 기체분리막 개발에 대한 연구가 진행되어 왔으며 현재는 이들 막에 대한 기체 투과 특성 실험이 진행 중에 있다.

기체분리용 세라믹막의 재료로는 알루미늄, 실리카, 티타니아, 지르코니아가 주로 사용되는데 TiO<sub>2</sub>의 경우 일반적으로 안정한 극미세 입자 졸의 제조가 용이하지 않고 알루미늄이나 실리카 졸에 비해 건조과정 중에 균열이 쉽게 발생하기 때문에 아직까지 기체분리용 막의 제조에 이용되지 못하고 있다. 그러나 TiO<sub>2</sub> 졸로 제조한 분리막은 flux가 크고 화학적 안정성이 높으며 센서용 전자전도성막이나 광촉매막과 같은 TiO<sub>2</sub> 반도체성을 응용할 수 있는 가능성이 크기 때문에 많은 연구의 대상이 되고 있다.<sup>5,7,9,13)</sup>

본 연구는 알루미늄 담체에 극미세 입자 TiO<sub>2</sub> 졸을 코팅한 기체분리용 세라믹막을 개발하기 위한 기초연구로서 분리막 제조시 극미세 입자 졸의 제조 및 코팅조건에 따른 졸의 특성변화, 코팅 여부, 코팅의 재현성, 코팅막의 균열 발생 정도 등을 규명하여 결함이 없고 재현성있는 기체 분리막을 제조하기 위한 최적 조건을 제시하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 튜브형 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담체의 제조 및 분석

복합분리막 제조시 높은 투과율과 기계적 강도를 부여할 수 있는 지지체로 사용하기 위한 튜브형 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담체가 Table 1에서와 같은 조합의 pH가 9.1 정도인 안정한 슬러프를 이용하여 슬립캐스팅법으로 제작되었다. 본 논문의 전편<sup>12)</sup>에서와 동일한 방법으로 직경 14 mm, 길이 125 mm의 담체 튜브가 성형될 수 있는 형상으로 제작하였으며 튜브의 두께는 60초 정도 캐스팅하여 대략 1 mm가 되도록 조절하였다.

분리막의 담체로서 적합한 강도와 기공율 및 미세구

Table 1. Batch Composition of α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slips

Starting Materials Item	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> powder	H <sub>2</sub> O	Davan-C
Composition (wt%)	66.4	33.1	0.5
Source	Sumitomo Co. (Purity 99.8 wt%)	Deionized Water	R.T. Vanderbilt Co.

조를 얻기 위하여 성형된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 튜브를 1000~1300°C 의 온도범위에서 2시간 동안 예비 소결한 후 담체의 기계적 강도는 초음파 세척시 표면조직의 파괴유무에 의하여 관찰되었으며 겔보기 기공율과 비표면적 측정은 각각 Archimedes법과 BET(Micrometrics Co.)법에 의하였다. 담체의 기공크기 및 분포, 미세구조, 표면전하 등은 본 논문의 전편<sup>12)</sup>에서와 동일한 방법으로 측정 관찰되었다.

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

시약급 TEOT[Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>](Fluka Chemie AG/Switzerland)나 Titanium(IV) isopropoxide[Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>](Aldrich/USA)를 TiO<sub>2</sub> 공급원으로 하고 염산과 질산을 분산제로 하여 수화-분산법 또는 용해-투석법과 같은 방법으로 코팅용 TiO<sub>2</sub> 졸을 제조하였다. 졸의 제조조건에 따른 졸의 특성변화를 비교하기 위하여 수화-분산법은 상온 분산과 고온 분산법으로 그리고 용해-투석법은 수화 TiO<sub>2</sub>의 용해와 Ti-알콕사이드 용해-투석법으로 나누어 졸을 제조하였으며 각 방법에 대한 구체적인 설명은 다음과 같다.

#### 2.2.1. 수화-분산법

수화-분산법에 의한 졸은 Bowen<sup>17)</sup> 등이 제시한 방법에 따라 TEOT로부터 수화 TiO<sub>2</sub> 입자를 제조한 후 염산용액에 분산시켜 합성하였다. TEOT로부터 균일한 미립의 TiO<sub>2</sub> 수화물을 얻기 위한 구체적인 가수분해 공정은 이미 본 연구실에서 보고한<sup>5)</sup> TiO<sub>2</sub> 복합한외여과막의 제조에 사용된 방법과 동일시 하였으며 다음과 같은 3가지 방법으로 가수분해 침전물을 수용액에 분산시켜 코팅용 콜로이드 졸을 제조하였다. 상온 분산(room temperature-dispersion)법에서는 수화 TiO<sub>2</sub> 입자의 전기이동도 측정 결과에 따라 입자간 반발력이 최대가 되는 pH가 0.9인 증류수 용액에 TiO<sub>2</sub> 수화물을 넣고 상온에서 4~24 시간 동안 투명해질 때까지 강력교반하여 분산시켰다. 반면에 고온 분산(high temperature-dispersion)법에 의한 졸은 수화물 분산시 pH=0.9인 증류수 용액의 온도를 85°C로 유지하여 분산과 동시에 안정화시켜 제조하였다.

분산-투석(dispersion-dialysis)법은 상온 분산법에 의한 졸을 유기질 투석막(Specfra/Por<sup>®</sup>, molecular cut off=3500)에 넣고 증류수로 투석하여 pH를 약 2 정도로 조절함으로써 불안정한 상온 분산졸을 안정화시켰다.

2.2.2. 용해-투석법

용해-투석(solution-dialysis)법은 Ti-화합물을 과량의 산용액(pH≈0)에 완전히 용해시킨 후 재석출시킬 경우 가수분해-분산 방식에서보다 훨씬 작은 극미세 입자 졸의 제조가 가능하리라는 예측하에 시도되었다<sup>13)</sup>. 수화-용해-투석(hydrolysis-solution-dialysis)법에서는 TEOT를 가수분해시킨 수화 TiO<sub>2</sub> 입자를 강염산 용액(HCl/H<sub>2</sub>O vol. ratio=1/4)에서 용해시킨 후 pH=1.9~2.3 범위가 되도록 유기질 투석막으로 투석하였다. 알콕사이드-용해-투석(alkoxide-solution-dialysis)법은 질산이 과량 혼합된 수용액(HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O vol. ratio=2/9)에 직접 Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>를 넣고 용해-투석하여 pH=1.52~2.90이 되도록 제조하였다.

위에서 제조한 모든 졸의 농도는 TiO<sub>2</sub> 함량이 0.09~0.11 mol/l 범위가 되도록 하였으며 각 졸에 대한 특성 분석은 본 논문의 전편<sup>12)</sup>에서와 동일한 방법으로 실시하였다.

2.3. TiO<sub>2</sub> 코팅 및 막의 미세구조 분석

기체 분리를 위한 초미세 기공 코팅층을 제조하기 위하여 극미세 입자 TiO<sub>2</sub> 졸을 슬립캐스팅과 유사한 졸-겔 침지법(dipping)으로 코팅하여 다공성 담체위에 겔층이 형성되도록 하였으며 다층 코팅이 최종 코팅층 미세구조에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 거대 입자 졸로 1차 코팅한 막을 열처리한 후 다시 극미세 입자 졸로 2차 코팅하여 다층 코팅막을 제조하였다.

본 실험에서 모든 코팅막에 대한 건조 및 하소조건은 일정하게 유지되었는데 건조조건은 일정시간 동안 TiO<sub>2</sub> 졸을 코팅시킨 담체를 상온에서 12시간 동안 상대습도 100% 상태로 유지시킨 후 1일간 자연건조시키고 다시 1일 동안 실리카겔이 들어있는 데시케이터에서 건조하였다. 건조 막을 0.5℃/mm 속도로 200℃ 까지 승온시켜 2시간 동안 열처리한 후 상온까지 1℃/min 속도로 냉각하여 기체분리용 박막을 제조하였다. 다층 코팅시에는 거대입자 졸로 1차 코팅한 건조 분리막을 300℃ 까지 1℃/min의 승온속도로 가열한 후 2℃/min의 속도로 500℃ 까지 승온하여 2시간 동안 열처리한 다음 상온까지 로냉하여 2차 코팅용 담체로 사용하였다.

열처리 후 최종 TiO<sub>2</sub> 박막의 코팅 여부와 담체 내부로 TiO<sub>2</sub> 입자가 침투한 거리 및 균열 발생 유무를 SEM으로

관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 다공성 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담체

졸-겔 침지법에 의한 박막 제조공정에서 코팅층의 형성 및 균열 발생 유무는 담체의 기공 내부로 졸이 침투할 때 구동력이 되는 모세관 압력의 크기와 균일성에 의해 결정되고 투과율에 대한 담체의 저항이 없어야 하기 때문에 다공성 담체의 기공크기, 분포, 기공율, 그리고 비표면적과 같은 미세구조 특성이 매우 중요한 인자가 될 수 있다. 따라서 본 실험에서 슬립캐스팅으로 제조한 튜브형 다공성 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담체를 1000~1300℃ 온도범위에서 2시간 동안 예비 소결하였을 때의 미세구조 특성들이 Fig. 1~5에 주어져 있다. Fig. 1은 담체의 겔보기 기공율 변화를 보여주고 있는데 소결하기전 성형체의 기하학적 상대밀도는 52%였으며 소결온도가 1100℃ 이상으로 증가함에 따라 입자간 neck가 형성되어 부분적인 소결에 의해서 기공율이 급격히 감소하고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 모든 기공이 서로 연결되어 open pore를 형성하기 위해서는 최저 기공율이 30% 이상이 되어야 하므로 본 실험의 경우 1250℃ 이하의 온도에서 예비 소결한 담체만이 코팅용 담체로 적합하다고 할 수 있다. Fig. 2는 주어진 예비소결 온도 범위에서 담체의 기공크기가 모두 0.09~0.1 μm를 중심으로 매우 좁은 분포를 보여주고 있으나 침투된 수은의 양은 온도가 증가할수록 감소하며 특히 1100℃ 와 1200℃ 사이에서 크게 감소하고

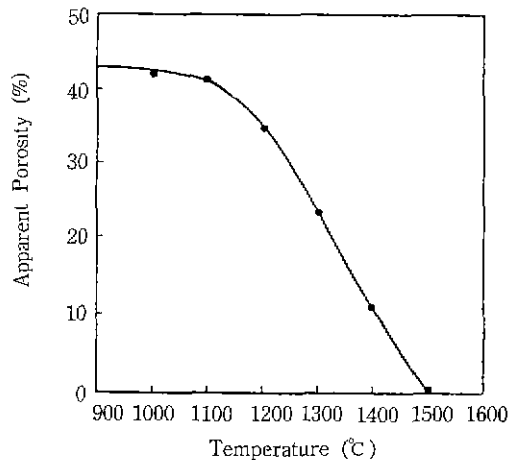


Fig. 1. Variation of the apparent porosity of supports with presintering temperatures.

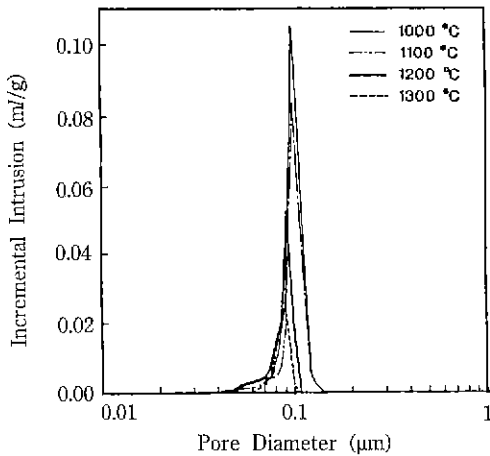


Fig. 2. Pore size distributions plotted as incremental pore volume vs. pore diameter of supports presintered at various temperatures.

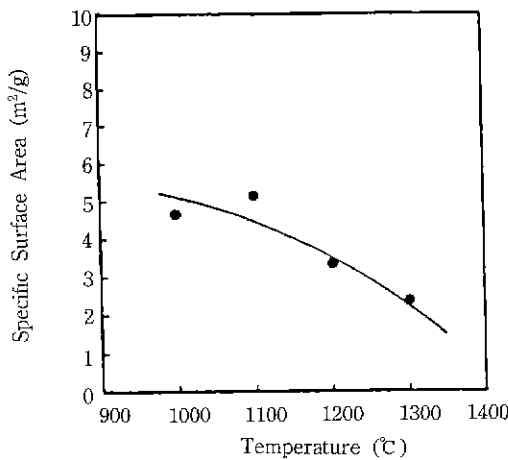


Fig. 3. Specific surface areas of porous supports presintered at various temperatures.

있기 때문에 이 온도 범위에서 치밀화가 시작되고 있음을 보여주고 있다.

기공율과 기공크기 및 분포에 따라 상대적으로 변하는 담체의 비표면적은 기공율이 클수록 그리고 기공크기가 작을수록 값이 증가하는데 Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 1100°C 와 1200°C 에서 비표면적 변화가 큰 것은 이 온도 범위에서 기공율(Fig. 1)이 급격히 떨어지는 것과 잘 일치한다. 따라서 위에서 측정할 결과 기공율, 기공크기 및 분포와 비표면적에 대한 결과로부터 0.1 μm 부근에서 좁은 기공분포를 갖고 기공율이 30% 이상되는 1250°C 이하의 온도에서 예비소결할 경우가 코팅용 담

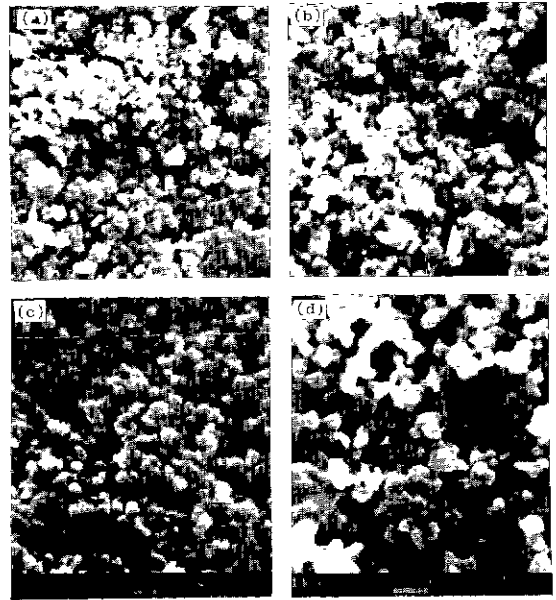


Fig. 4. SEM photographs of surfaces of the tubular support presintered at various temperatures: (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C, and (d) 1300°C.

체로 적합하다고 할 수 있다.

예비소결에 따른 소결 정도와 TiO<sub>2</sub> 졸을 코팅하기에 적합한 코팅면을 결정하기 위하여 소결온도에 따른 담체의 미세구조 변화를 SEM으로 관찰하였다. Fig. 4는 소결온도에 따른 튜브형 담체의 표면 SEM 사진으로 1100°C 까지는 거의 소결이 일어나지 않다가 1200°C 에서부터 입자간 neck 형성이 보이기 시작하며 1300°C 에서는 모든 입자들이 neck를 형성하고 있어서 소결이 진행중임을 알 수 있다. Fig. 5는 1200°C 에서 예비소결한 tube형 담체의 외벽, 파단면 및 내벽의 SEM 사진으로 외벽은 파단면과 비슷하게 요철이 심하지만 내벽은 균일한 크기의 입자들이 매끄럽게 배열해 있음을 보여주고 있다. 일반적으로 TiO<sub>2</sub> 졸을 코팅시킬 때 담체의 표면이 균일한 기공크기를 갖고 매끄러울수록 코팅층의 균열을 억제하고 균일한 막성장을 기대할 수 있다. 따라서 모든 코팅 실험은 본 논문의 전편<sup>1)</sup>에서와 마찬가지로 담체로 사용한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 튜브의 안쪽면에서 실시하였다.

각 온도에서 예비소결한 모든 담체는 1~3기압의 가압 범위에서 충분한 강도를 가지고 있었으며 질소 기체 투과량은 입력에 따라 직선적으로 변하였다. 각 담체에 대한 3기압에서의 기체 투과량은 1000~1300°C 온도 범위에서 예비소결한 담체에 대하여 각각 0.639~0.226 mol/m<sup>2</sup>·sec 범위의 값을 나타냈으며 분리막 코팅시 막

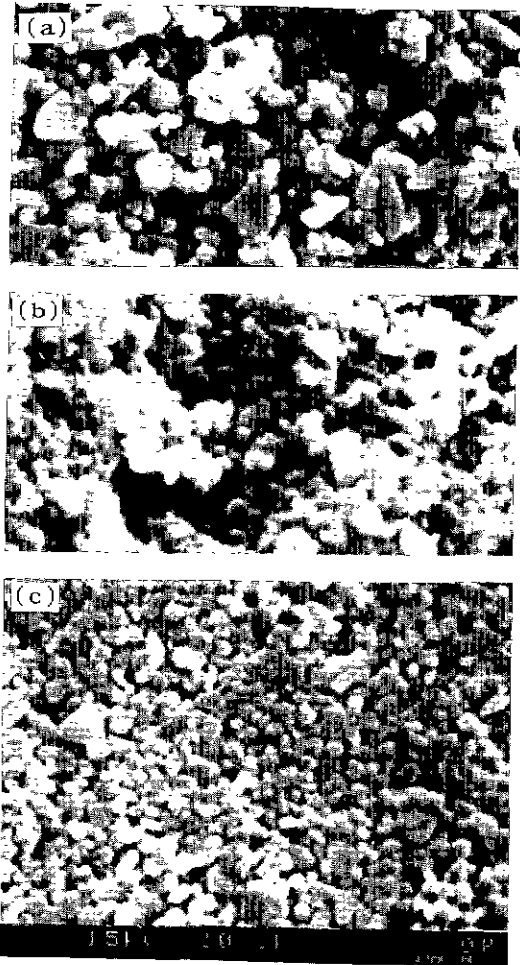


Fig. 5. SEM photographs of the tubular support presintered at 1200°C for 2 hrs: (a) outer surface, (b) fracture surface, and (c) inner surface.

층에서의 기체 투과에 영향을 미치지 않을 정도로 투과량이 크고 다른 제반조건들을 만족하는 분리막 지지용 담체로서 가장 적합한 1200°C 예비소결체는 1~3기압에서 0.119~0.406 mol/m<sup>2</sup>·sec의 질소 투과량을 보였다.

기체분리용 복합분리막의 제조시 담체의 강도 조건을 접하기 위하여 각 온도에서 예비소결한 다공성 담체를 아세톤 용매에서 초음파 세척했을 때 1000°C 나 1100°C 에서 예비소결한 담체는 표면 미세구조가 파괴되었기 때문에 코팅전처리나 세라믹막의 재사용을 위한 세척작업을 할 수 없으므로 담체용으로 부적당하였다.

이상과 같은 기공률, 기공크기 및 분포, 비표면적, 미세구조 및 강도 등을 고려할 때 1200°C 에서 2시간 에

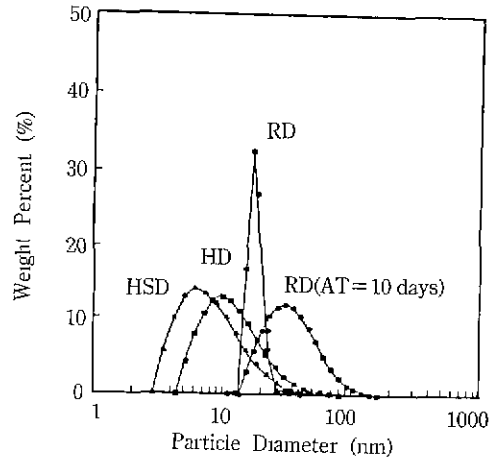


Fig. 6. Particle size distributions of various TiO<sub>2</sub> sols.

비소결한 담체가 최적이었으며 이후의 모든 코팅은 이 조건에서 소결한 튜브의 안쪽 표면에서 이루어졌다.

### 3.2. 코팅용 TiO<sub>2</sub> 졸

#### 3.2.1. TiO<sub>2</sub> 졸의 입도 분포

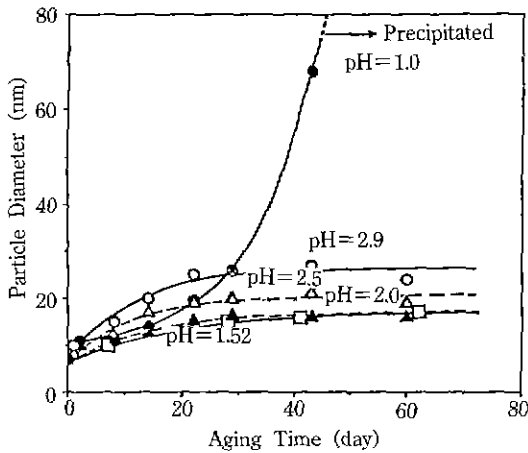
기체분리용 막의 기공크기 및 분포를 좌우하는 코팅용 졸의 제조방법에 따른 입자크기 및 분포를 측정된 결과가 Fig. 6에 주어지 있으며 Table 2은 졸의 평균입자크기 및 결정상과 같은 졸의 특성을 보여주고 있다. 본 실험에서 제조한 모든 졸의 농도는 TiO<sub>2</sub>에 대하여 대략 0.09~0.11 mol/l이었다.

Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 pH=0.9에서 상온 분산(room temperature-dispersion : RD)법으로 제조한 RD 졸은 약 17 nm를 중심으로 매우 좁은 입도 분포를 갖고 있으나 TiO<sub>2</sub> 졸은 pH=1.0 이하에서 매우 불안정하기 때문에(Fig. 7 참조) 시간이 지남에 따라 입경이 점점 증가하여 약 10일 경과 후 평균 입경이 30~40 nm 정도로 증가하고 있다. 그러나 이 RD 졸을 상온 분산투석(dispersion-dialysis : DD)법으로 투석하여 pH를 1.5~2.9 정도까지 증가시키면 안정한 DD 졸의 제조가 가능하였으며 따라서 RD 졸을 일정시간 동안 aging시킨 다음 투석하여 안정화시키면 원하는 기공크기를 갖는 막막 제조에 적합한 입자크기의 코팅용 TiO<sub>2</sub> 졸을 용이하게 제조할 수 있었다.

고온 분산(high temperature-dispersion : HD)법으로 제조한 HD 졸은 분산시 고온에서 안정화시켰기 때문에 pH가 1 이하이지만 매우 안정하였으며 시간이 경과해도 입자가 성장하지 않고 10 nm 정도의 평균입자크기를 갖는 미세 입자 졸임을 알 수 있었다. 기체분리막은 기

**Table 2.** Characteristics of TiO<sub>2</sub> Soils

Type of Sol	Conc. of Sol (mol/l)	Average Particle Dia. (nm)	Crystalline Form	
			Room Temp.	After Calcination
RD	0.11	17	Rutile	Rutile (500°C)
DD	0.10	—	Rutile	Rutile (500°C)
HD	0.11	10	Anatase	Rutile+Anatase (200°C)
HSD	0.10	7	Anatase	Rutile+Anatase (200°C)
ASD	0.09	7	Anatase	Rutile+Anatase (200°C)



**Fig. 7.** Mean particle diameter vs. aging time of the ASD sol.

공크기가 10 Å 이하로 작고 균일해야 높은 막분리 효율을 기대할 수 있는데 코팅용 졸의 입경이 작고 분포가 좁을수록 막의 기공크기도 작아지기 때문에 10 nm 정도의 극미세 입자로 이루어지고 안정한 HD 졸이 코팅용 졸로 적합하다고 할 수 있다.

TEOT로 가수분해한 수화물을 과량의 염산용액에 용해-투석(hydroxide-solution-dialysis : HSD)하여 제조한 HSD 졸과 Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 알콕사이드를 직접 과량의 질산용액에 용해-투석(alkoxide-solution-dialysis : ASD)하여 제조한 ASD 졸은 출발물질은 다르지만 두 경우 모두 투석과정에서 pH가 상승하면서 TiO<sub>2</sub> 입자가 용액으로부터 재석출되었다. 이러한 용해-투석(solution-dialysis : SD) 과정으로 제조한 SD 계열의 졸들은 종래의 방법으로 제조한 TiO<sub>2</sub> 졸보다 훨씬 입자크기가 작고(평균입경 7 nm) 좁은 입도분포를 가진 안정한 졸이었으므로 기체분리용 막을 제조하기 위한 코팅용 졸로서의 모든 요건에 적합하였다.

3.2.2. TiO<sub>2</sub> 결정상

본 실험에서 제조한 각 졸에 대한 상은 건조겔과 분리막 제조시의 하소온도로 열처리한 막의 X선 회절분석 결과가 전항의 Table 2에 주어져 있다. Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 수화 TiO<sub>2</sub> 입자를 상온에서 분산시킨 RD 졸과 DD 졸은 상온 건조겔 즉 졸입자 자체가 rutile상이었으나 용해-투석법에 의한 HSD와 ASD 졸 그리고 고온 분산 졸인 HD 졸의 입자들은 anatase상으로 규명되었다. 또한 이들 HD, HSD 및 ASD 상은 건조 겔을 열처리할 경우 200°C 라는 낮은 온도에서부터 rutile상이 생성되었는데 이와 같은 rutile상의 저온 생성은 다른 프로세스에서 찾아보기 힘든 경우로서 TiO<sub>2</sub> 졸 입자가 10 nm 이하로 매우 작기 때문에 비표면적과 반응성이 크고 따라서 적은 에너지로도 결정상의 전이가 일어날 수 있으므로 TiO<sub>2</sub>의 일반적인 상전이 온도인 400~500 °C 보다 낮은 온도에서도 rutile상의 생성이 가능하였다고 여겨진다.

기체 분리막을 고온에서 사용할 경우 저온에서 흔히 관찰될 수 있는 TiO<sub>2</sub>의 anatase형에서 rutile상으로 상 전이가 일어나게 되면 분리막의 기공크기가 증가하거나 미세균열이 발생할 수 있다. 반면에 코팅용 졸에서부터 TiO<sub>2</sub> 입자가 rutile상을 갖는다면 사용 온도에 따른 균열 발생 및 기공 성장을 억제하며 열적 안정성을 높일 수 있으므로 TiO<sub>2</sub> 졸 입자의 결정상은 고온용 분리막이나 막반응기의 제조에 매우 중요시된다.

일반적으로 TEOT를 직접 산성 수용액에서 가수분해-분산시켜 졸을 제조할 경우 TiO<sub>2</sub> 입자는 anatase상이 되는 것으로 알려져 있으며 Kormann<sup>18)</sup> 등에 의하면 극미세 TiO<sub>2</sub> 입자를 유기용매에 분산시키면 rutile상이, 증류수에 분산시킬 경우에는 anatase상이 생성된다고 하였다. 그러나 본 실험에서 상온 분산시킨 RD와 DD 졸의 경우는 TEOT를 유기용매의 과량의 에틸알콜내에서 일정량의 증류수(TEOT/H<sub>2</sub>O molar ratio=1/4)와 반응시켜 비정질 수화 TiO<sub>2</sub> 입자를 제조한 후 염산을 분산제로 첨가한 산성 증류수 용액에 분산시켰으므로

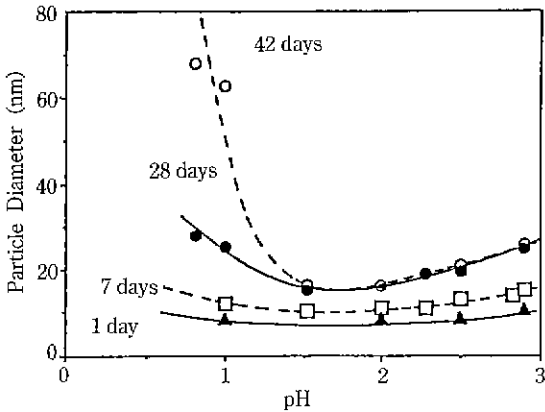


Fig. 8. Mean particle diameter vs. pH of the ASD sol.

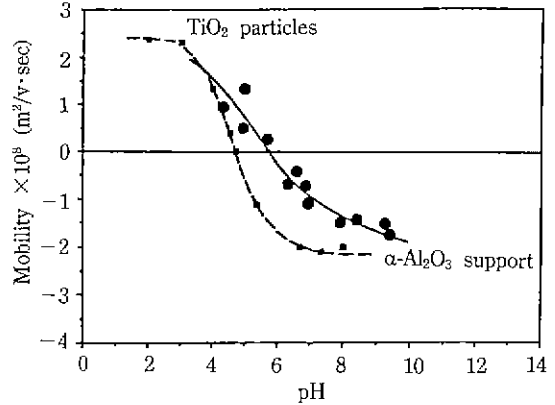


Fig. 9. Mobility of particles vs. pH (0.01 mol/l  $NaNO_3$ ).

$TiO_2$  입자가 비정질에서 rutile상으로 전이된다고 할 수 있다<sup>5)</sup>. 반면에 HSD 졸은 과량의 염산이 포함된 강산성 용액에 수화  $TiO_2$  입자를 넣고 용해시킨 다음 투석시켜 제조하는데 이 투석 과정 중에  $TiO_2$ 가 재석출되면서 anatase상으로 전이되고 HD 졸 입자는 85°C 고온에서 분산시키기 때문에 열에너지의 영향으로  $TiO_2$  입자가 상온 분산수와 달리 anatase상으로 전이된다고 설명할 수 있다. 그러나 아직 이에 대한 확실한 상전이 메커니즘은 규명되지 않았으며 앞으로 더 많은 연구를 통해 해결해야 할 과제이다.

### 3.2.3. pH와 aging에 따른 졸의 안정성

졸-겔법에 의한 기체 분리막 제조에 있어서 주어진 담체에 대하여 코팅층의 형성 여부, 코팅의 재현성 및 균열 발생 정도와의 관계를 규명하기 위하여 Fig. 7과 8에서와 같이 졸의 pH와 aging에 따른 졸 입자의 응집에 의한 입자 성장을 측정하였다. Fig. 7은 농도가 0.09 mol/l인 ASD 졸의 pH를 변화시키면서 aging시킬 때 aging 시간에 따른 평균 입径 변화를 보여주고 있는데 졸의 pH가 1.5 이상일 경우에는 28일 정도 aging시킴에 따라 졸 입자는 일정크기까지 서서히 성장한 후 더이상 성장하지 않았으며 agng으로 입자가 성장하더라도 졸의 투명도에는 변함이 없이 안정한 졸 상태를 유지하였다. 반면에 pH가 1.0 이하일 경우, 고온에서 안정화시킨 HD 졸을 제외한 상온에서 제조한 HSD, ASD 및 RD 졸은 시간이 경과함에 따라 급격한 입자 성장을 관찰할 수 있었으며 특히 ASD 졸인 경우는 40일 aging시 약 70 nm까지 성장한 후 침전이 발생하여 졸의 안정성이 파괴됨을 알 수 있었다. 이는 담체와 졸 입자의 표면전하에 의한 정전기적 결합력이 졸-겔 코팅에 미치는 영향을 규명하기 위하여 담체  $\alpha-Al_2O_3$ 와  $TiO_2$  입자들에 대한

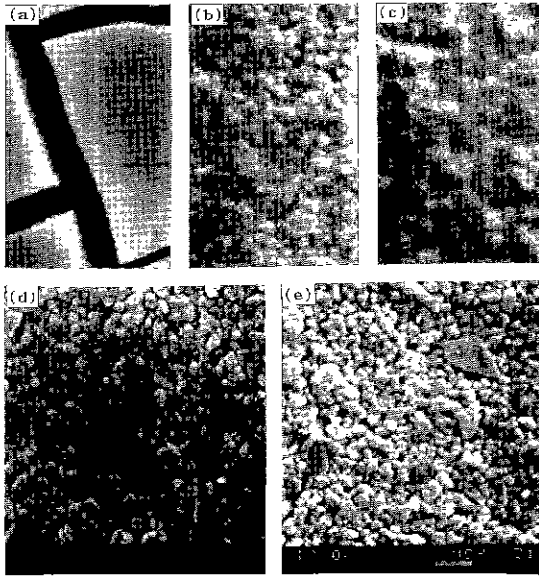
전기이동도를 측정된 결과를 보여주고 있는 Fig. 9에서 알 수 있는 바와 같이 낮은 pH에서는 졸 입자 표면에 흡착된 많은 양의 음이온들이 이동도의 증가없이 단지 전기적 이중층 구조를 압박하여 입자간의 반발력을 감소시킴으로써 졸이 불안정해지기 때문이다. pH=2.9 이상인 졸은  $TiO_2$  입자의 등전점(pH=4.7)에 근접하기 때문에 졸이 불안정하여 코팅시 두꺼운 겔층이 단시간 내에 형성되고 곧이어 균열이 발생하였기 때문에 코팅용 졸로 부적합하므로 agng 시간에 따른 평균 입径 변화를 측정하지 않았다. Fig. 8은 pH에 따른 입자크기 변화를 보다 명확히 규명하기 위하여 Fig. 7의 agng 시간에 따른 입자크기 변화를 재정리한 결과로서 졸의 pH가 1.5~2.0 범위일 때가 agng에 따른 입자크기 변화가 가장 작고 장시간 aging하여도 더이상의 입자성장이 일어나지 않았으므로 이 범위의 졸이 균일한 기공크기를 갖는 코팅층 형성에 최적이라고 할 수 있다.

본 논문의 전편<sup>12)</sup>에서 언급된 바와 같이 재현성있는 코팅을 하기 위해서는 기공크기에 직접적인 영향을 미치는 졸 입자의 크기가 일정해야하므로 모든 코팅용 졸은 입자 성장이 더이상 일어나지 않을 때까지 agng시킨 후 사용하는 것이 중요하며 졸-겔법으로 다공성 세라믹막을 제조할 경우 균열 발생은 대부분 건조과정에서 일어나지만 건조조건은 제어하기가 매우 어려우므로 다음 절에서 설명한 바와 같이 가능한한 균일하고 높은 밀도(또는 겔화 농도)를 갖는 겔층을 형성할 수 있는 코팅용 졸의 조건을 선정하는 것이 바람직하다.

## 3.3. $TiO_2$ 박막 코팅

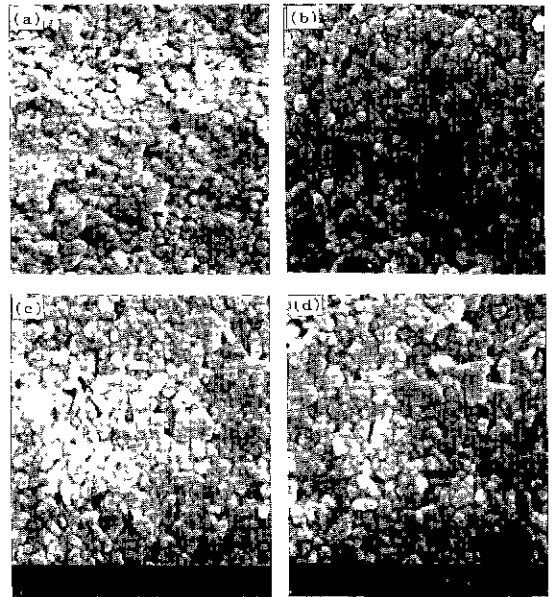
### 3.3.1. 졸의 특성에 따른 코팅층 형성

극미세 입자  $TiO_2$  졸인 HSD와 ASD 졸을 이용한 졸-



**Fig. 10.** SEM photographs of surfaces coated with the ASD sol for minimum aging time required at the given pH: (a) pH=2.90, AT=0 day, DT=5 min; (b) pH=2.50, AT=5 days, DT=5 min; (c) pH=2.28, AT=16 days, DT=3 min; (d) pH=2.00, AT=28 days, DT=120 min; and (e) pH=1.00, AT=35 days, DT=120 min.

젤 침지법에 의하여 다공성  $Al_2O_3$  튜브 내부를 코팅하였다. 극미세 입자 졸의 입자크기와 전기이동도는 각각 Fig. 8과 9에서와 같이 졸의 pH/aging 시간(AT)에 따라 변하므로 코팅용 졸의 특성과 코팅 침지시간(DT)이 코팅층의 형성 여부와 균열 발생 정도에 미치는 영향을 규명하기 위해 코팅 후 200°C 까지 건조-열처리한 모든 복합막의 표면을 SEM 사진으로 관찰하였으며 그 중 대표적인 예가 Fig. 10과 11에 주어졌다. Fig. 10은 각 pH에서 0.09 mole/l 농도의 ASD 졸이  $Al_2O_3$  담체에 코팅되는데 필요한 최소 aging 시간에서의 코팅층에 대한 SEM 사진으로 pH가 증가할수록 코팅에 필요한 aging 시간은 줄어들었으며 ASD와 HSD 졸의 코팅 특성은 거의 동일하였다. 일례로 pH=2.9인 졸로 코팅하였을 때에는 aging하지 않고 바로 5분간만 침지시켜도 두꺼운 겔층이 형성되어 상당한 균열이 발생하고 있다. 이는 Fig. 9의 전기이동도 측정에서 알 수 있는 바와 같이 졸의 pH가  $TiO_2$  입자의 등전점에 근접하기 때문에 졸의 입자가 성장할 뿐만 아니라 불안정하고 겔화 농도가 낮아서 담체의 기공입구에 용이하게 겔화가 일어날 수 있지만



**Fig. 11.** SEM photographs of surfaces coated with the ASD sol at pH=2.0: (a) AT=17 days, DT=30 min; (b) AT=28 days, DT=120 min; (c) AT=57 days, DT=150 min; and (d) AT=57 days, DT=200 min.

겔의 밀도가 낮아서 건조-열처리시 큰 수축율이 발생하는데 기인된다고 할 수 있다. 졸의 pH가 2.28~2.50인 경우에는 담체의 표면 미세구조가 보일 정도로 얇은 막이 형성되고 있으나 역시 미세균열이 존재하고 있다. 반면에 Fig. 10에는 주어지지 않지만(Fig. 14(a) 참조) pH=1.9 이하의 졸에서는 aging 시간이 길어도 입자성장이 잘 일어나지 않고 입자간 반발력이 커서 안정하기 때문에 담체의 표면과 기공내부의 표층에만 아주 얇게 코팅이 일어나고 기공을 채울 정도의 겔화가 일어나지 않으므로 Fig. 10(e)에서 보듯이 기체분리용 박막을 이를 연속적인  $TiO_2$  겔층을 형성하지 못하였다. pH=2.0인 졸은 Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이 일정시간(28일 정도) 경과 후에는 더이상 aging하여도 입자성장이 거의 일어나지 않고 안정하므로 코팅의 재현성을 기할 수 있을 뿐만 아니라 겔화 농도가 높기 때문에 균열도 발생하지 않았으며 담체의 모든 기공을 완전히 채우고 있지만 표면조각이 보일 정도로 얇은 코팅층을 형성하였다. 따라서 Fig. 10에서 보는 바와 같이 pH=2.0이 되도록 졸을 제조하여 입자성장이 완전히 일어날 수 있도록 28일 이상 aging시킨 후에 코팅용으로 사용하는 것이 균열 발생을 억제하고 균일한 코팅층을 이룰 수 있는 최적 조건임을



알 수 있었다.

$\alpha-Al_2O_3$  담체와  $TiO_2$  졸 입자의 표면전하가 코팅에 미치는 영향을 Fig. 9에 주어진 전기이동도로 분석하였다. 졸의 pH가 4.7 이하에서 졸 입자와 담체의 표면전하가 모두 동일한 양의 부호를 갖고 있어서 정전기적 반발력에 의하여 코팅이 이루어지지 않을 것으로 예측할 수 있으나 실제 pH=3.0 부근에서 코팅시킬 경우 코팅이 매우 잘 일어나는 것으로 보아 표면 전하 차이는 졸-겔 코팅법에 큰 영향을 미치지 않는다고 할 수 있다. 반면에 pH=2.0 미만에서 코팅이 잘 안되는 것은 담체의 표면전하의 영향이라기 보다는 졸입자가 담체의 기공에 비해 너무 작고 안정하여 겔화 농도에 도달하지 못하기 때문이며 pH가 1.0인 졸의 경우 입자가 크게 성장하지만 코팅이 안되는 것은 Fig. 7에서 보듯이 최종적으로 침전물이 형성되어 졸이 파괴되므로 겔화가 용이하지 않기 때문이다.

Fig. 11은 pH=2.0인 ASD 졸을 aging 시간과 코팅 시간을 달리하여 코팅한 담체의 표면 SEM 사진이다. Aging 시간이 28일 이상일 때부터 코팅층 형성이 시작되어 기체분리막 코팅에 가장 바람직한 표면기공 코팅이 이루어지고 있으며 그 후에는 침지시간이나 aging 시간을 길게 하여도 단지 표면의 겔층만 약간 더 두꺼워졌을 뿐 별다른 차이점을 발견할 수 없었다. 코팅층이 형성된 Fig. 11(b)~(d)에서 표면에 코팅이 안된 기공이 존재하는 것처럼 보이는 것은 담체의 기공이 너무 커서 기공 입구에서 코팅이 일어나기 전에 졸이 담체 내부로 빨려들어감으로써 내부 코팅이 이루어지게 되면 모세관력이 없었으므로 표면에서 더이상 코팅이 일어나지 않기 때문이다. 입자크기가 SD 계열 졸과 비슷하게 작은 HD 졸은 입자크기만을 고려한다면 기체분리막을 제조하기 위한 코팅용 졸로 적합하지만 pH가 0.9로 너무 낮고 분산과 동시에 고온에서 안정화시켰기 때문에 aging 시간을 길게 하여도 입자 성장이 일어나지 않고 입자간 반발력은 크기 때문에 기공을 채우는 코팅층이 형성되지 않으므로 코팅용 졸로 사용할 수 없었다.

Fig. 12는 pH와 aging 시간에 따른 ASD 졸의 코팅 여부를 SEM 사진으로 관찰한 결과를 종합하여 졸의 pH에 따른 코팅층의 형성에 요구되는 최소한의 aging 시간 변화를 보여주는 그림으로 pH가 2.9보다 낮을수록 코팅에 필요한 입자크기는 7 nm 이상으로 커져야 하며 더 긴 aging 시간이 요구됨을 알 수 있다.

이상의 실험결과를 종합해 볼 때 다공성 담체에 코팅이 일어나기 위해서는 졸의 aging 시간을 길게 하여 입자 성장을 일으키거나, 또는 pH나 졸의 농도를 높여주어야 한다. 그러나 졸의 농도가 높아지면 졸의 안정성이 떨어

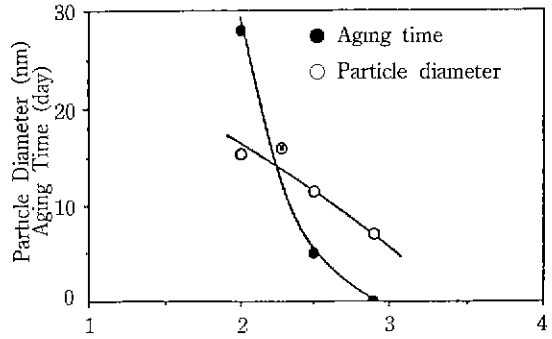


Fig. 12. Minimum aging time and particle diameter required for coating at the given pH of the ASD sol.

어지고 입자크기는 커지므로 코팅용 극미세 입자 졸로 부적당할 뿐만 아니라 높은 pH 졸인 경우와 마찬가지로 코팅은 짧은 시간내에 잘 일어나지만 낮은 겔화 농도 때문에 밀도가 낮은 두꺼운 겔층이 형성되어 건조시 모두 균열이 발생하게 된다. 따라서 균열 발생이 없고 균일한 기체분리용 코팅층을 제조하기 위해서는 적당한 농도와 pH를 갖는 졸을 제조하여 그 졸이 담체에 코팅층을 형성하는데 필요한 크기까지 입자성장이 일어나도록 aging시켜서 코팅에 사용해야 하며 코팅 여부 및 균열 발생 유무는 졸의 pH에 따라 매우 민감하게 변화하므로 pH를 정확히 조절하는 것이 가장 중요하다. 본 실험에서 사용한 평균기공크기 0.09  $\mu m$ 인  $Al_2O_3$  담체에 균열없고 재현성있는 코팅을 하기에 가장 적합한 졸의 조건은 고체함량이 0.09 mol/l 정도이고 pH=2.0인 극미세 입자 졸을 약 30일간 aging시켰을 때임을 알 수 있었다.

### 3.3.2. 다층 코팅

극미세 입자 졸은 건조시 입자가 큰 졸에 비해 훨씬 수축율이 크고 균열이 발생하기 쉬우므로 이런 단점을 보완하고  $Al_2O_3$  담체의 기공입구에서 극미세 입자  $TiO_2$  겔층이 용이하게 형성되도록 하기 위하여  $Al_2O_3$  담체에 일차적으로 균열이 잘 일어나지 않는 거대입자 졸을 코팅한 후 다시 극미세 입자 졸로 재코팅하였다. Fig. 13은 고체함량이 0.1 mol/l인 거대입자 RD 졸(AT=15 days)로 1차 코팅한 SEM 사진으로 Fig. 13(a)와 (c)는 표면 코팅 사진이고 (b)와 (d)는 코팅 파단면 사진으로 코팅시간이 길어짐에 따라 졸 입자가 담체 내부로 더 깊이 침투해 들어가고 있음을 보여주고 있다. 그러나 코팅에 사용한 RD 졸은 거대 입자 졸이지만 농도와 pH가 낮고 코팅 시간도 짧기 때문에 Fig. 13(a)와 (c)에서 보듯이 담체의 기공입구를 채우는 겔층을 형성하지

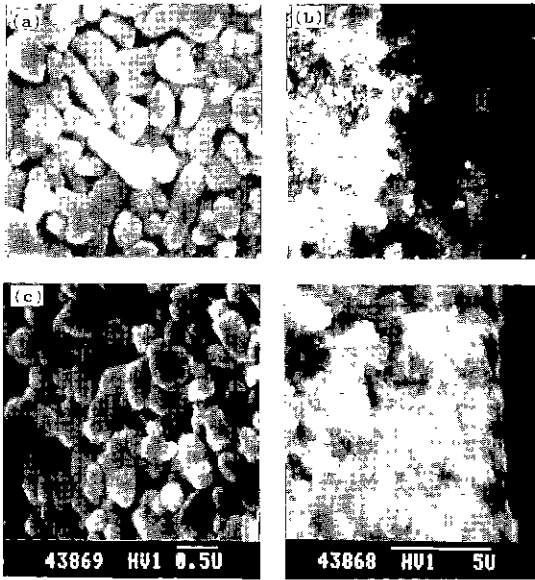


Fig. 13. SEM photographs of surfaces coated with the RD big-particle sol for various coating time: (a) 3 min-surface, (b) 3 min-fracture surface, (c) 10 min-surface, and (d) 10 min-fracture surface.

못하고 (b)와 (d)에서와 같이 담체 표층과 기공내부 벽면에만 아주 얇게 코팅되었음을 알 수 있다. Fig. 14는 RD 졸로 7분간 1차 코팅한 후 pH=1.9, 2.1, 2.3인 HSD 졸로 2시간 동안 2차 코팅한 분리막의 SEM 사진으로 pH=1.9인 졸의 경우 장시간 코팅하거나 다층 코팅을 하여도 입자가 작고 안정하기 때문에 담체 표면에 코팅층이 형성되지 않지만 pH가 2보다 큰 pH=2.1과 2.3인 졸로 코팅할 경우에는 담체 표면에 얇고 균일한 코팅층이 잘 형성되고 있다. 졸의 pH가 높을수록 코팅층 형성은 잘 이루어지지만 미세균열도 더 크고 많이 발생하는 것을 볼 수 있는데 pH=2.3인 HSD 졸로 코팅한 Fig. 14(c)의 경우 pH=2.28인 극미세 입자 ASD 졸로 코팅한 막[Fig. 10(c)]과 비슷한 균열이 존재하였다. 또한 코팅시 pH=1.9인 졸의 경우 코팅층이 형성되지 않고 2.1인 졸은 약간의 미세균열이 존재하는 코팅층을 형성하는데 비해 pH=2.0인 ASD 졸로 코팅한 막[Fig. 10(d)]은 균열없이 기공 입구에서만 균일하게 코팅된 것을 볼 때 본 실험에서 코팅용 졸의 pH가 코팅층의 두께와 코팅 여부 및 균열 발생에 매우 민감한 영향을 미침을 알 수 있다. 극미세 입자 졸로만 코팅한 막과 다층 코팅막의 코팅층 두께를 비교해 볼 때 다층 코팅시 약간 더 두껍게 코팅된

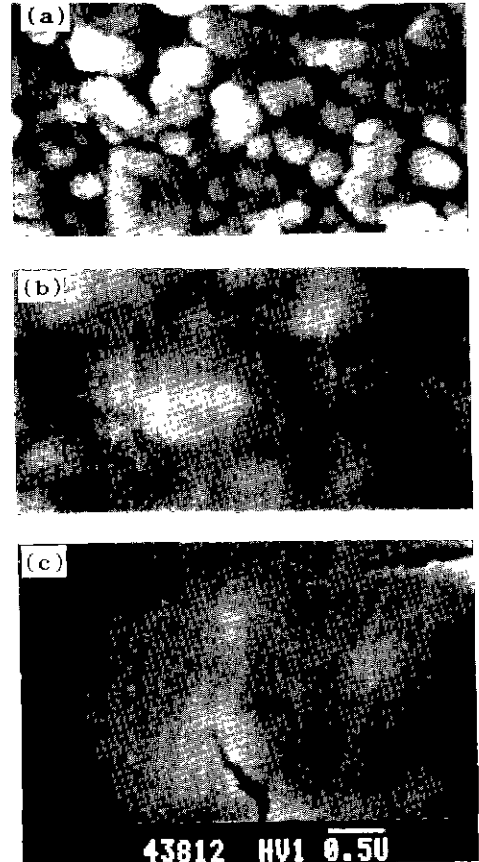


Fig. 14. SEM photographs of surfaces double-coated with the RD sol for 7 min followed by the HSD sol for 120 min at various pH: (a) pH=1.9, (b) pH=2.1, and (c) pH=2.3.

것을 알 수 있는데 이는 거대입자 졸로 1차 코팅함으로써 기공 입구의 크기가 줄어들었고 또한 2차 코팅시에도 졸의 성분이 1차와 같은  $TiO_2$  성분이므로 좀더 용이하게 코팅층이 형성되었기 때문이라고 할 수 있다. 따라서 다층 코팅으로 기체분리막을 제조할 때에는 2차 코팅시 pH가 2.0~2.1 범위의 졸을 사용하여 단일 코팅막에 비해 보다 짧은 시간내에 코팅함으로써 코팅층이 두꺼워지면서 발생하는 균열을 억제할 수 있을 것이다.

이상과 같은 극미세 입자  $TiO_2$ 를 졸로 코팅한 복합 분리막내의 균열 존재 유무나 기체분리막으로서의 기능은 단순히 표면 SEM 사진만으로는 판별될 수 없기 때문에 현재 압력차에 따른 기체투과율과 혼합기체의 분리효율 측정 실험이 진행되고 있으며 이들에 대한 결과가 본 논문의 후속편에 보고될 것이다.

#### 4. 결 론

TEOT의 가수분해 침전물을 HCl 용액에 용해시킨 후 투석시키거나 Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>를 직접 HNO<sub>3</sub> 용액에 용해시켜 투석시킨 용해-투석법인 경우에 평균입자크기가 7 nm 정도 이하의 극미세 입자졸(nanoparticulate sol)을 얻을 수 있었으며 결정상은 anatase이었다. TEOT의 가수분해-분산법에서 상온분산졸은 평균입경이 17 nm의 rutile상인 반면에 85°C의 고온 분산시에는 10 nm 정도의 anatase상 졸임을 알 수 있었다.

극미세 입자 TiO<sub>2</sub> 졸(0.09 mol/l)은 pH가 1.0 이하에서 매우 불안정하여 aging에 따라 70 nm까지 입자성장이 급격히 일어나며 40일 이상 경과하면 침전물이 형성되어 졸이 파괴되는 반면에 pH가 1.5에서 2.9 범위에서는 안정한 졸로서 pH에 따라 초기에 서서히 15~26 nm까지 입자가 성장하나 투명도에는 변함이 없었으며 30일 정도 aging 후에는 더이상 성장하지 않고 안정한 상태로 유지되었다.

졸-겔 침지법에 의하여 슬립캐스팅한 다공성 알루미늄 나노담체(기공크기 : 0.09 μm)를 코팅할 때 졸의 pH에 따라 코팅층이 생성될 수 있는 최소한의 입자크기 및 aging 시간에 대한 범위가 제시되었으며 pH가 2.5 이하에서는 입자크기가 12 nm 이상이어야만 코팅이 이루어짐을 알 수 있었다. 극미세 입자졸을 이용한 졸-겔 코팅시 pH=2.0인 0.09 mol/l의 TiO<sub>2</sub> 졸을 30일 정도 aging시킨 후 사용하였을 때 매우 얇고 재현성있는 코팅이 형성될 수 있을 뿐만 아니라 균열발생이 억제될 수 있었다. 또한 상온 가수분해-분산법으로 제조한 거대입자 졸로 1차 코팅한 후 다시 극미세 입자졸로 2차 코팅함으로써 균일한 두께의 코팅층을 용이하게 얻을 수 있는 가능성을 확인하였다.

#### 감사의 글

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

#### REFERENCES

1. H.K. Lonsdale, "The Growth of Membrane Technology," *J Membrane Sci.*, **10**, 81 (1985).
2. R.W. Spillman, "Economics of Gas Separation Membranes," *Chemical Engineering Progress*, **85**, 41, Jan. (1989).
3. K.K. Chan and M. Brownstein, "Ceramic Membranes Growth Prospects and Opportunities," *Ceramic Bull.*, **70**(4), 703 (1991).
4. R.L. Goldsmith, "Special Issue on Ceramic Membranes," *J Memb. Sci.*, **39**, 195-201 (1988).
5. S.H. Hyun and Y.M. Choi, "Characteristics of Alumina-Supported TiO<sub>2</sub> Composite Ultrafiltration Membranes Prepared by the Sol-Gel Method," *J. Korean Ceram. Soc.*, **29**(2), 107-118 (1992).
6. S.H. Hyun and B.H. Choi, "Preparation of Porous Glass Membranes by the Phase-Separation Technique," *J. Korean Ceram. Soc.*, **25**(1), 59-65 (1988).
7. A. Larbot, J.P. Fabre, C. Guizard, and L. Cot, "New Inorganic Ultrafiltration Membranes: Titania and Zirconia Membranes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(2), 257-261 (1989).
8. P.W. McMillan and C.E. Matthews, "Microporous Glasses for Reverse Osmosis," *J. Mater. Sci.*, **11**(7), 1187 (1976).
9. M. A. Anderson, M.J. Gieselmann, and Q. Xu, "Titania and Alumina Ceramic Membranes," *J. Memb. Sci.*, **39**, 243-258 (1988).
10. B.Z. Egan, "Using Inorganic Membranes to Separate Gases: R&D Status Review," Internal Report ORNL/TM-11345, Oak Ridge National Laboratory (1989).
11. D.E. Fain, "Gas Separation Processes: Technology/Business Review," Presented at the 1988 Sixth Annual Membrane Technology/Planning Conference, Cambridge, Massachusetts (1988).
12. S.H. Hyun, M.A. Anderson, and S.P. Yoon, "Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation: I. Coating Characteristics of Nanoparticulate SiO<sub>2</sub> sols," *J. Korean Ceram. Soc.* **29**(6), 496-504 (1992).
13. L. Chu and M.A. Anderson, Personal Communication (1991).
14. R.W. Baker and I. Blume, "Permselective Membranes Separate Gases," *Chemtech*, April, 232-238 (1986).
15. D.P. Sperry, J.L. Falconer and R.d. Noble, "Methanol-hydrogen Separation by Capillary Condensation in Inorganic Membranes," *J Memb. Sci.*, **60**, 185-193 (1991).
16. R.J.R. Uhlhorn, M.H.B.J. Huis In't Veld, K. Keizer, and A.J. Burggraaf, "Synthesis of Ceramic Membranes: Part I Synthesis of Non-Supported γ-Alumina Membranes Without Defects," *J. Mater. Sci.*, **27**, 527-537 (1992).
17. 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).
18. C. Kormann, D.w. Bahnemann, and M.R. Hofman, "Preparation and Characterization of Quantum-Size Titanium Dioxide," *J Phys. Chem.*, **92**, 5196-5201 (1988).