

다공성 세라믹 복합막의 제조 및 응용

김계태*, 현상훈
연세대학교 재료공학부, *연세대학교 CT사업단

1. 서 론

막분리 공정은 분리하고자 하는 물질의 물리적 크기 및 구동력에 따라 정밀여과 (microfiltration), 한외여과 (ultrafiltration), 역삼투 (reverse osmosis), 투석 (dialysis) 및 전기투석 (electrodialysis) 공정 등의 액상분리공정과 기체분리공정(gas separation)으로 구분할 수 있다. 이러한 막분리 공정은 Fick이 1865년 최초의 유기질 합성막인 nitrocellulose 를 개발한 이후 현재에는 polysulfones, polyvinylidene fluoride 및 cellulose acetate 등과 같은 다양한 종류의 유기질 막이 개발되어 실용화되고 있다. 유기질 막은 타재료에 비하여 비교적 오랫동안 연구 개발되었을 뿐만 아니라 상업적으로 응용할 수 있을 정도의 선택적 투과성 및 투과율을 갖고 있지만 재료의 특성상 낮은 열적 안정성, 높은 조업압력에 의한 막의 퇴화, 용매 및 미생물 등에 의한 막의 분해 저항성이 낮은 단점을 갖고 있다. 막분리 공정의 응용성을 넓히기 위해서는 가혹한 조업조건 하에서도 막의 분해 및 미세구조의 변형 없이 사용할 수 있는 재질의 막 개발이 요구되고 있으며¹⁾ 이의 대체재료로서 높은 열적, 화학적, 기계적 및 생물학적 안정성을 갖고 있는 세라믹 막이 각광을 받고 있다.

세라믹 막²⁻⁵⁾은 1940년대 Corning Glass Co. 가 제조한 Vycor 타입의 유리질 막과 미국의 Manhattan Project에서 개발된 UO_2 핵연료 제조를 위한 UF_6 동위원소 기체분리용 막의 개발이 그 시초라 할 수 있다.⁶⁾

기체분리용 막에서 시작한 세라믹 막이 상업적으로

개발된 분야는 액상 막분리용이 그 시초라 할 수 있다. 1965년에 Kraus 등⁷⁾이 Vycor 타입의 다공성 유리가 높은 텔염효율을 갖는 반투막으로 사용될 수 있다는 보고 아래 유리막^{8,9)}을 포함한 세라믹 막의 개발에 많은 관심이 집중되어져 왔으나 상업적 목적으로 연구개발이 활발히 이루어지기 시작한 것은 1980년대에 이르러 정밀여과 공정에 부분적으로 응용되면서부터이다. 현재 세라믹 정밀 여과막은 기공크기가 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 정도까지 제조할 수 있는 단계에 이르렀으며 이러한 범주내의 정밀 여과막은 상업적 생산단계에 있다. 반면에 한외 여과용 세라믹 막은 결합이 없이 재현성 있게 제조하기가 어려울 뿐만 아니라 막의 균일성, 기공크기 및 분포와 같은 미세구조 세어와 막의 표면특성 개질이 어려워 아직도 연구단계 수준에 있다. 한외 여과막 중에서 기공크기가 큰 막은 실제 활용되고 있으나 투과율이 낮고 분획 분자량이 높고 명확하지 않은 것이 문제점으로 지적되고 있다.

세라믹 막이 분리/회수/농축등의 분야에서 효율적으로 사용되기 위해서는 용도에 따른 다양한 종류의 재질 및 기공크기 뿐만 아니라 좁은 기공크기 분포 및 높은 투과율을 갖는 세라믹 복합막 합성기술 개발이 이루어져야 한다. 일차적으로 세라믹 막의 투과율을 높이기 위해서는 분리막 층의 두께가 $10 \mu\text{m}$ 정도 이하로 매우 얇아야 만하는데 세라믹스의 특성상 이정도 두께의 튜브 또는 일체형 (monolith 또는 honeycomb) 타입으로는 성형이 어려울 뿐만 아니라 공정 상에서 요구되는 기계적 강도도 얻을 수 없기 때문에 거대기공을 갖는 다공성 담체상

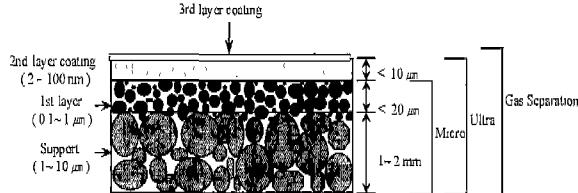


Fig. 1. Schematic diagram of the ceramic composite membrane.

에 미세 기공을 갖는 중간층과 분리막층 등을 차례로 코팅한 다층 구조를 갖는 세라믹 복합막¹⁰⁻¹³⁾이 주로 연구 되어지고 있다.

2. 세라믹 복합막의 합성

2-1. 복합막의 구조

다공성 세라믹 막은 막의 기공구조에 따라 supported membrane(복합막)과 unsupported membrane(monolith)으로 크게 대별할 수 있으며, 형태에 따라 hollow fiber, flat plate, honeycomb, multi-channel 및 tube 형상으로 구별될 수 있는데 이들의 유형에 따라 막의 제조 방법도 다양하다. 동일한 재질과 기공크기 및 기공율을 갖는 세라믹 막의 유체 투과율은 막의 두께에 반비례하므로 높은 투과율을 얻기 위하여 가능한 한 두께를 얇게 하는 것이 바람직 하지만 두께가 얇아짐에 따라 세라믹스의 특성상 성형이 어려울 뿐만 아니라 기계적 강도가 낮기 때문에 실용성이 없다. 특히 액상분리 공정은 일반적으로 기체분리와는 달리 고압 공정이므로 막의 기계적 강도가 높아야만 한다. 따라서 일반적으로 Fig. 1과 같은 기공이 큰 지지체 위에 슬립캐스팅법이나 슬러리 코팅법을 이용하여 기공크기가 0.1 ~ 1 μm 정도인 정밀여과막 층을, 그리고 그 위에 콜-겔 코팅법을 이용한 한외여과막 층을 형성시키는 방법으로 제조한 비대칭(asymmetrical) 기공구조를 갖는 복합막형태의 세라믹 막을 제조하여 주로 사용하고 있다. 그림에서 보는바와 같이 지지체 위의 정밀여과막 층의 두께는 20 μm 이하 정도이며 한외여과막의 경우에는 10 μm 이하가 대부분이나 가능한 결함이 없는 범위 내에서 두께는 얇아야 한다. 복합막 합성시 분리막층(코팅층)의 코팅여부, 코팅층의

균질성, 결합 유무 및 담체와 코팅층간의 결합력 등이 가장 문제시되며 이는 코팅용 줄/슬러리의 특성뿐만 아니라 기본 담체의 기공크기 및 분포와 표면조도등에 의하여 민감하게 좌우되므로 기본 담체 제조가 가장 중요한 단계라고 할 수 있다. 담체는 실제 분리효과는 무관하나 막의 기계적 강도를 유지하면서 유체 흐름에 대한 저항성이 없어야 하므로 가급적 균일한 크기의 거대 기공 구조가 요구된다. Fig. 1에서와 같이 맨 아래층은 정밀/한외여과막의 지지체로서 높은 기계적 강도를 갖기 위하여 일반적으로 1 ~ 2 mm 정도의 두께를 갖고 있으며 기공크기는 용도에 따라 다르지만 1 ~ 10 μm 정도이다.

2-2. 담체의 제조

현재 담체 제조에 주로 사용되고 있는 방법은 압출 성형, 슬립 캐스팅법 및 테입 캐스팅법 등인데 이중 압출 성형법은 대량생산이 용이하고 튜브 또는 일체형 타입의 다공성 담체를 제조하는데 적합하며 비교적 기공크기(대개 0.1 ~ 10 μm)가 큰 담체 제조에 주로 사용된다. 슬립 캐스팅법은 슬립제조에 사용된 세라믹 파우더 입자의 크기에 따라 압출 성형법에 비하여 훨씬 작은 기공크기(대개 0.1 ~ 1 μm)와 좁은 기공분포를 갖고 있음은 물론 표면 미세구조가 균일하여 정밀여과/한외 여과막이나 가스 분리막의 담체제조에 적합한 방법이지만 대형막의 제조나 대량 생산에 한계가 있다. 테입 캐스팅법은 압출 성형법으로 제조한 담체와 비슷한 기공특성(대개 0.1 ~ 10 μm)을 갖는 평판형 담체 제조에 이용되고 있다. 이러한 방법으로 제조된 담체의 기공크기가 0.1 μm정도일 경우에는 액체투과율이 매우 적기 때문에 한외여과막의 지지체 보다는 기체 분리용 담체로 주로 사용되고 있다.

2-3. 정밀여과막 합성

대부분의 액상분리용 복층막은 압출 성형법으로 제조한 거대기공의 지지체 위에 0.1 ~ 1 μm의 기공크기를 얻을 수 있는 슬러리를 코팅하는 방법에 의하여 제조된다. 분리막 층의 기공크기는 코팅용 슬러리의 입자크기를 변화시킴으로써 용도 및 목적에 따라 제어할 수 있다.

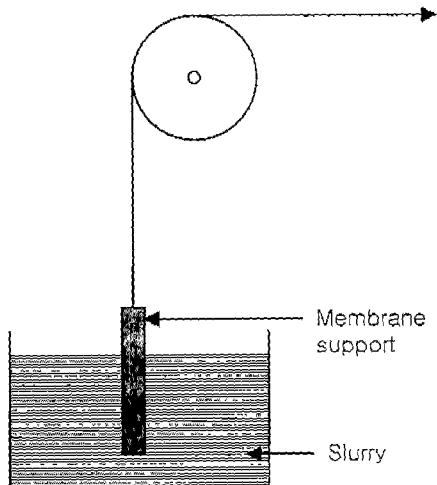


Fig. 2. Slurry coating apparatus for dip-drawing.

담체 내에 슬러리를 주입하여 코팅하는 슬러리 코팅은 다공성 담체 내의 기공에 의한 모세관 압력차에 의하여 슬러리내의 고체 입자들이 담체 표면으로 이동함에 따라 코팅층을 형성시키는 방법으로서 코팅시간에 따라 코팅층의 두께를 조절할 수 있다는 장점이 있다. 반면에 일반적인 슬러리 코팅법은 담체 내에 담겨있는 슬러리 위치에 따라 수압차가 다르므로 코팅층의 두께가 달라지게 된다. 특히 막의 길이가 길 경우에는 위치에 따라서 코팅층 두께가 다르기 때문에 건조시 용매의 표면증발 속도 차이와 열처리시 두께차에 의한 열응력 발생으로 인하여 막내에 결함 또는 crack이 발생하기 쉽다. 이

러한 막의 위치에 따른 코팅층의 두께를 균일하게 하기 위하여 침지 인상법, 역침지-인상법¹⁴⁾ 그리고 일정량의 슬러리를 코팅하고자 하는 담체 표면에 주입하여 자유 낙하¹⁵⁾ 시키는 등의 다양한 슬러리 코팅 방법들이 사용되어지고 있다. 침지 인상법은 Fig. 2에서와 같이 담체의 바깥면에 슬러리 코팅을 하는 경우에 주로 이용되고 있으며 코팅층의 두께는 슬러리의 농도 및 담체의 인상속도 등을 변화 시킴으로써 조절 할 수 있다. 반면에 역침지-인상법은 튜브 타입의 담체 내부를 코팅하기 위하여 고안된 방법으로 Fig. 3과 같이 튜브 타입 담체의 안쪽면에 슬러리 코팅을 하는 경우에 이용되고 있는데, 코팅용 슬러리를 담체 내부에 완전히 채운 후 밸브 B를 조절하여 슬러리가 일정한 속도로 아래쪽으로 빠져 나가면서 코팅을 시키는 방법이다. Fig. 4는 역침지-인상법으로 다공성 담체 표면에 슬러리 코팅한 정밀 여과용 복합막의 파단면을 보여주고 있다.

2-4. 한외 여과막의 합성

한외 여과막은 담체(기공크기 0.1 μm)상에 주로 졸-겔 코팅법에 의하여 2 ~ 50 nm 정도 기공크기를 갖는 분리막층을 코팅하여 합성되고 있다. 졸-겔 코팅법에 의한 코팅층의 특성은 졸의 특성(농도, aging time 및 pH)뿐만 아니라 담체의 기공크기 및 분포와 표면조도(roughness) 등에 매우 민감하게 좌우되기 때문에 균열이 없고 재현성 있는 코팅막을 제조하기 위하여서는 이들에 대한 최적화가 이루어져야만 한다.¹⁶⁻²⁰⁾ 슬립 캐스팅법과 유사한 졸-겔 침지 코팅법은 슬립 대신에 훨씬 작은 입자들이 분산된 졸 입자들이 담체의 기공입구 안으로 조금은 침투한 후에 결화되어 겔층이 생성¹⁸⁾ 되기 때문에 건조 후에도 슬립 캐스팅에서와는 달리 층이 분리되지 않고 담체 표면에 결합되어 박막을 형성하게 된다. 졸-겔 침지 코팅의 경우 주요 물질이동의 구동력인 기공 곡면에서의 모세관 압력 ΔP_c 는 다음과 같은 Laplace 식으로 표시될 수 있다.

$$\Delta P_c = \frac{2\gamma}{r} \cos \theta \quad (1)$$

식 (1)에서 γ (N/m)는 졸의 표면장력, r (m)은 모든

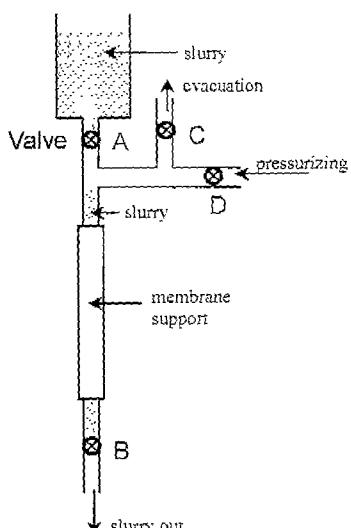


Fig. 3. Diagram of the slurry coating apparatus.

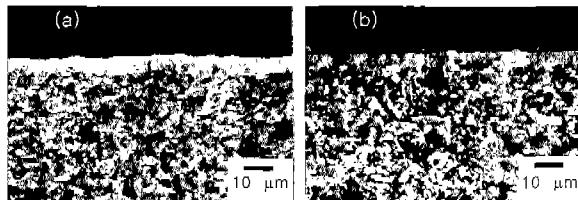


Fig. 4. SEM micrographs of fracture surface of zirconia : (a) top and (b) bottom.

기공이 실린더형이라고 가정했을 때의 기공 반경, 그리고 θ 는 졸과 담체와의 접촉각을 의미한다. 모세관 압력 차는 기공반경에 비례하므로 담체의 기공분포가 균일할 수록 담체내에 모세관력 구배가 없기 때문에 균열이 없는 균질한 코팅막을 얻기가 용이하다. 그러나 실제 다공성 담체는 기공 크기가 일정하지 않고 어느 정도 분포를 갖고 있을 뿐만 아니라 기공 형상도 완전한 구형이나 실린더형이 아니며 표면도 거칠기 때문에 자연히 기공을 통한 유체 이동 속도가 불균일하게 되어 졸-겔 침지 코팅법으로는 균일한 두께의 코팅층 형성이 용이하지 않다. 또한 담체의 기공크기에 비해 졸의 입자크기가 작을 수록 담체 기공 입구에서 졸이 겔화농도에 도달되기 어

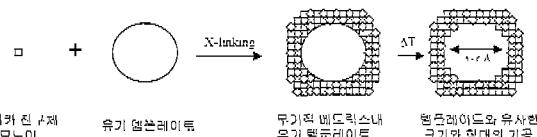


Fig. 5. Procedure of pore formation by organic-templating method.

렵기 때문에 코팅자체가 어려워질 뿐만 아니라 코팅이 되더라도 건조 및 열처리 과정에서의 큰 수축율에 의한 균열이 쉽게 발생하게 된다.

반면에 가압 졸-겔 코팅법²¹⁾ (pressurized sol-gel coating)은 침지코팅법이 갖고 있는 균열발생, 재현성 및 접착력등의 문제점을 용이하게 해결할 수 있는 방법으로서 담체의 표면코팅이 아니라 주로 기공내부에 코팅 (pore filled coating) 층이 형성되도록 하는 것이다. 침지 코팅에 의한 표면코팅에서와는 달리 건조 및 열처리시 응력이 연속적으로 걸리는 면적이 작아져 코팅층의 균열발생확률이 현저히 저하될 뿐만 아니라 접착력이 증가하여 박리현상도 방지될 수 있으며 또한 담체의 표면 조도에도 별 영향을 받지 않는 장점이 있다.

Table 1. Application and Major Advantages of Ceramic Membranes¹⁾

Industry/Field	Use	Major advantage
Food and beverages	Clarifies and sterilizes fruit juices and vinegar, concentrates and homogenizes milk and eggs; separates constituents in whey; removes phenols, tannins, colors, and heat-unstable proteins for wine; membrane emulsification	Resistance to alkaline cleaning solutions; being steam sterilizable; consistent pore size
Biotechnology/Pharmaceutical	Concentrates vaccines and enzymes; purifies amino acids, vitamins and organic acid; removes viruses from culture broths	Being steam sterilizable; consistent pore size
Gas Separation	Removes hydrogen from refinery stream, and carbon dioxide and hydrogen sulfide from natural gas; nitrogen/oxygen enrichment; methane recovery in mining operation	Thermal stability; resistance to reode
Environmental control	Removes precipitated radionuclides and metal oxides, wastewater processing and dewatering of hazardous wastes, recycling of machining coolants, degrades PCBs	Resistance to acid, alkaline and peroxide solutions; thermal resistance
Petrochemical	Waste-oil hydrogenation process (Regelube); catalytical dehydrogenation of large molecules at low temperature and pressures; coal gasification	Thermal stability; solvent resistance
Metal refining	Removes impurities and undesirable metal oxides for molten aluminum, magnesium, and superalloys; removes oils in o/w emulsions	Resistance to cleaning solutions
Electronic	Purification for water, acids, solvents, and organic compounds	Resistance to acid
Catalytic membrane reactor	hydrocarbon oxidation; hydrogenation; hydrogen production	Thermal stability
Photocatalytic membrane reactor	Oxidation of carbon monoxides, cyanide, sulfite;decarboxylation, dehalogenations of THM and TCE	Solvent resistance

Table 2. Practical Applications and Pore Sizes of Microfiltration Ceramic Membranes

Field/Industry	Application(pore size μm)
Dairy	Bacteria removal from milk(0.2~1.5 μm), concentration of pasteurized skimmed milk(0.2 μm), and whole milk(0.1~0.2 μm)
Food/beverage	concentration of whey protein(0.1~0.2 μm), and lactic curds(0.2 μm), clarification of fruit juices(0.2~0.5 μm), and wine(0.1~0.2 μm), vinegar filtration(0.1~0.2 μm), bacteria removal from "Cold" sterile beer(0.2~0.5 μm), recovery of beer from beer yeast/tank bottom(0.12~1.8 μm)
Biotechnology	Filtration of yeast(0.2~1.6 μm) and cell debris(0.2~1 μm), plasma separation(0.2~1 μm)
Water treatment	Production of drinking water(0.05~0.2 μm), bacteria removal from water(0.2 μm)
Waste water treatment	Treatment of textile and paper industry effluents(<0.2 μm), concentration of latex waste waters(<0.2 μm), oily water treatment(0.2~0.8 μm), recovery and reuse of machining coolants(0.05~3 μm)

2-5. 기체 분리용 복합막의 합성

종래에는 입자 크기가 10 nm 이하인 줄을 이용하여 세라믹 막 제조를 위한 가장 효율적인 방법이라고 할 수 있는 줄-겔 코팅법으로 기체분리용 세라믹 복합막 합성 또는 표면 개질 후 knudsen 유동 및 표면흡착 및 이동 메카니즘에 의한 기체 분리가 주를 이루었으나 줄 입자 크기에 의하여 인위적으로 기공크기를 제어할 수 있으나 결함이 없이 5-6 Å 정도의 기공크기를 갖는 세라믹 복합막 합성에는 한계가 있어 최근에는 줄-겔 코팅법에서와 같이 인위적으로 막의 기공크기를 제어하는 것이 아니라 기본적으로 미세기공을 갖는 제올라이트, 탄소, 비정질 나노 기공성 실리카 분자체를 이용한 분자체가 룸 메카니즘에 의한 기체 분리연구가 활발히 진행되고 있다. 일례로 균일한 기공크기(대략 5.5 Å)를 가지며 탄소 분자체 보다 열적 안정성이 우수한 ZSM-5계 제올라이트 복합막²²⁾은 수열합성법에 의하여 결정입자들을 다공성 담체의 기공 내부 또는 표면에 가급적 단층 구조로 침착(deposition)시킴으로서 제조될 수 있는데 높은 분리효율을 얻기 위해서는 제올라이트 입자간 공극을 비다공성인 다른 물질로 채워 완전한 기체블루과성(gas-tightening)층이 되도록 해야만 한다. 한편 비정질 나노

기공성 실리카 복합막은 기존의 줄-겔 코팅 기술을 보완한 방법으로서 유기-템플레이트(template)를 함유한 줄을 다공성 담체상에 코팅한 후 열처리 하면 비정질 실리카 매트릭스내에 분산된 분자크기의 템플레이트가 제거되어 Fig. 5와 같이 그 자리가 공극(기공)화 됨으로써 사용한 템플레이트의 종류와 양에 따라 주문형(tailor-made) 미세기공의 실리카 골격구조를 갖는 막의 형태로 제조될 수 있다.^{23, 24)}

유기 템플레이트를 이용한 줄-겔법으로 합성한 막은 기존의 제올라이트 막의 장점을 갖고 있을 뿐만 아니라 제올라이트 막의 단점으로 지적된 재현성 및 결합제거 면에서 용이한 것으로 평가되고 있지만 아직은 연구단계이다.

3. 세라믹 복합막의 응용

세라믹 막은 높은 기계적 강도, 고온에서의 열적 안정성, 화학적 안정성 및 생물학적 안정성이 요구되는 가혹한 조업조건 하에서도 적용할 수 있다는 장점이 있어 Table 1에서 보는 바와 같이 다양한 분야에서의 적용이 가능하다.¹⁾ 특히 조업조건이 가혹한 금속세정 공정이나 유정으로부터 나오는 소금이 함유된 오일 폐수처리 및 석탄 가스화와 같은 고온공정 뿐만 아니라 기타 유기질 막을 사용함에 따라 본래의 맛을잃어버릴 수 있는 식음료 분야에 이르기까지 광범위한 분리공정에의 응용성²⁵⁻²⁸⁾이 기대되고 있다. 세라믹 막분리 공정 중에서도 정밀여과를 이용한 분리 공정이 현재 실용화가 가장 많이 이루어지고 있으며 분리막 시장규모 면에서도 가장 큰 비중을 차지하고 있다. Table 2는 정밀 여과용 세라믹 막이 실제로 응용되는 분야 및 용도에 따른 막의 기공크기를 보여주고 있다. 세라믹 막은 낙농에서 폐수처리에 이르는 다양한 분야에서 적용되고 있으며, 특히 막분리 공정 후 유기질 막에 비하여 맛의 품질이 우수하기 때문에 식품 공업에서 상당히 많이 활용되고 있는데 그 중에서도 과일 쥬스의 청정 공정이 가장 성공적으로 이루어지고 있다.¹¹⁾ 일반적으로 쥬스등을 청정할 경우에는 약 0.2 ~ 0.5 μm 의 기공크기를 갖는 막을 사용하며, 와인의 경우는 0.1 ~ 0.2 μm 정도 크기의 기공을 갖는 정밀여과막을

사용한다. 또한 세라믹 막을 이용한 정밀여과는 쇠수나 용수처리에도 매우 효율적이며 경제적인 공정으로 많은 응용이 이루어지고 있다. 일반적인 수처리에 있어서는 대개 기공크기가 0.2 μm 인 막을 사용하는데 이는 물속의 부유물, 미생물, 박테리아 또는 대장균 등이 막의 기공 크기보다 커서 막분리 공정시에 완전히 제거될 수 있기 때문이다. 반면에 세라믹 막을 이용한 한외여과 및 기체 분리 공정의 상업화 정도는 정밀여과에 비해 훨씬 뒤지고 있다. 이는 한외여과 및 기체분리에 적합한 기공크기(평균기공크기 0.5 ~ 100 nm 정도)와 좁은 분포를 갖고 있을 뿐만 아니라 명확한 분획 분자량(MWCO)과 높은 투과량을 갖는 세라믹 막의 합성이 경제성이나 기술적인 면에서 현재 용이하지 않기 때문이다.

4. 결론

세라믹 막은 막 자체가 가지고 있는 우수한 재질적 특성 때문에 많은 응용가능성을 가지고 있으나 이를 이용한 각종 분리공정 기술은 가격 경쟁력 면에서 볼 때 개발 단계에 있다. 따라서 세라믹 막분리 기술을 상업적으로 응용하기 위해서는 결함이 없고 재현성 있는 막 제조 기술 및 저렴한 제조비용은 물론 미세구조 특성, 표면특성 개질 및 투과효율 향상 방안과 이의 응용기술 개발 등에 대한 보다 많은 연구가 집중되어야 할 것이다.

참고 문헌

- K. K. Chan and A. M. Brownstein, "Ceramic Membranes-Growth Prospects and Opportunities." *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**(4), 703-707 (1991).
- 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).
- L. Cot, A. Larbot, and C. Guizard, "Ultrafilters by the Sol-Gel Process," in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Ed. by John D. Mackenzie, 211-221, Wiley-Interscience Publication, New York (1988).
- M. A. Anderson, M. J. Giesemann and Q. Xu, "Titania and Alumina Ceramic Membranes," *J. Membr. Sci.*, **39**, 243-258 (1988).
- R. L. Goldsmith, "Special Issue on Ceramic Membranes," *ibid.*, **39**, 195-201 (1988).
- B. Z. Egan, Internal Report ORNL/TM-11345, Oak Ridge National Laboratory (1989).
- K. A. Kraus, A. E. Marcinkowsky, J. S. Johnson and A. J. Shor, "Salt Rejection by a Porous Glass," *Science*, **151**(194), 3707 (1966).
- 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).
- S. H. Hyun and G. T. Kim, "Preparation of Microporous Glasses by the Phase-Separation Technique and Their Salt-Rejection Characteristics," *ibid.*, **23**(5), 93-101 (1986).
- R. J. R. Ylhhorn, M. H. B. J. Huis In't Veld, K. Keizer and A. J. Burggraaf, "Synthesis of Ceramic Membranes. Part I. Synthesis of Non-supported and Supported γ -Alumina Membranes without Defects," *J. Membr. Sci.*, **27**, 527-537 (1992).
- R. R. Bhave, *Inorganic Membranes : Synthesis, Characteristics and Applications*, Van Nostrand Reinhold, New York (1991).
- H. P. Hsieh, R. R. Bhave, and H. L. Fleming, "Microporous Alumina Membranes," *J. Membr. Sci.*, **39**, 221-241 (1988).
- A. Larbot, J. P. Fabre, C. Guizard, and L. Cot, "Inorganic Membranes Obtained by Sol-Gel Technique," *ibid.*, **39**, 203-212 (1988).
- S. H. Hyun and G. T. Kim, "Synthesis of Ceramic Microfiltration Membranes for Oil/Water Separation," *Sep. Sci. Technol.*, **32**(18) 2927-2943 (1997).
- S.W. Han, S.Y. Choi, S.H. Hyun, C.G. Jo and H.G. Kang, "Preparation and Characterization of TiO_2 Membranes for Microfiltration," *J. Korean Ceram. Soc.*, **33** (6), 700-708 (1996).
- S. H. Hyun, B. S. Kang and D. J. Choi, "Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation. IV. Permeation Characteristics of γ -alumina Membranes," *ibid.*, **29**(12), 970-980 (1992).
- S. H. Hyun, S. P. Yoon and B. S. Kang, "Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation. III. Examination of Membrane Characteristics by the Gas Permeation Model," *ibid.*, **29**(11), 905-911 (1992).
- S. H. Hyun, J. S. Park and S. Y. Choi, "Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation. II. Preparation and Coating Characteristics of Nanoparticulate TiO_2 Sols," *ibid.*, **29**(9), 739-749 (1992).

19. S. H. Hyun, M. A. Anderson and S. P. Yoon, "Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation. I. Coating Characteristics of Nanoparticulate SiO_2 Sols," *ibid.*, **29**(6), 496-504 (1992).
20. S. H. Hyun and Y. M. Choi, "Analysis of the Sol-Gel Coating Process for the Preparation of Supported TiO_2 Composite Membranes," *ibid.*, **29**(5), 403-409 (1992).
21. S. H. Hyun, S. P. Yoon and J. H. Kim, "Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation : V. Synthesis of Nanoparticulate Silica Membranes by the Pressurized Sol-Gel Coating Technique," *ibid.*, **30**(3), 189-198 (1993).
22. S. H. Hyun, J. K. Song, B. I. Kwak, J. H. Kim and S. A. Hong, "Synthesis of ZSM-5 Zeolite Composite Membranes for CO_2 Separation," *J. Mater. Sci.*, **34**, 3095-3103 (1999).
23. N. K. Raman, M. T. Anderson and C. J. Brinker, "Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas," *Chem. Mater.*, **8**, 1682-1701 (1996).
24. N. K. Raman and C. J. Brinker, "Organic "Template" Approach to Molecular Sieving Silica Membranes," *J. Membr. Sci.*, **105**, 273-279 (1995).
25. J. Arod, B. Bartoli, P. Bergez, J. M. Biedermann, P. Caminade, J. M. Martinet, J. Maurin and J. Rossarie, "Process for the Treatment of a Hydrocarbon Charge by High Temperature Ultrafiltration," Canadian Patent 1,168,590 (1984).
26. O. Padilla-Zakour and M. R. McLellan, "Optimization and Modelling of Apple Juice Cross-flow Microfiltration with a Ceramic Membrane," *J. Food Sci.*, **58**(2), 369-374 (1993).
27. A. Zaidi, K. Simms and S. Kok, "The Use of Micro/ultrafiltration for the Removal of Oil and Suspended Solids from Oilfield Brines," *Water Sci. Technol.*, **25**(10), 163-176 (1992).
28. K. Shimada, T. Amano, S. Yokokura, K. Matsumoto, and H. Ohya, "Effect of the Pore Size of Glass Membrane on Cross-flow Microfiltration of Beer," *J. Brew. Soc. Japan*, **87**(3), 224-229 (1992).

	<p>김 계 태</p> <ul style="list-style-type: none"> • 1980-1984년 인하대학교 요업공학과 학사 • 1984-1987년 연세대학교 요업공학과 석사 • 1993-1998년 연세대학교 세라믹공학과 박사 • 1998-1999년 연세대학교 세라믹공학과 Post-doc. • 1999-2000년 한국과학기술원 Post-doc. • 2000-2001년 연세대학교 BK21 Post-doc. • 2001-현재 연세대학교 첨단재료연구소 전문연구원 • 2001-현재 연세대학교 CT사업단 연구 교수
--	--

	<p>현 상 훈</p> <ul style="list-style-type: none"> • 1966-1970년 연세대학교 화학공학과 학사 • 1970-1972년 연세대학교 화학공학과 석사 • 1975-1977년 연세대학교 세라믹공학과 박사과정 수료 • 1977-1980년 미국 Pennsylvania State University 화학공학과 M. S. • 1980-1982년 미국 Pennsylvania State University 화학공학과 Ph. D. • 1991-1992년 미국 University of Wisconsin-Madison, Visiting Scholar • 1983-현재 연세대학교 세라믹공학과 교수 • 1994-1994년 일본 Yokohama National University, Visiting Scholar • 1998년 미국 Sandia National Laboratory, Visiting Scholar • 2000-현재 연세대학교 제료공학부, 부장 • 2001-현재 연세대학교 첨단재료연구소, 소장
--	---