

도핑된 알루미나 여과막의 미세구조 변화

이진하 · 최성철 · 한경섭*

한양대학교 세라믹공학과
*한국과학기술연구원
(1999년 5월 10일 접수)

Microstructural Change of Doped-Alumina Membrane

Jin Ha Lee, Sung Churl Choi and Kyung Sop Han*

Department of Ceram Eng., Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Div. of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received May 10 1999)

초 록

Yoldas 공정을 이용하여 알루미나 졸을 제조한 후 Ce, Ru 용액 및 실리카 졸을 첨가하여 여과막을 제조하였다. 제조된 알루미나 졸은 평균 입경이 11 nm로 단분산 되었으며, 투명하고 장시간 방치하여도 안정하였다. 도핑되지 않은 분리 여과막은 1000°C에서 기공 크기가 약 75 nm로 증가하기 시작하여 1100°C에서 두 배 이상(약 15 nm)으로 성장 하였으나, 도핑된 알루미나 분리 여과막은 1100°C까지 기공 크기가 일정하게 유지되었다. 알루미나 입성장 억제 효과는 Ce와 Ru를 첨가한 경우보다 실리카를 첨가한 경우에서 더 큰 효과를 나타내었다. 실리카를 첨가한 시편에서는 1200°C에서 침상의 결정으로 전이되면서 치밀화가 발생하여 분리 여과막으로의 응용은 제한되었다. Ce와 Ru를 첨가한 시편은 1200°C 이상의 온도에서 도핑되지 않은 분리여과막과 동일한 vermicular structure를 나타냈으나, 성장한 입자의 크기는 도핑되지 않은 알루미나 입자보다 작은 결과를 나타냈다

ABSTRACT

After alumina sol was prepared by Yoldas process supported membranes were fabricated by adding Ce and Ru solution and SiO₂ sol into alumina sol. The mean particle size of alumina sol was 11 nm and it was monodispersed, transparent and stable for long time. The pore size of un-doped membrane started to increase to about 7.5 nm at 1000°C and it was grown to twice (about 15 nm) at 1100°C. However the pore size of doped alumina was uniform to 1100°C. The effect of retardation of grain growth was superior in SiO₂ addition to that of Ce and Ru. Because SiO₂ doped samples transformed to needle-like phase and densified at 1200°C, their application in membranes was limited. Ce and Ru doped samples showed vermicular structure identical to the un-doped ones at 1200°C. But the particle size was smaller than that of un-doped ones

Key words : Alumina, Membrane, Pore size, Grain growth, Transform

1. 서 론

여과막은 주로 분리를 목적으로 사용되고 있으며, 여과막에 의한 분리 공정은 추출, 증류, 흡착과 같은 다른 공정과 비교하여 볼 때, 분리가 단지 기공을 통한 매체의 이동이나 평형의 이동에 의하여 이루어지기 때문에 공정이 단순하고, 에너지의 소모가 적은 장점을 지니고 있다.¹ 이런 장점으로 인하여 세라믹 여과막의 제조 및 응용에 대한 연구는 최근 몇 년 전부터 많은 주목을 받아오고 있다.² 이는 세라믹 여과막이 고분자 재료 여과막에 비하여 높은 열적·화학적 안정성, 긴 수명, fouling 특성이 우수하여, 분리 여과 공정뿐만 아니라 촉매

반응에 있어서 기술적 중요성을 가지고 있기 때문이다.^{3,4}

많은 연구에서 여과막의 제조, 미세 구조 발달, 응용 등에 대한 보고를 하고 있으며,^{5,6} 특히 최근에는 미세 여과(microfiltration), 극미세 여과(ultrafiltration), 기체 분리 등 고온·고압을 요구하는 환경에서 여과막을 응용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.^{10,11} 이러한 연구들 중에서, 다공질 담체의 표면에 극미세 기공을 가지는 최종 여과막(top layer)을 형성시켜 다층 형태의 비대칭 여과막을 제조하려는 연구가 시도되어 왔다.² 이러한 비대칭 여과막의 제조 방법은 여과막의 기계적 특성을 향상 시킬과 동시에 기공 특성의 조절을 용이하게 한 방법으로, 현재에 이르기까지 계속적으로 연구 및 응용되고 있

는 여과막의 제조 기술이며, 현재에는 알루미늄 여과막이 포도주 및 맥주의 정제, 의약품 제조 등의 응용 분야에서 상업적으로 응용되고 있다.⁹⁾

다양한 방법들이 무기질 여과막 제조에 사용되고 있는데, 졸-겔 방법이 여과막의 제조에 가장 실용적인 것으로 알려지고 있다.⁹⁾ 이는 나노미터 크기로 좁은 기공 크기 분포를 가지는 최종 여과막 층을 수 마이크로미터 두께로 쉽게 제조할 수 있기 때문이다.⁹⁾ 졸-겔 프로세스로 여과막을 제조하게 되면, 기공 크기는 1차 입자의 크기에 의하여 결정된다.⁹⁾ 졸은 담금법(dipping method)이나 슬립 캐스팅 방법에 의하여 다공질 지지체에 코팅이 된다. 지지체 위에 형성된 겔을 낮은 온도에서 건조 및 열처리를 하게 되면 가장 작은 크기의 기공을 얻게 된다. 열처리 온도가 올라가게 되면, 기공의 크기는 증가하게 되며 많은 연구에서 이러한 경향을 보고하고 있다.^{3,7,8,12)}

일반적으로 알루미늄 여과막은 알루미늄의 전이 형태(즉, γ , δ , θ - Al_2O_3)를 사용하는데, 이는 전이 알루미늄(transition alumina) 특히 γ - Al_2O_3 의 경우 미세한 입자 크기, 높은 비표면적, 그리고 이들 표면에서의 촉매 활성 등의 특성으로 흡착제나, 촉매 혹은 촉매 지지체, 코팅 및 연질 연마제로 응용될 수 있기 때문이다.¹³⁾ 그러나 전이 알루미늄은 보통 1000~1100°C의 높은 온도에서 상전이를 일으켜, vermicular structure를 가지게 되는 비정상 입성장을 하게되어 기공 특성의 제어가 불가능해진다. 800°C 이상의 온도에서, 순수 알루미늄 여과막의 BET 비표면적은 감소하기 시작하여, 1000°C 이상의 온도에서는 여과막으로 응용하기에 적합한 기공 구조가 파괴된다⁴⁾ 따라서 알루미늄 여과막의 고온 응용은 제한된다.

본 연구에서는, 도핑되지 않은 알루미늄 여과막의 고온 기공 변화 특성을 향상하고자 첨가제를 첨가하면서 졸-겔 방법으로 알루미늄 여과막을 제조한 후 열처리 온도에 따른 미세 구조 변화를 연구하였다.

2. 측정 및 분석

본 연구의 실험 공정은 Fig. 1에 나타나었으며, 세부적인 실험 공정은 다음과 같다.

2.1. 졸 제조

알루미늄 졸은 aluminum-tri-sec-butoxide(ATSB, Aldrich)를 증류수와 혼합하여 가수분해 반응으로 제조되었다.

0.2 mol/l의 농도로 ATSB와 증류수를 혼합한 후 자력 교반기 위에서 24시간 이상 강력하게 교반하였다. Charge effect에 의한 콜로이드화(peptization)를 위하여, 온도가 75~80°C 범위일 때, 0.07 mol%의 비(ratio)로 HNO_3 를 첨가하여 콜로이드화 하였다. 여과막을 제조하는 공정의

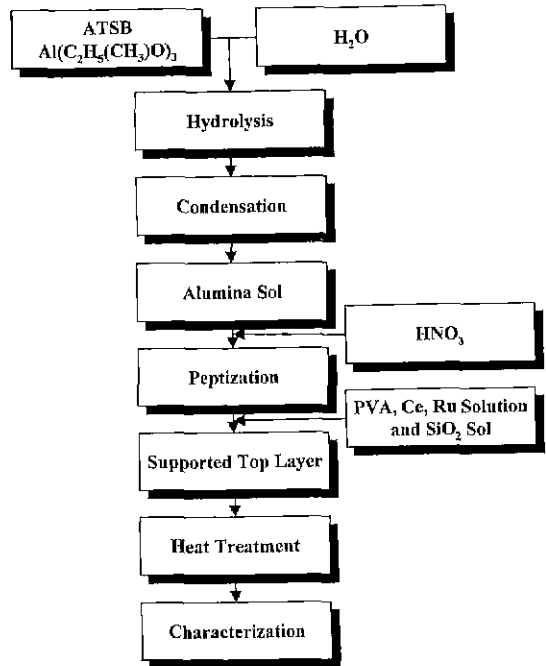


Fig. 1. The flow chart of experimental procedures.

건조 과정을 조절하기 위하여(drying control chemical additive(DCCA)), polyvinyl alcohol(PVA, Aldrich, M.W=8,000~10,000) PVA용액을 10 wt%로 희석하여 사용하였다

첨가제로 사용된 염화 세륨 용액은 200 ml의 증류수에 0.01 mol의 염화 세륨(Aldrich, M.W=372.59)을 용해하여 제조하였으며, 염화 루테튬(III) (Aldrich M.W=207.42)도 동일한 방법으로 제조하였다. SiO_2 졸(5 wt%, 입경; 약 45 nm, Seok-Keyng Chemical Co)은 제조된 것을 사용하였다.

첨가제는 알루미늄 원자에 대하여 5, 10, 15 mol%가 되도록 첨가하였다. 이후 알루미늄 졸과 첨가제의 완전한 혼합을 위하여 자력 교반기 위에서 교반하여 혼합 졸을 제조하였다.

2.2. 최종 여과막의 코팅

여과막을 제조하기 위한 다공성 담체는 압출기로 제작된 α - Al_2O_3 튜브형 지지체(내경; 25 mm, 두께; 3 mm, Dong-Su Co.)를 사용하였다. 알루미늄 졸과 DCCA와 각 첨가제를 첨가한 졸은 밀봉 담금법(sealed dipping method)으로 코팅하였다. 밀봉 담금법은 코팅 초기에 겔 층이 두꺼워지는 것을 방지하여 최종 분리막의 두께를 쉽게 조절할 수 있는 방법이다 코팅을 원하는 면(surface)만 졸과 접촉시키고, 원하지 않는 면은 코팅되지 않도록 밀봉한 이

후에 45초간 줄에 담가서 코팅하였다. 코팅된 담체는 상온에서 24시간 이상 건조한 이후에 700°C-1300°C까지 100°C 간격으로 각각 1시간 동안(승온 속도; 1°C/min) 열처리를 하여 여과막을 제조하였다.

2.3. 특성 평가

다공성 담체에 대한 특성 분석은 주사 전자 현미경(SEM, Hitachi S-4200)을 이용하여, 최종 분리막을 코팅할 인접 면을 관찰하였으며, 수은-기공측정기(Micrometrics, Poresizer 9320)를 이용하여 기공 크기를 측정하였다. 담체의 기공률 및 밀도는 아르키메데스 방법을 이용하여 측정하였다.

제조된 알루미나 줄은 dynamic light scattering(Ar laser, Nicomp 370)을 이용하여 입도 분석을 하였으며, 투과 전자 현미경(TEM, JEM-200CX, JEOL)을 이용하여 제조된 줄의 입자 형상을 관찰하고 Energy Dispersion Spectroscopce(EDS)으로 원소 분석을 하였다. 알루미나 입자의 상(phase) 분석은 줄을 건조한 후 400°C에서 1시간 열처리한 후 분말 X선 회절 분석기(XRD, Philips, 2θ=10-80°)를 사용하여 분석하였다.

열처리한 이후 알루미나 여과막 표면의 미세구조 변화는 SEM을 이용하여 관찰하였다. 열처리 온도에 따른 기공의 크기 변화는 SEM 사진에 대하여 화상 분석기(Image Analyzer, Bummi Universe Co. BMI Plus)를 사용하여 평균 등원 상당경(mean equivalent circle diameter)으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 줄의 특성

Dynamic light scattering 방법으로 측정한 줄의 입도 분석 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 평균 입경이 11 nm로 응집체가 존재하지 않으며 단분산된 상태임을 알 수 있다.

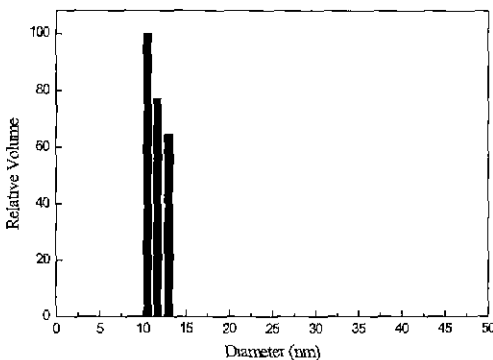
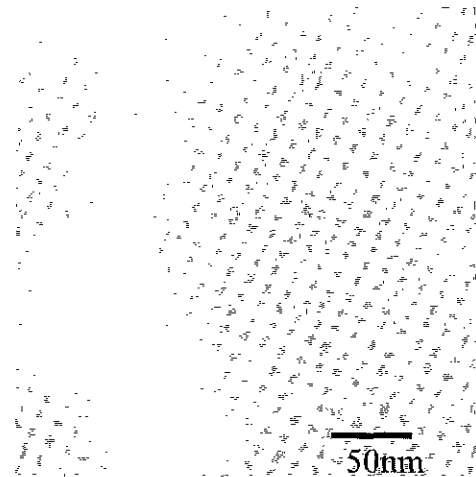


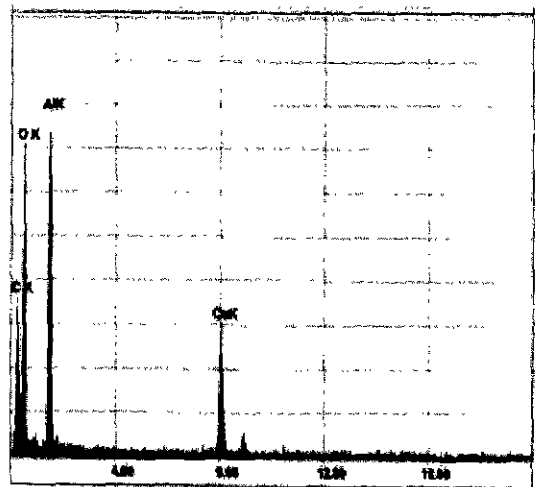
Fig. 2. The particle size distribution of alumina sol.

Fig. 3에 알루미나 줄의 TEM 사진 및 EDS 분석 결과를 나타냈다. TEM 사진 상에서 볼 때 얻어진 줄의 입자는 구형에 가까운 입자로 단분산 되어있음을 알 수 있으며, TEM 사진 상의 입자 크기는 약 10 nm로 관찰되었으며, 입도 분석 결과와 일치되었다. EDS 분석 결과, 얻어진 줄은 알루미늄 원자와 산소 원자로 이루어진 것을 나타내는데, 이는 제조된 입자는 알루미늄의 산화물 형태로 존재하기 때문이다. EDS 분석에 나타난 CuK 피크는 그리드(gnd)의 영향에 의한 것이며, CK 피크는 TEM 관찰을 위한 탄소 코팅에 의한 것이다.

이상의 결과로 볼 때, 본 실험에서 제조한 알루미나 줄은 나노미터 크기로 기공 크기 제어 가능한 극미세



(a)



(b)

Fig. 3. TEM image(a) and EDS analysis(b) of alumina sol.

여과막의 전구체(precursor)로서 적절하다고 판단할 수 있다.

3.2. 코팅 특성

Table 1에 측정된 다공성 담체의 특성을 나타내었다. 기공율이 약 30%이었으며, 수은-기공측정기(Fig. 5)를 사용하여 측정한 결과 평균 기공 크기는 약 0.1 μm이었으며 대부분의 기공 크기가 일정한 분포를 나타냈다. 코팅이 될 안쪽 표면에 대한 SEM 사진은 Fig. 4에 나타냈다. 그림 상에서 보여지듯이 다공성 담체는 매끄러운 표면을 지니고 있으며 기공 분포가 균일함을 알 수 있다. 이상의 다공성 담체의 특성은 표면 조도가 균일하며 기공의 분포가 일정하여, 담금법(dipping method)에 의한 코팅으로 세라믹스 여과막을 제조할 수 있는 지지체로서 적합

Table 1. The Physical Properties of Support

Density	Mean Pore Size	Porosity
2.811 g/cm ³	0.1 μm	29.3%

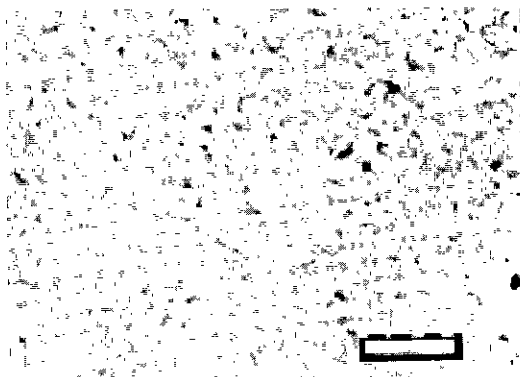


Fig. 4. The SEM image of inner surface of alumina support. The bar in image represents 2.5 μm

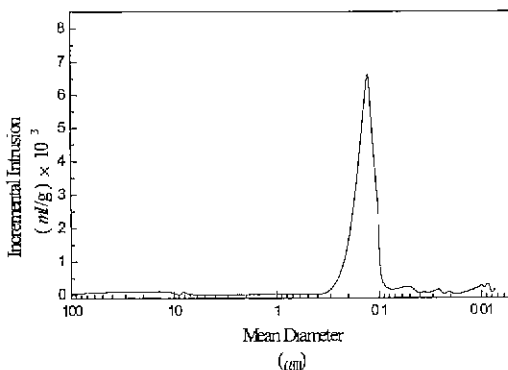


Fig. 5. The pore size distribution of alumina support.

하다고 할 수 있다.

일반적으로 여과막의 담금법에 의한 코팅은 capillary colloidal filtration 및 film-coating 모델에 의하여 설명되고 있다.¹⁴⁾ 본 연구에서 사용된 코팅은 capillary colloidal filtration에 의한 코팅으로 설명될 수 있으며, 이것은 식 (1)로 표현되는 슬립 캐스팅 모델로 설명할 수 있다.

$$L_c^2 = \frac{2\Delta P t}{\eta \left(\frac{\phi_c}{\phi_0} - 1 \right) \left[\frac{1}{K_c} + \left(\frac{\phi_c}{\phi_0} - 1 \right) / \epsilon_1 K_s \right]} = 2C \frac{t}{\eta} \quad (1)$$

- L_c : layer thickness
- ΔP : capillary suction pressure of the support
- t : time
- ϕ_c : volume fraction in cake
- η : viscosity
- ϕ_0 : solid volume fraction in suspension
- K_c : average permeability of the layer
- K_s : permeability of the substrate
- ϵ_1 : porosity of the substrate

위의 관계식에서 알 수 있듯이 코팅 층의 두께는 시간의 제곱근에 비례하는 관계를 가져, 초기에는 코팅 층의 두께가 급격히 증가하다가 이후 증가는 둔화됨을 알 수 있다. 상수 C는 기공율, permeability, 모세관 압력, suspension의 고체 부피 분율, 코팅 층의 고체 부피 분율 등의 함수이다.¹⁴⁾

다공성 지지체에 담금법으로 여과막을 코팅할 경우 코팅의 초기 단계에서는 모세관력 차이에 의하여 코팅 층의 두께가 급격히 증가하는 경향을 나타낸다. 따라서 일반적인 담금법으로 코팅 두께를 적절하게 제어하기는 쉽지 않다. 밀봉 담금법은 코팅을 원하는 부위만 졸과 접촉시키고 나머지 부분은 밀봉하여 코팅하는 것으로서, 코팅 초기에 발생하는 급격한 모세관력 차이를 줄여 코팅 층의 두께를 쉽게 제어할 수 있다.

코팅된 후 700°C에서 열처리하여 SEM으로 관찰한 단면을 Fig. 6에 나타냈다. 코팅 층의 두께는 약 1.5~2 μm로 제조되었으며, SEM 관찰에서 박리 현상이나 균열은 관찰되지 않았다.

3.3. 열처리 온도에 따른 미세구조

400°C에서 1시간 열처리한 후 졸의 XRD 결과를 Fig. 7에 나타내었다. DCCA로 사용된 PVA가 burn-out된 이후에 알루미나 졸은 비 결정질의 γ -Al₂O₃로 이루어졌음을 알 수 있다. 이는 저온에서 합성된 분리 여과막은 γ -Al₂O₃로 이루어졌음을 간접적으로 알 수 있게 한다. XRD 측정 시 백금(Pt)판을 사용하였기 때문에 XRD 분석 결과에는 백금의 피크가 나타났다.

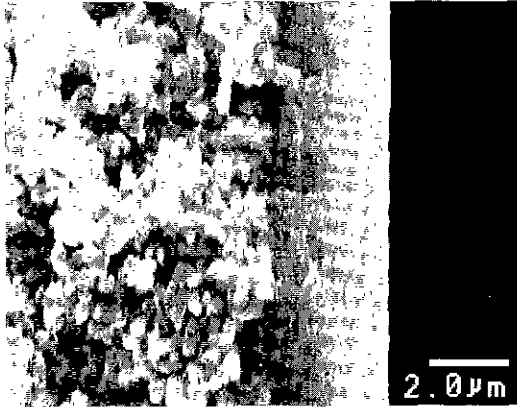


Fig. 6. The cross-section image of supported membrane.

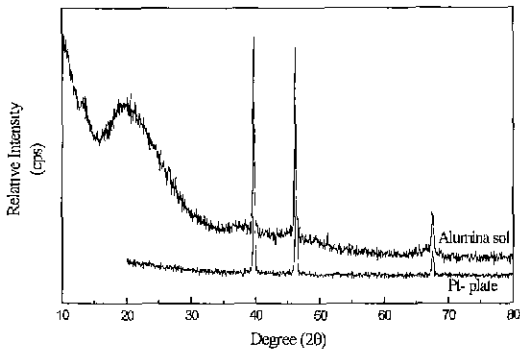


Fig. 7. The XRD pattern of alumina sol calcined at 400°C for 1 h.

800°C에서 열처리한 여과막의 SEM 사진을 Fig 8에 나타내었다. 모든 시편에서 안정한 표면 형상을 나타냈으며 4-5 nm의 균일한 기공 분포를 보였으며(Fig. 11 (a)), 900°C까지는 표면의 형상 변화는 관찰되지 않았다. 이는 저온에서 합성된 전이 Al₂O₃가 상전이를 일으키지 않고 900°C까지 안정하게 존재하기 때문인 것으로 생각된다. 도핑된 시편과 되지 않은 시편 모두에서 안정한 기공 특성을 나타내는 것으로 볼 때 첨가제가 900°C까지는 상전이에 영향을 미치지 않는 것으로 여겨진다. 열처리 온도가 1000°C 이상이 되면서 도핑되지 않은 시편에서는 알루미나 입자들이 특정 방향으로 성장을 시작하여, 1100°C(Fig. 9(a))에서는 기공 크기가 증가하여 약 15 nm로 성장하였고(Fig. 11(a)). 1200°C에서 열처리하였을 때 vermicular structure로 전이되어(Fig. 10(a)) 여과막으로 적합한 기공 구조는 파괴되었다

도핑된 시편의 경우는 도핑되지 않은 것에 비하여 입자 성장이 둔화되는 경향을 나타냈다. SiO₂를 첨가한 경우 1100°C까지 표면의 형상이 변화하지 않았으며(Fig. 9(c)), SEM 분석에서 첨가제 양의 변화에 따른 효과는 관찰되지

요업학회지

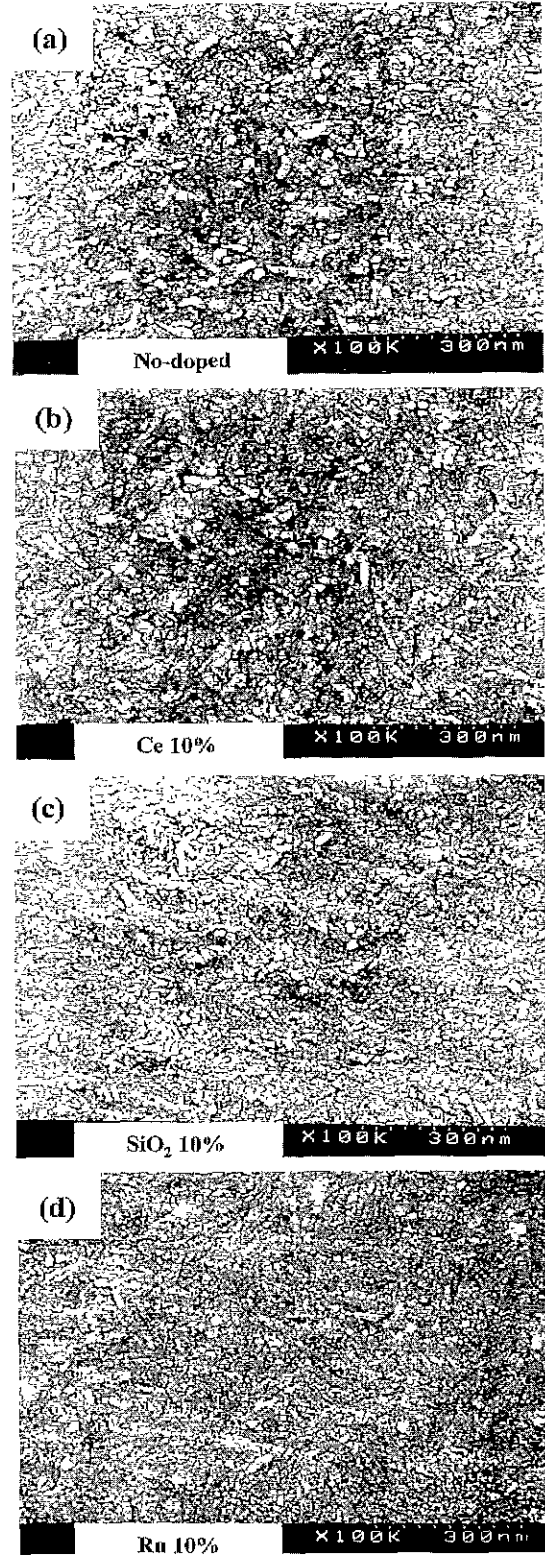


Fig. 8. The SEM image of membrane heat-treated at 800°C.

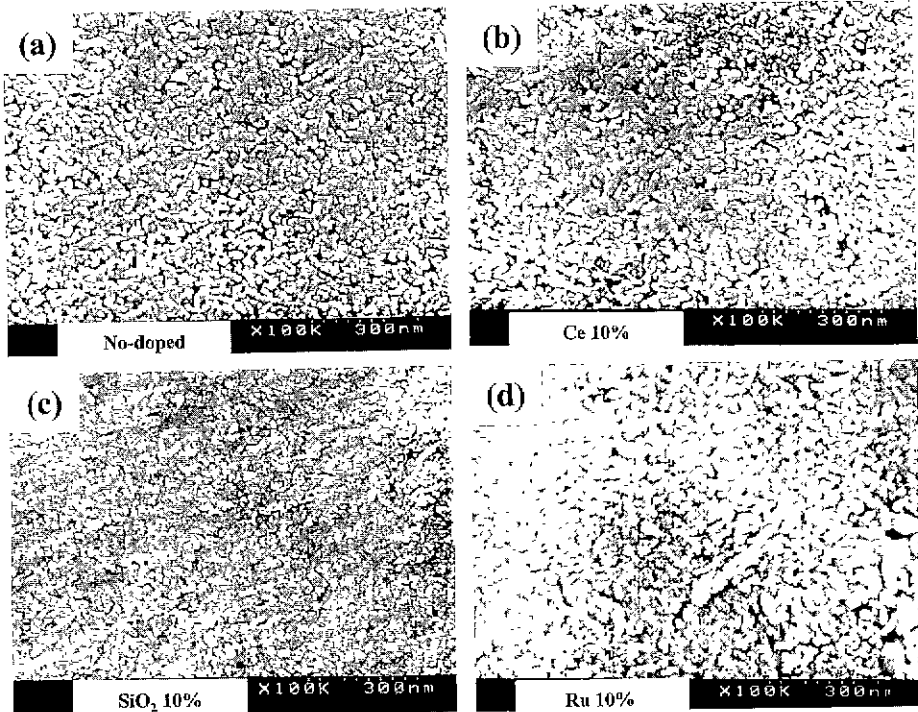


Fig. 9. The SEM image of membrane heat-treated at 1100°C

않았다. 1200°C로 열처리한 시편에서는 SiO₂와 알루미늄이 반응하여 침상의 결정을 형성하면서 치밀화(Fig. 10(c)) 되어 여과막으로의 응용을 제한하였다. Ce를 첨가한 경우는 입자 성장을 둔화시키는 경향이 다른 첨가제에 비하여 가장 작은 효과를 나타냈는데, 1000°C에서 열처리하였을 때 기공 크기가 증가하기 시작하여 1100°C에서 기공 크기가 10~15 nm로 성장하였다(Fig. 11(b)). 1200°C에서 열처리한 경우 도핑되지 않은 경우와 마찬가지로 vermicular structure로 상전이가 발생하였다(Fig. 10(b)). Ru를 첨가한 경우는 SiO₂와 Ce를 첨가한 경우의 중간 정도의 효과를 나타냈다. 특이한 것은 Ru를 5, 10 mol% 첨가 시에는 SiO₂를 첨가한 경우와 비슷한 기공 크기를 나타냈으나, 15 mol% 첨가한 경우는 도핑되지 않은 여과막과 동일한 입성장을 하였다. 1200°C에서 열처리하였을 때 Ce를 첨가한 경우와 마찬가지로 vermicular structure로 상전이를 일으켰다. 열처리 온도에 따른 기공 크기의 변화를 Fig. 11에 나타냈다

알루미늄의 상전이는 핵생성 및 성장 기구에 의한 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾ 먼저 핵이 생성된 후 핵의 성장으로 상전이가 일어나는데, 첨가제가 첨가될 경우 핵이 형성될 수 있는 자리(site)를 줄이게 됨으로써, 상전이가 억제되어 기공 구조가 파괴되는 것을 막을 수 있다. 본 연구에서 SiO₂를 첨가한 경우에서 가장 우수한 기공 안정 효

과를 나타냈는데, 이는 SiO₂ 입자가 알루미늄 입자들 사이에 존재하여 핵 형성 자리를 줄인 것으로 상전이를 억제하였다고 여겨진다. Ce와 Ru 역시 기공 크기 성장 억제 효과는 관찰되었지만, SiO₂만큼 효과적으로 기공 성장 억제 효과를 나타내지 못하였다.

도핑된 알루미늄 여과막이 고온에서 기공 성장 억제에 대한 또 다른 기구로 생각할 수 있는 것은 소결 기구의 억제이다.³⁾ 일반적으로 입자 성장이 일어나고 기공 크기가 증가하는 것은 소결의 진행 정도가 증가하면서 이루어진다. 알루미늄과 반응하지 않는(mert) 첨가제가 도입된 경우 첨가제는 알루미늄 결정립계(gram boundary)의 이동을 억제하여 입성장을 억제하며, 이와 같은 관계는 Zener relationship으로 알려져 있다.¹⁶⁾ 첨가제가 결정립계와 상호 작용하는 경우, 결정립계를 중심으로 불균일하게 위치하면서 좌우에서 동일한 힘(solute drag effect force)¹⁶⁾으로 상호 작용한다. 결정립계가 소결 구동력에 의하여 이동할 경우, 첨가제의 drag force에 의하여 결정립계 이동은 억제된다. 도핑된 알루미늄 여과막에서는 첨가제가 알루미늄 입자의 표면에 2차원적으로 배열되면서, 물질 확산 및 결정립계의 이동을 억제하여 소결 진행을 방해하여 기공 성장을 억제한 것으로 생각된다. 세륨산화물은 알루미늄 내에 존재할 때 알루미늄과 반응하지 않거나 800°C 이상의 온도에서는 Al₂O₃와 CeO₂로 존재하며, SiO₂는

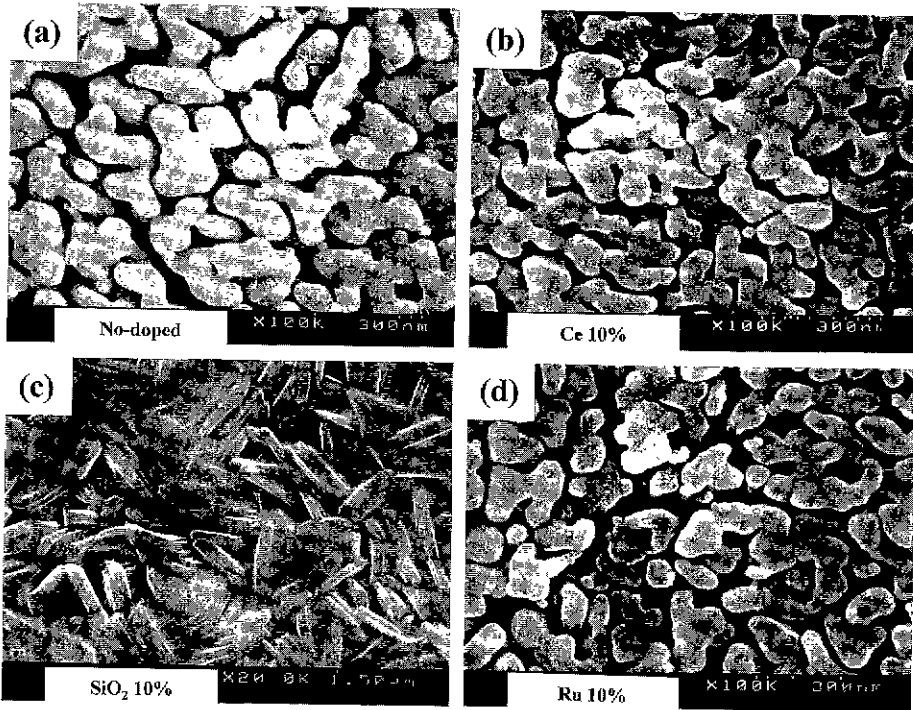


Fig. 10. The SEM image of membrane heat-treated at 1200°C.

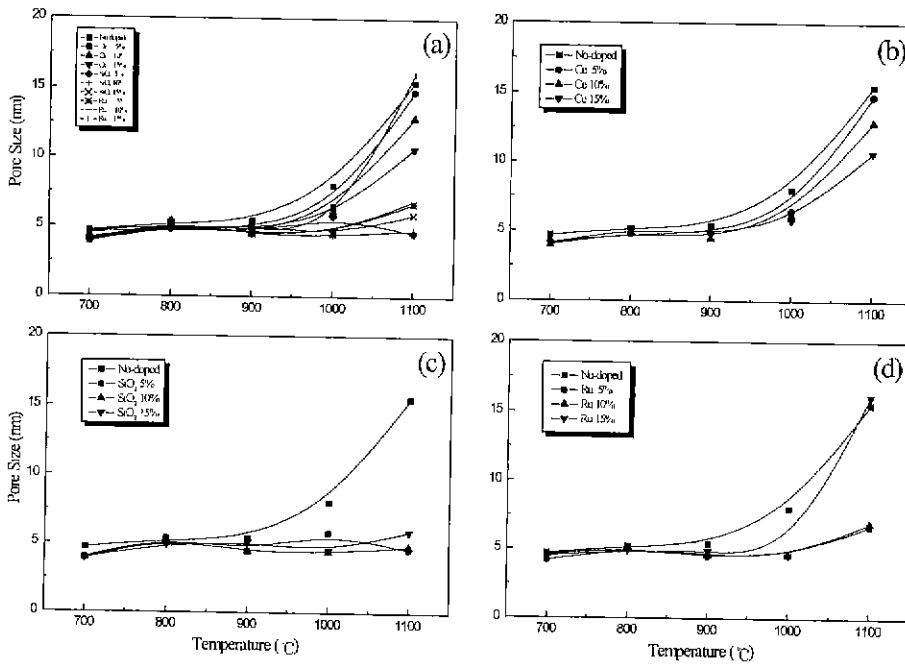


Fig. 11. The pore size variation as a function of heat treatment temperatures.

알루미늄의 소결 및 입성장을 억제하는 첨가제로 알려져 있다.¹⁷⁾ 또한 SiO₂는 Ce보다 알루미늄의 입성장 억제 효

과가 우수한 것으로 알려져 있는데¹⁷⁾ 이는 본 연구의 결과와 일치하고 있다. 고온에서 기공 크기 성장을 억제하

는 정도는 첨가제의 종류에 따라서 다른 것으로 고찰하였다.

4. 결 론

ATSB를 가수분해하여 평균 입경 11 nm의 안정한 졸을 제조하였으며, 첨가제(Ce, Ru, SiO₂)를 첨가하여 알루미나 여과막을 제조하였다. 열처리 온도에 따른 입성장은 도핑 되지 않은 경우 1000°C부터 발생하였으나, 첨가제가 첨가된 경우 입성장은 첨가제의 종류에 따라 억제되는 경향이 다르게 관찰되었다. 특히 SiO₂가 가장 우수한 입성장 억제 특성을 나타냈고 Ru, Ce의 순으로 입성장을 억제하였다 입성장이 발생하지 않은 여과막에서 평균 기공 크기는 4-5 nm 크기로 극미세 분리에 적합하며, SiO₂를 첨가한 경우 1100°C까지 안정한 기공 구조를 나타내 도핑되지 않은 여과막에 비하여 더 높은 온도에서 응용이 가능하다.

REFERENCES

1. K. Scott and R. Hughes, Industrial Membrane Separation Technology, in Chap. I, Blackie Academic & Professional, UK, 1996.
2. A. J. Burggraaf and K. Keizer Inorganic Membranes, edited by R. R. Bhave, Van Nostrand, New York, Chap. II, 1991.
3. Y. S. Lin and A. J. Burggraaf, "Preparation and Characterization of High-Temperature Thermally Stable Alumina Composite Membrane," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 219-224 (1991).
4. K. K. Chan and A. M. Brownstein, "Ceramic Membranes Growth Prospects and Opportunities," *Ceram. Bull.*, **70**(4), 703-707 (1991).
5. R. J. R. Uhlhorn, M. H. B. J. Huis int 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. Mater. Sci.*, **27**, 527-537 (1992).
6. R. J. R. Uhlhorn, M. H. B. J. Huis int Veld, K. Keizer and A. J. Burggraaf, "Synthesis of Ceramic Membranes; Part II Modification of Alumina Thin Film : Reservoir Method," *J. Mater. Sci.*, **27**, 538-552 (1992).
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. Blanc, A. Larbot, M. Persin and L. Cot, "Preparation of Hafnia Ceramic Membranes for Ultrafiltration," *J. Membr. Sci.*, **134**, 109-115 (1997).
9. J. Kim and Y. S. Lin, "Sol-gel Synthesis and Characterization of Ytria Stabilized Zirconia Membranes," *J. Membr. Sci.*, **139**, 75-83 (1998).
10. 김준수, 조철구, 하호관, "Ceramic Membrane에 의한 환경 오염 방지 기술," *요업기술*, **10**(3), 231-237 (1995).
11. M. A. Alvin, T. E. Lippert and J. E. Lane, "Assessment of Porous Ceramic Materials for Hot Gas Filtration Application," *Ceram. Bull.*, **70**(9), 1491-1498 (1991).
12. 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 for Ultrafiltration," *J. Membr. Sci.*, **134**, 109-115 (1997).
13. I. Levin and D. Brandon, "Metastable Alumina Polymorphs : Crystal Structures and Transition Sequences," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(8), 1995-2012 (1998).
14. A. J. Burggraaf and L. Cot, "Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology" : Membrane Science and Technology Series 4, 139-225. Elsevier, Amsterdam, 1996
15. F. W. Dynys and J. W. Halloran, "Alpha Alumina Formation in Al₂O₃ Gels," in Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, ed. by L. L. Hench and D. R. Ulrich, Wiley, New York, 1984.
16. M. N. Rahaman, Ceramic Processing and Sintering, 473-481, Marcel Dekker, New York, 1995.
17. W. H. Gitzel, Alumina as a Ceramic Material. 14-20. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1970.