

알루미나 한외여과막의 제조에 관한 연구(1)

유재근 · 이응상

한양대학교 무기재료공학과

(1993년 6월 2일 접수)

A Study on Preparation of Alumina Membranes(1)

Jae Keun You and Eung Sang Lee

Dept. of Inorg. Mat. Eng. Hanyang University

(Received June 2, 1993)

요 약

Aluminium isopropoxide를 이용한 sol-gel 방법으로 알루미나 한외여과막을 제조하기 위한 최적의 sol 용액을 합성하였다. α - Al_2O_3 분말을 가지고 두가지 형태의 담체를 제작하였으며 성형방법과 열처리 조건에 따라 기공율을 조절할 수 있었다. 최적의 sol 용액을 가지고 담체표면에 coating 후 500°C 에서 1시간 열처리하였을 때 침지시간에 따라 균열이 없고 재현성있는 막의 두께조절이 가능하였다.

ABSTRACT

The optimum sol solution for making alumina membrane was synthesized by using sol-gel method with aluminium isopropoxide. Two types of supports were made from the α - Al_2O_3 powder. The porosities of supports could be controlled by the forming methods and the heat treatment conditions. After the support was coated with optimum sol solution and heat-treated at 500°C for 1 hour, the thickness of crack-free membrane could be controlled reproducibly with dipping time.

1. 서 론

최근 혼합 액체 및 기체에 대한 여러 분리공정에 있어서 세라믹 여과막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 이에 대한 응용범위 또한 1980년대 이후 일부 상용화가 이루어지고 있다^{1,2)}.

여과막(Membrane)이란 두 phase 사이의 selective barrier라 정의할 수 있으며 여과막의 기공크기에 따라서 filtration(pore size $>10^4$ nm), microfiltration(10^2 nm $<$ pore size $<10^4$ nm), ultrafiltration(1 nm $<$ pore size $<10^2$ nm), reverse osmosis(pore size <1 nm)로 분류되고 있다³⁾.

이러한 여과막들의 분리공정은 주어진 압력구배에 의해 이루어지고 분리도(selectivity)의 가장 중요한 판단 기준은 담체가 주어진 압력의 차이를 전달 수 있는 정도의 기계적 강도를 지녀야 하며, 여과막의 기공크기와 좁은 기공크기 분포로부터 얻어질 수 있게 된다. 따라서

담체와 여과막층의 미세구조와 기공의 크기등 새어함으로 막의 효율과 응용분야를 개선시킬 수 있게 된다. 현재 가장 많이 연구되고 있는 세라믹 여과막은 높은 용점을 지니고, 열적 안정성을 갖으며 저온과 고온에서 높은 기계적 특성과 화학적 안정성을 나타내어 오랜 수명을 지니고, 여러가지 형태로의 형상제어가 가능하다는 잇점으로 인하여 microfiltration 및 ultrafiltration에 대한 연구가 많이 진행되고 있다^{4,5)}.

세라믹 여과막의 제조방법의 연구에는 chemical leaching, solid-state sintering, sol-gel process, CVD method 등 여러가지 방법이 이용되고 있으나^{6,7)} 아주 작은 기공크기와 높은 flux를 얻을 수 있는 작은 두께의 막 제작에는 sol-gel법에 의한 여과막 제조방법이 많이 연구되고 있다⁸⁾ Sol-gel법에 의한 여과막 제조방법은 막의 두께조절이 용이하고 또한 미세구조 제어가 쉬워 높은 막분리 효율을 기대할 수가 있다. 그러나 이 방법은 건조 및 열처리 단계에서 미세균열이 발생하기 쉽고 담체의

미세구조에 따라 막 형성의 어려움이 있어 재현성에 대한 문제가 제시되기도 한다.

따라서 본 연구에서는 sol-gel 방법에 의한 여과막 제조에서 sol 합성시에 이에 대한 체계적인 연구의 필요성이 대두되고 있는 바 이 연구의 일환으로 형성되는 여과막의 안정성과 막분리 특성에 대한 기초연구를 제시코자 합성 sol에 대한 입자크기 변화, 점도변화 등 제반 sol 특성을 관찰하고 이 sol을 이용하여 다공성 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 담체표면에 여과막을 형성시킨 후 담체와의 집합성 및 미세구조 관찰을 통하여 이의 분리 응용에 대한 기본 자료를 제시하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. Metal alkoxide를 이용한 sol의 제조

본 실험에서 사용한 metal alkoxide는 일본 JUNSEI chem.사의 aluminium isopropoxide [$\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$]를 사용하였고 질산은 일본 WAKO chem.사의 1급 시약을 물은 3차 증류수를 사용하였다.

Metal alkoxide의 가수분해반응은 종래의 Yoldas법에 의한 조성을 기준으로 하고⁸⁾ 가수분해시키는 증류수의 양과 질산의 첨가량을 변화시키면서 coating용 sol을 제조하였다. 먼저 항온조내에 reflux condenser가 부착된 flask에 isopropoxide를 넣은 다음 alkoxide 1 mole에 90℃로 가열된 증류수를 각각 50 mole, 100 mole, 150 mole로 변화시키면서 1시간 동안 가수분해를 진행시켰고 이렇게 가수분해가 진행된 현탁용액에 질산을 alkoxide 1 mole에 대하여 0.07 mole, 0.5 mole, 1.0 mole을 가하고 90℃에서 24 hrs. 동안 강력하게 교반시켜주는 조건에서 해교시키어 coating용 sol을 제조하였다. 이때의 실험 공정도는 Fig. 1과 같다.

2.2. 다공성 담체의 제조

세라믹 여과막에 사용되는 담체는 용도에 따라 여러 가지 형태로 제작되고 있으며, 보통 tubular type의 tube형이나 판상 또는 디스크 형태의 담체가 실험실적으로 많이 사용되고 있다. 본 연구에서는 tube형과 디스크 형태의 두가지 담체를 제작 열처리하여 사용하였다.

담체 제작에 사용된 원료는 미국 Alcoa(A16)사의 순도 99.5%, 평균입자크기 0.2 μm 의 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 분말을 가지고 사용하였다. 우선 tube형 담체제작은 일반적인 석고몰드 제작법에 의하여 만든 길이 130 mm, 직경 15 mm의 형상으로 석고몰드를 제작한 다음 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ slurry를 주

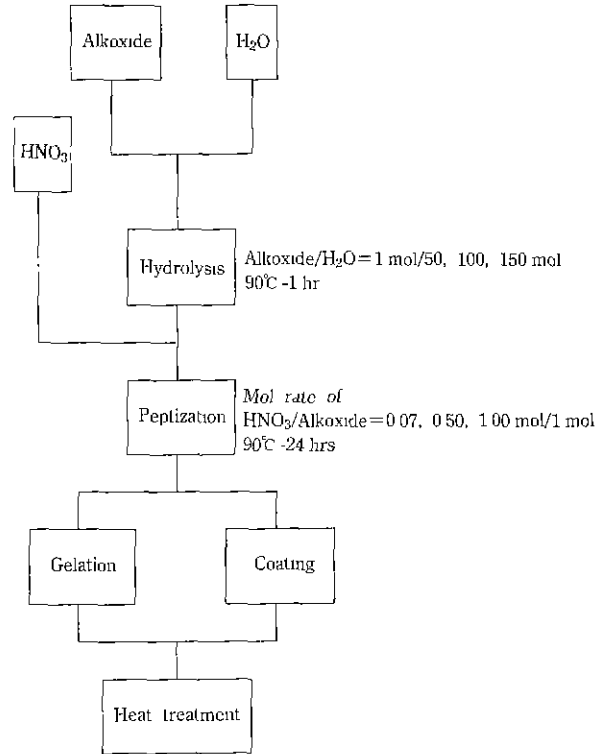


Fig. 1. Flow diagram of experiment process.

입시키어 slip casting 방법에 의하여 제조하였다⁹⁾. Slurry는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 분체 100 g과 증류수 22.5 cc, 해교제로 Davan-C 0.7 ml를 알루미늄 pot에서 24 hrs. 동안 ball milling하여 만들었고 이 slurry를 석고몰드에 주입시키어 일정시간 유지 후 다시 부어내는 방법으로 담체의 두께를 결정하였으며 이렇게 성형된 담체를 상온에서 하루 건조한 다음 열처리하여 제작하였다. 또한 디스크형 담체 제작은 직경 28.6 mm stainless steel mold를 사용하여 최소한의 가압성형(400 kg/cm²)을 한 후 제작하였다.

이렇게 제작된 두가지 종류의 성형 담체들은 승온속도 300℃/hr로 1100℃에서 1400℃까지 100℃ 간격으로, 목적온도에서 2시간 유지시키면서 여러 예비 소결온도로 소결하였다. 이렇게 제작된 담체가 담체로서의 적절한 기공률 및 기공크기를 지니고 있는지 알아보기 위하여 아르키메데스 원리에 의하여 겉보기 기공율을 측정하였으며, 기공크기와 기공크기분포는 mercury porosimetry (Autopore II 9220 V.2.04)에 의하여 측정하였고, 이때의 미세구조 관찰을 통하여 여과막 제조에 가장 적절한 담체의 제조조건을 찾아내하고자 하였다.

2.3. Coating용 sol의 특성

Metal alkoxide로부터 가수분해시키는 증류수의 양과 분산제로 작용시킨 질산의 양을 각각 변화시키어 제작한 sol에 대한 특성을 관찰하였다.

우선 충분히 가수분해가 종료된 후의 sol들을 상온까지 냉각시킨 후 PH meter를 이용하여 각 sol에 대한 PH를 측정하였으며 coating시 중요한 인자로 영향을 미치는 각 sol의 점도를 측정하였다. 또한 solution내에 분산된 sol의 입자크기를 살펴보기 위하여 laser particle size analyzer(MALVERN Autosizer IIc) 및 Akashi사의 TEM을 사용하여 투과상 관찰을 통한 sol의 입자크기를 측정하여 여과분리막 제조에 적절한 최적의 coating용 sol의 특성조건을 연구하여 보았다.

2.4. 여과막의 제조 및 coating 특성

여과막층의 특성을 관찰하기 위해서는 담체위에 sol을 coating한 후 열처리를 행하고 이를 다시 분리시키어 막의 특성을 관찰해야만이 정확한 data를 얻을 수 있으나 실험실적으로 이 여과막층을 담체와 분리시키어 측정 및 분석하기에는 어려움이 많다. 따라서 coating용 sol을 고분자 용기위에 건조시키어 인은 막을 coating했을 때와 같은 열처리 조건을 거치어 만든 막으로부터 여과막의 기공크기, 분포 및 기공율의 특성을 질소흡착법(Micromeritics Co. ASAP 2400)에 의하여 비교 분석하였으며 각 열처리 온도에 따른 여과막의 상변화를 관찰하기 위하여 XRD pattern으로 상변화를 관찰하였다.

또한 실질적인 여과막의 형성은 합성된 최적의 sol을 가지고 실험실적으로 자체 제작한 dip-coating 장치에 의하여 디스크형 담체에 침지시간에 따라 coating층의 두께를 조절하면서 여과막을 형성시켰었다. 그리고 이 coating된 여과막을 테시케이터 속에서 온도 40℃, 습도 60%를 유지시키어 1일 건조한 후 0.4℃/min의 승온속도로 300℃에서 600℃까지 100℃ 간격으로 열처리하여 1시간 동안 유지시키는 조건으로 최종 알루미나 여과막을 제조하였으며 이렇게 제작된 여과막의 침지시간에 따른 coating층의 두께를 주사전자현미경으로 관찰하였다

3. 결과 및 고찰

3.1. 다공성 담체의 특성

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 분체를 이용하여 두가지 형상으로 제작한 담체를 주어진 온도에서 각각 2시간 유지시키어 열처리한 후 겉보기 기공율, 기공크기 및 미세구조의 특성을 관

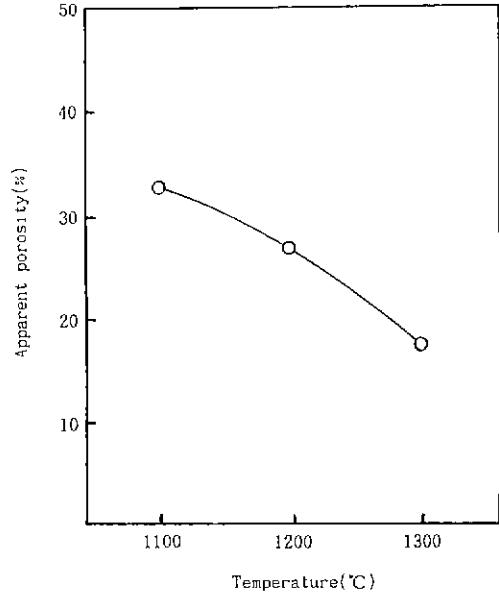
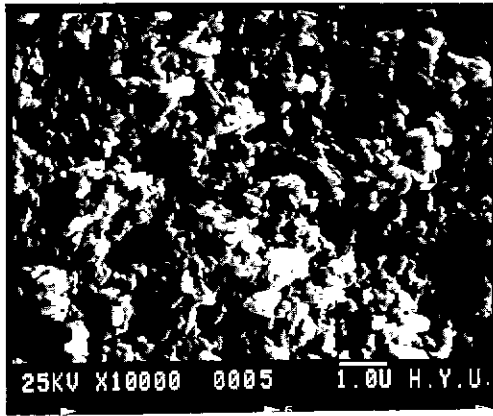


Fig. 2. Apparent porosity of tubular type supports with presintering temperature.

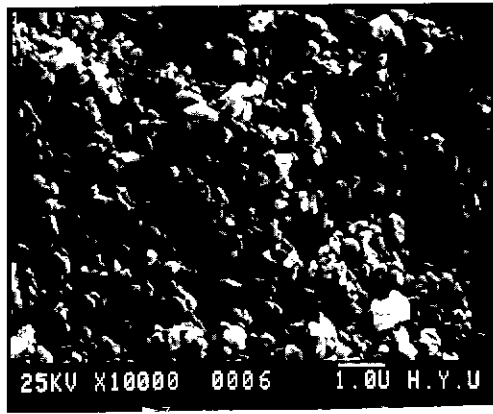
찰하여 보았다.

우선 slip casting법에 의해 제작한 tube형 담체는 Fig. 2처럼 열처리 온도가 증가됨에 따라 겉보기 기공율의 감소를 나타내고 있고 이때의 파단면의 미세구조는 Fig. 3과 같이 열처리 온도가 높아짐에 따라 점점 더 치밀해짐을 알 수 있었다. 또한 디스크형 담체의 열처리 온도에 따라 겉보기 기공율의 변화와 파단면 미세구조 사진은 Fig. 4와 Fig. 5처럼 같은 양상을 보여주고 있다.

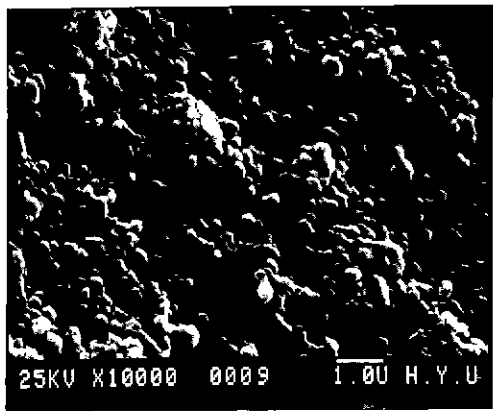
일반적으로 세라믹 여과막의 담체로서의 이용은 30% 이상의 겉보기 기공율을 지니며 open pore들이 서로 연결된 구조가 최상의 구비조건으로 되며 최소한의 조업압력에 견딜 수 있는 기계적인 강도를 구비하여야 한다. 한편 본 실험에서의 실질적인 sol dip-coating의 응용을 실시한 디스크형 담체의 열처리 온도에 따른 평균기공크기는 Table 1에서와 같이 평균기공크기 0.1 μm의 기공크기 분포를 지닐 수 있었다. 따라서 위와같이 겉보기 기공율, 평균기공크기 및 기공분포를 관찰하여 본 결과 성형방법에 따라서 기공율과 미세구조의 차이가 관찰되며 여과막 형성과 막분리 효율에 있어 가장 적절한 기공율과 기공크기를 갖는 담체의 열처리 온도는 tube형 담체에서는 1100℃ 온도에서 2시간 유지, 디스크형 담체에서는 1200℃ 온도에서 2시간 유지 후 열처리하여 제조하였을 때 최적의 조건임을 알 수 있



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Microstructure of fracture surfaces of tubular type supports presintered at various temperatures.

(a) 1100°C (b) 1200°C (c) 1300°C

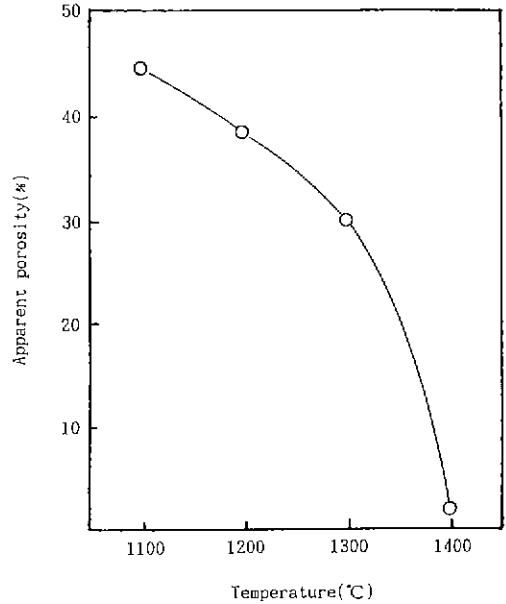


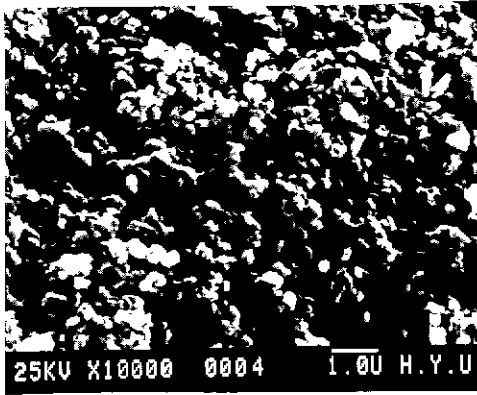
Fig. 4. Apparent porosity of disc type supports with presintering temperature.

었다

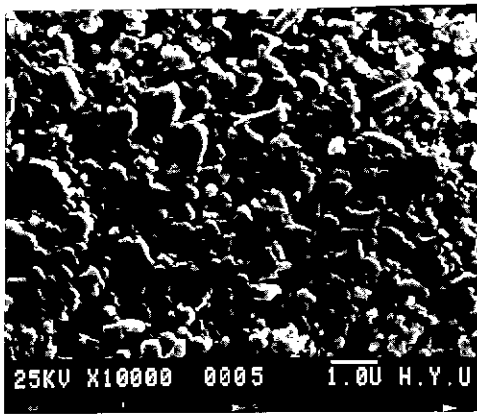
3.2. Coating용 sol의 특성

세라믹 여과막의 제조에 있어 sol-gel법에 의한 방법은 원하는 조성 및 두께를 갖는 coating층이나 막의 대면적화를 쉽게 할 수 있는 장점이 있다. 따라서 합성시킨 sol의 입자크기와 점도특성에 의해 재현성있는 coating 기술이 이루어지게 된다. Table 2에 본 실험에서 합성된 sol 전체의 조성에 따른 pH 변화, 점도변화 및 평균입자크기 변화를 나타내었다.

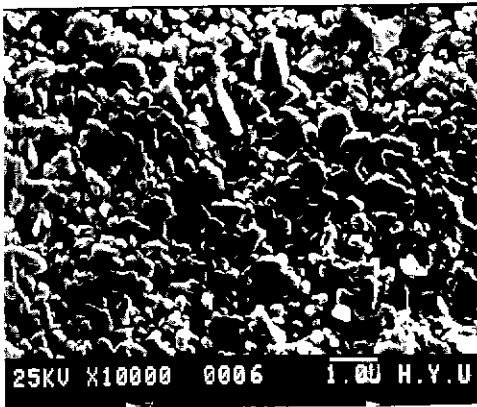
1975년 발표된 Yoldas법을 기준으로하여 여과막 제조용 sol 제조의 기본조성을 alkoxide 1 mole에 대하여 peptization시키는 질산의 양을 0.07 mole로 하고 가수분해시키는 증류수의 양을 50 mole, 100 mole, 150 mole로 변화시키면서 sol을 제조한 결과 100 mole과 150 mole에서 원하는 투명한 sol 용액을 얻을 수 있었다. 그러나 증류수 150 mole의 경우에는 점도가 너무 낮아 실제 coating의 응용시 coating층의 두께가 너무 얇아 여러번 반복 coating해야 하는 번거로움이 따르게 된다. 따라서 최적의 가수분해시키는 증류수의 양은 alkoxide 1 mole에 대하여 100 mole의 증류수 정도가 적당하다고 생각된다. 또한 peptization시키는 질산의 양을 확인하기 위하여 alkoxide 1 mole에 대해 가수분해시키는 증류수



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. Microstructure of disc type support surfaces presintered at various temperatures. (a) 1100°C (b) 1200°C (c) 1300°C

Table 1. Pore Diameter of Supports Presintered at Various Temperatures

Temperature	Average pore diameter
1100°C	0.1111 μm
1200°C	0.0981 μm
1300°C	0.0975 μm

의 양을 100 mole로 고정시키고 질산의 양을 0.07 mole, 0.5 mole, 1.0 mole로 증가시킨 후의 sol 특성을 관찰해본 결과 Fig. 6처럼 질산의 양이 많아짐에 따라 polymerization이 급격히 증가되어 긴 사슬모양으로 이어져 sol의 입자크기가 증가되며 점도 또한 Table 2에서 보는 바와 같이 증가되어 coating용 sol로는 부적합하게 된다. 보통 sol 합성시 첨가되는 산에 있어서는 두가지 일반적인 요구사항이 필요하다⁸⁾¹¹⁾. 첫번째는 산의 음이온은 낮은 농도에서 Al³⁺이온과 비복합성이거나 매우 약한 복합성이어야 하고 두번째는 이 산은 알루미늄 농도에 대하여 비교적 적은 양이면서도 전하효과를 갖기 위해서는 충분히 강산이어야 한다. 즉 알루미늄과 관계되는 산의 양은 연속적인 알루미늄 절합의 형성을 막기 위해 많아서도 안되고 너무 작아서도 안된다는 결과를 말해주고 있다. 또한 가수분해시키는 물의 양의 변화와 적절한 가수분해 물의 양에서 산의 양을 변화시켰을 때의 상온 gel에 대한 XRD pattern에 의한 상변화를 관찰해본 결과 Fig. 7과 Fig. 8처럼 나타났다. 질산의 양이 0.07 mole로 고정된 경우에 가수분해시키는 물의 양의 변화에 따라서는 intensity의 차이는 있지만 전체적으로 boehmite상만이 발견되며, Fig. 8처럼 질산의 양이 점차 증가되면서 boehmite 구조가 파괴되고 aluminium modification이 진행되어 복잡한 양상의 peak로 진이됨을 알 수가 있었다. 따라서 알루미나 여과막 제조에 있어 metal alkoxide에 의한 coating용 sol의 제조시 boehmite상을 얻을 수 있는 증류수의 양과 첨가되는 질산의 양은 alkoxide 1 mole에 대하여 증류수와 질산의 양이 각각 100 mole, 0.07 mole 부근에서 원하는 상을 얻을 수 있었다.

또한 이 조성에서의 sol내의 boehmite 입자를 직접 TEM으로 관찰하여 본 결과 Fig. 9에서처럼 평균 100 nm의 구형입자임을 직접 확인할 수 있었다. 이는 문헌에서의 보고¹²⁾와 같이 boehmite sol에 분포되어 있는 입자들은 일부가 판상구조로 되어 있고 90% 이상이 구형모양의 결정으로 이루어져 있다는 것과 잘 일치하고 있다. 위의 같은 결과들을 토대로 여과막 coating 실시에 알맞은 sol의 제조 조건과 특성의 결과를 확인할 수 있

Table 2. Characteristics of Sols

Type of sol	Mole ratio of HNO ₃ /Alkoxide	Mole ratio of H ₂ O/Alkoxide	pH (at 20°C)	Viscosity (c.p)	Mean particle diameter(nm)
sol-1	0.07	100	4.26	26.43	121.4
sol-2	0.5	100	3.74	66.81	666.3
sol-3	1.0	100	3.76	105.60	955.8
sol-4	0.07	50	4.34	46.26	258.4
sol-5	0.07	150	4.28	17.53	90.6

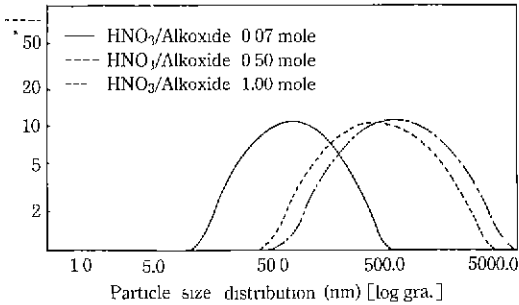


Fig. 6. Variation of the particle size distribution of sols with amount of HNO₃ addition at H₂O/Alkoxide 100 mole.

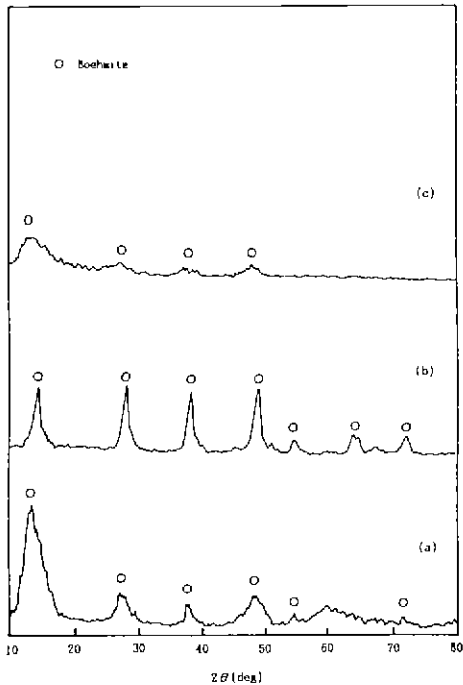


Fig. 7. XRD patterns of gels with the amount of H₂O contents at HNO₃/Alkoxide 0.07 mole. (a) H₂O/Alkoxide 50 mole, (b) H₂O/Alkoxide 100 mole, (c) H₂O/Alkoxide 150 mole

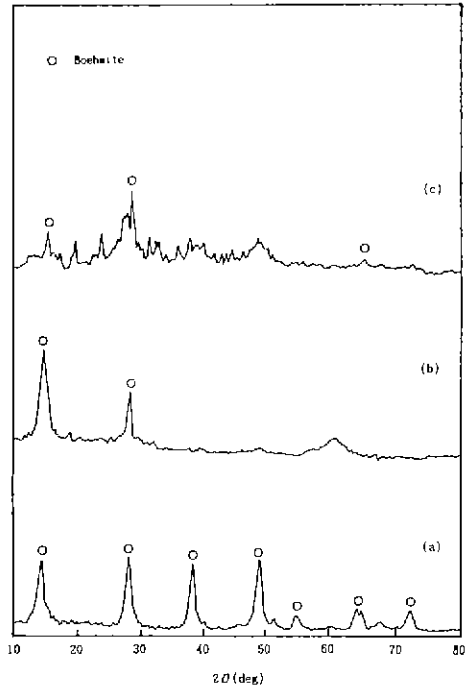


Fig. 8. XRD patterns of gels with the amount of HNO₃ additions at H₂O/Alkoxide 100 mole. (a) HNO₃/Alkoxide 0.07 mole, (b) HNO₃/Alkoxide 0.50 mole, (c) HNO₃/Alkoxide 1.00 mole

었다.

3.3. 여과막의 특성

문헌¹²⁾에서와 같은 방법으로 담체위에 coating된 여과막층의 특성을 관찰하기 위하여 sol을 건조시킨 후 열처리하여 막의 특성을 유추하여 보았다. 이상적인 여과막의 특성을 관찰하기 위해서는 coating을 실시한 후 담체와 분리시켜서 제반 막의 특성을 측정하여야 하지만 이는 실험실적으로 곤란하므로 여과막만을 독립적으로 겔화 및 열처리한 것이 실제 여과막층의 특성과 서로 일치할 것이라는 점에 의해 unsupported 여과막을 제



Fig. 9. TEM of boehmite particle made by HNO₃/Alkoxide 0.07 mole, H₂O/Alkoxide 100 mole sol.

조하였다.

이 unsupported 여과막을 400°C 에서부터 1200°C 까지 200°C 간격으로 열처리한 후 XRD pattern으로 상변화를 관찰한 그림이 Fig. 10이다. Boehmite는 450°C 이상에서 gamma상으로 전이하고 760°C 부근에서 delta상으로 930°C 에서 theta로 전이하며 1050°C 이상에서는 alpha상으로 전이한다고 알려져 있다^[14]. 이때 boehmite가 gamma상으로 전이되면서 결정의 조대화와 응집이 발생하고 결정수 탈착으로 잔류미세기공이 분포하게 된다. 이런 전이가 더욱 진행됨에 따라 open pore의 크기는 점차 증가되어 원하는 여과막 기공크기보다 더욱 큰 기공을 형성하게 된다. 따라서 이때의 gamma상 전이 온도 범위에서 열처리 온도에 따른 unsupported 여과막의 평균기공크기와 비표면적의 변화를 Table 3에 나타내었다. 열처리 온도가 점차 증가됨에 따라 평균기공크기가 증가됨을 관찰할 수 있었고 상대적으로 비표면적은 감소됨을 확인할 수 있었다.

3.4. 여과막의 coating 특성

담체를 sol 용액속에 담그었다가 꺼내게 되면 dispersion 매체가 담체로 빨려들어가게 되고 국부적으로 sol 농도가 증가되다가 어느 한계점에 이르게 되면 gel화가 진행된다. 이런 aluminium hydroxide가 400°C 이상의

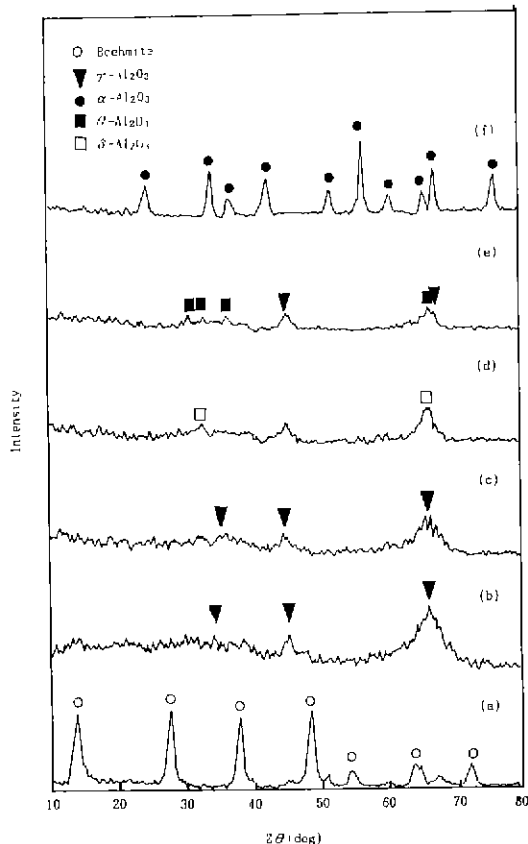


Fig. 10. XRD patterns of gels heat-treated at various temperatures.

(a) 30°C (b) 400°C (c) 600°C (d) 800°C (e) 1000°C (f) 1200°C

Table 3. Average Pore Size and Surface Area of Unsupported Membrane with Various Temperatures (sol made by H₂O/Akoxide 100 mole, HNO₃/Alkoxide 0.07 mole)

Temp. (°C)	Average pore diameter (Å)	BET surface area (sq.m/g)
300	31.5322	352.9563
400	31.0708	321.8401
500	45.9033	292.1712
600	50.9747	248.8204

온도에서는 gamma상으로 전이하게 되며 이때 각각의 입자들이 고상으로 가고 역할을 하며 기체적 강도가 증가하게 된다. 또한 coating층의 두께는 sol의 농도와 점도 및 침지시키는 담체의 인상속도와 coating 후 열

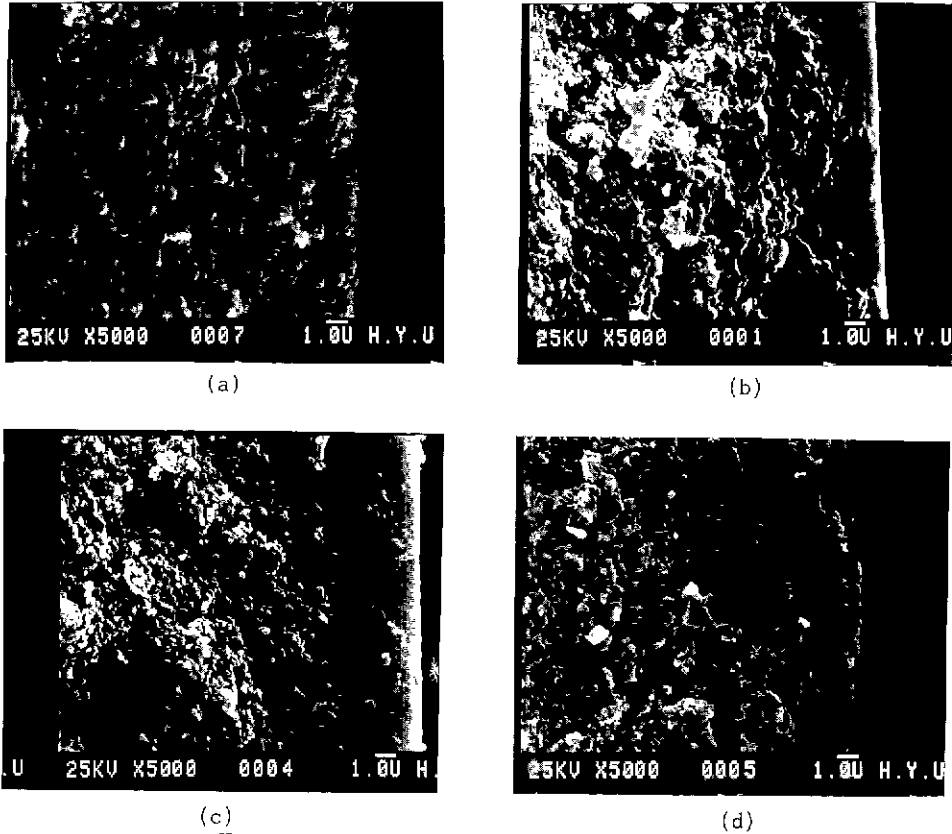


Fig. 11. Variation of coating layer thickness heat-treated at 500°C for 1 hour with the dipping time. (a) no coating (b) 3 sec (c) 5 sec (d) 10 sec

처리시키는 방법과 조건에 따라서 변하게 된다.

Fig. 11에서는 alkoxide 1 mole에 대하여 증류수와 질산의 양을 각각 100 mole, 0.07 mole로 가수분해시키어 제작한 점도 26.43 c.p인 sol을 가지고 실험실에서 자체 제작한 coating 장치에 의해 침지시간에 따른 coating층의 두께를 미세구조 사진으로 살펴본 결과이다. 침지되는 시간에 따라 coating층의 두께가 점차 증가되며 최고 6 μm까지 균열없는 재현성있는 여과막의 제조가 가능하였다.

4. 결 론

이성과 같이 aluminum isopropoxide를 이용한 sol-gel 방법으로 알루미늄나 한외여과막을 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 다공질 알루미늄 담체를 만들기 위한 예비소결시 성형방법에 따라 기공율이 조절되었으며 최적의 디스크

형 담체는 1200°C -2 hrs. 예비소결하였을 때 38.8%의 기공율과 0.1 μm의 기공크기 분포를 이루고 있음을 알 수 있었다.

2. Aluminum isopropoxide를 이용한 sol 제조 결과 적량의 물양과 산의 농도를 조절함으로써 평균 입자크기가 100 nm인 sol을 제조하였으며 sol 입자크기 및 점도에 따른 최적의 coating용 sol 제조조건을 확립하였다.

3. 최적의 sol을 가지고 디스크형 담체표면에 coating한 결과 500°C 에서 1시간 동안 열처리하였을 때 침지시간에 따라 6 μm까지 재현성있는 막의 두께 조절이 가능하였다.

REFERENCES

- 1 H.K. Lonsdale, "The Growth of Membrane Technology," *J Membrane Sci.*, **10**, 81 (1985).
2. R.L Goldsmith, "Special Issue on Ceramic Membra-

- nes," *J Membrane Sci.*, **39**, 195 (1988).
3. Andre Larbot, Jean-paul Fabre, "New Inorganic Ultrafiltration Membranes: Titania and Zirconia Membrane," *J Am. Ceram. Soc.*, **72**(2), 257-261 (1989).
 4. A.J. Burggraaf, "Preparation and Characterization of High-Temperature Thermally Stable Alumina Composite Membrane." *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(1), 219-224 (1991).
 5. D.P. Sperry, J.L. Falconer and R.D. Noble, "Methanol Hydrogen Separation by Capillary Condensation in Inorganic Membranes," *J. Membrane Sci.*, **60**, 185-193 (1991).
 6. K Kato, "Photocatalytic Property of TiO₂ Anchored on Porous Alumina Ceramic Support by the Alkoxide Method," *J. Ceram Soc of Japan* **101**(3), 245-249 (1993).
 7. R.J.R. Uhlhorn, K. Keizer, A.J. Burggraaf, "Synthesis of Ceramic Membranes," *J Mat Sci.*, **27**, 527-537 (1992).
 8. Bulent, E. Yoldas. "Alumina Sol Preparation from Alkoxides," *J Am. Ceram Soc. Bulletin*, **54**(3), (1975).
 9. F.M. Tiller and Chun-dar Tsai, "Theory of Filtration of Ceramics: I, Slip Casting," *J Am Ceram. Soc.*, **69**(12), 882-887 (1986).
 10. Y Ozaki and M. Hidejima, "Transparent Polycrystalline Alumina Produced by a Sol-Gel Method," *Materials*, **26**(288), p 853 (1977).
 11. A.C. Pierre and P.R. Uhlmann. "Amorphous Alumina Hydroxide Gels," *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 271 (1986).
 12. A F M Leenaars, K. Keizer, A.J. Burggraaf, "The Preparation and Characterization of Alumina Membranes with Ultra-fine Pores, Part I Microstructural Investigation on Non-Supported Membranes," *J. Mat. Sci.*, **19**, 1077-1088 (1984).
 13. W.H. Gitzen; in "Alumina as a Ceramic Material." The American Ceramic Society, columbus, ohio, S. 14-20 (1970)
 14. R.K. Dwivedi and G. Gowda. "Thermal Stability of Aluminium Oxides Prepared from Gel," *J. Mat. Sci. Lett*, **4**, 331-334 (1985).