

## 카올린으로부터 촉매담체용 감마알루미나 분말의 합성

강효경 · 박희찬 · 최임숙 · 이 현 · 손명모\*

부산대학교 무기재료공학과

\*대구공업전문대학 요업과

### Synthesis of Gamma Alumina Powder for Catalytic Support from Kaolin

H. K. Kang, H. C. Park, I. S. Choi, H. Lee, M. M. Son\*

Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University

\*Department of Ceramics, Daegu Technical College

**초 록** 카올린에서 추출된 황산알루미늄 용액으로부터 촉매담체용  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말 합성에 대하여 연구하였다. 황산알루미늄 용액을 교반중의 에탄올(ethanol)에 적하하여 단일상(single phase)의  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  석출물을 조제하고 이 석출물의 하소로부터  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말을 합성하였다. 이 분말을  $1000^\circ\text{C}$ 에서 2시간 하소하였을 때 열적안정성을 보였으나,  $1200^\circ\text{C}$ -2시간 하소에서  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 전이하였다.  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 열적안정성에 미치는 BaO 첨가의 영향을 조사 연구하였다. 첨가량은  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 대해서 1.0~6.0wt%로 하였다. BaO를 4.0wt% 첨가한 시료는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -BaO·6 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (hexa-aluminate) 혼합상 생성으로 인하여  $1200^\circ\text{C}$ 에서  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 전이를 방지하는데 효과적이었다. BaO를 4.0wt% 첨가한 시료와 BaO를 첨가하지 않은 시료에 대하여  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  전이에 따른 비표면적을 조사하여 보았다.  $1200^\circ\text{C}$ -2시간에서 BaO 4.0wt% 첨가한 시료와 BaO를 첨가하지 않은 시료의 비표면적은 각각  $95\text{m}^2/\text{g}$ 과  $50\text{m}^2/\text{g}$ 을 유지하였다.

**Abstract** The synthesis of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder for catalytic support from kaolin-derived aluminium sulphate solution is described. A single phase of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  was precipitated by dropping the kaolin-derived aluminium sulphate solution into ethanol with agitation by stirring. The  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder was prepared by calcination of the precipitate. The powder showed thermal stability after calcination at  $1000^\circ\text{C}$  for 2 hours. However, the powder calcined at  $1200^\circ\text{C}$  for 2 hours was fully transformed into  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The effect of BaO addition on the thermal stability of the  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  was investigated. The amount of the additive was 1.0 ~ 6.0wt% with respect to the  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The addition of 4.0wt% BaO was effective in retarding the  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  transition at  $1200^\circ\text{C}$  due to the formation of BaO 6 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (hexa-aluminate). The specific surface areas in accordance with the  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  transition in samples with and without BaO additive were investigated. The samples with and without 4wt% BaO additive maintained specific surface area,  $95\text{m}^2/\text{g}$  and  $50\text{m}^2/\text{g}$  at  $1200^\circ\text{C}$  for 2 hours, respectively.

### 1. 서 론

1970년대 이래 중요성이 부각되기 시작한 환경문제는 최근 매우 심각하게 대두되고 있다. 자동차엔진, 보일러 및 각종 연소장치의 고온연소과정에서 배출되는 NOx, SOx, CO, HC 등과 같은 배기가스를 각국에서 엄격히 규제함에 따라 이들 배기가스를 효율적으로 정화시킬 수 있는 세라믹스 촉매담체 개발에

대한 관심이 집중되고 있다<sup>1~3)</sup>. 고온연소시스템에 사용되는 촉매담체는 고온에서 내열성과 화학적 안정성이 있어야 한다. 이를 위해서 사용되는 원료는 고순도이며, 비표면적이 크고 공극분포가 균일하고 표면활성이 우수한 것이 사용되어야 한다<sup>4,5)</sup>. 지금까지 개발된 촉매담체중 성능이 우수한 재료로는 Cr, Pt, Pd, Rh, Fe, Cu 등의 활성성분이 담지된  $\gamma$ -알루미나 분말이 주로 사용되고 있다<sup>6~8)</sup>.  $\gamma$ -알루

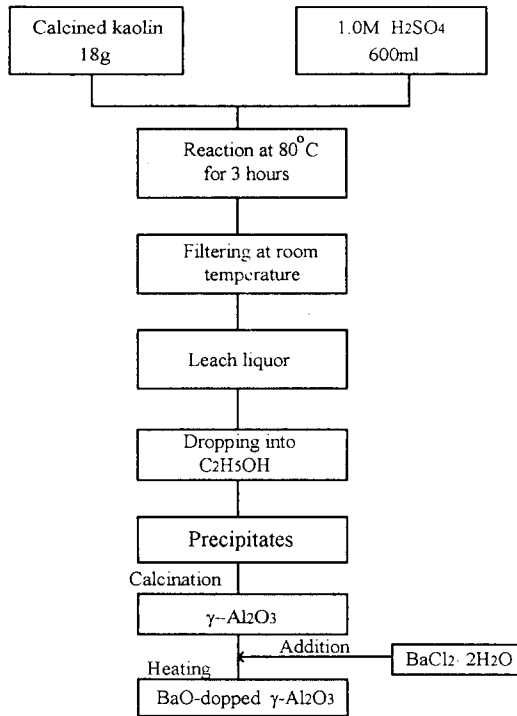


Fig. 1. Flow chart for the synthesis of thermally stable  $\gamma$ -alumina powder.

미나는  $1000^{\circ}\text{C}$ 까지는  $100\text{m}^2/\text{g}$  이상 높은 표면적을 유지하지만, 온도가 증가함에 따라 입방정(cubic)에서 육방정(hexagonal) 최밀충진 구조로 되고, 내부의 공극구조들이 병합되면서 표면적이  $1\text{--}3\text{m}^2/\text{g}$ 로 급속히 감소한다. 이와같이  $\gamma$ -알루미나는 고온에서 열적으로 안정한  $\alpha$ -알루미나로 상전이를 일으켜서 촉매 활성을 저하시키는 문제점이 있다. 따라서 이러한 단점을 해결하기 위해서  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  분말에 희토류, 알칼리류 및 알칼리토류 산화물을 첨가한다는 보고들이 있다<sup>9-12)</sup>. 특히, sol-gel법에 의한 BaO 첨가  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 바륨 hexa-aluminate를 형성함으로써 고온에서 높은 비표면적을 얻을 수 있다고 보고되고 있다<sup>13)</sup>. 그러나 이들 출발원료는 고가의 sol-gel 또는 시약급  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 사용하고 있다.

세라믹담체가 되는 고성능  $\gamma$ -알루미나는 금속탈수법, 중화법, 알콕사이드법 등에 의하여 제조되고 있다. 이들은 대부분 고품위 깎사이드와 금속알콕사이드를 출발물질로 한다. 또한, 이들 제조방법은 고순도를 요구하는 담체의 기본요건으로 인해서 저소다형 깎사이드

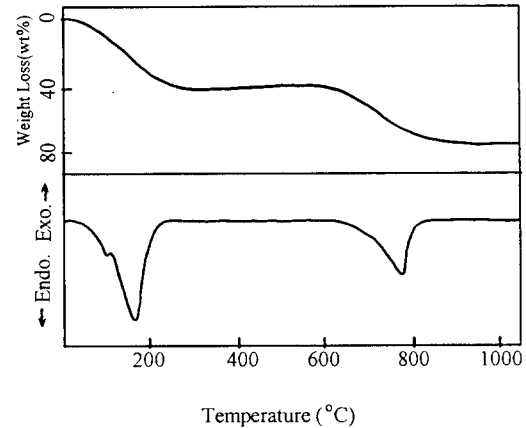


Fig. 2. DTA and TG curves for as-synthesized precipitate (heating rate  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

나 순수한 시약을 원료로 사용하여야 함으로 담체의 제조비용이 높다. 따라서 고순도 담체용 알루미나제조를 위하여 저렴한 원료광으로부터 직접 고순도 원료분말을 합성하는 것이 경제적인 면에서 유리하다고 생각된다. 본 연구에서는 카올린으로부터 산처리방법을 이용하여 고순도 알루미나를 합성하고, 이 알루미나로부터 촉매담체용  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  분말을 조제하고자 하였다.

본 연구의 목적은 카올린으로부터  $1200^{\circ}\text{C}$  이상에서 열적으로 안정화된  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  분말을 합성하는데 있다.

## 2. 실험 방법

### 분말의 합성

경남 하동산의 halloysite질 백색 카올린을 원료로 사용하였다. 이 원료를 건식분쇄하여 200mesh 통과분을 건조시킨 후 산처리에 대한 Al이온의 용출을 높이기 위해  $800^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 하소시켰다. 18g의 하소된 원료를 황산농도 1M의 600ml 용액속에 투입하여  $80^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간동안 삼구플라스크에서 산처리하였다. 이것을 여과하여 불용성잔사를 분리하였다. 카올린의 산처리방법은 이전의 문헌에서 구체적으로 설명되어 있다<sup>14)</sup>. 200ml의 여과된 용액을 실온에서 5.0ml/min의 속도로 900ml의 에탄올 속에 교반하면서 투입하였다. 침전은 즉시 발생하였다. 이 침전물을 실온에서 24시간 동안 숙성 유지시켰다. 침전물을 반복하여 세척하고, 비교적 낮은 온도에서 오랫동안 즉,

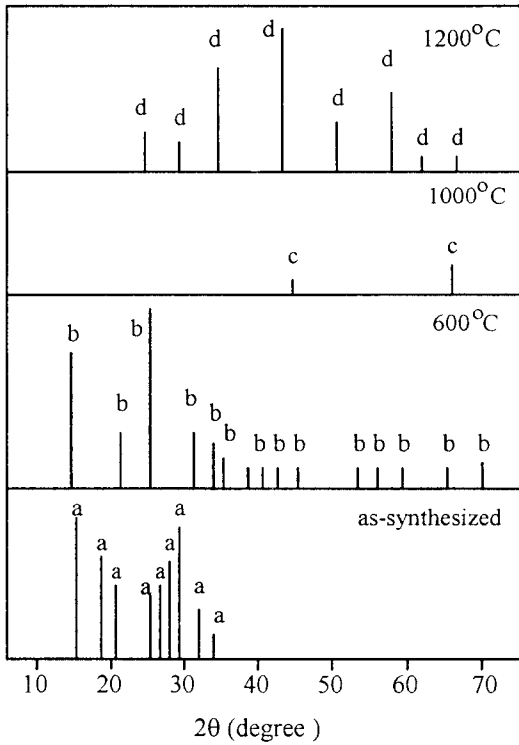


Fig. 3. XRD patterns for as-synthesized and calcined precipitates at various temperatures for 2hr. a:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  b:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  c:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  d:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

60°C에서 3일간 건조시켰다. 이 침전물은 X-선 회절 시험결과 수화황산알루미늄( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ )으로 확인되었다. 이렇게 건조시킨 분말을 1000°C에서 2시간동안 하소 처리하였다. 여기서 얻어진 분말은  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 확인되었다. 이와같이 얻어진  $\gamma\text{-알루미나}$ 와 염화바륨( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )(Junsei Chemical Co.Ltd)의 균일한 혼합을 위해 magnetic bar를 이용하여 증류수에서 교반시킨후 110°C에서 10시간 건조시켜 본 실험의 시료로 사용하였다. BaO의 첨가량은 BaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 중량비로 계산하여 2wt%, 4wt% 및 6wt%로 하였고, 이들 시료를 각기 BaO-2wt%, BaO-4wt% 및 BaO-6wt%로 표현하였다.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 전이 억제에 미치는 BaO 첨가의 영향을 조사하기 위하여 1000°C, 1150°C, 및 1200°C의 각 온도에서 유지시간에 따른  $\alpha$ 상의 생성율을 조사하였다.

본 실험의 전체적인 흐름도는 Fig. 1에 나타낸 바와 같다.

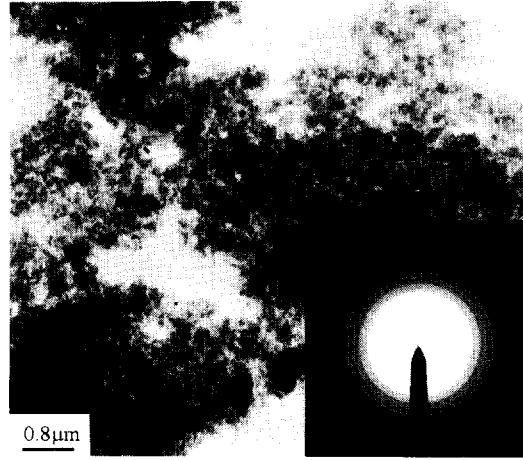


Fig. 4. Transmission electron micrograph showing  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  powder after calcining the precipitates at 1000°C for 2hr.

Table 1. Impurities of as-synthesized precipitate.

Constituent	ppm
Fe	0.683
Na	7.263
K	1.747
Mg	0.533
Ca	1.162

#### 합성된 분말의 특성분석

열분석은 표준물질  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 을 사용하여 공기중에서 10°C/min로 가열하면서 DTA, TG분석기(Macscience TG-DTA 2000)로 침전물의 온도에 따른 열분해 및 중량변화를 관찰하였다. 침전물과 합성된 분말의 온도에 따른 상변화를 분석하기 위해 X-ray 장치(Rigaku D/Max-2400)로 회절시험을 행하였다. 특정조건으로는  $\text{CuK}\alpha$ 를 사용하여 40kV, 20mA로 행하였다. TEM(Philips CM 20T)을 사용하여 제조된 수화황산알루미늄염으로부터  $\gamma\text{-알루미나}$  생성 확인, 입자의 크기 및 형상을 관찰하였다. 침전물의 불순물을 Plasma spectrometer(SEIKO SPS-7700)를 이용하여 측정하였다. 질소흡착법을 이용하여 합성된 분말의 비표면적을 BET(Quantasorb, Quantachrome Co.)법으로 측정하였다.

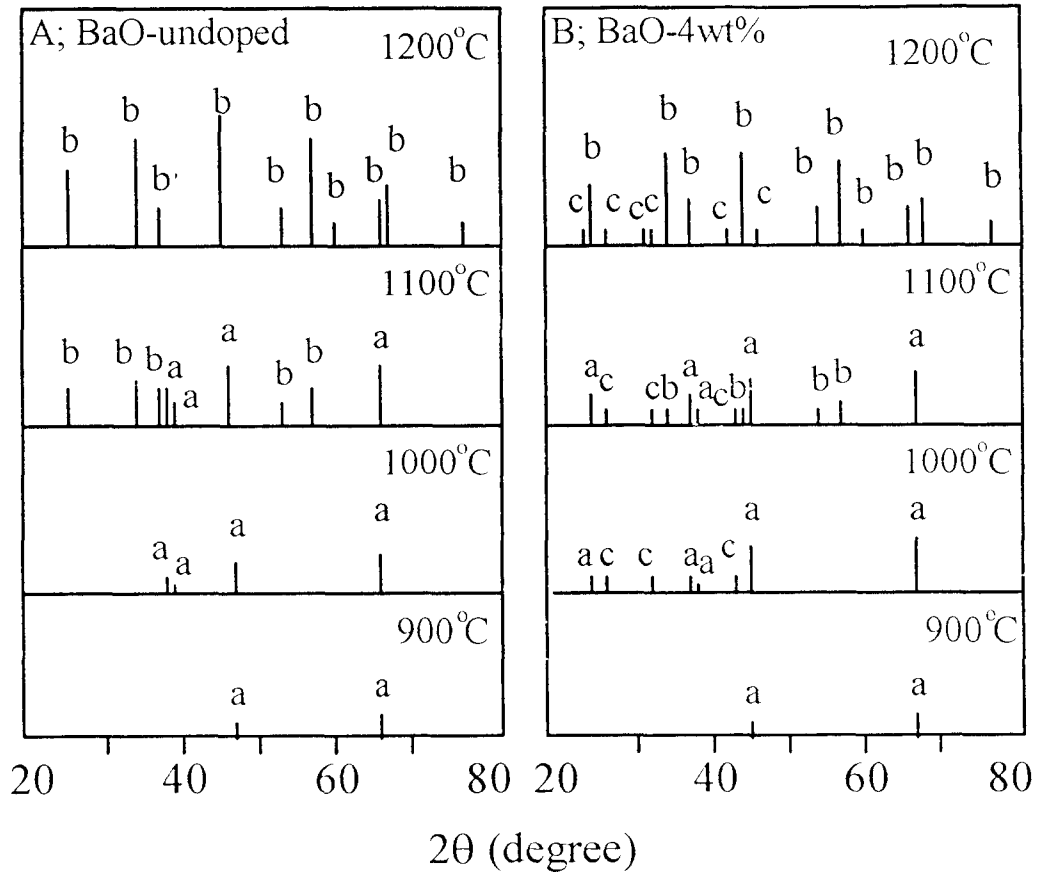


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of BaO-undoped(A) and BaO-4wt%(B) aluminas at various temperatures(a:  $\gamma$ -alumina b:  $\alpha$ -alumina c:  $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

### 3. 결과 및 고찰

카올린으로부터 고순도  $\gamma$ -알루미나의 제조 Fig. 2는 카올린으로부터 제조된 수화황산알루미늄염의 DTA 및 TG분석을 나타내었다. 약 150°C부근의 흡열피크는 침전물의 결정수의 탈수과정이며, 약 800°C부근의 피크는 황산가스( $\text{SO}_3$ )의 탈황과정이다. 이 두과정에서 무게감량은 결정수 탈수 과정에서 약 40%이고 탈황과정에서 약 40%로 전체적으로 약 80%의 감량을 나타내고 있다. Fig. 3은 얻어진 침전물을 온도별로 하소하여 각각의 온도에서 2시간 유지시킨 후 XRD를 행한 결과이다. 실온에서는  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 의 결정피크가 나타났고, 600°C에서는  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 가 나타났으며, 1000°C에서  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상만을 보이고 있다. 그리고 1200°C에서는  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 완전히 상전이가

일어남을 보이고 있다. 특히 실온에서 석출된 침전물은 Fig. 3에 보인바와 같이 단일상(single phase)인  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 로 확인되었다.

Fig. 4는 1000°C에서 2시간동안 하소된  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 TEM 사진이다. 10에서 30nm크기의 미세한 입자들이 서로 응집되어 있고, electron diffraction pattern에서 전형적인  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  형태를 보이고 있다. 따라서 카올린으로부터 제조된  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 로부터 고순도 다결정  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 합성할 수 있음을 확인하였다.

Table 1에 카올린에서 제조된 수화황산알루미늄염에 함유되어 있는 불순물의 함량을 나타내었다. 총불순물의 함량은 10ppm이하임을 알 수 있다. 이 수화황산알루미늄염을 1000°C에서 1시간 하소하여 얻어진  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 순도

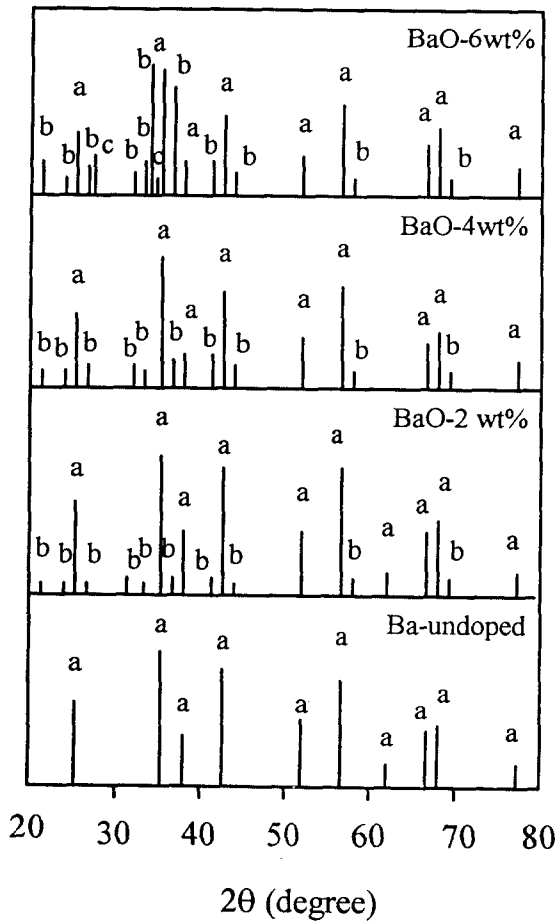


Fig. 6. X-ray diffraction patterns for aluminas with different BaO concentrations at 1300°C (a:  $\alpha$ -alumina b:  $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  c:  $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

는 99.99 wt% 였다.

**BaO첨가에 따른 알루미나의 상변화**

Fig. 5는 BaO를 첨가하지 않은 시료와 BaO를 4wt% 첨가한 시료를 900, 1000, 1100, 1200°C에서 각각 2시간 유지시킨 후 XRD를 행한 결과이다. 첨가하지 않은 시료는 1100°C에서  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 나타나기 시작하면서 1200°C에서는 완전히  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 상으로 전이되었다. 그러나 BaO가 첨가된 시료는 1100°C까지 주로  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 상을 유지하다가, 1200°C에서  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 barium hexa-aluminate상인  $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 두상이 나타났다. 따라서 BaO가 첨가된  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 상전이는 barium hexa-aluminate 구조의 생성으로 인해서  $\alpha$ -상으로의 상전이가 억제되고 있음을 보여 주고 있다<sup>13)</sup>. Fig. 6는 각각 BaO를 첨가하지 않은 시료와 BaO를 2, 4, 6wt% 첨가

시킨 시료를 1300°C에서 2시간 유지하여 상변화를 관찰한 결과이다. BaO가 첨가된 경우는  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 상 외에  $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 상이 생성됨을 알 수 있다. BaO의 함량이 증가함에 따라  $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 결정구조가 잘 발달하고 있다. 그러나 BaO 6wt% 이상에서는  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 상 외에  $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 상이 생성됨을 알 수 있다.

**상전이에 따른  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  생성분율**

본 실험에서 얻어진  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  생성분율을 조사하여 보았다. 여기서 시료  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 수화황산알루미늄염을 1000°C에서 2시간 하소하여 조제된 것이다.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  생성분율은 XRD를 이용한 Stener<sup>15)</sup> 기법으로 측정하였다. 열처리 유지시간을 달리하여 각 온도별로 생성되는  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 상의 분율을 계산하였다. 열처리 온도는 1100°C, 1150°C 및 1200°C로 하였고, 열처리된 시료의  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 상 생성분율은  $\alpha$ -알루미나 표준시료를 사용하여 (113)면에서 완전한  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 상의 회절강도 값을 기준으로 하여 측정되었다. 각 온도에서 시료별로  $\alpha$ -상 생성분율을 Table 2에 나타내었다. BaO를 첨가한 경우는 첨가하지 않은 경우보다 동일한 온도와 유지시간에서  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 전이율이 적음을 알 수 있다. 따라서 BaO의 첨가는 상전이를 약간 억제하고 있음을 보여 주고 있다.

**비표면적 변화**

BaO가 첨가되지 않은  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 BaO가 2, 4 및 6wt% 첨가된  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비표면적 변화를 가열온도에 따라 Fig. 7에 나타내었다. 비표면적을 1200, 1250, 1300, 1350°C에서 2시간 유지시켜서 측정하였다. 고온으로 갈수록 비표면적은 크게 줄어들고 있고, 각 온도에서 BaO 함량이 4wt%일 때 가장 높은 비표면적 값을 나타내고 있다. 따라서 BaO 4wt% 첨가는 상전이를 억제하는 데 효과적임을 알 수 있다. 이는 Fig. 6의 X-선 회절 시험 결과와 잘 일치된다. BaO 2-4wt%에서 BaO의 함량이 증가함에 따라  $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 결정구조가 잘 발달되어 비표면적의 저하를 억제하고 있으나, BaO 6wt% 이상에서 나타나는 비표면적의 감소는 초과된 BaO의 양으로 인하여  $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  외에 입자성장을 일으키는  $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 의 결정이 일부 생성되어 비표면적의 감소현상<sup>11)</sup>

Table 2. Fractional conversion of  $\gamma$ -to  $\alpha$ -alumina in samples heated at various temperatures.

	Temperature ( $^{\circ}$ C)	Holding (min)	Conversion fraction (wt. fraction)
BaO-undoped	1100	120	0.36
BaO-4wt%	1100	120	0.20
BaO-undoped	1150	60	0.52
BaO-4wt%	1150	60	0.40
BaO-undoped	1200	60	1.00
BaO-4wt%	1200	60	0.65

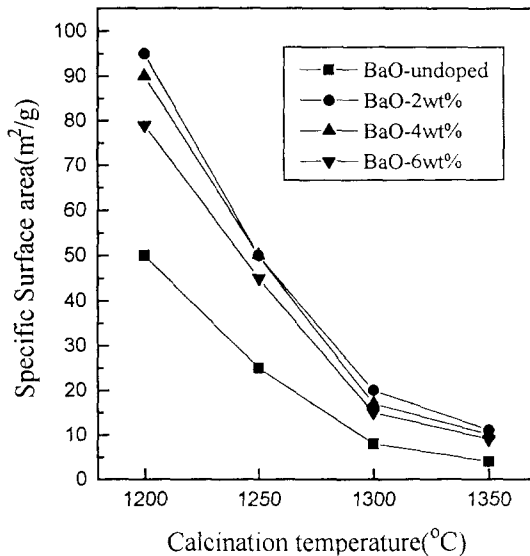


Fig. 7. Change in the specific surface area of BaO-doped aluminas after heating at various temperatures for 2h.

이 발생하는 것으로 생각된다. Machida 등<sup>16)</sup>에 의하면 BaO  $\cdot$  6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 고온에서 높은 비표면적을 유지할 수 있다고 보고하였다. 이 결과에 대한 이유는 아직 충분히 설명될 수 없지만 BaO 6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정구조와 관련된다고 보고 있다. 이 구조는 원자의 내부 층 확산(interlayer diffusion of atoms)과 결정성장(crystal growth)을 억제할 것이라고 보고<sup>1,16)</sup>되어 있다.

#### 4. 결 론

카올린으로부터 고순도  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조하였다. BaO를 이  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 첨가하여 barium hexa-aluminate구조인 BaO 6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>고용체를 형성하여  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상에서  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상전이를 억제시켜

1100-1200 $^{\circ}$ C 범위에서 비표면적이 높은 열안정성 알루미나 분말을 제조할 수 있었다. 이상의 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 카올린으로부터 산처리하여 99.99wt%의 고순도 황산알루미늄을 제조하였고, 이를 1000 $^{\circ}$ C에서 하소하여  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말을 제조할 수 있었다.

2)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 BaO 2-6wt% 첨가로 BaO  $\cdot$  6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>고용체가 생성되었다. 이 BaO  $\cdot$  6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 barium hexa-aluminate구조를 이루고 있으며 고온에서 상전이를 억제하는데 효과적인 것으로 나타났다. BaO의 함량이 증가함에 따라 BaO 6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정구조가 잘 발달되었다. 그러나 6wt% 이상에서는 BaO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정이 일부 생성되었다.

3) 1100 $^{\circ}$ C에서 2시간 가열한 경우 BaO가 첨가되지 않은  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 4wt%가 첨가된  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$   $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>생성분율은 각각 0.2와 0.36이었다.

4) BaO가 첨가된 시료는 1100-1200 $^{\circ}$ C 범위에서 비표면적 감소저지에 효과적인 것으로 나타났다. 그러나, BaO 6wt% 이상에서는 입자성장을 일으키는 BaO  $\cdot$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정이 일부 생성되어 비표면적 감소를 보였다. 1200 $^{\circ}$ C-2시간에서 BaO 4.0wt% 첨가한 시료와 BaO를 첨가하지 않은 시료의 표면적은 각각 95m<sup>2</sup>/g과 50m<sup>2</sup>/g을 유지하였다.

#### 감사의 글

본 논문은 1995년 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1995)에 의해 이루어졌음. 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. 荒井弘通, 町田正人, *Petrotech.*, **15**, 606 (1992).
2. 荒井弘通, 町田正人, *觸媒*, **35**, 231(1993).
3. M. Ozawa, H. Toda, and S. Suzuki, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 327(1995).
4. M. Ozawa, M. Kimura and A. Isogai, *J. Less-Comm.Metals*, **162**, 297(1990).
5. D.S. Tucker, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C163 (1985).
6. F. Oudet, A. Vejux, and P. Courtine, *Applied Catalysis*, **50**, 79(1989).
7. G.C. Bye and G.T. Simpkin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 367(1974).
8. T. Tsuchida, R. Furuichi, T.Ishii and K. Itoh, *Thermochinica Acta*, **64**, 337(1983).
9. B. Beguin, E. Garbowski, and M. Primet, *J.Catal.*, **127**, 595(1991).
10. A. Kato, H. Yamashita, H. Kawagoshi, and S. Matasuda, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C157(1987).
11. M. Bettman, R.E. Chase, K. Otto, and W. H. Weber, *J.Catal.*, **117**, 447(1989).
12. F. Oudet, P. Courtine, and A. Vejux, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 3671(1974).
13. M. Machida, K. Eguchi, and H. Arai, *J. Catal.*, **103**, 385(1987).
14. H.K. Kang, K.H. Kim, and H.C. Park, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 425(1995).
15. C.J.P. Steiner, D.P.H. Hasselman, and R. M. Spriggs, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 412 (1971).
16. M. Machida, K. Eguchi, and H. Arai, *Bull. Chem.Soc.Jpn.*, **61**, 3659(1988).