

다공성 실리카 지지체 제조 및 Sol-Gel법에 의한 TiO₂ 코팅

한요섭 · 박재구[†]

한양대학교 지구환경시스템공학과
(2004년 5월 26일 접수; 2004년 7월 7일 승인)

Preparation of Porous Silica Support and TiO₂ Coating by Sol-Gel Method

Yo-Seop Han and Jai-Koo Park[†]

Department of Geoenvironmental System Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received May 26, 2004; Accepted July 7, 2004)

초 록

슬러리 발포법을 이용하여 다공성 실리카 지지체를 제조하였으며, 지지체 표면에 졸-겔법을 이용하여 TiO₂를 코팅하였다. TiO₂ 코팅층에 대한 XRD, SEM 및 BET 측정 결과, 열처리 온도가 500°C에서 TiO₂의 anatase 결정상이 나타나기 시작하여, 700°C에서 그 피크가 최대가 되었다. 이 때 결정 성장한 TiO₂ 입자의 크기는 약 1 μm 정도로 판명되었다. 또한, 촉매지지체로 활용성을 검토하기 위해 TiO₂ 코팅 전후로 지지체의 굽힘 강도와 기체 투과율을 측정하였다. 강도의 경우, 코팅 전 2.4 MPa에서 이후 3.9~4.3 MPa로 증가하였으나 열처리 온도의 영향에 의한 변화는 나타나지 않았다. 한편, 투과율은 코팅 전 $770 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ 에서 코팅 후 $363 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ 로 감소하였고 열처리 온도의 증가와 함께 감소하는 것으로 나타났다.

ABSTRACT

A sol-gel method was applied to coat TiO₂ on porous silica prepared using slurry foaming method from silica. From the results of XRD, SEM, and BET, the anatase phase was firstly observed at the coated supports with the heated of 500°C. The coated supports with the heated of 700°C had the maximum anatase peak, and the particle size of coated TiO₂ was about 1 μm. Bending strength and gas permeability of the porous silica were measured for the feasibility as a catalytic supports. In case of the uncoated porous materials with the strength of 2.4 MPa, the strength increased to 3.9~4.3 MPa after the coating process regardless of the heating temperature. On the other hand, the permeability of the uncoated porous materials decreased from $770 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ to $363 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ after the coating process, and it decreased with the increasing heating temperature.

Key words : Porous silica, TiO₂ coating, Heating temperature, Pore structure, Strength, Permeability

1. 서 론

다공성 세라믹은 산업현장에서 각종 필터, 촉매 담체, 단열재, 흡음재 등 다양한 용도로 사용되고 있다. 이러한 다양한 용도는 기공율, 기공크기 그리고 기공형태에 따라 일반적으로 정해지게 된다.^{1,2)} 최근에는 다공성 세라믹 표면에 금속 및 산화물로 가공처리하여 수처리 및 대기처리용 환경소재로 활용하기 위한 연구가 많이 진행되고 있다. 이 중 TiO₂는 환경산업에 크게 응용되면서 폴리머, 유리등에 표면 코팅하여 광촉매, 가스센서, 촉매지지체 등에 다양하게 응용되고 있다.^{3,5)}

TiO₂는 anatase, brookite 그리고 rutile의 3가지 결정형이 있다. 열역학적으로 rutile이 전체 온도 범위에서 안정한

상이고, 나머지는 준 안정상이다. 특히, brookite는 매우 불안정하며 순수한 결정을 합성하기도 어렵다. 따라서 anatase와 rutile의 결정상에 대해 광촉매 및 촉매지지체로서의 성능에 대한 비교 평가가 진행되고 왔으며, 일반적으로 TiO₂가 anatase상으로 존재 시 rutile상 보다 성능이 우수하다고 입증되어 있다.⁵⁻⁷⁾

한편, TiO₂ 입자를 다공성 세라믹에 코팅하여 촉매 필터 등으로 사용하는 경우에 코팅에 따른 압력손실 증가가 문제점으로 제기되고 있다. S. Guido⁴⁾는 알루미늄 캔들 필터에 딥-코팅을 이용하여 표면 처리하였으며, 그 결과 코팅 사이클이 증가할수록 기공 막힘(clogging) 현상이 나타나 압력손실이 크게 증가하였다고 보고하였다. 본 연구에서는 발포법으로 제조한 다공성 실리카 지지체 표면 및 내부에 졸-겔법으로 TiO₂를 코팅하여, 우선 기공특성을 평가하였으며, 열처리 온도에 따른 TiO₂의 상변화를 살펴보았다. 또한 굽힘 강도와 기체 투과율을 평가하여 촉매지지체로서 활용성에 대해 검토하였다.

[†]Corresponding author : Jai-Koo Park
E-mail : jkpark@hanyang.ac.kr
Tel : +82-2-2290-0416 Fax : +82-2-2281-7769

2. 실험방법

2.1. 지지체 제조

실리카(SiO₂, KorSil Co., Ltd., Korea)을 원료로 하여 슬러리 제조, 발포, 겔-캐스팅, 건조 그리고 소성의 진행 과정으로 다공성 세라믹을 제조하였다. Fig. 1(a)는 다공성 지지체 제조공정을 나타낸 것이다. 시료는 실리카와 점토를 각각 6:4의 부피비로 혼합하였다. 또한 물에 대한 원료의 부피비를 45 vol%로 하고 3.5 wt%의 PEI(polyethyleneimine, Lupasol-HF, BASF Co., Ltd., Germany)를 첨가하여 3시간 어트리션 분쇄 후 고농도 슬러리를 제조하였다.

슬러리에 음이온성 계면활성제를 0.5 wt% 주입하여 외부로부터 공기를 유입시켜 발포 슬러리를 제조하였다. 이때, 겔-캐스팅 시약으로 epoxy(Nagase Chemicals Co., Ltd., Japen) 1.2 wt%를 발포된 슬러리에 첨가하여 5분 정도 혼합하였다.⁸⁾ 물드에 발포 슬러리를 주입한 후 4시간 뒤 물드를 제거하여 성형체를 얻을 수 있었으며, 이 성형체를 60°C에서 24시간동안 건조하였다. 건조된 성형체는 전기로에 1200°C에서 2시간동안 소성하여 다공성 실리카 지지체를 제조하였다.

2.2. TiO₂ 코팅

TiO₂를 지지체에 코팅하기 위하여 사용되는 가장 일반적인 방법으로 졸-겔법이 이용되고 있다.⁹⁾ 일반적인 딥-코팅 공정은 증류수를 전구체 용액에 첨가하여 우선 원하는 입자를 제조한 후 그 용액에 지지체를 담그어 제조하는 코팅 공정이다. 하지만, 본 연구에서는 전구체 용액에 가수분해 시약을 첨가하는 것이 아니라 전구체 용액을 제조한 지지체에 침투시켜 지지체 표면에 TiO₂를 합성함으로써 코팅되게 하였다. Fig. 1(b)는 제조된 지지체

에 TiO₂ 코팅 공정 순서이며 전구체 용액 제조, 지지체에 용액 침투, 가수분해, 건조 그리고 열처리로 순서로 구성 되어 있다.

전구체 용액은 titanium tetraisopropoxide (TTIP, Ti[(CH₃)₂CHO]₄, Aldrich Chemical Co.)을 사용하였으며, 무수알코올(C₂H₅OH)에 용해하여 사용하였다. 이 용액은 TTIP : C₂H₅OH를 1 : 30 몰 비율로 구성하였다. 이 용액에 제조되어진 실리카 지지체를 담그어 0.1 atm 상태에서 30분간 감압하여 내부기공까지 용액이 침투할 수 있도록 하였다. 그 이후, 용액이 내부기공까지 침투된 지지체를 꺼내어 가수분해를 진행하였다. 가수분해 진행시 질소를 챔버에 흘려보내어 대기에 존재하는 수분 등에 접촉하지 않도록 하였다. 또한, 가수분해 시약인 증류수는 표면 및 내부에서 TiO₂가 잘 성장할 수 있도록 두 원료의 제타전위를 측정하여 pH를 조절하였다.

Fig. 2는 사용된 시료와 TiO₂의 제타전위를 측정하여 나타내었다. 그래프에서 보듯이 pH가 4~5 정도에서 두 물질의 표면 전위의 차가 가장 크게 나타남을 확인할 수 있다. 따라서 전구체 용액으로부터 지지체를 분리한 뒤에 pH 4~5로 조절되어진 증류수를 지지체 표면에 침투시켰다. 가수분해는 질소 분위기 챔버에서 진행되었으며, 증류수가 기공내부로 용이하게 침투되게 하기 위해 0.1 atm 상태의 실온에서 진행시켰다. 챔버에서 10분동안 가수분해하여, 지지체 표면에 TiO₂ 코팅 시킨 후 80°C에서 4시간동안 건조하였다. 건조시료는 300~1100°C 범위에서 1시간씩 열처리하여 TiO₂가 코팅된 지지체를 제조하였다.

2.3. 특성 평가

코팅된 TiO₂의 결정구조를 알아보기 위해 X-선 회절기(DMAXIII, Rigaku, Japan)를 이용하였으며, 이때 2θ는 22~30° 범위 내에서 측정하였다. 표면 및 미세구조는 주

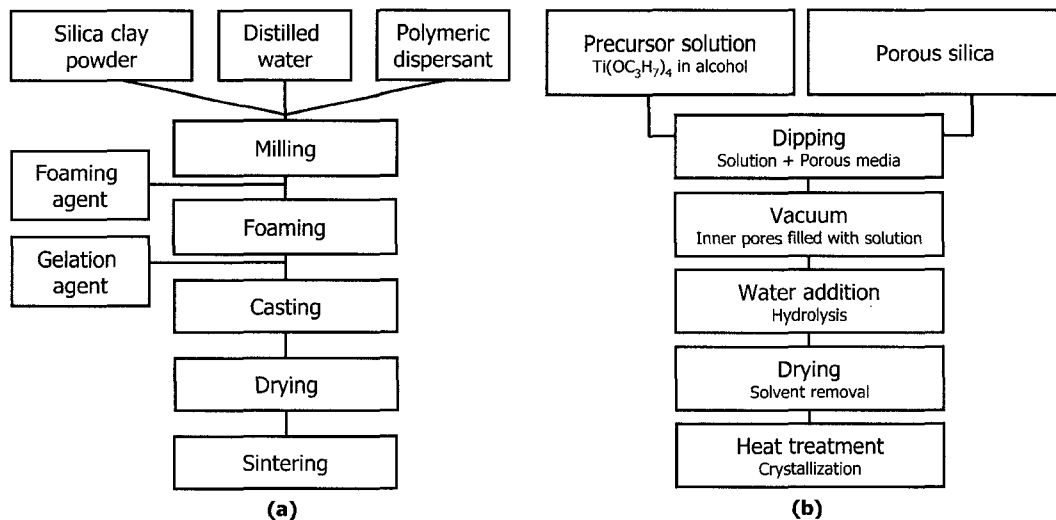


Fig. 1. Flow chart for (a) preparing porous supports and (b) coating TiO₂ on porous supports.

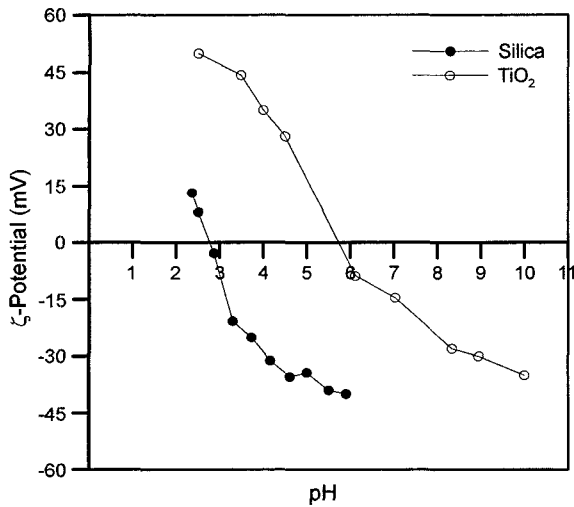


Fig. 2. Variation of ζ -potential according to pH.

사형 전자 현미경(SEM, JSM-6300, JEOL, Japan)을 이용하였고, 비표면적은 질소 흡착법(ASAP 2010, Micromeritics, USA)인 BET 법을 이용하여 측정하였다.

코팅 전후의 다공체 기공구조 변화는 기공크기 분포 및 개 기공율로 평가하였다. 기공크기 분포는 화상해석프로그램(Image-Pro Plus ver. 4.0, I&G Plus, USA)을 이용하여 측정하였다.¹⁰⁾ TiO_2 가 코팅된 지지체 및 코팅전 지지체의 벌크 밀도는 무게 : 부피비로 측정하였으며, 겉보기 밀도는 helium pycnometer(Accupyc 1330, Micromeritics, USA)을 이용하여 측정하였다. 기공율은 겉보기밀도, 벌크 밀도 그리고 시료의 2.65 g/cm^3 인 이론 밀도의 의해서 계산하였으며, 개 기공율 및 폐 기공율을 각각 구분하였다.¹¹⁾

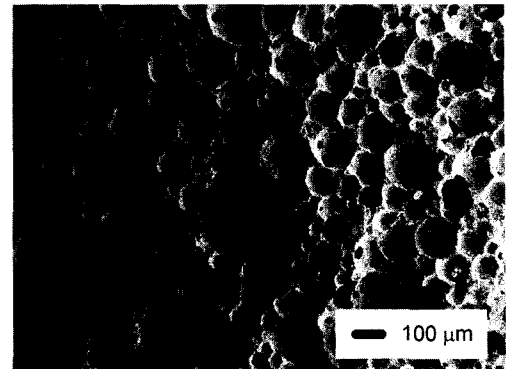
TiO_2 코팅된 지지체의 기계적 강도를 측정하기 위하여 3점 굽힘시험기(H25KS, Hounsfield, England)를 이용하였으며, 이때 샘플은 400 mm, 30 mm, 40 mm로 크기로 제작하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

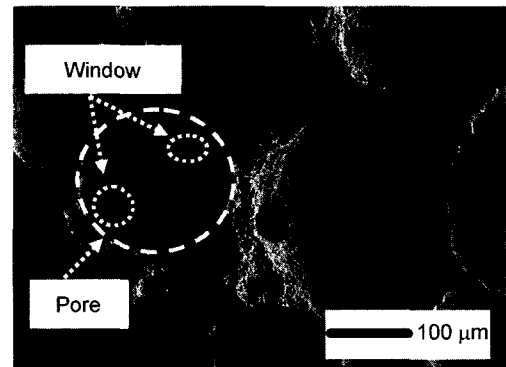
3.1. 기공특성

Fig. 3은 제조된 지지체의 표면 사진을 나타낸 것이다. Fig. 3(a)에서 기공의 형상이 구형이며, 대부분이 개 기공을 형성하였으며, 기공과 기공의 연결부로 일컬어지는 window도 잘 발달되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 코팅하지 않는 지지체의 평균기공크기는 $165 \mu\text{m}$ 이었으며, 총 기공율은 80%로 나타났다. 그 중 개 기공의 분율은 78%였고, 비표면적은 $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

제조된 실리카 지지체에 TiO_2 를 코팅하여 기공크기 분포와 개 기공율을 측정하여 기공구조의 변화를 알아보았다. Fig. 4는 코팅 전 지지체와 코팅한 후 700°C 에서 열처리한 지지체의 기공크기분포를 나타내었다. 기공에 변



(a)



(b)

Fig. 3. Microstructures of non-coated supports.

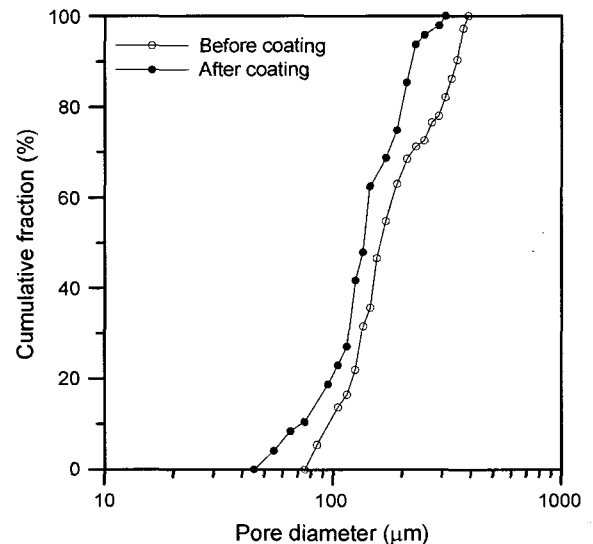


Fig. 4. Pore size distribution of non-coated supports and TiO_2 -coated supports.

화를 측정된 결과 평균기공크기가 코팅전 $165 \mu\text{m}$ 에서 코팅후 $135 \mu\text{m}$ 으로 조금 감소하였지만, 열처리온도가 증가됨에 따라 기공크기 변화는 나타나지 않았다.

Fig. 5는 코팅이후 열처리 온도에 따른 개 기공율의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도 증가 시 개 기공율이

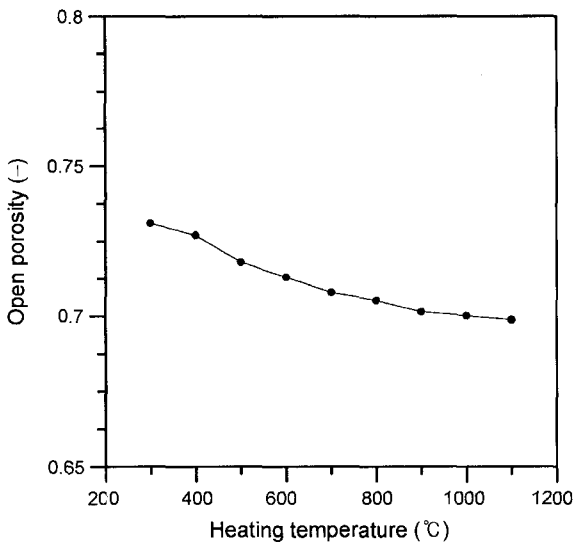


Fig. 5. Variation of open porosity of TiO₂-coated supports according to heating temperatures.

아주 미세하게 감소현상이 나타났는데, 이는 내부에 존재하는 TiO₂ 입자들이 열처리온도가 증가됨에 따라 미세한 결정 성장 등으로 인하여 내부의 아주 작은 기공들을 폐쇄 시키게 되어 열린 기공율이 감소된 것으로 생각되어진다.

3.2. 결정상 변화

Fig. 6은 300~1100°C에서 각각 1시간동안 열처리한 범위에서 제조한 코팅된 TiO₂ 입자의 XRD 패턴이다. Anatase 상의 일차 피크는 대략 2θ = 25.5°이며, rutile상의 일차 피크는 대략 2θ = 27.5°로 나타났다. 이때 anatase상의 질량비는 아래의 식을 이용하여 계산하였다.¹⁶⁾

$$f = \frac{1}{1 + 1.26 \left(\frac{I_R}{I_A} \right)} \quad (1)$$

여기서, f는 anatase의 질량비이고, I_A와 I_R은 각각 anatase와 rutile의 일차 피크의 강도를 나타낸 것이다. 이 식의 의하여 계산한 두 상의 질량비를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 6를 보면 코팅된 TiO₂ 입자의 열처리 온도 500°C 아래에서 peak가 나타나지 않았다. 열처리 온도가 500°C 이상일 때는 anatase 피크가 나타나기 시작했으며, 700°C 까지 anatase 피크 강도가 증가하였다. 그러나 700°C 이상의 고온으로 갈수록 rutile 피크가 나타났으며, anatase 피크 강도는 감소하는 경향을 보였다. 이로 인하여 700°C 이상에서 anatase상에서 rutile상으로 전이가 일어났음을 알 수 있었다.

식(1)에 의해 정리한 Fig. 7를 보면 700°C에서 800°C 구간에서 anatase상의 질량비가 급격히 감소하기 시작하여 이후 1100°C에서 rutile상이므로 완전이 전이가 됨을

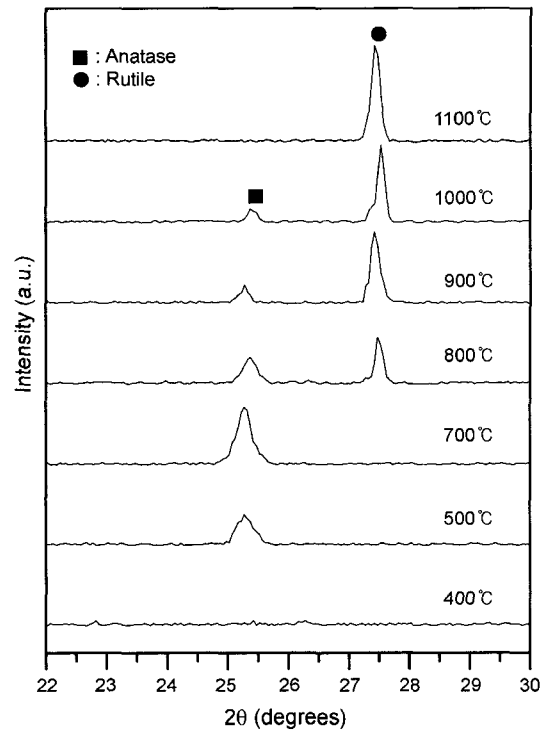


Fig. 6. XRD patterns of TiO₂-coated supports with various heating temperatures.

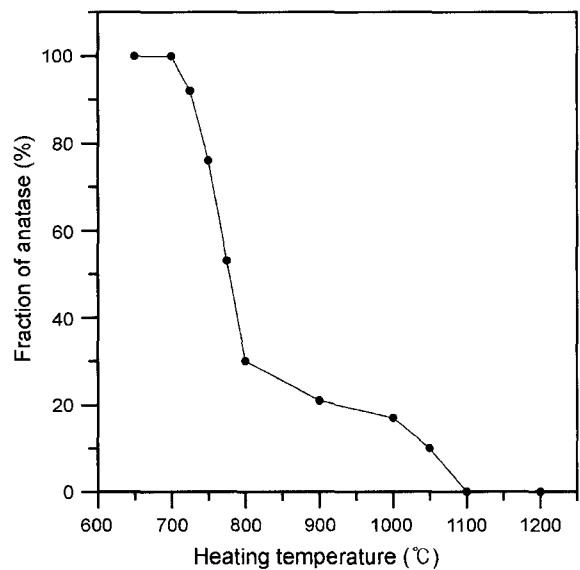


Fig. 7. Variation of anatase fraction according to various heating temperatures.

알수 있다.

이것으로 비추어 볼 때 열처리 온도가 증가됨에 따라 TiO₂의 상전이가 일어났으며, 700°C 이상에서부터 rutile로 전이됨을 확인할 수 있었다. 상전이가 일어나는 시점부터 급격히 anatase 질량비가 감소하지만, 상대적으로 고온인 1050°C까지 anatase 피크 강도가 유지되었다. 이는 D.

S. Rober¹⁷⁾와 J. Yang¹⁸⁾의 연구결과와 유사하였다. 그들은 지지체의 Si, Al의 성분이 1000°C 이상의 고온에서도 TiO-Ti의 결정구조 형성을 억제하는 사실을 실험적으로 나타내었다.

3.3. 비표면적 및 내부표면 형상

열처리 온도 500°C에서부터 anatase 결정상의 피크가 나타나기 시작하여 700°C에서 최대 피크강도를 나타내고 있다. 이와 같은 열처리 온도에 따른 X-선 회절 피크 변화는 TiO₂ 코팅 실리카 지지체의 비표면적과도 연관성이 있는 것으로 생각되어진다.¹⁹⁾ Table 1은 졸-겔법에 의해 TiO₂ 코팅된 실리카 지지체의 비표면적을 나타낸 것이다.

코팅 후 열처리하지 않은 지지체의 비표면적이 65.6 m²/g이었으나, 열처리 온도가 증가함에 따라 비표면적이 감소하는 것으로 나타났다. 특히, 열처리 온도 500°C에서 비표면적이 급격히 감소함을 알 수 있었으며, 이후 열처리 온도 700°C까지는 결정성장에 따른 피크 강도가 증가한 것으로 생각된다.

또한, TiO₂ 결정성장은 Fig. 8의 TiO₂ 코팅 층의 SEM 사진에서도 확인할 수 있었다. Fig. 8(a)는 열처리 온도 300°C일 때이며, (b)는 열처리 온도 700°C이다. 내부기공 주위에 고정화되어 있는 TiO₂ 입자의 형상 및 크기를 비교할 수 있다. 사진으로 볼 때 기공과 기공의 연결된 window

부분의 폐쇄 현상은 없었으며, window 내부에도 코팅된 TiO₂ 입자를 확인할 수 있었다. 더욱이, 열처리 온도가 300°C에서 미세구조에 고정화되어 있는 TiO₂ 결정의 크기는 대략 100 nm 정도였으며, 입자와 입자가 서로 응집되어 있는 것을 알 수 있었다. 하지만, 열처리 온도가 700°C까지 증가하였을 때 TiO₂ 입자크기가 대략 1 μm로 결정이 성장하였다. 이는 앞에서 언급한 XRD, BET 측정치와 일치하는 것으로 판단된다.

3.4. 강도 및 투과율 평가

TiO₂ 코팅된 지지체를 기체투과용 필터로 적용하고자 기계적 강도와 기체투과율을 측정하였다. 굽힘 강도 측정 결과 코팅전의 지지체 경우 2.4 MPa이었으나, TiO₂ 코팅 후에는 3.9~4.3 MPa 증가하였다(Fig. 9). 그러나 열처리 온도를 증가시켰을 때 강도의 변화는 거의 나타나지 않았다. 강도의 경우 보통 열처리 온도보다 높은 영역 즉, 소성온도 구간에서 변화가 나타나지만, 열처리 온도 범위에선 강도변화가 나타나지 않는다고 판단된다.

Fig. 10은 지지체의 기체 투과율 평가하는 실험 장치를 도시한 것이다.¹²⁾ 기체는 공기를 이용하였으며, 투과율은 유속에 따른 차압을 측정 후 아래 두 식을 이용하여 투과율을 측정하였다.

$$\frac{\Delta P}{\Delta L} = \frac{\mu}{k_1} v \quad (2)$$

Table 1. BET Surface Area of TiO₂-Coated Supports Heated at Various Temperatures

Heating temperature (°C)	Non-Heating	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100
BET surface area (m ² /g)	65.6	42.3	39.8	8.6	6.2	5.1	2.4	2.1	1.8	1.5

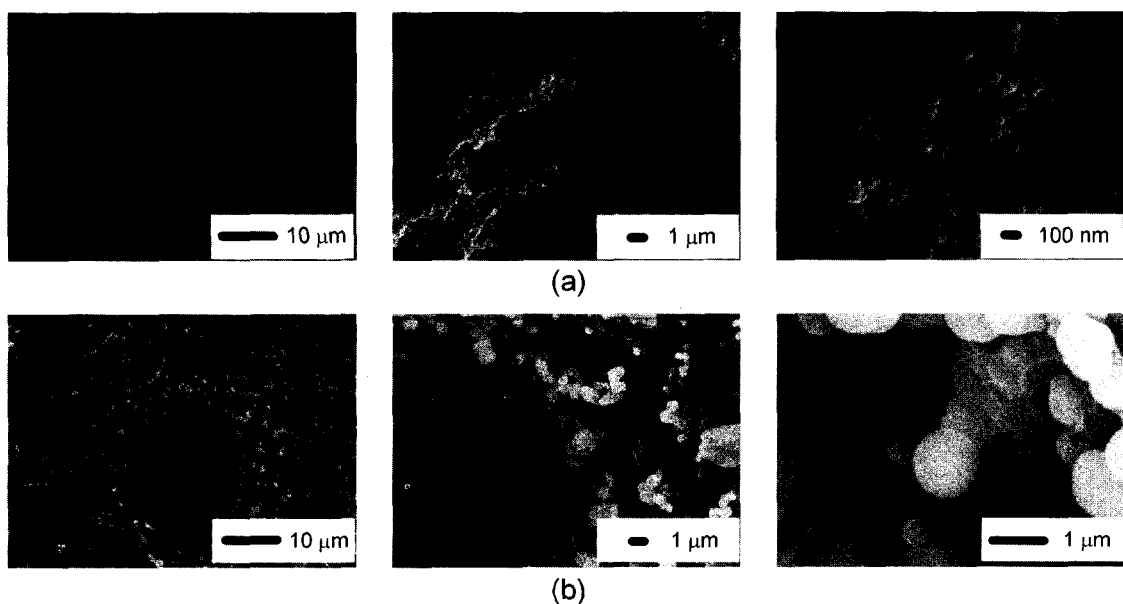


Fig. 8. SEM photographs of TiO₂-coated supports heated at different temperature of (a) 300°C and (b) 700°C.

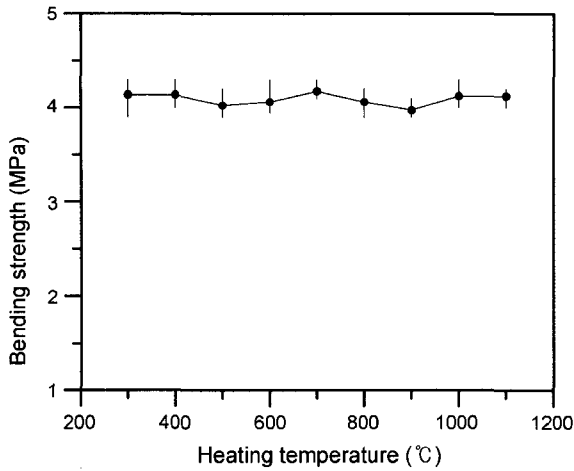


Fig. 9. Bending strength of TiO₂-coated supports heated at different temperatures.

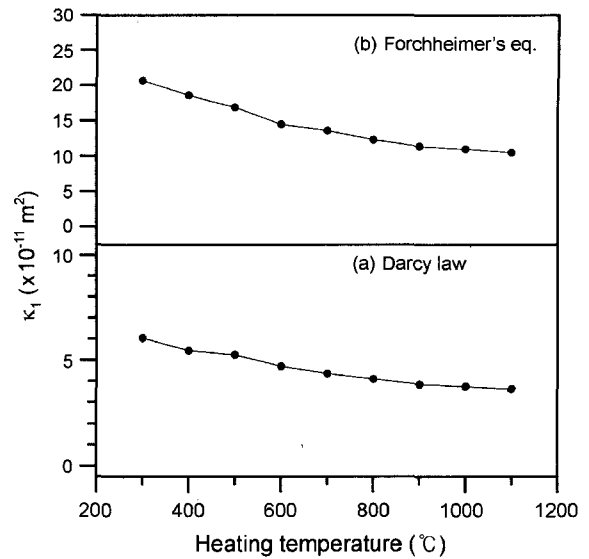


Fig. 11. Variation of permeability of TiO₂-coated supports according to heating temperatures.

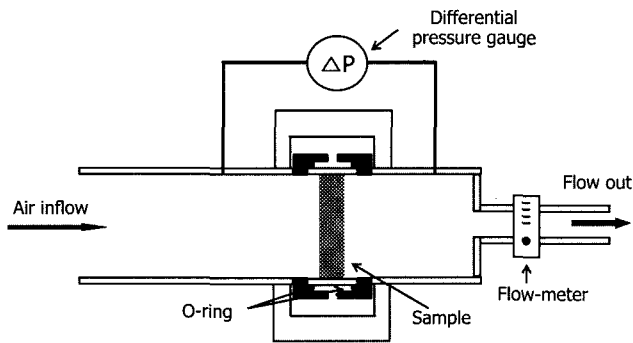


Fig. 10. A schematic of experimental permeability test.

$$\frac{\Delta P}{\Delta L} = \frac{\mu}{k_1} v + \frac{\rho}{k_2} v^2 \quad (3)$$

여기서, 식(2)는 Darcy 식¹³⁾이며, 식(3)은 Forchheimer's 식¹⁴⁾이다. ΔP 는 차압이며, ΔL 는 측정 샘플의 두께, μ 는 공기의 점도, ρ 는 공기의 밀도 그리고 v 는 면속도이다. 또한 k_1 과 k_2 는 각각 Darcian 투과율, non-Darcian 투과율을 나타낸다. 각각의 투과율은 임계유속이 생기는 구간을 기준으로 두 식의 유속 범위를 구분하여 측정하였다.¹⁵⁾ 본 실험에서 Darcy 식의 유속은 최대 0.2 m/sec이었으며 Forchheimer's 식은 최대 1.5 m/sec이었다.

코팅하지 않은 지지체의 경우 식(2)의 Darcian 투과율은 $770 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ 이었으며, 식(3)에서는 $2910 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ 로 나타났다.

Fig. 11은 TiO₂ 코팅된 지지체의 열처리 온도에 따른 투과율의 변화를 나타내었다. (a)는 Darcy 식의 k_1 이며 (b)는 Forchheimer's 식의 k_1 을 각각 나타내었다. TiO₂ 코팅된 실리카 지지체를 열처리 온도 300~1100°C 범위에서 측정 후 계산한 결과 $605 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ 에서 $363 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ 으로 투과율이 서서히 감소하였다. 또한, (b)에서도 투과율의 감소하는 경향이 유사하게 나타났다.

이로부터 비교적 높은 유속 범위 내에서도 코팅된 TiO₂의 입자들이 지지체에 부착되어 있음을 알 수 있었다(Fig. 8).

한편 지지체의 강도의 변화는 열처리 온도에는 영향을 받지 않았지만 코팅이후 강도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 한편 투과율은 코팅이후에 기공크기의 감소 및 열처리 온도에 따른 개 기공을 감소에 영향을 받아 조금씩 낮아지는 것으로 판단된다. 그러나, 상용중인 필터의 투과율은 대개 $100 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ 정도인 것을 생각할 때 본 연구에서 제조된 TiO₂ 코팅 실리카 지지체의 투과율이 상대적으로 높은 것으로 나타났다.⁸⁾ 따라서 실리카 지지체에 TiO₂ 입자를 고정화하여 제조된 필터는 오염물질 제거용인 광촉매 필터나 촉매 지지체로서 적용이 가능할 것으로 판단된다.²⁰⁾

4. 결 론

본 연구에서는 슬러리 발포법을 이용하여 실리카 지지체를 제조한 후 졸-겔법을 이용하여 TiO₂를 코팅하였다. 코팅된 TiO₂의 열적특성에 의한 기공구조, 결정상 그리고 지지체로서 요구되는 물성평가를 실시하여 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 발포법을 이용하여 개 기공율이 78%이고, 평균기공 크기가 약 165 μm인 3차원 망상구조의 실리카 지지체를 제조하였다. 제조된 실리카 지지체에 졸-겔 코팅법을 이용하여 TiO₂를 코팅할 수 있었다.
2. 다공성 표면에 코팅된 TiO₂ 결정상은 500°C에서 anatase 상이 나타나기 시작하여, 700°C에서는 최대값을 가졌다. 이때 성장한 TiO₂ 입자크기는 대략 1 μm이었다.
3. 코팅 이후 실리카 지지체의 개 기공율 및 평균기공

크기 감소를 일으켰으며, 이로 인하여 강도 및 투과율에 영향을 주었다. 강도는 코팅 후 증가하였으나, 열처리 온도에 영향을 받지 않았고, 투과율은 열처리 온도가 증가함에 따라 $605 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ 에서 $363 \times 10^{-13} \text{ m}^2$ 으로 감소하는 경향을 나타냈다.

4. 강도 및 투과율 측정 결과, TiO_2 코팅된 실리카 지지체는 유기 오염물질 제거용 광촉매 필터나 촉매 지지체로서의 적용이 가능할 것으로 판단된다.

REFERENCES

1. K. Ishizaki, S. Komarneni, and M. Nanko, Kluwer Academic Publishers, "Porous Materials : Process technology and applications," 1-11, London, 1998.
2. S. Pilar, "Gelcasting Foams for Porous Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **76** 61-5 (1997).
3. Z. Katarzyna, R. Marta, and R. Mieczyslaw, "Effect of Nb, Cr, Sn Additions on Gas Sensing Properties of TiO_2 Thin Films," *Thin Solid Films*, **310** 161-66 (1997).
4. S. Guido and S. Vito, "Studies on Sol-Gel Derived Catalytic Filters," *Chem. Eng. Sci.*, **50** 3385-94 (1995).
5. Y. Jianguo, Z. Xiujian, and Z. Qingnan, "Effect of Surface Structure on Photocatalytic Activity of TiO_2 Thin Films Prepared by Sol-Gel Method," *Thin Solid Films*, **379** 7-14 (2000).
6. C. B. Geoffrey and S. T. Flamerz, "Vanadium Oxide Monolayer Catalysts Preparation, Characterization and Catalytic Activity," *Appl. Catal.*, **71** 1-31 (1991).
7. G. C. Bond and S. F. Tahir, "Influence of Phosphorous and Potassium Additives on the Properties of Vanadia/Titania Catalyst," *Appl. Catal.*, **10** 393-97 (1991).
8. J. K. Park and J. S. Lee, "Preparation of Porous Cordierite Using Gelcasting Method and its Feasibility as a Filter," *J. Porous Mater.*, **9** 203-10 (2003).
9. R. S. Sonawane, S. G. Hegde, and M. K. Dongare, "Preparation of Titanium(IV) Oxide Thin Film Photocatalyst by Sol-Gel Dip Coating," *Mater. Chem. Phys.*, **9451** 1-7 (2002).
10. J. K. Park and S. H. Lee, "Observation and Segmentation of Gray Images of Surface Cells in Open Cellular Foams," *J. of Ceram. Soc. of Jpn.*, **109** 7-12 (2001).
11. S. Biloe and S. Mauran, "Gas Flow through Highly Porous Graphite Matrices," *Carbon*, **41** 525-37 (2003).
12. J. K. Park and H. J. Kim, "Evaluation of Pore Size of Porous Support Using Modified Gas Permeation Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** 568-74 (2001).
13. A. L. Roerio and M. S. Ana, "Microstructure, Permeability and Mechanical Behavior of Ceramic Foams," *Mater. Sci. Eni.*, **A209** 149-55 (1996).
14. D. M. I. Murilo, S. Pilar, R. S. Vania, C. P. Victor, and R. C. Jose, "Assessment of Forchheimer's Equation to Predict the Permeability of Ceramic Foams," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** 1945-48 (1999).
15. D. M. I. Murilo, S. Pilar, R. S. Vania, C. P. Victor, and R. C. Jose, "Permeability and Structure of Cellular Ceramics : A Comparison between Two Preparation Techniques," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** 3349-52 (1998).
16. A. S. Robert and M. Howord, "Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer," *Anal. Chem.*, **29** 760-62 (1957).
17. D. S. Rober and A. P. Joseph, "Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** 391-98 (1965).
18. J. Yang and J. M. F. Ferreira, "Inhibitory Effect of the Al_2O_3 - SiO_2 Mixed Additives on the Anatase-Rutile Phase Transformation," *Mater. Lett.*, **36** 320-24 (1998).
19. S. Gablenz, D. Voltzke, H. P. Albicht, and J. Z. Neumann, "Preparation of Fine TiO_2 Powders via Spray Hydrolysis of Titanium Tetraisopropoxide," *Mater. Sci. Lett.*, **17** 537-39 (1998).
20. C. H. Ao and S. C. Lee, "Enhancement Effect of TiO_2 Immobilized on Activated Carbon Filter for the Photodegradation of Pollutants at Typical Indoor Air Level," *Appl. Catal. B-Environ.*, **44** 191-205 (2003).