

솔젤법에 의한 메조기공 티타니아/알루미나 막의 제조 및 기체투과 특성

권혁택·김진수[†]

경희대학교 화학공학과

(2011년 8월 25일 접수, 2011년 9월 15일 수정, 2011년 9월 15일 채택)

Synthesis and Characterization of Sol-Gel Derived Mesoporous Titania/Alumina Membranes

Hyuk Taek Kwon and Jinsoo Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University, 1 Seocheon-dong, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do
446-701, Korea

(Received August 25, 2011, Revised September 15, 2011, Accepted September 15, 2011)

요약: 본 연구에서는 메조기공 티타니아/알루미나 막을 솔-젤법을 이용하여 제조하였다. 티타니아/알루미나 막의 기공구조 및 결정상은 하소 온도에 따라 조절될 수 있었다. 티타니아에 알루미나를 첨가하는 것은 티타니아 결정상이 아나타제상에서 루타일상으로 상변화 되는 것을 지연시켜 기공구조의 열적 안정화를 가져왔다. 5번 딥코팅하여 제조된 막의 두께는 10.3 μm 였으며, 평균 기공크기는 5 nm이었다. 기체 투과 실험 결과는 수소와 질소의 permeance는 각각 $17.1 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 및 $4.7 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 이었다. 이 결과는 Knudsen 확산에 의해 설명될 수 있었다.

Abstract: In this study, mesoporous titania/alumina membranes were prepared by sol-gel method. Pore structure and phase composition of titania/alumina membranes could be changed by calcination temperature. The addition of alumina into titania membranes retarded anatase-to-rutile phase transformation, resulting in stabilization of pore structures. The 5 time dip-coated membrane calcined at 450°C is about 10.3 μm in thickness with an average pore size of 5 nm. Hydrogen and nitrogen permeances through the membrane were $17.1 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ and $4.7 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, respectively. These data were explained by the Knudsen diffusion mechanism.

Keywords: titania, alumina, sol-gel, mesoporous, Knudsen diffusion

1. 서론

세라믹막은 고분자막에 비하여 구조적, 화학적, 그리고 열적 안정성이 뛰어나고, 가혹한 조건에서도 사용 가능하며, 세라믹 재료의 특성으로 인하여 촉매적 특성과 전기적 특성까지도 가질 수 있다. 이러한 독특한 특징들 때문에, 세라믹막은 기존 분리막이 주로 사용되어 왔던 환경산업과 식품산업에서의 여과 및 정제의 기능 뿐 아니라 고온에서의 기체분리, 막반응기, 연료전지의 전극 및 전해질, 센서 등에 이용되며 많은 관심을 받고 있다[1-4]. 이러한 세라믹막은 화학적 용출법(chemical leaching), 고상소결법(solid state sintering), 솔-젤법

(sol-gel), 화학적 기상증착법(CVD) 등 다양한 방법들로 제조되었다[5,6].

위에 소개된 방법 중 다공성 세라믹막을 제조하기 위한 실질적인 방법으로는 솔-젤법이 주로 이용되어 왔는데, 이 방법은 저온에서 고순도이며 균일하고 미세구조 제어가 가능한 분리막을 합성할 수 있기 때문이다[7]. 솔-젤법으로 제조된 대표적인 메조기공(mesoporous) 세라믹막은 알루미나(Al_2O_3), 티타니아(TiO_2), 지르코니아(ZrO_2) 막 등이 있으며, 이들은 저에너지를 소비하며 고체/기체, 고체/액체의 분리 등 환경, 식품분야 뿐 아니라 해수담수화, 정수, 기체의 분리, 막촉매 반응 등 정밀화학 산업의 소재로 활용 되고 있다[8,9]. 특히, 티타니아 막은 촉매 및 광촉매 특성 등으로 인해 한외여

[†]교신저자(e-mail: jkim21@khu.ac.kr)

과 뿐 아니라 촉매/광촉매 막반응기 시스템 등에도 사용가능하여 큰 관심을 받고 있다[10,11].

이러한 장점에도 불구하고, 티타니아 막은 350°C 또는 그 이상의 온도에서 결정상이 아나타제상에서 루타일상으로의 상변화가 일어나며 결정이 급격하게 성장하게 되어 아나타제상의 특성이 사라지고 기공구조가 붕괴되어 고온에서의 사용이 제한적이었다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하고자 티타니아 재료에 알루미늄 재료 첨가하여 티타니아/알루미나 막을 합성하고, 열처리 온도에 따른 결정상 및 기공구조 변화를 살펴보고자 하였다. 또한, 기체 투과 실험을 통하여 투과 메커니즘도 살펴보고자 한다.

2. 실험

2.1. 티타니아 및 알루미나 슬의 제조

0.25 M의 티타니아 슬(TiO_2 sol)은 titanium (IV) isopropoxide (TTIP, aldrich, MW = 284.26, 97% purity)를 전구체로 합성하였다. Isopropanol과 혼합하여 용해시킨 TTIP 용액을 교반되고 있는 증류수에 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TTIP}] = 100$ 이 되도록 천천히 첨가 시킨다. TTIP 용액이 물과 접촉하면 바로 가수분해(hydrolysis)와 축합반응(condensation)이 진행되어 흰색의 침전물을 생성하였으며, 상온에서 1시간 동안 교반시킨 후 증류수를 이용하여 수회 세척한다. 이렇게 얻은 흰색 슬러리는 1 M의 질산용액을 $[\text{HNO}_3]/[\text{Ti}] = 0.1$ 의 비율이 되도록 첨가한 후 80°C에서 12시간 동안 환류시켰다[12,13].

알루미나 슬(boehmite sol)은 3구 플라스크에 90°C로 유지된 증류수를 준비한 상태에서 분액갈대기를 통해 aluminium-tri-sec butoxide (ALTSB, aldrich, MW = 246.33, 97% purity)를 한 방울씩 첨가하여 금속 알콕사이드와 증류수가 1 : 100이 되도록 한다[14]. 이 용액을 계속 90°C로 유지하면서 1~2시간 동안 교반하여 ALTSB의 가수분해 및 축합반응이 충분히 일어나도록 하였다. 그 용액에 $[\text{HNO}_3]/[\text{AlOOH}] = 0.1$ 의 비율이 되도록 1 M의 질산을 혼합한다. 질산이 용액에 첨가되는 순간부터 용액은 처음의 희고 불투명한 상태에서부터 맑고 푸른색을 띤 투명한 색으로 점차 변해 갔다. 산을 첨가한 후 30분 정도 교반한 후 용액의 온도를 계속 90°C로 유지하며 12시간 동안 환류 시켜 해교(peptization) 과정을 통해 분산 안정한 0.25 M의 알루미나 슬을 제조하였다.

2.2. 티타니아/알루미나 막의 제조

티타니아/알루미나 막을 제조하기 위한 용액은 2.1절에서 제조된 티타니아 슬과 알루미나 슬을 부피비로 75 : 25로 혼합한 후, 30 vol%의 polyvinyl alcohol (PVA) 용액을 넣어 합성하였다. PVA 용액은 3 g의 PVA (DUKSAN, MW = 22000) 분말을 95 mL의 증류수와 5 mL의 1 M 질산용액의 혼합액에 넣고 90°C로 가열시켜 용해시킨 후 필터링하여 사용하였다[15].

비지지막(unsupported membrane)은 위에서 설명한 코팅 용액을 페트리디쉬에 적당량 넣고, 이를 상온에서 건조시켜 제조하였다. 지지막(supported membrane)은 디스크 모양의 알루미나 지지체(직경: 20 mm, 두께: 2 mm, 기공크기: 0.1 μm) 위에 코팅용액을 딥코팅 방법으로 코팅하여 제조하였다. 알루미나 지지체는 평균 입경이 0.5 μm , 순도 99.9%인 α - Al_2O_3 분말(Alcoa A-16)을 스테인레스 스틸 몰드에 넣고 50 N의 힘으로 압축한 후, 1,260°C에서 30시간 소결하여 제조하였다. 알루미나 지지체는 코팅 전에 400, 800, 1,200방의 사포로 각각 5분씩 표면을 연마하여 사용하였다. 건조된 막은 450~1,050°C의 온도범위에서 2시간 동안 열처리하였다.

2.3. 특성 분석

제조된 티타니아/알루미나 비지지막의 결정상을 알아보기 위해 XRD (Model M18XHF-SRA, MAC Science)를 이용하였다. 40 kV, 300 mA에서 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) target과 Ni filter를 사용해 $2\theta = 20\sim 90^\circ$ 범위를 1°/min의 스캔 속도로 X선의 회절 패턴을 측정하였다. 또한, 막의 비표면적(specific surface area, SSA), 기공크기 분포(pore size distribution, PSD), 기공부피(pore volume) 등은 액체질소 온도(77 K)에서 질소 흡·탈착을 이용하는 기공측정장치(ASAP2020, Micromeritics)를 이용하여 분석하였다. 막표면의 불순물을 제거하기 위하여 모든 샘플은 150°C 진공 상태에서 1시간 동안 탈기(degas)시킨 후 분석하였다. 비표면적은 상대압력(relative pressure, P/P_0)이 0.05~0.25인 범위의 흡착 곡선을 이용 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 방법을 이용해 계산하였고, 기공크기 분포는 등온선의 탈착 곡선을 이용하여 BJH (Barrett-Joyner-Halenda)방법을 통해 계산하였다. 지지막의 단면 구조는 FE-SEM (Model Leo Supra 55, Carl Zeiss STM, Germany)을 이용해 분석하였다. 기체 투과 실험은 상온에서 다양한 가스를

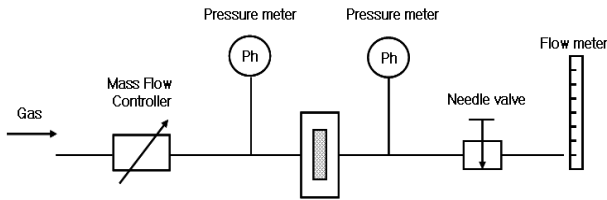


Fig. 1. Schematic diagram of gas permeation apparatus set-up.

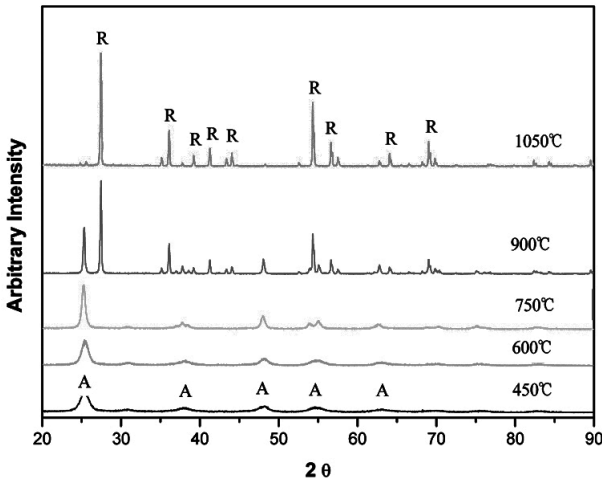


Fig. 2. XRD patterns of titania/alumina membranes as a function of calcination temperature (A: anatase, R: rutile).

가지고 실험하였으며, 사용된 장치의 모식도는 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 티타니아/알루미나 비지지막을 450, 600, 750, 900, 1,050°C에서 2시간 동안 열처리한 시료의 XRD 패턴을 나타낸다. 솔-젤법으로 합성한 티타니아의 경우, 일반적으로 합성시 무결정상이지만 열처리해주면 200°C에서 아나타제 결정상이 나타나고, 400°C에서는 결정크기가 커지며 루타일 상이 나타나기 시작한다[9]. 그러나, Fig. 2에 보인바와 같이 알루미나가 25 mol% 함유된 티타니아/알루미나 막의 경우, 티타니아의 결정의 성장과 상전이 현상의 상당한 지연효과를 확인할 수 있다. 순수한 티타니아 막은 루타일 상의 형성이 600°C에서 이미 이루어지는 반면, 알루미나가 포함된 티타니아/알루미나 막의 경우, 루타일상이 900°C에서 나타나기 시작하였다. 이는 아나타제상 매트릭스 내에 알루미

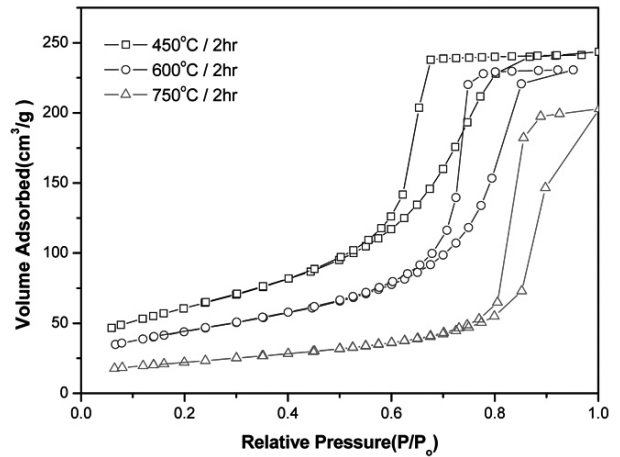


Fig. 3. Isotherms of titania/alumina unsupported membranes calcined at various temperatures.

나의 존재가 아나타제상 입자가 가질 수 있는 sub-coordination 수를 줄임으로서 더 큰 루타일상 입자로의 응집에 대한 가능성을 줄여주기 때문으로 생각된다 [16,17]. 본 연구에서 합성한 티타니아/알루미나 막은 티타니아 솔과 알루미나 솔을 혼합하여 제조하였는데, 티타니아와 알루미나 서로간의 화학적인 결합이 아닌 물리적인 결합으로만 이루어졌다. 이는 티타니아와 알루미나가 화학적으로 결합된 aluminum titanate (Al_2TiO_5)와 같은 결정상이 나타나지 않은 것을 통해 확인할 수 있으며, 이 결과는 문헌값과 일치한다[18].

Fig. 3은 티타니아/알루미나 비지지막을 450, 600, 750°C에서 2시간 동안 열처리한 후 BET로 측정된 흡착등온선을 나타낸다. 각 경우 모두 BDDT 분류법에 따라 전형적인 type IV의 흡착등온선을 보인다[16]. 또한 메조기공이 있음을 증명하는 한 개의 hysteresis loop을 가지고 있으며, 형상은 type H2로 잉크병 모양의 기공을 나타낸다[19]. 열처리온도가 높아질수록 흡착등온선은 상대압력이 큰 쪽으로 이동하며 흡착된 부피는 감소함을 알 수 있다. 흡탈착등온선의 탈착곡선을 이용하면 기공크기분포를 구할 수 있으며, 이를 Fig. 4에 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 기공크기가 증가함을 알 수 있으며, 750°C에서 열처리한 샘플의 경우 기공크기 분포도 넓어짐을 볼 수 있다.

Table 1은 티타니아/알루미나 비지지막을 450, 600, 750°C에서 2시간 동안 열처리한 후 비표면적(SSA), 기공부피, 평균 기공크기를 표로 나타내었다. 열처리 온도에 따라 비표면적과 기공부피는 감소한 반면, 기공 크

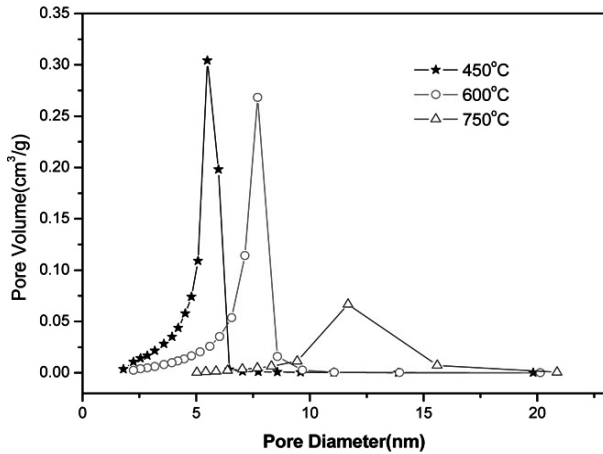


Fig. 4. Pore size distributions of titania/alumina unsupported membranes calcined at various temperatures.

Table 1. Pore structure data of titania/alumina membranes as a function of calcination temperature

Calcination temperature	450°C/2 h	600°C/2 h	750°C/2 h
SSA [m ² /g]	304.0	210.4	106.8
Pore Volume [cm ³ /g]	0.38	0.36	0.31
Pore diameter [nm]	5.0	6.9	11.6

기는 증가함을 알 수 있다. 열처리 온도가 증가함에 따라 Fig. 2의 XRD 패턴에서 보듯이 피크가 뾰족해지는데, 이는 결정크기가 증가함을 의미한다. 열처리에 따라 결정이 성장하며 결정크기가 증가하면 이에 따라 비표면적과 기공부피는 감소하는 것이다. 반면, 기공크기는 증가하게 된다.

Fig. 5는 티타니아/알루미나 지지막 단면의 SEM 사진을 나타낸다. 지지막은 매크로 기공의 알루미나 지지체에 코팅용액을 딥코팅한 후, 건조, 열처리하여 제조하였는데, 코팅시 지지체 표면에 발생할 수 있는 일부 핀홀이나 균열과 같은 결함을 최소화하기 위하여 5회 반복코팅 하였다. 5회 코팅된 막의 두께는 10.3 μm이었으며, 막의 두께는 코팅횟수에 비례하여 증가하였다.

본 연구에서 투과 실험은 비활성기체인 헬륨을 이용하여 지지체와 5회 반복 코팅된 티타니아/알루미나 지지막에 대하여 각각의 투과도를 측정하였고, 이를 연속 저항 모델(resistance-in-series model)[20]에 적용하여 코팅막만의 투과도를 계산하였다. 이 방법은 매크로 기

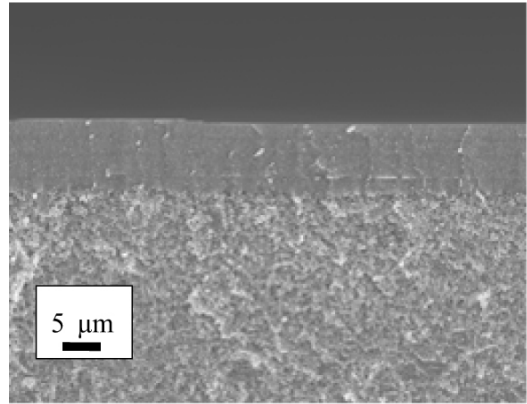


Fig. 5. Cross sectional view (SEM image) of titania/alumina membrane calcined at 450°C for 2 h.

공의 지지체 투과도와, 그 지지체 위에 메조기공의 티타니아/알루미나 층을 코팅된 분리막의 투과도를 측정함으로써, 티타니아/알루미나 층만의 투과도를 계산하는 방법이다. 우선, 기체 투과도는 막 양단에 작용하는 압력의 평균값의 함수로 측정되었으며, 이는 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다[20].

$$(F/L) = \alpha + \beta P_{av} = Q/S(P_h - P_l) \quad (1)$$

여기서, (F/L)은 permeance, Q는 기체의 몰유량, L은 막의 두께, S는 투과면적 P_h , P_l 는 막의 상단부와 하단부에서의 기체압력을 나타낸다. P_{av} 는 압력의 평균값으로 $(P_h + P_l)/2$ 이며, α , β 는 각각 전체 흐름에 대한 Knudsen 흐름과 점성(viscous) 흐름의 기여도를 나타내는 투과 계수로 다음과 같이 정의된다[20].

$$\alpha = 1.06(1/L)(\epsilon/\tau)r(RTM)^{-1/2} \quad (2)$$

$$\beta = 0.125(1/L)(\epsilon/\tau)r^2/\mu RT \quad (3)$$

여기서 ϵ 은 공극도, τ 는 굴곡인자, r은 평균 기공크기, T는 온도, M은 기체 분자량, μ 는 기체 점도를 의미한다.

계산된 티타니아/알루미나 코팅층(top layer)만의 투과도는 평균압력 변화에 대해 독립적이었으며, 이러한 사실로부터 코팅된 top layer 내에 균열이나 핀홀이 없음을 확인할 수 있었다. Table 2는 투과도를 통하여 계산되어진 투과도 상수인 α , β , (β/α)값을 나타낸다. 메조기공 막을 통한 헬륨가스의 투과도는 점성흐름과

Table 2. Values of permeance constants of supported titania/alumina membrane (10 μm in thickness) calculated from Helium permeation data

		Thickness (μm)	α ($\times 10^{-7}$ mol/m ² · s · Pa)	β ($\times 10^{-13}$ mol/m ² · s · Pa ²)	β / α ($\times 10^{-6}$)
5 times coating	Support	2000	14.12	8.38	0.59
	Top /support		13.36	6.89	0.52
	Top-layer	10.32	233.02	0.97	0.0042

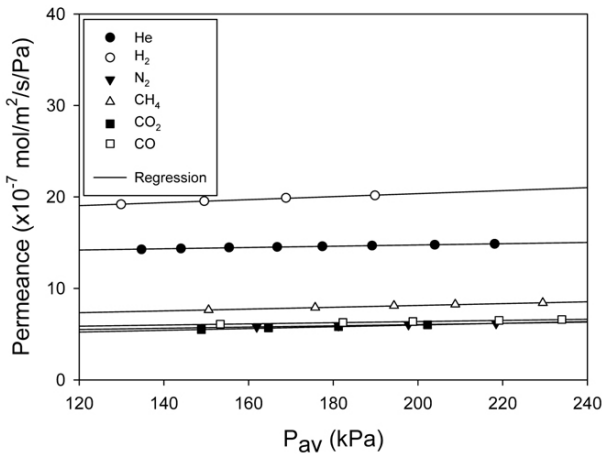


Fig. 6. Gas permeance data measured at room temperature through titania/alumina membrane calcined at 450°C for 2 h.

Knudsen 흐름으로 표현될 수 있다. 실험을 통하여 얻은 평균압력에 따른 투과도(permeance) 그래프에서 투과도 축의 절편 α 는 전체 흐름 중 Knudsen 흐름의 기여도를 나타내며 기울기의 경우 점성흐름 기여도를 의미한다[15,20]. Top-layer의 α 에 대한 β 의 상대적인 크기를 비교하였을 때 점성흐름의 기여도를 나타내는 β 항이 무시될 정도로 작다. 이로부터 막을 통한 헬륨 가스의 투과는 Knudsen 흐름이 지배적임을 알 수 있었다.

Fig. 6는 5회 코팅된 티타니아/알루미나 막의 298 K에서 헬륨, 수소, 질소, 메탄, 일산화탄소, 이산화탄소에 대한 투과 실험 결과로서 6가지 기체 모두 압력 범위 내에서 거의 일정한 투과도를 보이고 있다. 이 경우 지지체는 기공의 크기가 0.1 μm로 매우 크므로 기체의 종류가 투과도에 미치는 영향은 동일하다고 가정하였다. 기체가 Knudsen 확산에 의해 투과되는 경우 투과도의 비는 분자량의 제곱근에 반비례한다. Table 3은 다양한 기체의 순수투과도와 함께 각 기체의 헬륨 투과도에 기초한 상대 투과도를 나타내었다. 또한, Knudsen 확산 메커니즘을 확인하기 위해 상대 투과도에 대응하

Table 3. Pure gas permeance data through 5 time coated titania/alumina membrane at 298K with the relative permeance based on He permeance

Gas	Permeance ($\times 10^{-7}$ mol/m ² · s · Pa)	(F/L) _i /(F/L) _{He}	[M _{He} /M _i] ^{0.5}
He	13.36	1	1
N ₂	4.72	0.353	0.378
H ₂	17.11	1.280	1.409
CH ₄	6.14	0.460	0.499
CO ₂	4.08	0.306	0.301
CO	5.12	0.383	0.378

는 분자량의 제곱근의 역수를 마지막 열에 표기하였다. 실제 투과도로부터 계산한 상대 투과도 값과 Knudsen 확산 투과도로부터 계산된 이론값은 유사한 수치를 나타내었으며, 이는 막을 통한 전체적인 기체 투과 메커니즘이 Knudsen 흐름임을 의미한다.

4. 결론

본 연구에서는 티타니아 막의 열적 안정성을 향상시키기 위하여 티타니아 솔에 알루미나 솔을 첨가하여 메조기공 티타니아/알루미나 막을 제조하였다. 티타니아 막의 아나타제상 매트릭스 내에 알루미나의 첨가는 아나타제상 입자가 가질수 있는 sub-coordination 수를 줄임으로서 결정상이 더 큰 루타일 상으로의 상변화를 지연시켜, 750°C에서 열처리시킨 경우도 순수한 아나타제 결정상을 나타냈다. 열처리 온도가 450°C에서 750°C로 증가함에 따라 비표면적은 304.0 m²/g에서 106.8 m²/g으로 감소한 반면, 기공 크기는 5.0 nm에서 11.6 nm로 증가하였다. 헬륨 기체투과실험 결과 메조기공 티타니아/알루미나 막을 통한 투과 메커니즘은 Knudsen 흐름이 지배적이었다. 또한, 다양한 가스를 이용한 순수 투과도 실험 결과에서 투과도의 비가 투과기체 분자량

비 제곱근의 역수와 유사한 값을 보여, Knudsen 확산식으로 해석할 수 있다. 불활성 기체의 경우 실제 계산된 상대 투과도 값은 이론값보다 약간 작은 값을 보였으나, 이산화탄소와 일산화탄소의 경우 약간 큰 값을 보였다. 이는 이산화탄소와 일산화탄소의 경우 흡착에 의한 표면확산이 작용한 것으로 생각된다.

감 사

본 연구는 2009년도 경희대학교 연구년 지원에 의한 결과이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. Bhave, "Inorganic Membranes, Synthesis, Characterization and Properties", Van Nostrand Reinhold, New York (1991).
2. H. S. Choi, C. H. Ryu, and G. J. Hwang, "Hydrogen Permselective Membrane using the Zirconia Coated Support", *Membrane Journal*, **20**, 210 (2010).
3. S. I. Jeon, J. H. Park, S. J. Lee, and S. H. Choi, "Fabrication and Stability of V/YSZ Cermet Membrane for Hydrogen Separation", *Membrane Journal*, **20**, 62 (2010).
4. J. Y. Park and S. H. Lee, "Effect of Water-back-flushing in Advanced Water Treatment System by Tubular Alumina Ceramic Ultrafiltration Membrane", *Membrane Journal*, **19**, 194 (2009).
5. Y. S. Lin, "Microporous and dense inorganic membranes: current status and prospective", *Sep. Purif. Technol.*, **25**, 39 (2001).
6. D. P. Sperry, J. L. Falconer, and R. D. Noble, "Methanol-hydrogen separation by capillary condensation in inorganic membranes", *J. Membr. Sci.*, **60**, 185 (1987).
7. R. J. R. Uhlhorn, K. Keizer, A. J. Burggraaf, "Gas transport and separation with ceramic membranes", *J. Membr. Sci.*, **66**, 259 (1992).
8. C.-H. Chang, R. Gopalan, and Y. S. Lin, "A comparative study on thermal and hydrothermal stability of alumina, titania and zirconia", *J. Membr. Sci.*, **91**, 27 (1994).
9. A. Larbot, A. Julbe, C. Guizard, and L. Cot, "Silica membranes by the sol-gel process", *J. Membr. Sci.*, **44**, 289 (1989).
10. T. Tsuru, D. Hironaka, T. Yoshioka, and M. Asaeda, "Titania membranes for liquid phase separation: effect of surface charge on flux", *Sep. Purif. Technol.*, **25**, 307 (2001).
11. A. L. Ahmad, M. R. Othman, and H. Mukhtar, "H₂ separation from binary gas mixture using coated alumina-titania membrane by sol-gel technique at high temperature region", *Inter. J. Hydrogen Energy*, **29**, 817 (2004).
12. J. Kim, O. Wilhelm, and S. E. Pratsinis, "Packaging of Sol-Gel-Made Porous Nanostructured Titania Particles by Spraying Drying", *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 2802 (2001).
13. J. Kim, K. C. Song, S. Foncillas, and S. E. Pratsinis, "Dopants for synthesis of stable bimodally porous titania", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 2863 (2001).
14. J. Choi, B. Kim, and J. Kim, "Structural evolution of sol-gel derived nanostructured alumina granules with calcination temperature", *J. Chem. Eng. JPN.*, **39**, 1000 (2006).
15. J. Kim and Y. S. Lin, "Sol-gel synthesis and characterization of yttria stabilized zirconia membranes", *J. Membr. Sci.*, **139**, 75 (1998).
16. K. N. P. Kumar, "Nanostructured ceramic membranes; layer and texture formation", Ph.D. Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands, (1993).
17. H. Zhang and J. F. Banfield, "A model for exploring particle size and temperature dependence of excess heat capacities of nanocrystalline substances". *Nanostructured Materials*, **10**, 185 (1998).
18. J. Yang and J. M. F. Ferreira, "Inhibitory effect of alumina additive on the titania phase transformation of a sol-gel-derived powder", *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 1993 (1997).
19. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouqurol, and T.

Siemieniowska, "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid System-with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity", *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).

20. Y. S. Lin and A. J. Burggraaf, "Experimental studies on pore size change of porous ceramic membranes after modification", *J. Membr. Sci.*, **79**, 65 (1993).