

현탁액 재안정화 공정으로 제조한 TiO₂ 여과막의 미세구조

배동식 · 정덕수* · 최상훈

한양대학교 무기재료공학과

*한국과학기술연구원 세라믹스 연구부

Microstructure of TiO₂ Membranes were Prepared by Destabilization of Colloidal Solution Process

Dong-Sik Bae, Deock-Soo Cheong*, Sang-Hael Choi

Department of Inorganic Material Engineering, Hyangang University

*Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology

초 록 다공성 알루미늄 지지체를 이용하여 졸에 침지하는 방법으로 미세한 기공으로 이루어진 티타니아 여과막을 제조하였다. 티타니아 졸은 현탁액 재안정화 공정으로 제조하였고, pH 1.23-1.32 범위에서 졸의 평균입자크기는 15 nm 이하였다. 이 여과막을 600°C에서 1시간 열처리한 경우 평균 입도는 30-40 nm로서 입도 분포가 좁은 양호한 여과막을 제조하였다. 이때 입자의 모양은 구형이었다. 열처리 온도가 600°C보다 높아지면 여과막을 구성하는 입자 모양을 다각형으로 변하고 입도의 분포는 넓어졌다.

Abstract Porous ceramic membranes of the supported TiO₂ were prepared by dip-coating of a sol on an α -Al₂O₃ porous substrate. The TiO₂ sols were prepared by destabilization of colloidal solution process and the mean particle diameter of TiO₂ sols were below 15 nm in the pH range of 1.23 to 1.32. The films demonstrated a narrow peak of mean particle diameter at about 30 to 40 nm after a heat treatment at 600°C for 1 h. In this case, shape of the particles was spherical. The shape of the particles became polygonal and the particle diameter distribution became broader with increasing heat treatment temperature ($\geq 600^\circ\text{C}$).

1. 서 론

막분리(membrane separation) 공정은 증류(distillation)나 추출(extraction)과 같은 종래의 분리공정에 비해 에너지 소모가 적고 분리공정이 단순하면서도 높은 분리 효율을 얻을 수 있는 장점을 갖고 있다. 따라서 막분리 공정은 화학, 제약 및 식품 공업 분야에서 분리 및 공제, 해수 담수화, 초순수 제조, 용수 및 폐수처리 같은 액상분리 공정 뿐 아니라 촉매 기상 반응 및 분리, 수소 생산 및 포집, 농축 산소 및 공기 제조, 배기 가스 정화 그리고 기타 가스의 분리 및 정제 공정에 이르기까지 광범위하게 이용될 수 있는 잠재력을 갖고 있다¹⁾.

세라믹 여과막(membrane)이 장점은 1) 고온에서의 열적 안정성이 있으며, 2) 유기질 막보다 우수한 형상과 배열을 갖는 막을 제조할 수 있다는 것, 3) 막의 수명이 유기질 막보다 길고, 4) 화학적 안정성이 우수하고, 5) 높은 조업 압력하에서 기계적 강도가 커서 막이 파괴되지 않는다는 점을 들 수 있다²⁻³⁾. 세라믹 여과막의 형성 과정은 주입성형(slip casting)기구로 해석될 수 있다⁴⁾. 액체 및 기체 분리를 목적으로 하는 세라믹 복합여과막 제조시 담체의 역할은 고른 기공 분포와 표면상태 그리고 실제 조업 압력하에서 견딜 수 있는 기계적인 강도가 요구된다. 또한 담체의 미세구조와 기공의 크기분포가 여과막의 형성에 크게 영향을 미치기 때문에 입도분포가 균

일한 미세구조를 갖는 담체가 적당하다¹¹⁾.

현재까지 연구되는 여과막의 재료는 Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 단일상 또는 이들간의 복합체 등이다^{6~8)}. 이 중에서 여과막으로서 TiO_2 가 많은 관심을 집중시키고 있는 것은 유동도가 크고, 화학적 안정성이 높고, 센서용 전자 전도성 막이나 광촉매 막으로 응용 가능성이 높기 때문이다¹²⁾.

세라믹 여과막의 제조방법은 화학적 추출법, 고상반응법 및 졸-겔법등이 있다^{9~11)}. 졸-겔법은 미세구조가 균일하고 좁은 분포를 갖는 매우 작은 기공들로 이루어진 막을 제조할 수 있기 때문에 많은 연구가 보고되고 있다^{12~14)}. 졸-겔법은 분자단위의 중합화법(polymerization of molecular unit process)과 현탁액의 재안정화법(destabilization of colloidal solution process)으로 대별된다. 중합화 공정은 M(OR)_n (여기서 M은 금속원자, OR은 알킬기, n은 정수)의 화학식을 가진 알콕사이드원료 또는 금속염을 가수분해 및 축중합으로 만들어진 졸용액으로부터 괴상, 박막, 섬유상과 분말을 제조하는 공정이다. 현탁액 재안정화 공정은 일명 Yoldas's 공정¹⁵⁾으로 불리기도하며, 전해질을 이용하여 무기염 또는 금속수산화물을 해교시켜 현탁된 콜로이드 용액의 재안정화와 농축화 과정에서 겔을 얻는 공정으로 간편하게 초미립을 얻을 수 있다. 졸-겔 방법으로 세라믹스 여과막을 제조하고자 할 때 가능한 가장 작은 기공의 크기는 현탁액속에 있는 최초입자에 의해 결정된다고 알려져 있다⁶⁾. 현재까지 보고된 한외여과막(ultrafiltration)을 제조한 경우 사용한 졸의 입자크기가 십수 nm이상이기 때문에 십수 nm이하의 기공으로 구성된 여과막을 제조할 수 없었다¹⁶⁾. 그러므로 미세한 기공을 가지는 한외여과막을 제조하기 위해서는 초미립으로 구성된 안정한 졸 제조가 선행되어야 한다.

따라서 본 연구에서는 현탁액 재안정화 공정으로 십수 nm 크기이하로 구성된 안정한 TiO_2 졸을 제조되는 조건을 고찰하고, 여기에 알루미늄 지지체를 침지하여 여과막 형성조건 및 열처리 온도에 따르는 미세구조 변화를 관찰하여, 한외여과막(기공크기: 5-50nm)으로 응용할 수 있는 여과막을 제조하고자 하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1은 TiO_2 여과막의 제조 공정을 나타내고 있다. 본 연구에서 티타니아 공급원으로 사용한 시약은 $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ (Aldrich Chem, 97%)를 사용하였다. 또 알콕사이드를 녹이는 용매로서 2-propanol ($CH_3CH(OH)CH_3$, 99.7%)을 사용하였고, 해교용액으로서 HCl (Kanto Chemical Co., INC, 36%)을 사용하였다. 항온 유지를 위해서 실리콘 오일을 담은 용기에 200 ml의 3 구 플라스크를 고정하고, 2-propanol을 먼저 넣은 다음 티타늄 이소프로폭사이드를 녹인 후 과량의 물을 첨가하여

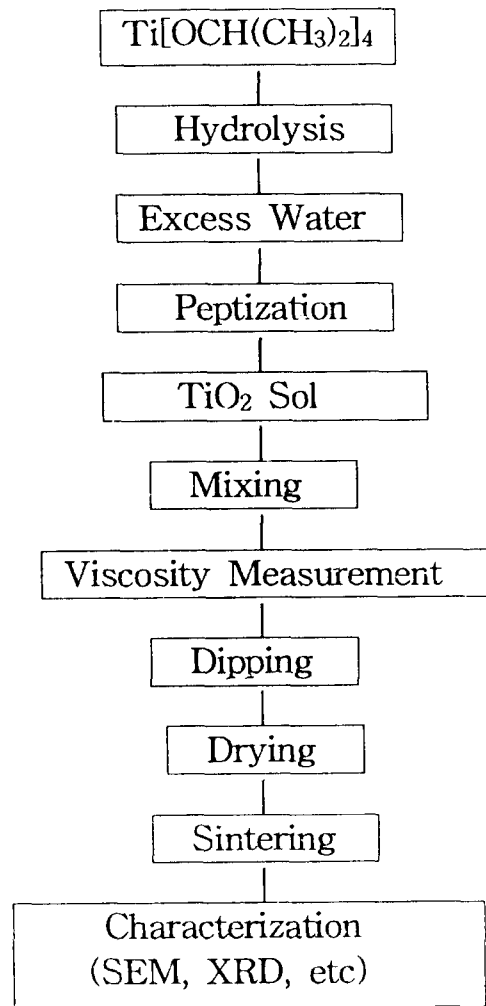


Fig. 1. Experimental procedure of supported TiO_2 composite membranes by destabilization of colloid solution process.

가수분해시키면 티타늄 하이드록사이드 침전물이 생성되고, 여기에 해교제로 HCl을 첨가하였다. 이때 온도를 30-80°C로 유지하였고, HCl은 0.03-2.3 mol을 서서히 첨가하여 해교를 시도하였다. 이 졸의 점도를 조절하기 위하여 PVA(Aldrich, MW=72000)를 첨가하였다. 여기에 알루미늄 지지체를 담구어서 복합 여과막을 제조하였다. 제조한 복합 여과막을 항온도에서 45° 온도로 48시간 유지하여 건조하였다. 시편의 열처리는 공기 분위기하에서 승온속도를 3.0°C/min 하여 600-1200°C까지 승온하여 1시간 유지한 다음 냉각속도를 5.0°C/min 하여 제조하였다. 여과막을 구성하는 입자의 모양과 크기 분포를 조사하기 위해서 주사전자 현미경(Hitachi S-4200)을 사용하였다. 이때 평균입자크기 분포는 linear intercept 방법으로 측정하였다. 여과막의 상변화는 X-선 회절분석기(PW 1850/00, Philips사)를 사용하였으며, 측정시 Cu-K α 선을 이용하고, 인가 전류 및 전압은 각각 30KV, 30mA 이었다. 또한 제조한 졸의 pH(HM-10P)는 용액을 30분 유지한 후 값을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

다공성 세라믹 담체

졸-겔 침지법에 의한 여과막제조 공정시 코팅층의 형성 및 균열 발생유무는 담체의 기공 내부로 졸이 침투할 때 구동력이 되는 모세관 압력의 크기와 균일성에 의해서 크게 영향을 받고, 투과율에 대한 담체의 저항이 없어야 하기 때문에 다공성 담체의 기공크기, 분포, 기공율 그리고 비표면적과 같은 미세구조 특성이 매우 중요한 인자가 된다¹³⁾. 본 실험에서 사용한 세라믹 지지체는 주입성형으로 제조하였으며, 1300°C에서 1시간 공기 중에서 열처리 하였는데 지지체를 이루고 있는 α -Al₂O₃ 입자의 모양은 구형에 가깝고, 기공 크기 분포는 좁고, 평균 기공크기는 0.125 μ m이었다.

TiO₂ 졸

여과막 제조에 사용한 졸은 현탁액 재안정화 공정으로 제조하였다¹⁴⁾. 이 공정은 간편하게 초미립을 제조할 수 있는 방법이고, 이때 제조되는 졸의 특성은 pH, 숙성온도, 숙성시간등의 함수이다¹⁵⁾. 현탁액 재안정화 공정은

메탈 알콕사이드를 물로 가수분해 시켜 침전수화물을 형성시킨 후 산으로 해교 하여 수 nm 입자들로 구성된 졸을 제조하는 것이다. 이때 가수분해 반응은 일반적으로 알콕사이드에 물이 첨가되면서 시작되는데 이때 금속 이온에 결합된 알킬기는 OH에 의해 치환된다. 이 반응은 출발물질의 종류에 따라 산성, 염기성 그리고 중성 촉매에 의한 많은 영향을 받게된다. 즉, 가수분해 과정은 알콕사이드와 물 분자의 전해를 통해 진행하는데, 이러한 전해를 위한 구동력이 충분치 못할 경우, 알콕사이드의 부분 선택적 가수분해 반응이나 가수분해 반응이 진행된 수산화물기들의 우선적인 반응(부분적인 중합반응)으로 인해 불안정한 콜로이드용액을 얻게된다. 이러한 것은 산이나 염기성의 촉매를 첨가하여 용액을 완전히 해교시킴으로서 안정하고 투명한 콜로이드용액으로 전환시킬 수 있다¹⁶⁾. 즉, 응집체나 크게 형성된 입자(cluster)들은 첨가된 촉매에 의해 균일한 입자를 형성되는 것이다¹⁷⁾. 제조한 졸의 농도는 0.16mol/l이고, 해교에 사용한 산은 HCl이며, 이때 염산의 농도는 0.03-2.3 mol첨가하였다. 해교과정은 일정 pH에서만 수행되는 것이 아니고, 수화침전물 용액에 산을 첨가하는 동안과 안정화 공정 중 pH 변화가 최고치에 달할 때까지 일어난다. 졸의 평균입자 크기와 pH의 관계는 온도를 50°C로 유지하였을 경우 pH=0.67-1.32 범위에서 평균입자 크기가 15nm 이하로 구성된 투명한 졸이 제조되었다. 이 투명한 졸이 얻어지는 시간은 pH가 0.67인 경우 4시간, 0.83인 경우는 12시간 이었다. 하지만 빠르게 얻어진 투명한 졸은 불안정하여 응집이 발생하였으며, 졸이 유백색으로 변화하였다. 예를 들면, pH=0.67인 경우 매우 불안정하기 때문에 시간이 지남에 따라 입경이 빠르게 증가하는 것을 Fig. 2에서 알 수 있다. 그림에서 보면 투명한 졸이 제조된 직후에는 평균입자크기가 ~13nm에서 일주일 경과 후에는 평균입자크기가 ~45nm까지로 성장하였다. 이러한 응집은 안정화가 파괴되어 발생하게 되는데, 표면이 동일한 음의 전하로 대전되면 반발력에 의하여 분산되지만 너무 큰 음전하로 대전되면 전기가 중층 구조를 압박하여 입자간의 반발력을 감소시킴으로서 졸이 불안정하여 재응집이 일어

난다²⁰⁾. 따라서 투명한 졸이 비교적 용이하게 얻어진 다음 입자의 크기 변화가 미소한 안정한 졸이 제조되는 pH는 1.23-1.32이었다. 졸 제조시 온도의 영향을 고려한 결과 30°C에서 pH=0.67-1.23범위에서 염산으로 해교를 시도 하였으나, pH에 상관없이 유백색의 용액이 계속유지 되었고, 이때의 평균입자 크기는 수십 nm이상 이었다. 또한 용기의 온도를 80°C로 높이고 염산을 첨가(pH=0.67-1.23)하면 유백색의 현탁액이 빠르게 투명으로 변화하다가 다시 유백색으로 변화하였고, 광산관법으로 측정된 평균입자 크기는 ~30nm이었다. 따라서 현탁액 재안정화공정으로 안정한 TiO₂ 졸을 제조하는 적정한 온도는 50°C이었다.

본 연구에서 사용한 코팅용 졸의 최적 조건은 온도는 50°C의 온도에서 해교제로 HCl을 첨가하여 pH를 1.23-1.32 범위를 유지하는 것이다.

여과막의 미세구조

세라믹 여과막의 형성변수로는 담체의 모세관압에 영향을 미치는 담체의 기공크기, 분포, 미세구조등이고, 졸에서는 점도, 평균입자크기 등에 영향을 받는다²¹⁾. 담체는 균일한 기공으로 유지하는 미세구조를 가지는 것이 양호한 여과막을 제조하는 기본 조건이다. 졸 용액으로 입자들이 균일한 것이 여과막의 기공을 균일하게 할 수 있다¹⁶⁾. 유기첨가제의 여러가지 이론이 제시되었지만, 가장 근접한 기구는 neck성장예의한 겔망목의 강화와 비대칭적이고, 비균질 기공구조에서 생기는 응력을 제거해주는 역할을 한다고 알려져 있다²⁰⁾.

Fig. 3은 여과막 제조에 미치는 점도의 영향을 주사전자현미경으로 조사한 것이다. 그림에서 보면 PVA를 첨가하지 않은 경우는 여과막이 형성되지 않았는데 이것은 졸의 점도가 낮고, 졸을 구성하는 입자가 미립이기 때문에 담체사이로 통과하여 겔층의 형성되지 않았다. PVA를 2.5wt%첨가한 졸에서는 여과막이 형성되었는데 이것은 PVA의 첨가로 용액의 점도가 ~10cps로 증가하여 지지체 표면에 겔층을 형성하기 때문이다. 따라서 15 nm 이하의 입자로 구성된 졸을 이용하여 여과막을 제조하기 위해서는 코팅졸의 점도 조절이 필요하다.

제조한 졸에 평균 기공크기가 ~0.125 μ m인

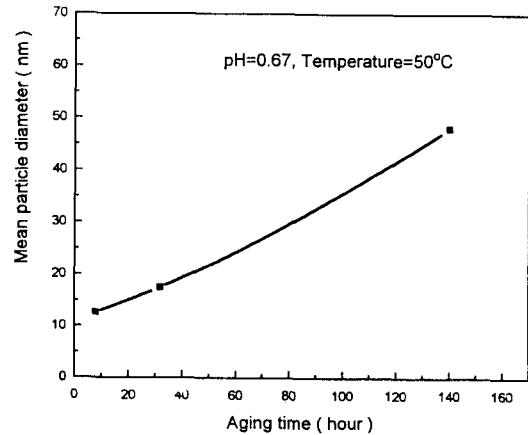
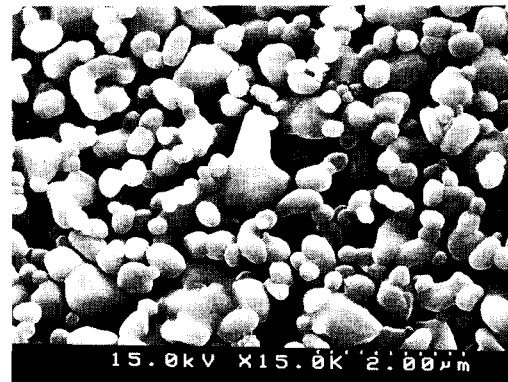
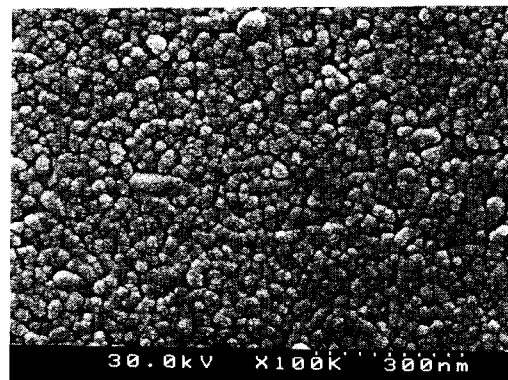


Fig. 2. Mean particle diameter vs. aging time (pH=0.67).



(a)



(b)

Fig. 3. Microstructure of TiO₂ composite membranes at 700°C for 1 hour with a) no additive, b) PVA 2.5wt% additive.

알루미나 지지체를 5-60 초 침지하면 모세관압으로 졸이 지지체로 스며들고, 지지체 표면에 겔층이 형성된다. 이러한 과정은 주입성형

기구로 설명되고, 형성되는 겔층의 두께는 졸의 점도, 침지시간, 지지체의 기공크기 및 분포등의 함수로 알려져 있다²⁹⁾. 동일한 조건의 졸에서 침지시간과 겔층 두께관계는 대략적으로 다음 식으로 표현할 수 있다³⁰⁾.

$$d=K(t)^{1/2} \dots\dots\dots(1)$$

여기서, d는 겔층의 두께, K는 상수, t는 침지시간이다. 식 (1)에서 보면 겔층의 두께는 침지시간의 루트 비로 증가한다.

형성된 겔층의 건조는 45°C에서 48시간 유지하였고, 균열은 발생되지 않았다. 여과막을 공기 분위기 하에서 승온속도 3.0°C/min으로 목적온도까지 상승시킨 다음 1시간 유지한 다음 냉각속도 5.0°C/min 냉각하여 여과막을 제조하였다. 이때 승온속도 및 냉각속도는 서

서히 하는 것이 균열의 발생을 줄일 수 있었다. 열처리 온도가 높아지면 여과막을 구성하고 있는 미립자가 표면적을 줄이는 소결 구동

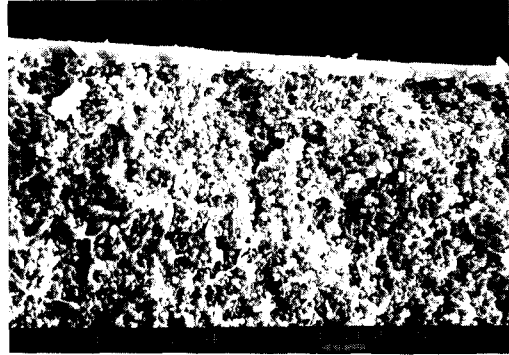


Fig. 4. Fracture surface of a supported TiO₂ membrane.

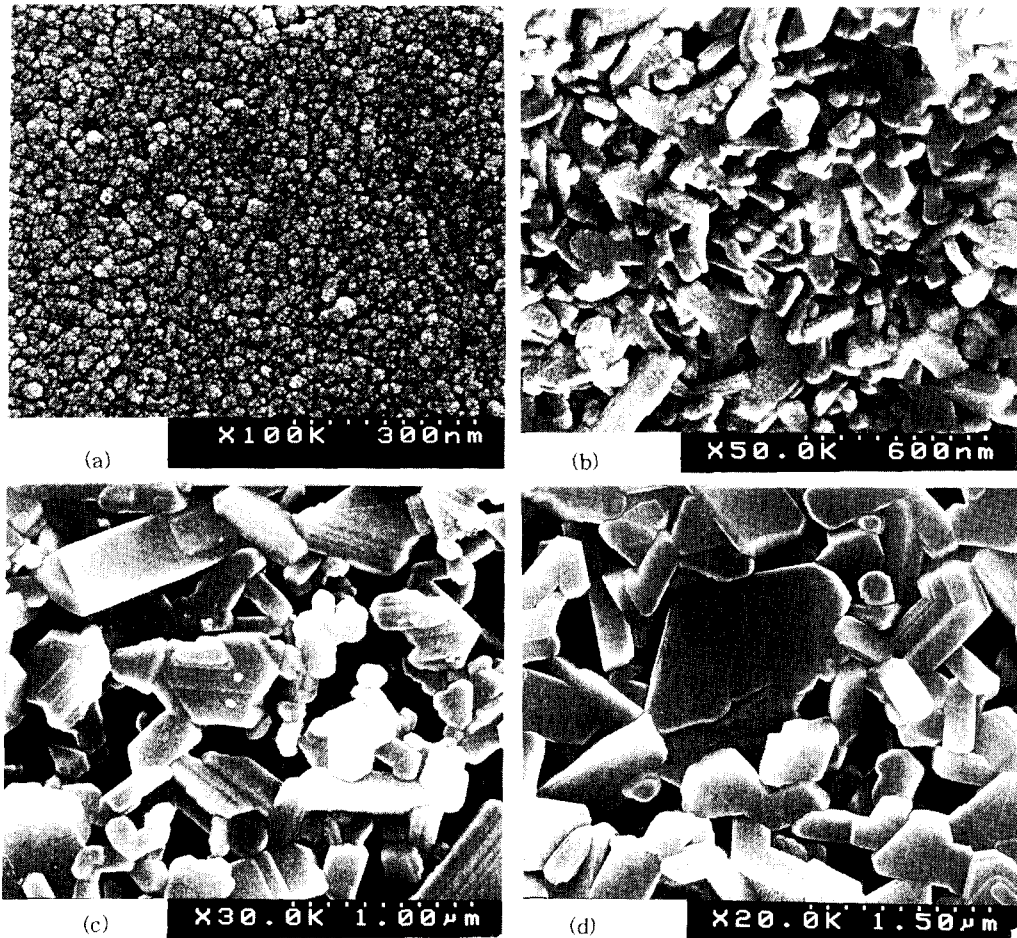


Fig. 5. Microstructure of TiO₂ composite membranes sintered at various temperature for 1 hour in air; a) 600°C, b) 1000°C, c) 1100°C, d) 1200 °C.

력에 의해서 평균입자크기가 증가한다.

다공성 알루미나 지지체 위에서 1-2 μm 두께로 형성된 TiO_2 여과막 (Fig. 4)의 경우 600 $^\circ\text{C}$ 까지는 입자들이 구형을 유지하지만 열처리 온도가 증가하면 비대칭적인 막대모양 및 판상다각형등으로 변화하였다. 이러한 입자모양의 변화는 티타니아의 아나타제에서 루틸로의 상전이라도 기여하는 것으로 보고되고 있다¹⁵⁾. 이러한 열처리 온도에 대한 미세구조 변화를 주사전자현미경으로 관찰한 결과는 Fig. 5와 같다. 여과막을 600 $^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리 하면 입자의 모양은 구형에 가까우며, 평균입자크기는 30-40nm 범위를 가지는 미세구조가 얻어진다. 열처리 온도가 더욱 높아지면 서서히 큰입자들이 나타나고, 열처리 온도가 1000 $^\circ\text{C}$ 인 경우 비대칭 입자성장이 일어나 장축/단축의 비가 ~ 2 이상인 막대모양으로 변화된다. 온도가 1200 $^\circ\text{C}$ 로 증가되면 입자들이 판상다각형으로 모양이 변화하는 것을 알 수 있다. 그림에서 보면 TiO_2 여과막에서 온도증가에 따라서 입자의 크기는 증가하고, 입자모양은 변화하였다.

분리의 목적으로 하는 여과막으로 적절한 미세구조는 입자모양이 구형이면서 크기분포가 좁은 것이 효율적이다¹⁶⁾. 따라서 TiO_2 분리막의 미세구조 측면에서는 600 $^\circ\text{C}$ 이하의 열처리 온도로 제조하는 것이 액체 및 기체의 분리에 효과적인 역할을 할 수 있을 것으로 사려된다. 한편 이러한 미세구조의 급격한 변화를 막기 위해서 산화물을 첨가하여 고온까지 미세구조를 유지하는 열적인 안정성이 높

은 여과막 제조에 관한 연구가 보고 되고 있다¹⁹⁾.

본 연구에서는 TiO_2 여과막에 2.5mol% CeO_2 첨가하여 제조한 여과막을 800 $^\circ\text{C}$ 에서 1시간 열처리한 경우의 미세구조는 Fig. 6과 같고, 평균입자 크기는 ~ 40 nm이다. 이것은 미세구조 측면에서 산화물을 첨가하지 않은 경우보다 $\sim 100^\circ\text{C}$ 이상의 열적인 저항성이 높은 것으로 나타났다.

4. 결 론

TiO_2 여과막은 현탁액 재안정화 공정으로 제조한 졸에 알루미나 지지체를 침지하여 겔층을 형성시킨 후 열처리하여 제조하였다. 안정한 졸의 제조 조건은 온도를 50 $^\circ\text{C}$ 로 유지하고, 염산을 첨가하여 pH=1.23-1.32 범위에서 24시간 숙성시킨 후 PVA를 2.5wt% 첨가하여 점도를 10cps이상으로 높이는 것이다. 이 경우 졸의 평균입자크기를 광산란법으로 측정된 결과 15nm이하였다. 지지체에 형성된 얇은 겔층을 45 $^\circ\text{C}$ 에서 48시간 건조한 다음 공기 중에서 열처리하여 여과막을 제조하였다.

이 여과막을 600 $^\circ\text{C}$ 에서 1시간 유지하면 평균입자크기가 30-40nm이고, 입자모양은 구형인 미세구조를 가지는 양호한 여과막으로서 한외여과막의 응용할 수 있다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 입자의 크기는 증가하였고, 입자의 모양은 다각형 및 비대칭으로 변화하였다. 따라서 분리 효율이 우수한 TiO_2 여과막의 미세구조를 얻기 위해서는 열처리 온도를 600 $^\circ\text{C}$ 이하로 하여야 한다.

참 고 문 헌

1. A. Larbot, J.P. Fabre, C. Guizard, and L. Cot, "New Inorganic Ultrafiltration Membrances: Titania and Zirconia Membranes," *J. Am. Ceram. Soc.*, 72(2), 257-261 (1989).
2. M. A. Anderson, M. J. Gieselmann, and Q. Xu, "Titania and Alumina Ceramic Membranes," *J. Memb. Sci.*, 39, 243-258 (1988).
3. R.J.R. Uhlhorn, M. H. B. J. Huis In't Veld, K. Keizer, and A.J. Burggraaf, "Synthesis

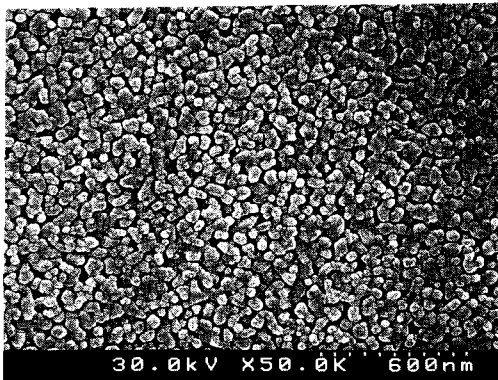


Fig. 6. Microstructure of TiO_2 composite membrane with 2.5 mol% CeO_2 additive at 800 $^\circ\text{C}$ for 1hour in air.

- of Ceramic Membranes: Part I. Synthesis of Non-Supported γ -Alumina Membranes Without Defects," *J. Mater. Sci.*, 27, 527-537 (1992).
4. D. S. Adock and I. C. McDowall, "The Mechanism of Pressing and Slip casting", *J. Am. Ceram. Soc.*, 40(10), 355(1957).
 5. A. F. M. Leenaars and A. J. Burggraaf, "The Preparation and Characterization of Alumina Membranes with Ultrafine Pores", *J. Colloid and Inter. Sci.*, 105(1), 27-40 (1985).
 6. A. F. M. Leenaars, K. Keizer, and A. J. Burggraaf, "The Preparation and Characterization of Alumina Membranes with Ultra-fine Pores, Part I. Microstructural Investigation on Non-Supported Membranes", *J. Mater. Sci.*, 19, 1077-1088 (1984).
 7. C.-H. Chang, R. Gopalan and Y. S. Lin, "A comparative study on thermal and hydrothermal stability of alumina, titania and zirconia membranes", *J. Memb. Sci.*, 91, 27-45 (1994).
 8. R. J. R. Uhlhorn, V. T. Zaspalis, K. Keizer, A. J. Burggraaf, "Synthesis of ceramic membranes", *J. Mat. Sci.*, 27, 538-552 (1992).
 9. L. C. Klein and N. Giszpenc, "Sol-Gel Processing for Gas Separation Membranes," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 69 (11), 1821-1830 (1990).
 10. K. Keizer, R. J. R. Uhlhorn, R. J. Van Vuren, and A. J. Burggraaf, "Gas Separation Mechanisms in Microporous Modified γ -Alumina Membranes," *J. Memb. Sci.*, 39, 285-300(1988).
 11. K. K. Chan and A. M. Brownstein, "Ceramic Membranes-Growth Prospects and Opportunities," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 70 (4), 703-707 (1991).
 12. A. Julbe, C. Guizard, A. Larbot, L. Cot and A. Giroir-Fendler, "The Sol-Gel approach to prepare candidate microporous inorganic membranes for membrane reactors," *J. Memb. Sci.*, 77, 137-153(1993).
 13. H. P. Hsier, R. R. Bhave and H. L. Fleming, "Microporous Alumina Membranes," *J. Memb. Sci.*, 39, 221-241 (1988).
 14. R. J. R. Uhlhorn, K. Keizer and A.J. Burggraaf, "Gas and Surface Diffusion in Modified γ -Alumina Systems," *J. Memb. Sci.*, 46, 225-241 (1989).
 15. B. E. Yoldas, "Alumina Sol Preparation from Alkoxides," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 54 (3), 289-290 (1975).
 16. Y. S. Lin and A. J. Burggraaf, "Preparation and Characterization of High-Temperature Thermally Stable Alumina Composite Membranes," *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1), 219-224(1991).
 17. B.E. Yoldas, "Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters," *J. Mat. Sci.*, 21, 1087-1092 (1986)
 18. C.J. Brinker, R. Sehgal, S.L. Hietala, R. Deshpande, D.M. Smith, D. Loy and C.S. Ashley, "Sol-gel strategies for controlled porosity inorganic materials", *J. Mem. Sci.*, 94, 85-102 (1994)
 19. Qunyin Xu and M.A. Anderson, "Sol-gel route to synthesis of microporous ceramic membranes: thermal stability of TiO₂-ZrO₂ mixed oxides", *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 [8], 2093-97 (1993)
 20. A. Larbot, J.P. Fabre, C. Guizard and L. Cot, "Inorganic membranes obtained by the sol-gel techniques", *J. Memb. Sci.*, 39, 203-212 (1988)