

Alkoxide 법으로 합성한 알루미나의 동공구조에 미치는 가수분해 온도의 영향

조정미 · 정필조*

성신여자대학교 화학과

*한국화학연구소 무기화학부

(1988년 2월 23일 접수)

Effect of Hydrolytic Temperature on Pore Structure of Alkoxide - derived Aluminas

Cheong-Mi Cho and Paul-Joe Cheong *

Dept. of Chemistry, Sung-Shin Women's University

*Dept. of Inorganic Chemistry, KRICT

(Received February 23, 1988)

요 약

Alkoxide 법으로 합성한 알루미나의 동공 구조를 BET 법으로 구한 흡 탈착 등온선의 hysteresis loop와 동공 분포로부터 고찰하였다. 알루미나는 aluminum isopropoxide를 화학량의 분로 가수분해하여 제조하였고, 가수분해 온도는 3°와 80 °C에서 수행하였다. 이어 200° 부터 500 °C 까지 단계적으로 승온시키며 일정시간 열처리하였다. 3 °C 가수분해 시료의 동공부피는 열처리 온도에 비례하여 증가하였으며, 동공크기는 쌍입분포 (twin peaked pore size distribution) 형으로 나타났다. 그러나 80 °C 가수분해 시료는 열처리에 의하여 동공부피가 감소하고, 동공크기는 단일분포 (single peaked pore size distribution)로 나타났다. 이러한 관찰 결과로부터 전자의 동공 형태는 slit 형, 후자는 ink-bottle 형을 하고 있는 것으로 추정되었다.

이와같이 가수분해 온도는 동공 형태를 결정하는 중요한 인자일뿐만 아니라, 층상 알루미나의 구조수 일탈 거동을 결정하는데 중요하다. 열처리 효과는 단지 최종 제품의 동공 분포를 결정하는데 영향을 주고 있는 것으로 해석되었다.

ABSTRACT

Pore structures of Alkoxide-derived aluminas are investigated by BET Nitrogen Sorption method. Aluminas are derived from hydrolysis of aluminum isopropoxide at 3° and 80°C with stoichiometric quantities of water in use. The resulting hydrolysates are then subjected to thermal treatment for a fixed period of time from 200° to 500°C in gradual fashions. The hydrolysates obtained at 3°C increase their pore volumes with increasing heat treatment, exhibiting their pore-size distribution as twin-peaked. In contrast, the reverse is true to the hydrolysates obtained at 80°C, showing their pore size distribution as single-peaked. This suggests that the pore shapes of the former shall be slit-shaped,

whilst those as the latter shall be of a ink-bottle shape. All the evidence indicates that the hydrolytic temperatures play an important role not only in determining the pore shapes of the alumina samples, but in controlling the liberation of structural water in the alumina layers. It is also, surmized that the subsequent heat treatment may at best affect the mode of pore size distribution for the resulting alumina product(s).

1. 서 론

다공성 알루미늄은 일반적으로 알루미늄 수화물을 열처리하여 제조하며 흡착제나 촉매 혹은 촉매 담체로 사용되고 있다. 알루미늄은 결정수에 따라 삼수화물 (Gibbsite, Bayerite), 일수화물(Boehmite, Diaspore) 및 무수물로 구분할 수 있으며, 이들은 열처리 온도에 따라 탈수 정도가 달라지고 독특한 동공구조를 형성하게 된다. 특히 베마이트의 일종인 의사베마이트(Pseudo boehmite)는 열처리에 의하여 기공도를 상당히 증가시킬 수 있으므로 다공성 알루미늄을 공업적으로 제조하는 주 원료로 사용되고 있다. 의사 베마이트는 수소 결합 부분에 이론량의 1.4-2.0 배에 해당하는 과잉의 물을 함유하고 있으므로 베마이트에 비하여 결정도가 낮으며 적자 구조상 a, b, c 세 방향의 규칙성이 모두 좋지 않다. 그러므로 열처리에 의하여 과잉량의 물을 제거하는 방법에 따라서 동공구조가 어떻게 변화할 것인가는 기술적으로 흥미있는 과제이다. 한편, 금속 alkoxide를 가수분해하여 해당 금속 산화물을 제조하는 alkoxide 법은 미립화, 고순도 제품을 얻을 수 있다는 특징이 있다.¹⁾ 알루미늄 분체를 이 방법으로 제조할 경우 동공구조는 가수분해수의 첨가 속도, 반응계내의 알코올 농도 및 노화 시간에 따라 영향을 받으며²⁾, 특히 가수분해수를 과량 혹은 제한량으로 사용함에 따라 서로 민감하게 변화한다.³⁾ 알루미늄의 동공구조에 미치는 반응조건에 대해서는 많은 연구가 있었으나 가수분해는 대부분 상온에서 수행하였다. 최근 Yoldas^{4,5)}는 가수분해 온도가 알루미늄의 수화도를 변화시키는 중요한 인자라고 보고하였다.

본 연구에서는 시범 반응으로 aluminum isopropoxide를 택하여 alkoxide의 가수분해 조건을 조사하였다. 즉 가수분해 온도를 물의 빙점에 가까운 3°C와 사용한 유기 용매들의 비점 근처인 80°C로 설정하여 가수분해 온도가 동공구조에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2-1 알루미늄 합성

문헌상의 방법⁶⁾에 따라 금속 aluminum 편과 isopropyl alcohol (IPA)을 연화제 이 수은 촉매하에서 반응시켜 aluminum isopropoxide를 제조하였다. 심한 발열 반응이므로 폭발이 없도록 기/고상 접촉 산화법에 의하여 반응열을 제어하였다. 생성되는 slurry 상조제품을 감압 증류로 정제하여 가수분해용 분말 시료로 사용하였다. 가수분해는 위에서 합성한 aluminum isopropoxide 10 g을 toluene 50 ml에 용해시키고 화학량의 물(alkoxide : H₂O = 1 : 3, mole ratio)을 포함한 혼합용매(IPA : toluene : 물 = 10 : 6 : 1, wt.) 50 ml를 1.0 ml/min의 속도로 적가하여 수행하였다. 가수분해수는 재 증류한 탈 이온수를 사용하였고 모든 조작은 습기를 차단한 질소 분위기하에서 진행시켰다. 가수분해후 생성되는 알루미늄 현탁액은 밀봉하여 24 시간 정지한후 여과하고 잔류 휘발성 용매를 제거하기 위하여 60°C vacuum oven에서 2시간, 다시 100°C oven에서 24 시간 건조하였고 순도는 적외선 분광 분석법으로 확인하였다. 이렇게 제조된 시료는 200°부터 500°C 까지 순차 승온시키며 각각 3시간씩 열처리 하였다. 모든 시료 제품은 silica가 든 테스케이터 속에 보관하였고 소량씩 취하여 이하 모든 실험에 사용하였다. 합성에 사용한 시약은 모두 G. R 급이었으며, IPA와 toluene은 사용전에 molecular sieve 13x로 미량의 수분을 제거하였다.

본 보에서는 편의상 사용 시료를 "I-3" 또는 "I-3-200" 등으로 표시하고 있는데 여기서 "I"는 aluminum isopropoxide를 "-3-"은 가수분해 온도를 그리고 "-200"은 열처리 온도를 각각 가르킨다.

2-2 BET 법에 의한 흡 탈착 등온선

Brunauer-Emmett-Teller (BET)법으로 77.4 K에서 질소의 흡 탈착등온선을 Micromeritics제 Accusorb 2100 E에 의하여 구하였다. 흡착 시료의 활성화는 시료의 탈수 온도(열처리)보다 낮은 온도에서 충분한 시간 탈기후 기공도가 10⁻⁴ torr 이하로 되었을때 질소 흡착을 시작하였다. 비표면적은 BET 법에 의하여 계산하였고, 동공반경 15-250 Å 범위에 해당하는 동공분포를 P/P₀ = 0.3-0.97 범위의 흡 탈착 등온선으로부터 구하였다. 또 동공의 모양은 de Boer^{7,8)}

방법으로 hysteresis loop 를 해석하여 추정하였다.

2-3 열 분석

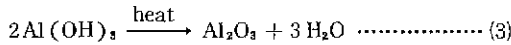
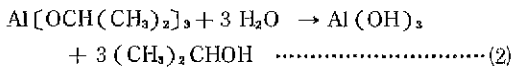
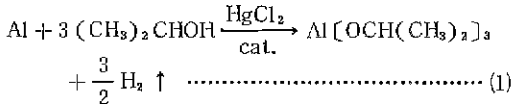
열 중량 분석(TG)은 Dupont 제 model 990 을 사용하여 50° 부터 700 °C 까지 20 °C/min 의 승온 속도로 공기중에서 가열하여 측정하였다.

2-4 시료의 형상, 크기 및 결정구조

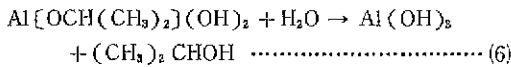
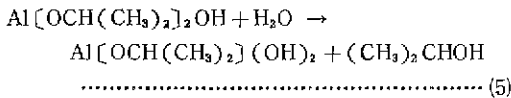
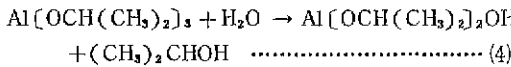
시료 입자의 형상은 주사전자현미경(SEM), Akisi 제 DS-130, 에 의하여 10,000 배율에서 관찰하였고, 입도 분포는 particle size analyzer, Shimadzu 제 SA-CP 3, 로 측정하였다. 의사 베마이트의 결정 구조는 X-선 회절 분석기, Rigaku 제 model 2028, 을 사용하여 동정하였다.

3. 결과 및 고찰

Aluminum isopropoxide 의 합성, 가수분해 및 열처리 반응은 다음과 같은 간단한 식으로 표시할 수 있다.



그러나 실제로는 가수분해가 다음과 같이 여러 단계로 진행되며, 또 aluminum isopropoxide 는 처음부터 중합체이므로 (2) 식처럼 정량적으로 진행되지도 않는다.⁹⁾



그리고 열처리에 의해서는 알루미늄 수화물의 결정수 함량이 점점 감소하여 400 °C 근처에서 γ-알루미늄으로 전이 된다.

한편 열처리된 I-3 및 I-80 시료의 X-선 회절도를 베마이트와 비교하여 Fig. 1 에 나타내었다. 베마이트는 2θ 값 14.4°, 28.2° 및 38.3°에서 각각 회절 피크가 예리하게 나타나고 있으나, I-3 과 I-80 시료는 같은 회절각도에서 특정 피크가 상당히 둔화되어 의사 베마이트 구조로 동정되었다.

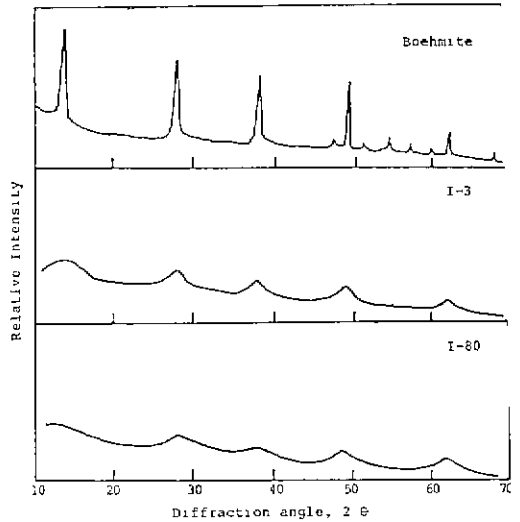


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Boehmite and experimental samples.

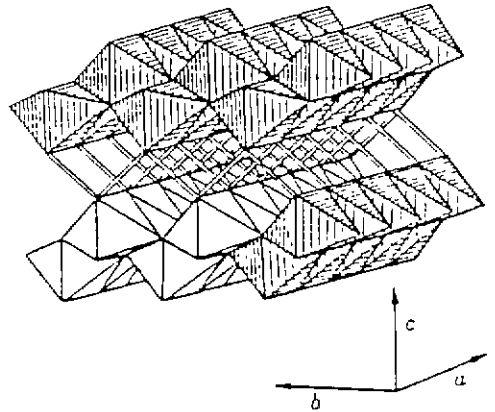


Fig. 2. Schematic diagram of Boehmite.

Calvet⁹⁾ 등은 2θ = 14.4° 피크의 유무에 따라 의사 베마이트를 a 형과 b 형으로 분류하였는데 이 방법에 따르면 I-3 시료는 a 형, I-80 시료는 b 형에 해당된다. 의사 베마이트의 구조는 Fig. 2 의 베마이트 입체 모형으로부터 설명할 수 있다.¹⁰⁾ 즉, AlO₆ 팔면체가 모서리를 공유하여 a, b 축과 나란히 Zig-Zag 형의 평면을 이루고, 이러한 면들이 서로 c 축 방향으로 수소 결합을 하여 연결되어 있다. 그림에서 수소 결합은 이중선으로 표시되어 있다. 이러한 수소 결합 부분에 파잉의 물이 intercalation 되어 있는 경우

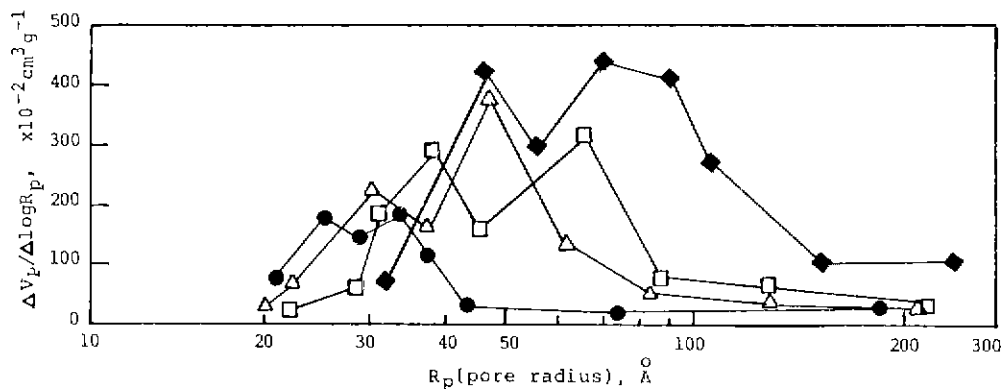


Fig. 3. Plot for pore size distribution of I-3 sample with respect to calcination temperature.
 ● 200 °C, △ 300 °C, □ 400 °C, ◆ 500 °C.

가 의사 베마이트이다. 의사 베마이트에 함유되어 있던 물은 열처리에 의하여 탈수되면서 동공을 형성하는데 Johnson과 Mooi¹¹⁾에 의하면 열처리 과정중 동공 크기는 커지게 되며 부분적인 붕괴도 일어난다고 하였다. 그리고 Clark와 Lannutti¹²⁾는 alkoxide 법으로 제조한 알루미늄 수화물의 적외선 분광 분석과 DSC 결과로부터 139.9°C에서 분자상태의 물 (molecular water)이 탈착되고, 475°C에서는 구조수 (structural water)가 떨어져 나간다고 보고하였다.

본 연구의 열 분석결과 TG curve 상의 140°C 이상에서 나타나는 질량 감소를 주로 구조수의 일탈에 기인한다고 간주하여, 열처리 온도 구간별 구조수의 질량 감소율을 Table 1에 나타내었다. 질량 감소율(wt.%)은 다음식으로 계산하였으며¹³⁾ 시정식도 이에 의거하여 구하였다.

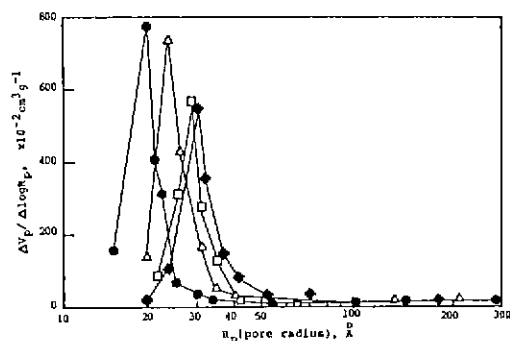
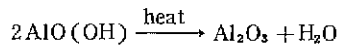


Fig. 4. Plot for pore size distribution of I-80 sample with respect to calcination temperature.
 ● 200 °C, △ 300 °C, □ 400 °C, ◆ 500 °C



$$\% \text{ loss} = \left(1 - \frac{W'}{W}\right) \times 100$$

W=원시료의 질량 W'=열처리후의 질량

Table 1. Results of Thermal Treatment for Alumina Samples.

Alumina Sample	Temperature (°C)	Weight Loss (wt. %)	Pore Volume (cm ³ g ⁻¹)	Mean Pore Radius (Å)	Specific Surf. Area (m ² g ⁻¹)	Empirical Formula
I - 3	200	15	0.67	31	219	Al ₂ O ₃ · 1.2 H ₂ O
	300	19	1.78	48	560	Al ₂ O ₃ · 0.8 H ₂ O
	400	23	1.58	52	565	Al ₂ O ₃ · 0.5 H ₂ O
	500	27	2.56	76	686	Al ₂ O ₃ · 0.1 H ₂ O
I - 80	200	18	1.17	22	883	Al ₂ O ₃ · 1.3 H ₂ O
	300	22	1.02	25	526	Al ₂ O ₃ · 0.9 H ₂ O
	400	26	0.71	29	316	Al ₂ O ₃ · 0.7 H ₂ O
	500	29	0.92	31	389	Al ₂ O ₃ · 0.3 H ₂ O

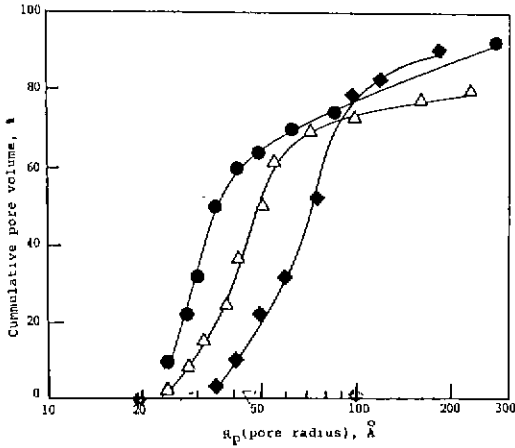


Fig. 5. Cumulative pore volume vs pore radius for I-3 samples with respect to calcination temperature.
● 200 °C, △ 300 °C, ◆ 500 °C

열처리 온도에 따른 시료의 동공부피, 동공반경, 비표면적 그리고 수화물 시정식을 Table 1에 종합하였다. 두 시료를 200°에서 500 °C까지 열처리 할때 저온 가수분해시료(I-3 시료)와 고온 가수분해 시료(I-80 시료)의 질량 감소율은 서로 비슷한 경향을 보였으나 동공부피와 동공형태에 대한 영향에는 상당한 차이가 있었다. 이런 경향은 $\Delta V_p / \Delta \log R_p$ vs R_p plot에 의하여 동공크기 분포 유형(pore size distribution pattern)을 관찰한 Fig. 3과 Fig. 4에서 잘 나타나고 있다 (단, V_p = pore volume, R_p = pore radius). 즉, Fig. 3에 나타낸 I-3 시료의 경우 온도 상승에 따라 mode radius (distribution 정점에 대응되는 동공반경)가, 반경이 큰쪽으로 이동하였다. 또 이들 정점은 실험 온도 범위에서 두개씩 나타나 쌍입분포(twin peaked pore size distribution)를 보이는데 온도 상승에 따라 정점의 높이가 증가하며 정점의 위치는 동공 반경이 큰쪽으로 평행 이동하고 있으나 정점의 갯수는 변치 않았다. 이는 저온 가수분해로 일단 생성된 동공들이 가열 탈수에 의하여 크기만 달라지며 새로 생성되거나 소멸 되지는 않고 있음을 시사한다. 또 Table 1에 나타낸 것처럼 열처리 온도에 비례하여 동공 부피와 비표면적이 증가하였다. 그러나 I-80 시료는 I-3 과는 달리 열처리 온도에 역비례하여 동공부피와 비표면적이 감소하였는데 이에 대한 가능한 설명은 저온에서 미세동공, 예컨대 micro 혹은 meso pore 발달이 현저하나 온도가 높아짐에 따라 표면의 요철이 완만해지고 있기 때문이라

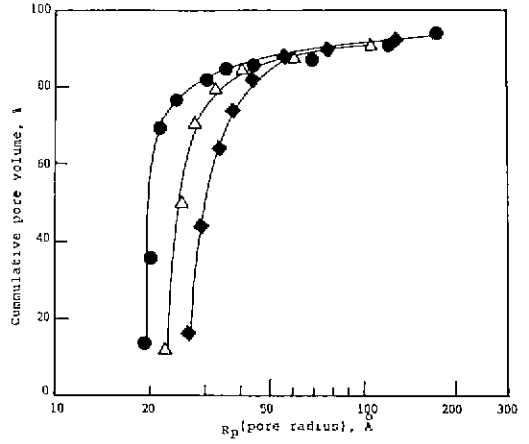


Fig. 6. Cumulative pore volume vs pore radius for I-80 samples with respect to calcination temperature.
● 200 °C △ 300 °C ◆ 500 °C

해석된다. 또 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 I-80 시료는 mode radius가 수 Å 범위내로 편재된 단일분포(single peaked pore size distribution)를 하고 있으며, 온도 증가에 따라 mode radius는 큰쪽으로 이동하고 있으나 정점의 세기는 감소하여 I-3 시료와 대조를 이루었다.

한편 두 시료의 동공 반경별 동공부피 누적 백분율을 각각 Fig. 5와 Fig. 6에 보였다. I-3 시료의 동공은 25-300 Å 사이에 넓게 분포되어 있으며(Fig.5) 반경 80 Å 이하 동공의 누적부피 백분율이 열처리 온도에 관계없이 75% 전후였다. 그리고 median pore radius는 온도 상승에 따라 커지는 경향을 보였다. 그러나 I-80 시료의 동공 분포는 I-3 시료와는 달리 반경 80 Å 이하의 좁은 동공들이 약 90%를 점하고 있으며 그 이상 큰 동공은 거의 없었다(Fig. 6). 또 median pore radius는 온도 상승에 따라 증가하였다. 따라서 열처리 온도가 높아지면 미세 동공이 점점 커지나 반경 80 Å에 이르면 동공 확장은 거의 없다고 할 수 있다. I-3 시료에서 반경 80 Å 이하 동공이 전체의 75%를 차지하고 있음을 감안할때 이 80 Å이라는 동공 크기는 가열 탈수시 증가될 수 있는 상한치로 간주된다.

알루미늄 동공 구조의 제어 기술은 신소재 원료를 개발하는데 중요하며, 특히 I-80 시료 동공의 구조적인 특징은 촉매 담체 등을 개발하는데 유용한 자료가 될 것이다. 또한 알루미늄 수화물은 400 °C 전후에서 γ 상

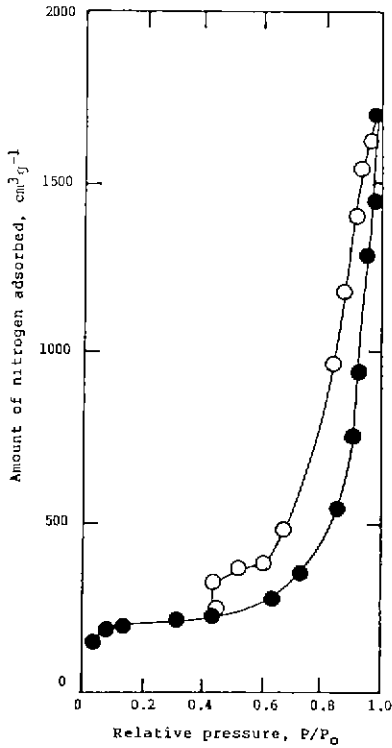


Fig. 7. Nitrogen sorption isotherm for I-3-500 sample.
Adsorption (●), Desorption (○)

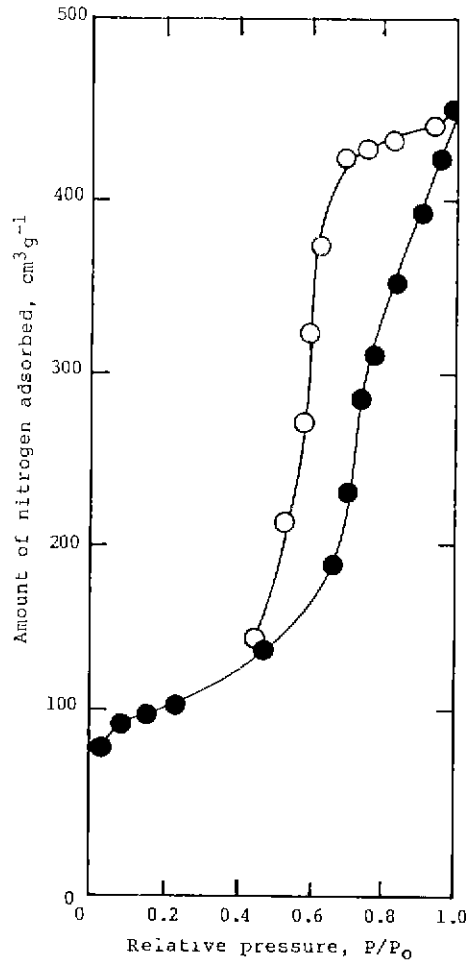


Fig. 8. Nitrogen sorption isotherm for I-80-500 sample.
Adsorption (●), Desorption (○)

으로 전이되면서 최대 비표면적을 갖는다고 보고되어 있으나 Table 1에 나타낸 것처럼 I-80 시료는 이런 일반적인 경향을 따르지 않고 200 °C에서 최대 비표면적(883 m^2g^{-1})을 보이고 있다. 한편 500 °C로 열처리한 시료의 흡 탈착 등온선을 Fig. 7과 Fig. 8에 나타냈으며 이때 나타나는 hysteresis loop의 형태로부터 등공 모양을 추정하였다. Hysteresis 현상은 Kelvin, Ink-bottle, Cohan 등의 가설에 의하여 설명되고 있는데 de Boer^{7,8)}은 후자의 두 가설로부터 hysteresis loop와 등공 형태와의 관계를 A부터 E형까지 5대별 하였다. 본 연구 결과를 de Boer 방법에 따라 해석할 때 I-3 시료는 B형으로(Fig. 7) 또 I-80 시료는 E형(Fig. 8)으로 구분된다. 그러나 실제 등공 구조는 매우 복잡하기 때문에 이러한 가설만으로 해석하는 것은 너무 이상적이라는 비판도 있다.¹⁰⁾

이론적으로 B형 hysteresis loop는 판상 입자가 slit 형으로 나란히 배열하여 형성되는 등공에서 나타나며, 포화 증기압에 도달되기 전에는 모세관 응축이 일어나

지 않는다고 보고되어 있다.¹⁵⁾ 그리고 E형 hysteresis loop는 상대압 $P/P_0 = 0.5$ 근처에서 탈착 곡선이 흡착 곡선에 비하여 급경사진 것이 특징인데 이런 등온선 형태는 좁은 입구와 넓은 내벽을 갖는 Ink-bottle 형 등공에서 관찰된다. 즉 좁은 목부분이 열리기전까지는 등공 내부로부터의 탈착이 지연되다가 목이 열리면서 탈착이 급하게 일어나게 되므로 흡 탈착 곡선이 크게 벌어지게 된다.

한편 Kotanagawa¹⁶⁾ 등은 알루미늄 분체의 SEM 사진과 hysteresis 유형을 관계 시키고 있다. 즉 등공 모양은 입자 형상에 따라 달라지며 입자의 형상과 hysteresis loop 유형은 밀접한 관계를 갖는다고 주장하였다. 예컨대 판상 입자 사이에서는 slit 형 등공이 주

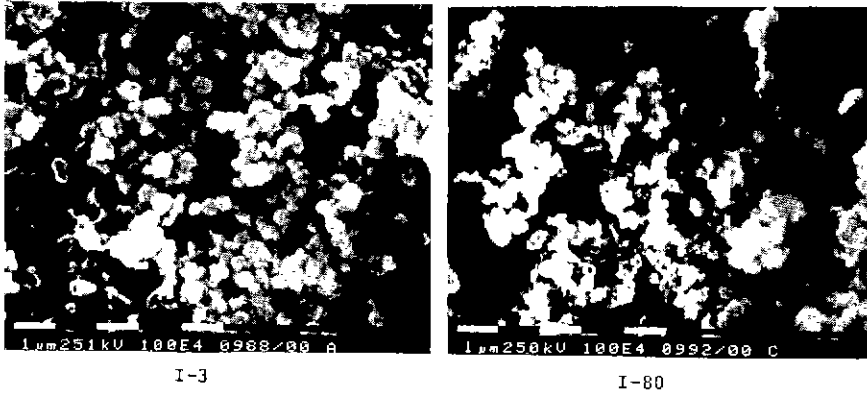


Fig. 9. SEM micrographs of alumina samples ($\times 10,000$).

로 형성되어 B형 hysteresis loop를 보이게 되며 육면체상 입자 사이에서는 Ink-bottle 형 동공이 형성되어 E형 hysteresis loop로 관찰된다고 주장하였다. 그러나 본 시료의 SEM 사진(Fig. 9)과 hysteresis loop를 비교한 결과 다소 다른 경향을 나타내었다. 즉 I-3 시료는 입자 형상이 비교적 균일한 크기의 구형이고 I-80 시료는 불균일한 입자들이 응집된 형태를 하고 있었다. Fig. 7과 8의 hysteresis loop와 상관시켜 볼때 결국 응집되지 않은 구형 입자는 slit 형 동공으로, 불균일하게 응집된 입자들은 Ink-bottle 형의 동공을 갖게 된 것이라고 추정된다. 왜냐하면, 입자 형상이 불규칙하고 응집이 심할수록 모세관 응축이 많은 미세 동공을 발달시킬수 있기 때문이다. 따라서 입자 형상과 hysteresis loop 유형과의 관계는 더 구명되어야 할 문제로 생각된다. 그리고 두 시료는 실험범위내 열처리에서 온도에 무관하게 자기 독특한 형태의 hysteresis loop를 유지하고 있다. 따라서 동공 모양의 결정에는 가수분해 온도가 열처리 방법보다 더 중요한 역할을 하고 있음을 시사하고 있다.

4. 결 론

1) Alkoxide 법으로 제조한 알루미나의 동공 모양은 가수분해 온도에 따라 크게 좌우되며, 저온 가수분해시 slit 형으로, 고온 가수분해시 Ink-bottle 형으로 관찰되었다.

2) 동공 모양은 500°C 이하의 열처리에서 거의 변화되지 않았다.

3) 저온 가수분해시 동공 부피는 열처리 온도에 비례하여 증가하나, 고온 가수분해시에는 열처리 온도에 반비례 하였다.

REFERENCES

1. 風間聰一, "高純度粉體アルミナ", セラミックス, **9**, 17-23 (1982).
2. Y. Tanaka, T. Naruse, T. Sakabe, K. Kotani and F. Yokota, "Preparation of Alumina Power by Alkoxide-Method", Aichi-Ken Kogyo Gijutsu Senta, Hokoku, **20**, 6-13 (1984).
3. M. Astier and K.S.W. Sing, "Porosity of Alumina Gels Prepared by Hydrolysis of Aluminum s-Butylate with Limited Amounts of Water", *J. Chem. Tech. Biotech.*, **30**, 691-698, (1980).
4. B. E. Yoldas, "A Transparent Porous Alumina", *Ceram. Bull.*, **54**(3), 286-288 (1975).
5. B. E. Yoldas, "Hydrolysis of Aluminum Alkoxides and Bayerite Conversion", *J. Appl. Chem. Biotech.*, **23**, 803-809 (1973).
6. W. G. Young, W. H. Hartung and F. S. Crossley, "Reduction of Aldehydes with Aluminum Isopropoxide", *J.A.C.S.*, **58**, 100-102 (1936).
7. J. H. de Boer and B. C. Lippens, "Studies on Pore Systems in Catalysts II. The Shapes of Pores in Aluminum Oxide Systems", *J. Catal.*, **3**, 38-43 (1964).
8. B. C. Lippens and J. H. de Boer, "Studies on

- Pore Systems in Catalysts III. Pore-size Distribution Curves in Aluminum Oxide Systems”, *J. Catal.*, **3**, 44-49 (1964).
9. E. Calvet, P. Borvinet, M. Noel, H. Thibon, A. Maillard, and R. Tertian, “Contribution a l’etude des gels d’alumine”, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 99-108 (1953).
 10. 柳田博明, 清水紀夫, 永井正幸, *スエッチセラツタス事典*, p15, 技報堂出版(1987).
 11. M. F. L. Johnson and J. Mooi, “The Origin and Types of Pores in Some Alumina Catalysts”, *J. Catal.*, **10**, 342-354 (1968).
 12. D. E. Clark and J. J. Lannutti, “Phase Transformations in Sol-Gel Derived Aluminas”, *Proc. Int’l Conf. on Ultrastructure Process of Ceramic Glass and Composite*, 126-41 (1983).
 13. J. K. Kim, M. C. Kim and W. H. Nam, “Characterization of OH groups on Alumina by Infrared Spectroscopy”, *Hwahak Konghak*, **25**(3) 229-236 (1987).
 14. K. S. W. Sing “Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems”, *Proc. of Eng. Foundation Conf.*, 567-583 (1983).
 15. S. J. Gregg and K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, p.130, Academic Press (1982).
 16. T. Kotanigawa, M. Yamamoto, M. Utiyama, H. Haltori and K. Tanabe, “The Influence of Preparation Methods on the Pore Structure of Alumina,” *Appl. Catal.*, **1**, 185-200 (1981).