

TiO₂ 복합 분리막의 제조를 위한 졸-겔 코팅공정 분석

현상훈 · 최영민

연세대학교 세라믹공학과
(1992년 4월 29일 접수)

Analysis of the Sol-Gel Coating Process for the Preparation of Supported TiO₂ Composite Membranes

Sang-Hoon Hyun and Young-Min Choi

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received April 29, 1992)

요 약

졸-겔 코팅법에 의한 TiO₂ 복합 한외여과막의 제조시 막막의 두께 성장에 대한 실험 데이터를 slipcasting model에 의하여 분석함으로써 모델의 적용성과 막의 미세구조 특성 및 코팅시 균열발생 원인을 규명할 수 있는 겔화농도 등에 관한 이론적인 해석을 시도하였다. 본 실험에서 제조한 TiO₂ 하소막의 두께는 실험적으로 측정된 결과 침적시간(4~40분)에 따라 1.3~3.8 μm 정도로 증가하였으며 두께 성장은 코팅시간의 제곱근에 직선적으로 비례하기 때문에 slipcasting model에 의하여 정량적으로 잘 설명될 수 있었다. Slipcasting model 분석으로부터 겔내에서의 투과율, 겔층에서의 압력차, 겔층의 두께 및 하소막의 두께와 두께성장속도 상수들을 계산할 수 있었을 뿐만 아니라 실험데이터와 모델의 회귀분석을 통해 코팅시 TiO₂ 졸의 겔화농도가 25 mol/l 정도이고 젖은 겔층의 기공율은 0.53 정도의 값을 갖고 있음을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The titania membrane thickness coated on the porous alumina support by the sol-gel method was analyzed using the slipcasting model. The thickness of calcined membrane layers increased linearly from 1.3 to 3.8 μm with the square root of the dipping time (4~40 min). Growth rates of the thickness of wet gels and calcined layers were well described quantitatively by the slipcasting model. Through the regression of experimental data using model equations, the permeability and the pressure drop across wet gels, and the thickness and their growth rate constants of wet gels and calcined layers could be determined. It was also known that the gelation concentration of the TiO₂ sol used in this work and the porosity of wet gel layers were 25 mol/l and 0.53, respectively.

1. 서 론

막분리 공정의 효율성과 응용범위는 본 논문의 전편¹⁾에서 기술한 바와 같이 막의 재료특성에 따라 좌우되기 때문에 종래의 유기질막의 사용은 상당히 제한된 범위에 국한되어져 왔다. 반면에 세라믹 막(ceramic membrane)은 유기질 막에 비해 열적, 기계적, 화학적 및 생화학적 안정성은 물론 재생성이 뛰어나기 때문에 이들 막의 개발 및 응용에 대한 많은 연구가 시도되고 있다^{2,5)}.

세라믹 막의 제조에는 주로 slipcasting, chemical leaching^{6,7)}, solid-state sintering, CVD coating 및 sol-gel

coating^{8,9)} 등이 주로 사용되어져 왔으나 현재까지 microfiltration membrane(기공크기 0.1~10 μm)이나 ultrafiltration membrane(10~1000Å)을 제외한 세라믹 막은 실용화되고 있지 않는 실정이다. 한외여과막의 경우에도 기공크기가 100 Å 정도 범위의 좁은 분포를 갖고 있어서 특정한 molecular cut-off(3000 이하)를 실현할 수 있는 세라믹 막은 아직도 개발단계에 있다. 세라믹 막의 제조방법중에서 다공성 담체 표면에 대략 5 μm 이하의 두께를 갖는 세라믹 막을 피복시켜 복합막을 제조할 수 있는 졸-겔 코팅법이 최적인 방법으로 평가되고 있으며^{4,9,10,11)} 저온공정으로서 고순도 및 고균질은

물론 반응성이 높은 막을 용이하게 제조할 수 있을 뿐만 아니라 이 방법에 의하면 졸의 특성에 따라 한외여과는 물론 역삼투(reverse osmosis)나 개스분리용으로 적합한 막의 기공크기 및 분포와 미세구조 조절이 가능하다. 그러나 졸-겔법에 의하여 막을 코팅할 때 건조 및 열처리 과정에서 균열이 쉽게 발생하거나 담체의 미세구조에 따라 겔층형성이 어려운 경우가 많은 것이 커다란 문제이다. 특히 초미세 기공을 갖는 역삼투 또는 개스분리용 막을 제조하기 위하여 극미세 입자 졸(nanoparticulate sol)을 사용할 경우에는 이러한 문제점이 아주 결정적인 요인이 된다.

따라서 졸-겔 코팅법에 의하여 균열이 없는(crack-free) 복합분리막을 효율적으로 제조하고 막의 미세구조 특성을 분석하기 위해서는 우선 막의 형성 및 두께 성장속도와 공정 변수들과의 정량적인 관계 규명이 선행되어야 한다. 특히 건조 및 열처리 과정에서 균열발생의 주요 원인인 겔의 수축정도를 좌우하는 겔화농도에 대한 정량적인 해석이 매우 중요시 되는데 담체의 기공입구에서의 겔화농도는 실험적으로 정확한 측정이 불가능하기 때문에 모델에 의한 이론적인 계산이 불가피하다. 일반적으로 졸-겔법에 의한 다공성 담체의 코팅은 slipcasting법과 매우 유사하므로 겔층의 형성 및 성장속도와 공정변수와의 관계는 slipcasting model^{12,13)}에 의하여 설명될 수 있으며 이로부터 실험적으로 측정하기 어려운 겔화농도와 같은 여러가지 정보를 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

본 연구에서는 slipcasting model이 졸-겔법에 의한 박막형 세라믹 복합막의 제조에 있어서 다공성 알루미나 담체 표면에 TiO₂ 박막을 코팅하는 공정에 응용될 수 있는지의 여부를 규명함과 동시에 이들 모델의 분석방법을 제시하고 실험적으로 측정하기 어려운 겔화 농도와 같은 겔층 및 박막의 미세구조 특성에 관한 정보를 얻고자 한다.

2. 졸-겔 코팅공정 분석을 위한 Slipcasting Model

졸-겔 침적공정과 slipcasting 공정은 모두 다공성 담체내의 기공에 의한 모세관 압력차에 의하여 고체입자들이 담체 표면으로 이동되어 층을 형성한다는 기본원리에서 동일하다. 그러나 졸-겔 공정에서는 slipcasting에서 보다 훨씬 작은 입자들이 분산된 졸을 슬립 대신 사용한다. 따라서 입자들이 담체의 기공입구 안으로 어느 정도 침투한 후에 겔화되어 겔층을 형성하기 때문에 건조후에도 slipcasting에서와는 달리 층이 분리되지 않고

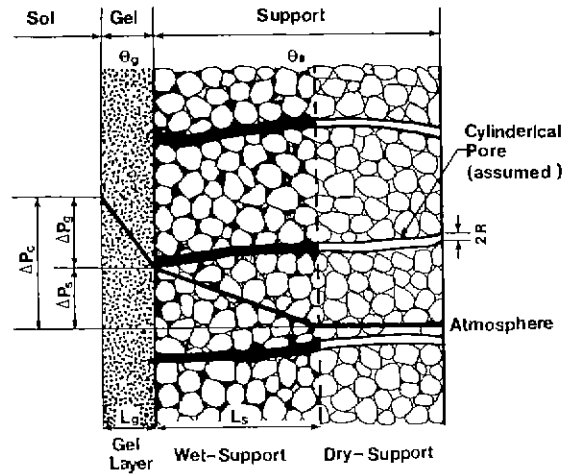


Fig. 1. The pressure drop at a certain stage of the sol-gel coating process.

담체표면에 강하게 결합되어 박막을 형성하게 된다.

Slipcasting model에 대한 구체적인 설명과 수식 유도과정은 이미 Adcock과 McDowall¹²⁾ 그리고 Dal과 Berden¹³⁾에 의하여 보고된 바 있다. 그러나 본 장에서는 졸-겔 코팅공정의 명확한 이해와 본 실험의 데이터를 분석하기 위한 모델의 주요사항을 보다 정확하게 수정 보완하고자 한다.

다공성 담체 표면상에 겔층의 형성과정에 있어서 어느 시점에서의 각 층의 두께 및 층간의 압력차는 Fig.1에 주어진 것과 같다. 편의상 겔층이 형성될 수 있는 담체의 표면적은 1m²로 하였으며 다음과 같은 가정들을 설정하였다.

- 1) 졸의 입자는 담체의 표면에만 존재한다
- 2) 형성된 겔층은 조성이 균일하기 때문에 겔층내에서는 압력이 직선적으로 감소한다
- 3) 모든 기공은 실린더형이고 분산매와 담체와의 접촉각 β (degrees)는 0이며 모세관 압력 차이는 Laplace 식에 의해서 계산될 수 있다.

Fig.1에서 알 수 있는 바와 같이 L_g [m] 만한 두께의 겔층이 형성되었을 때 다공성 담체는 분산매에 의하여 완전히 포화된 L_s [m] 만한 두께의 부분과 아직 액체와 접촉되지 않은 건조부분으로 나뉘어지게 된다. 이때 건조된 담체 부분의 평균기공반경이 R [m]인 기공내에 존재하는 meniscus에 의한 모세관 압력차 ΔP_c [N/m²]는 Laplace식¹⁴⁾에 따라 식 (1)과 같이 쓸 수 있으며 이 압력차에 의하여 담체 전체가 포화될 때까지 casting 공정은 계속 일어나게 된다.

$$\Delta P_c = \frac{2\gamma}{R} \cos \beta = -\frac{2\gamma}{R} \quad (1)$$

식 (1)에서 γ [N/m]는 분산매의 표면장력을 의미하며 모세관 압력차(ΔP_c)는 겔층에 의한 압력차(ΔP_g)와 액체로 포화된 담체층에 의한 압력차(ΔP_s)의 총합으로 표시될 수 있기 때문에 ΔP_g 는 다음과 같다.

$$\Delta P_g = \Delta P_c - \Delta P_s \quad (2)$$

액체로 포화된 담체의 두께가 L_g 이고 두께가 L_s 인 겔층을 형성하는데 필요한 졸의 양 또는 체적에 해당되는 겔층의 두께 L_{sol} [m]은 mass balance로부터 식 (3)과 (4)와 같이 쓸 수 있다.

$$L_{sol} = L_g + \theta_s L_s \quad (3)$$

$$L_{sol} C = L_g (1 - \theta_g) \quad (4)$$

식 (3)과 (4)에서 θ_s 와 θ_g 는 각각 담체와 젖은 겔층에서의 기공율, C는 졸내의 고체 입자의 체적분율 그리고 $1 - \theta_g$ 는 겔화 농도를 의미하게 된다 이들 두 식을 연결하여 풀면 졸내의 입자농도에 대한 겔화 농도 비의 함수로 표시될 수 있는 새로운 공정변수 α 가 식 (5)와 (6)으로 정의된다.

$$\frac{(1 - \theta_g)}{C} = \alpha + 1 \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{\theta_s L_s}{L_g} \quad (6)$$

졸의 침적시간에 따른 겔층 두께변화에 대한 관계식을 유도하기 위하여 우선 겔층을 통과하여 담체내의 기공속으로 흘러 들어간 액체의 체적에 해당되는 담체의 단위면적당 액체 두께 V [m]와 Darcy¹⁵⁾ 식에 따라 겔층을 통과하는 액체의 유량 dV/dt [m/sec]는 각각 식 (7)과 (8)로 표시될 수 있다.

$$V = \theta_s L_s = \alpha L_g \quad (7)$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P_g K_g}{\eta L_g} \quad (8)$$

식 (8)에서 K_g [m²]와 η [N/m²·sec]는 각각 겔층을 통한 투과율과 분산매의 점도를 의미한다. 식 (7)과 (8)을 경계조건 $t=0$ 일 때 $L_g=0$ 을 이용하여 적분하면 식 (9)에서와 같이 겔층의 두께를 구할 수 있는 식을 얻을 수 있다.

$$L_g = \left\{ \frac{2 K_g \Delta P_g t}{\eta \alpha} \right\}^{1/2} \quad (9)$$

그러나 식 (9)에서 ΔP_g 는 실험적으로 측정하기가 어렵기 때문에 측정이 용이한 다른 공정 변수들로 바꾸어야 한다. 정상상태(steady state)하에서 겔층을 통한 유량은 담체의 기공을 통한 유량과 같기 때문에 유량은 다음과 같은 Poiseuille식을 따른다.

$$\frac{dV}{dt} = \theta_s \frac{R^2 \Delta P_s}{8 k_t \eta} \quad (10)$$

식 (10)에서 실린더형 기공의 굴곡성 k_t (tortuosity)와 θ_s 는 각각 유체흐름에 대한 담체의 기공특성과 표면적을 보정하기 위해 도입되었다. 식 (1), (2), (7) 및 (10)을 결합시켜 dL_g/dt 형으로 정리한 후에 경계조건 $t=0$ 에서 $L_s=0$ 을 이용하여 적분한 후 재정리 하면 다음과 같다.

$$L_g^2 = \frac{\theta_s^2}{\alpha^2} \frac{R^2}{4 k_t \eta} \left\{ \frac{2\gamma}{R} - \Delta P_g \right\} t \quad (11)$$

식 (9)와 (11)로부터 겔층에서의 압력차 ΔP_g 는 보다 용이하게 측정 또는 예측할 수 있는 값들에 의하여 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\Delta P_g = \frac{2\gamma}{R} \left\{ \frac{1}{1 + \frac{8 k_t K_g \alpha}{\theta_s^2 R^2}} \right\} \quad (12)$$

겔층의 두께를 구할 수 있는 식 (9)와 (12)에서 가장 중요한 인자인 겔내에서의 투과율 K_g 는 일반적으로 다음과 같은 Kozeny-Carman식¹⁶⁾으로부터 계산될 수 있다.

$$K_g = \frac{\theta_g^3}{k_0 k_t S_v^2 (1 - \theta_g)^2} \quad (13)$$

k_0 는 겔층에서의 기공 형상 인자를 의미하며 S_v [m⁻¹]는 겔을 형성하는 고체의 단위 체적당 표면적을 의미한다.

이상의 결과들로부터 졸-겔 침적법에 의한 겔층의 두께는 식 (9)로부터 다음과 같이 표시될 수 있으며 침적시간의 제곱근에 비례함(비례상수 K_p)을 알 수 있다.

$$L_g = K_p \sqrt{t} \quad (14)$$

$$K_p = \left\{ \frac{2 k_g \Delta P_g}{\eta \alpha} \right\}^{1/2} \quad (15)$$

또한 졸-겔 침적법의 공정변수 R , θ_s , θ_g , C , γ , η , t , $k_0 k_t$ 및 S_v 의 값을 알 수 있다면 식 (5), (12), (13), (14)

및 (15)에 의하여 겔층의 투과율(K_g), 겔층에서의 압력차(ΔP_g) 및 겔층의 두께(L_g)를 예측할 수 있을 뿐만 아니라 역으로 시간에 따른 두께변화 데이터로부터 겔층 및 박막의 미세구조 특성에 대한 정보도 얻을 수 있을 것이다.

3. 실험

다공성 알루미늄 담체 표면을 TiO_2 박막으로 코팅한 세라믹 막의 제조공정은 이미 본 논문의 전편¹⁾에 상세히 설명되어 있기 때문에 본 논문에서는 겔층의 두께 성장 실험을 위한 주요사항에 대해서만 언급하고자 한다. 막의 담체는 순수 알루미늄 분체를 이용하여 직경이 13 mm인 디스크 타입으로 가압(20,000 psi) 성형한 후 1400°C에서 2시간 동안 예비소결하여 제조되었으며 이들 담체는 40% 기공율, 0.2 μm 의 평균기공크기와 unimodal 기공분포를 갖고 있었다. 코팅용 TiO_2 수성 졸의 pH는 0.8, 농도는 1 wt%, 그리고 평균입자크기는 20 nm 정도이었다.

졸-겔법에 의한 TiO_2 층의 코팅시 담체(2 mm 두께)가 일단 분산매인 물로 포화되게 되면 겔층 형성에 필요한 구동력인 모세관력(capillary force)이 작용하지 않기 때문에 겔층 성장속도가 상당히 저하되게 된다. 그러나 2장에서 언급한 slipcasting model에서는 일정한 모세관력이 계속해서 유지된다고 가정하였으므로 모델과 본 실험공정을 일치시키기 위하여 다공성 담체 뒷면에 흡수성이 큰 여과지를 여러겹 부착시켜 코팅시간 동안 모세관력이 계속 유지되도록 하였다. 이런 식으로 일정 시간 동안 코팅한 후 시편을 침적졸에서 꺼내어 데시케이터에 넣고 상온에서 72시간 동안 건조한 후 500°C까지 열처리한 다음 로딩하여 최종 TiO_2 복합막을 제조하였다. 침적시간에 따른 TiO_2 박막 코팅층의 생성 및 두께성장은 500°C에서 열처리한 복합분리막의 파단면을 SEM으로 관찰하여 분석하였으며 이들 데이터가 slipcasting model 분석에 사용되어졌다.

4. 결과 및 고찰

4.1 박막 코팅층의 생성 및 성장

졸-겔 코팅법에 의한 TiO_2 박막 코팅 공정에 있어서 침적시간(1~40분)에 따른 코팅층의 생성여부 및 성장속도를 규명하기 위하여 Fig. 2에서와 같이 500°C에서 열처리한 복합막의 파단면을 SEM으로 관찰하였다. Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 침적시간이 1분일 경우[Fig.

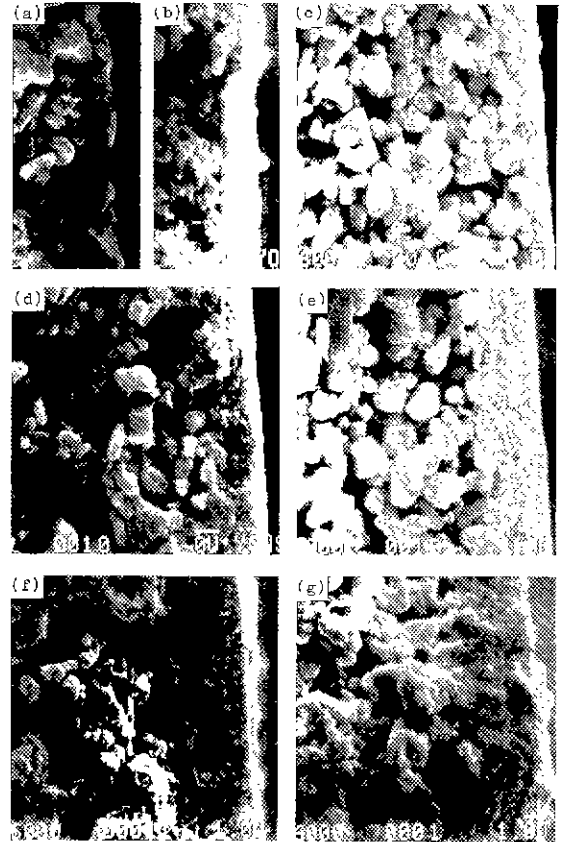


Fig. 2. Variation of TiO_2 layer thickness calcined at 500°C for 2 hrs with the dipping time. (a) 1, (b) 4, (c) 7, (d) 10, (e) 20, (f) 30, and (g) 40 min.

2(a)]에는 코팅시간이 짧기 때문에 박막의 형성 여부가 불확실할 뿐만 아니라 두께가 균일하지 않아서 생성된 층이 분리막으로 부적합하다고 할 수 있다. 반면에 4분 이상 침적시켰을 경우는 1~4 μm 정도의 일정한 두께를 갖는 박막이 형성되었으며 침적시간이 4분일 때 1 μm 인 층이 40분일 때는 3.8 μm 정도로 두꺼워짐을 알 수 있다. Fig. 2에서 측정된 박막의 평균 두께를 침적시간의 제곱근에 대해 도식화하면 Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 박막의 두께는 \sqrt{t} 에 대해서 직선적으로 변화되고 있다. 이들 데이터는 모세관력을 일정하게 유지시키기 위하여 담체 뒷면에 여과지를 부착시킨데서 발생할 수 있는 실험오차를 감안한다면 서로 일관성(consistency)이 있을 뿐만 아니라 제 2장의 식 (14)와도 좋은 일치를 보여주고 있다. Fig. 3에서 직선의 기울기 [식 (14)의 비례상수 K_p] 값은 실험적으로 구한 결과 0.62 $\mu m/\sqrt{min}$ 정도이었으며 이들 데이터에 대한 자세한 내용은 다음 4.2절의 slipcasting model 분석에서 다시

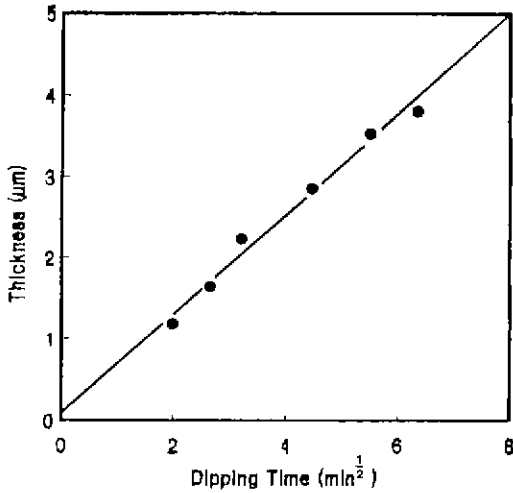


Fig. 3. Variation of TiO₂ layer thickness calcined at 500 °C for 2 hrs with the dipping time.

설명하고자 한다. 또한 $t=0$ 일 때 외삽법에 의한 직선의 절편, 즉 코팅되기 전의 두께가 0이 아니고 0.05 μm 정도가 되는 이유는 졸-겔 코팅 공정이 끝난 후 졸을 제거할 때 완전히 제거되지 않고 표면에 부착되어 남아있는 약간의 졸의 영향으로 생각할 수 있다. 일반적인 slipcasting 또는 졸-겔 코팅 공정에서 코팅시간이 1~2분 내외인 점에 비하면 본 실험에서의 코팅시간이 매우 길다고 할 수 있다. 이는 본 실험에서 사용한 코팅용 TiO₂ 졸의 농도가 1 wt% 정도로 문헌상의 값(6~10 wt%)^{10,11)}보다 낮아서 초기에 겔화농도에 도달되는데 오랜 시간이 걸릴 뿐만 아니라 겔층의 성장에도 많은 시간이 소요되기 때문이다.

4.2. Slipcasting Model에 의한 분석

졸-겔 코팅법에 의한 박막형 여과막의 효율적인 제조 및 미세구조 특성 규명을 위하여 겔층의 형성 및 막의 두께 성장 속도와 공정 변수들과의 정량적인 관계를 분석한 결과는 다음과 같다.

Slipcasting model 식 (14)에 의한 박막 두께 성장 및 겔층의 미세구조 특성분석에 필요한 공정변수와 그들의 값들이 Table 1에 주어져 있다. Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 k 와 $k_c k_t$ 의 값은 본 모델의 가정에서 언급한 실린더형 기공에 대하여 일반적으로 흔히 사용되고 있는 값¹¹⁾ 2.5와 5를 각각 취하였으며 담체의 기공반경(R)과 기공율(θ_c)은 본 논문의 전편¹⁾에서 측정된 값들이다. 반면에 TiO₂ 입자의 단위체적당 표면적(S_v)은 본 논문에서 사용한 TiO₂ 졸을 제조한 직후 응집이나 입자성장이

Table 1. System Parameters Used for the Calculation of TiO₂ Layer Thickness by the Slipcasting Model.

Molecular weight of TiO ₂ [g/mol]	79.88
Density of TiO ₂ (rutile) [g/cm ³]	4.26
S_v [m ⁻¹]	10 ¹⁰
γ [N/m]	72.8 $\times 10^{-3}$
R [m]	1.5 $\times 10^{-7}$
θ_s	0.4
C	0.00237
η [N/m sec]	10 ⁻³
porosity of calcined layer [θ_c]	0.35
k_t	2.5
$k_c k_t$	5.0

일어나기 전의 입자입자에 대한 것으로서 SEM으로는 관찰할 수 없었기 때문에 TEM으로 대략 계산한 반경이 0.3 nm 정도의 입자들에 대한 이론적인 비표면적과 TiO₂의 이론밀도로부터 구하였다. 또한 분산매에 대한 표면장력(γ)과 점도(η)는 실온에서의 물에 대한 값들이며 졸내의 고체 입자의 체적분율(C)은 1 wt%의 졸농도와 TiO₂의 이론밀도 값으로 계산할 수 있었으며 하소겔층의 기공율(θ_c)은 본 연구에서 사용한 1 wt% TiO₂ 졸을 장시간 담체위에 침적시켜 얻은 겔을 500°C에서 2시간 동안 하소시킨 후 측정하였다.

졸-겔 코팅 공정에 대한 slipcasting model의 응용성을 규명하기 위하여 다공성 알루미늄 담체표면에 코팅한 TiO₂ 박막의 두께 성장에 대한 본 실험에서의 데이터 (Fig. 2와 Fig. 3)를 분석하였다. 모델 분석에 필요한 젖은 겔층의 두께(L_g)는 실험적으로 직접 측정할 수 없기 때문에 Table 1에 주어진 데이터와 식 (14)를 이용하여 임의의 겔화농도와 이에 대응하는 젖은 겔층의 기공율(θ_g)에서 우선 K_g , ΔP_g 및 L_g 값을 계산한 다음 L_g 값으로부터 구한 하소겔 층의 두께(L_c)와 실험적으로 측정된 L_c 값이 서로 일치하게 되는 조건에서의 겔화농도를 본 실험에서 사용한 1 wt%(0.126 mol/l) TiO₂ 졸이 담체 기공입구에서 겔화하는 데 요구되는 농도로 정의하였다. 모델 분석에 의한 하소층의 두께(L_c)는 젖은 겔층을 500°C에서 하소시켰을 때 단지 담체에 대한 수직방향으로만 수축이 일어난다고 가정¹⁷⁾한다면 하소층의 기공율(θ_c)과 젖은 겔층의 두께(L_g) 및 기공율(θ_g)로부터 $L_c \times \theta_c = L_g \times \theta_g$ 의 관계식에 의하여 구할 수 있었다. 이들에 대한 계산 결과중 코팅시간이 4분일 때에 대한 일례가 Table 2에 주어져 있다.

Table 2. Parameters Calculated for Different Gelling Concentrations in the Slipcasting Model (Dipping Time: 4 min).

Gelling concentration [mol/l]	θ_g	$K_g \times 10^{21}$ [m ²]	$\Delta P_g \times 10^{-4}$ [N/m ²]	L_g [μm]	L_c [μm]
2	0.96	1230	88.1	187	11.5
4	0.93	273	92.8	63	6.8
6	0.89	107	94.5	32	5.4
8	0.85	53	95.3	20	4.6
10	0.81	30	95.8	13	3.8
12	0.78	18	96.2	9	3.1
14	0.74	11	96.4	6	2.4
16	0.70	7	96.6	5	2.3
18	0.66	5	96.7	4	2.1
20	0.63	3	96.8	3	1.7
22	0.59	2.4	96.9	2.4	1.5
24	0.55	2	96.9	2	1.4
25	0.53	1.3	96.9	1.8	1.3
26	0.51	1.1	96.9	1.6	1.2

실험결과에 의하면 침적시간이 4분일 때 하소한 막의 두께는 1.3 μm (Fig. 3) 정도이므로 Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 겔화 농도가 대략 25 mol/l 인 범위에서 계산된 결과가 실험값과 거의 일치한다. 따라서 TiO₂ 겔층 형성시 겔화 농도는 대략 25 mol/l 라고 할 수 있으나 져는 겔층의 기공율(θ_g)이 예상외로 0.53 정도의 작은 값을 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 제 3장의 실험 방법에서 언급한 바와 같이 담체의 모세관력을 일정하게 유지시키는 방법이 불충분할 뿐만 아니라 사용한 TiO₂ 졸의 고체 입자 함량이 낮아서 일정두께의 겔층이 형성되기 이전에 담체의 기공이 물로 포화되어 겔층 형성을 위한 구동력이 어느 정도 감소하게 되므로 실제 실험 상에서 측정된 하소 겔층의 두께는 담체가 충분히 두꺼워서 코팅시간 동안 모세관 압력차(ΔP_g)가 일정한 값을 유지한다는 가정하에 계산된 두께보다 작아지기 때문이다. 또한 엄밀한 의미에서 slipcasting 경우와는 달리 졸의 입자가 아주 미세하므로 코팅초기에 입자의 일부가 담체의 기공속으로 침투되어 실제 코팅층의 두께 성장이 약간 지연됨과 동시에 이에 따른 두께 측정의 오차에 기인될 수도 있다. 따라서 Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 겔화농도가 증가할수록 막의 두께는 얇아지므로 계산에 의한 겔화농도 25 mol/l 는 실제 겔화 농도보다 약간 큰 값이라 할 수 있으며 겔화 농도와 져는

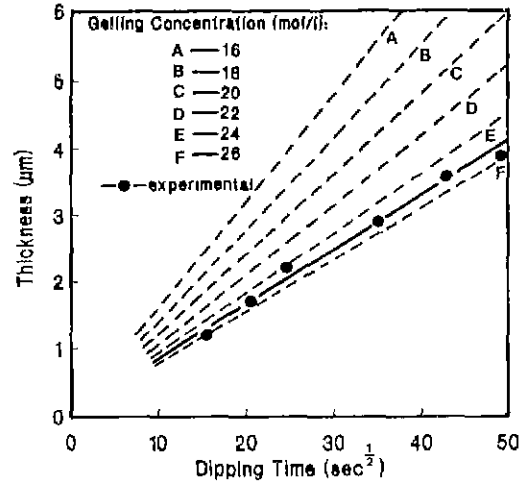


Fig. 4. Variation of TiO₂ layer thickness calcined at 500 °C for 2 hrs with the dipping time: solid line - experimental values and dotted line - values calculated by the slipcasting model

겔층의 기공율은 반비례하므로 이론상으로 구한 져는 겔층의 기공율도 작게 계산된 것으로 생각된다.

Slipcasting model에 의한 침적시간과 코팅층의 두께 변화와의 관계를 규명하기 위하여 Table 2에서와 같은 겔화농도와 침적시간에 따른 하소층의 두께변화가 Fig. 4에 주어져 있다. 실험적으로 측정된 코팅층의 두께는 코팅시간의 제곱근에 비례 (Fig. 3 참조)하고 있어서 model 식 (14)과 잘 일치하고 있으며 실험 데이터를 식 (14)를 이용하여 회기분석(regression)하였을 때 본 실험의 전 코팅시간 범위에서 실험적으로 측정된 코팅층의 두께를 가장 잘 묘사할 수 있는 겔화 농도는 Table 2에서와 거의 비슷한 25 mol/l 정도였다. 따라서 본 실험의 알루미늄 담체와 TiO₂ 졸을 이용한 졸-겔 코팅 공정은 slipcasting model에 의하여 정량적으로 설명될 수 있을 뿐만 아니라 Table 2와 Fig. 4의 결과로부터 TiO₂ 졸의 겔화농도는 25 mol/l 정도이며 져는 겔층에서의 기공율 (θ_g), 투과율(K_g) 및 압력차(ΔP_g)는 각각 0.53, $1.3 \times 10^{-21} \text{m}^2$, 그리고 $96.9 \times 10^4 \text{N/m}^2$ 임을 알 수 있었다. 또한 코팅시간에 따른 져는 겔층의 두께(L_g) 변화는 $L_g = 0.86 \sqrt{t[\text{min}]}$ 의 직선적인 관계식으로 표시될 수 있었다. 특히 본 실험에서 사용한 TiO₂ 졸의 겔화농도가 25 mol/l 정도의 높은 값을 갖고 있어서 졸-겔 코팅시 형성되는 져는 겔층이 조밀하여 건조 및 열처리 과정에서의 수축율이 작기 때문에 본 논문의 전편¹⁾에서와 같이 균열이 없는 박막재료가 용이함을 알 수 있다. 즉, 겔화농도는

졸의 입자크기, pH, 및 입자의 표면전기화학적 특성에 좌우되는 반면에 높은 겔화농도에 의한 조밀한 겔층이 형성될수록 열처리 과정에서의 수축에 의한 균열발생이 억제될 수 있다고 할 수 있다. 따라서 차후 졸의 종류 및 특성에 따른 겔화농도와 코팅층의 균열 발생 정도와의 정량적인 관계규명이 졸-겔 코팅법에 의한 세라믹 막의 효율적인 제조에 매우 중요한 지침 자료가 될 것이다.

5. 결 론

졸-겔법에 의한 다공성 알루미늄이나 담체표면에 코팅한 TiO₂ 박막의 두께는 500°C에서 2시간 동안 하소하였을 때, 침적시간(4~40분)에 따라 1.3~3.8 μm 정도로 증가하였다. 하소전의 젖은 질층 및 하소 박막의 두께 성장은 slipcasting model에 의하여 정량적으로 잘 설명할 수 있었으며 이들 두께는 시간의 제곱근에 비례하고 비례상수는 각각 0.86 μm/√min와 0.62 μm/√min이었다. TiO₂졸의 겔화농도는 25 mol/l 정도이었으며 젖은 질층에서의 기공율, 투과율 및 압력차는 각각 0.53, 1.3×10⁻²¹ m², 그리고 96.9×10² N/m²임을 알 수 있었다. 또한 겔화농도가 높을수록 조밀한 질층을 형성하게 되어 수축에 의한 균열 발생이 억제되기 때문에 균열이 없는 세라믹막의 제조가 용이하였다.

감사의 글

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

REFERENCES

1. S.H. Hyun and Y.M. Choi, "Characteristics of Alumina-Supported TiO₂ Composite Ultrafiltration Membranes Prepared by the Sol-Gel Method," *J. Korean Ceram. Soc.*, **29**(2), 107 (1992).
2. H.K. Lonsdale, "The Growth of Membrane Technology," *J. Membrane Sci.*, **10**, 81 (1985).
3. 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, Wiley-Interscience Publication, New York (1988).
4. M.A. Anderson, M.J. Gieselmann and Q. Xu, "Titania and Alumina Ceramic Membranes," *J. Membrane Sci.*, **39**, 243 (1988).
5. R.L. Goldsmith, "Special Issue on Ceramic Membranes," *J. Membrane Sci.*, **39**, 195 (1988).
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 (1988).
7. 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).
8. T.R. Jones and C. Gould, "Porous Mullite," UK Patent Application, GB 2.153,807,A, (1985).
9. A. Kaiser and H. Schmidt, "Generation of SiO₂-Membranes from Alkoxysilanes on Porous Supports," *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 261 (1984).
10. A. Larbot, J.P. Fabre, C. Guizard, and L. Cot, "New Inorganic Ultrafiltration Membranes: Titania and Zirconia Membranes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(2), 257 (1989).
11. 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 (1985).
12. D.S. Adcock and I.C. McDowall, "The Mechanism of Pressing and Slip Casting," *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**(10), 355 (1957).
13. P.H. Dal and W.J.H. Berden, in "Proceeding of the 4th International Conference on Science of Ceramics," Edited by G.H. Stewart, p. 113, Brit. Ceramic Soc. (1968).
14. K. Graham and L. C. Madeley, *Can. J. Chem.*, **36**, 1649 (1958).
15. A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces* (4th Ed.), pp. 501, John Wiley & Sons, New York (1982).
16. P.C. Carman, "Fluid Flow through Granular Beds," *Trans. Inst. Chem Eng.*, **15**, 150 (1937).
17. 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 (1984).