

규산 나트륨으로부터 THF에 의해 추출된 규산을 이용한 Mullite 전구체 제조시 촉매에 대한 영향

정홍호 · 박은희 · 김도수 · 정호승* · 노재성
충남대학교 공업화학과, *충남대학교 화학공학과
(1999년 7월 26일 접수)

Effect of Catalysts on Preparation of Mullite Precursor Using Silicic Acid Extracted by THF from Sodium Silicate

Hung-Ho Chung, Eun-Hee Park, Do-Su Kim, Ho-Seong Jeong* and Jae-Seong Rho

Department of Industrial Chemistry and *Department Chemical Engineering,
College of Engineering, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

(Received July 26, 1999)

초 록

Sol-Gel법으로 Aluminum isopropoxide[Al(i-OC₃H₇)₃]와 규산나트륨로부터 THF로 추출한 규산을 사용하여 mullite 겔 분말 제조시 산-염기촉매의 영향에 관하여 XRD, TGA, SEM, 및 BET를 이용하여 연구하였다. 산성촉매로는 염산 (HCl)과 질산 (HNO₃)을, 염기성촉매로는 암모니아 (NH₄OH)를 사용하였다. 촉매에 따른 중량 감소는 HCl=32.6%>HNO₃=25.43%>Non=24.0%>NH₄OH=22.5% 순서로 나타났다. 입자의 형태는 산성촉매인 경우 구형의 입자를, 염기성촉매의 경우는 구형이 아닌 입자형태를 나타내었다. 1400°C에서 하소한 분말은 촉매의 종류에 관계없이 0.05~0.1 μm 크기의 매우 미세한 입자들의 응집체를 알 수 있었다. 그리고 촉매의 종류에 관계없이 온도가 증가할수록 흡착할 수 있는 세공이 줄어들음을 알 수 있었고, 염기 촉매를 사용하는 경우의 mullite 비표면적 변화가 거의 없는 내열성을 가지고 있었다.

ABSTRACT

Effect of catalysts, which was catalyzed by acid(HCl and HNO₃) and base(NH₄OH), on characteristics of the mullite powders prepared by sol-gel method was investigated by XRD, TGA, SEM and BET. As a result, weight loss as a function of catalysts was in order of HCl=32.6%>HNO₃=25.43%>Non=24.0%>NH₄OH=22.5%. The mullite powder dried at 100°C appeared spherical shape in acid catalyst and different shape in base catalyst, but sintering powder at 1400°C appeared very fine particle of 0.05~0.1 μm regardless of catalysts. In all case, the pore quantity, which was capable to adsorption, was decreased with increasing temperature. In base catalyst, no change of special surface area in mullite appeared.

Key Words : Mullite, Sol-gel method, Silicic acid, Sodium silicate, THF, Catalyst

1. 서 론

Mullite (3Al₂O₃ · 2SiO₂)는 고온에서 기계적 특성의 저하가 적고, 내산화성, 낮은 유전율 등 상압·고온에서 유일하게 안정한 중간상을 갖으며, 이로인해 우수한 고온 강도 및 내열 충격성 등을 지니고 있기 때문에 고온 구조 재료, 전자기판 재료, 광학 재료로서 주목받고 있으며,¹⁻⁵⁾ 그 실용성이 광범위한 물질이다. 그리고 특성은 Al₂O₃와 SiO₂의 비, 소성온도, 불순물 등에 의해 크게 좌우되며 고순도 mullite를 제조하기 위해서는 유리상과 불순물을 극소화시키고 소결특성을 현저히 개선시켜야 하는데, 이렇게 처리하여 얻은 mullite는 1400°C 이상의 고온에서도 높은 열간 강도와 내크립성, 단열, 경량성, 내열충격이 우수한 특성을 가지고 있다.⁶⁾

Mullite의 주된 용도는 내마모 기계 부품인 로울러나 체인 벨트, 고온 내열 부품인 노심관, 도가니, 보호관과 단열용 부재, 열교환기 및 전기 절연 부품재료 등으로 이용되고 있다. 또한 가연성 고체 폐기물 처리에 있어 고온 소각할 때 발생하는 각종분진의 여과재로서도 이용되며 이외에도 화력 발전소에서 배출되는 각종의 분진과 엔진 등에서 발생하는 연소가스의 완전한 연소를 위한 촉매 물질의 담체로도 응용되고 있다.⁷⁾

본 연구팀은 SiO₂ 출발물질을 규산 나트륨으로부터 대부분의 유기용매와 물에 잘 녹는 성질을 가진 THF (Tetrahydrofuran). 유기용매추출법^{8,9)}으로 추출된 ester, acetoxy-silanes 그리고 polysiloxane¹⁰⁻¹³⁾등을 제조할 수 있는 고순도 규산을 추출하였다. 그리고 ²⁹Si NMR을 이용하여 추출된 규산의 대부분이 Q², Q³ 구조를 띠어 sol-gel 공정에서 실

리콘 알콕사이드의 대용으로의 사용가능성을 연구한 바 있었다.¹⁴⁾ 그리고 이를 이용하여 고순도 균일 초미립자 mullite 전구체를 합성한 바 있다.¹⁵⁾

본 연구에서는 SiO₂ 출발물질을 규산 나트륨으로부터 유기용매추출법에 의해 추출된 고순도 규산을, Al₂O₃ 출발 물질로는 aluminum isopropoxide [Al(i-OC₃H₇)₃]를 사용하여 졸-겔법에 의해 합성된 mullite의 다양한 응용에 대한 기초 연구로서, mullite 겔 분말 제조과정에서 가수분해 및 축합 반응에 미치는 산-염기촉매의 영향을 XRD, TGA, SEM, 및 BET를 이용하여 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험 재료

Mullite 전구체 제조시 사용된 SiO₂ 출발 물질로는 Table 1과 같은 조성을 갖는 규산 나트륨을 이용하여, Fig. 1에 나타난 바와 같은 추출공정에 의해 제조된 규산 (Table 2)을 사용하였으며, 이 때 규산 나트륨으로부터 규산을 추출하기 위해 유기 용매 THF (Duksan Pharmaceutical Co. Ltd., 99% Korea)와 염석 (salting out)시 염화 나트륨 (Duksan

Table 1. Chemical Compositions of Sodium Silicate^{14,15)}

Composition	SiO ₂	Na ₂ O	H ₂ O	Fe ₂ O ₃ and Micell.
wt %	28.49	9.75	60.0 ± 1	< 1

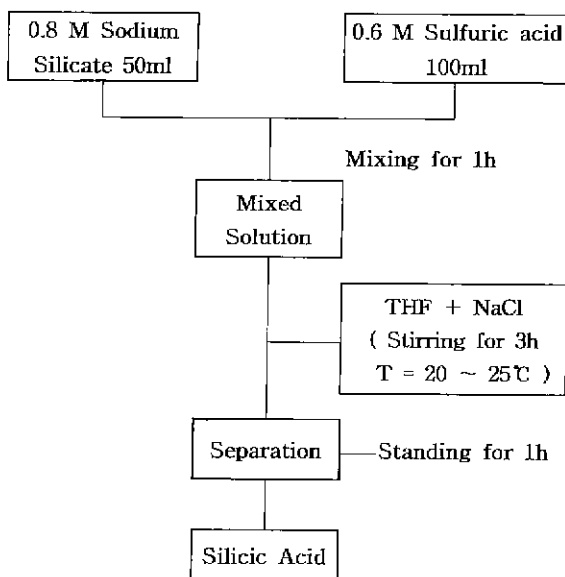


Fig. 1. Schematic diagram of extraction procedure.

Table 2. Analysis of Impurities in the Silicic Acid and Mullite Powder^{14,15)}

Composition	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	MgO	Sum
Silicic Acid (wt %)	0.0340	0.0031	0.0005	0.0002	-	0.0378
Mullite Powder (wt %)	0.0336	0.0070	0.0025	< 0.0028	< 0.0003	< 0.0462

Pharmaceutical Co. Ltd., 99% Korea)을 사용하였다. Mullite 전구체 합성시 Al₂O₃원으로는 aluminum isopropoxide (Junsei Chemical Co. Ltd., 99% Japan)를 사용하였으며, mullite 겔 분말 제조시 가수분해 및 축합반응의 산-염기 촉매는 HCl, HNO₃와 NH₄OH (Duksan Pharmaceutical Co. Ltd., Korea)를 0.1 N로 희석하여 사용하였다.

2.2. 3Al₂O₃-2SiO₂계 겔 분말의 합성

Fig. 2에 겔 분말의 합성 조건 및 공정도를 나타내었다. 겔 분말을 합성하기 위하여 SiO₂ 출발 물질로는 Table 2와 같은 불순물 함량을 지닌 규산을 사용하였고, Al₂O₃ : SiO₂ = 3 : 2 몰이 되도록 THF에 60°C에서 3시간 용해시킨 aluminum isopropoxide 용액에 규산을 정량하여 혼합한 후 60°C에서 1시간 동안 2000 rpm의 속도로 교반하면서 환류시켜 precomplexing시켰다.

그리고 과량의 물 (H₂O/SiO₂=20)과 THF (THF/SiO₂=30)의 혼합 용액을 Table 3에 나타낸바와 같이 촉매를 주입하지 않은 경우 (Non), 산성 촉매 (HCl[HCl] 또는 HNO₃ [HNO₃])인 경우와 염기성 촉매 (NH₄OH[NH₃])인 경우로 구분하여 산성촉매인 경우는 약 pH 1.5, 염기성촉매인 경우는 약 pH 10.5가 되도록 보정하여, 반응물을 2000 rpm으로 교반하면서 10 ml/min 속도로 서서히 적하하였다. 반응물을 60°C에서 4시간 동안 계속 교반하였고, 미반응물의 완전한 가수분해를 위해 상온에서 24시간 동안 숙성시킨 후 회전 진공 증발기에서 건조하여 분말을 제조하였다.

합성하여 얻은 건조 분말은 각각 100, 600, 1000 및 1400°C에서 1시간 하소한 후 분말 특성을 조사하였다.

2.3. 분석 및 측정 방법

합성된 비정질 건조 분말의 온도 변화 및 촉매에 따른 중량 감소를 조사하기 위하여 공기 분위기에서 1000°C까지 10°C/min의 속도로 승온시키면서 TGA (Model STA 409, NETZSCH)장치를 사용하여 측정하였고, 1000°C와 1400°C에서 1시간동안 하소한 분말의 생성상을 관찰하기 위해 X-선 회절분석기 (Model PW-1710, PHILIPS Co.)로 CuKα, 40 kV-20 mA, scan speed 4°/min 조건하에 회절각(2θ) 10~60° 범위에서 분석하였다. 그리고 100°C에서 건조한 분말과 1400°C에서 1시간동안 하소한 분말의 입자 크기 및 형태를 관찰하기 위해 SEM (Akashi Co., Japan)을 사용하였으며, 합성한 시료의 하소온도에 따른 비표면적 (specific surface area)과 총기공부피 (total pore volume)의 변화를 관찰하기 위하여 77K에서 질소흡착실험을 하였다. 사용한

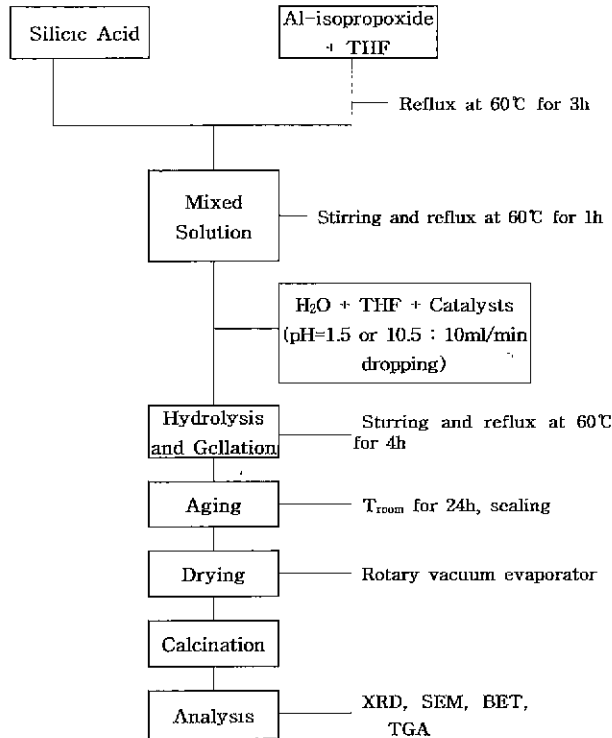


Fig. 2. Schematic diagram of experimental procedure.

Table 3. BET Data of Mullite Powders according to Catalysts

Sample Name	Temperature (°C)	Surface Area(m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Median pore Diameter (Å)
Non (Non-Catal.)	100	322.4	1.28	352.9
	1400	14.5	0.06	968.5
HCl (HCl)	100	460.9	1.48	256.8
	1400	18.3	0.05	741.3
HNO (HNO ₃)	100	383.5	1.24	260.0
	1400	16.6	0.10	2319.9
NH (NH ₄ OH)	100	196.0	0.98	475.3
	1400	13.5	0.11	2133.3

기기는 Micromeritics사의 ASAP 2010이었으며, 시료는 300°C에서 4시간 동안 degassing한 후 manifold 내에서 흡착된 질소량 대 압력의 변화를 연속적으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매에 따른 중량감소 및 X-선 회절분석

추출된 규산을 SiO₂ 출발 원료로 졸-겔법을 이용하여 가수분해 및 축중합반응의 촉매에 따라 합성한 건조 분말의 열처리 온도에 따른 중량변화 (TGA) 측정 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 촉매 종류에 관계없이, 대부분 200°C까지 전체

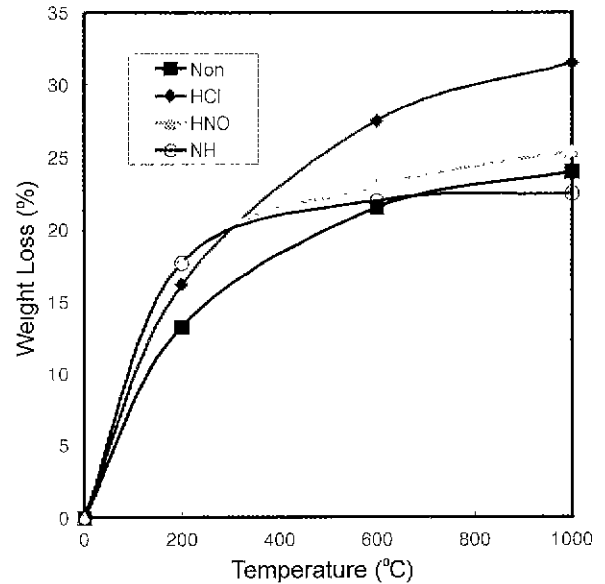


Fig. 3. Change of weight loss as functions of catalysts and increasing calcined temperature.

무게감소(total weight loss)의 50%이상의 무게감소가 있었으며, 600°C까지의 대부분의 중량 감소는 흡착수, 결정수 및 유기물 산화 분해에 기인한 것이다.¹⁵⁾ 1000°C까지 전체 무게 감소는 산성촉매인 HCl를 촉매로 사용한 경우가 32.6%로 가장 컸으며, 다음으로 산성촉매 HNO=25.43%. 촉매를 사용하지 않은 Non=24.0%, 그리고 염기성 촉매 NH=22.5%순이었다. 이와 같은 사용촉매에 따른 중량감소가 큰 이유는 합성 졸의 pH에 기인한 것으로 pH가 낮을수록 입자 핵생성의 기회가 적어지고 이로 인한 미반응 알콕사이드가 많게 되어 건조겔의 중량감소가 크게 나타난다는 연구결과¹⁸⁾와 일치하였다.

이상의 결과로 규산 나트륨으로부터 THF로 추출된 규산을 SiO₂ 출발 원료로 졸-겔법을 이용하여 가수분해 및 축중합반응의 촉매에 따라 합성한 건조 분말의 열처리 온도에 따른 무게감소는 산성촉매 (HCl>HNO)인 경우가 가장 컸으며, 염기성 촉매 (NH)인 경우가 가장 작은 무게 감소를 나타냄을 관찰할 수 있었다.

촉매에 따라 합성된 분말을 1000°C와 1400°C에서 1시간 동안 하소한 시료의 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 4(a)와 (b)에 각각 나타내었다. 겔 분말은 촉매에 관계없이 1000°C, 2θ=44~46°에서 본 연구팀이 이전의 연구¹⁵⁾에서 1000°C 이후 1200°C 열처리에서 뚜렷한 Al-Si spinel상으로 상전이가 일어나는 피크를 관찰하였으며, 1400°C에서는 muillite 단일 상만을 확인할 수 있었다. 본 실험에서 합성한 muillite는 가수분해 및 축중합반응의 촉매에 관계없이 하소 온도가 1000°C에서 1400°C로 증가함에 따라 Al-Si spinel상이 muillite상으로 전이됨을 알 수 있었으며, 이러한 결과는 이전의 연구결과와 일치하였다.¹⁵⁾

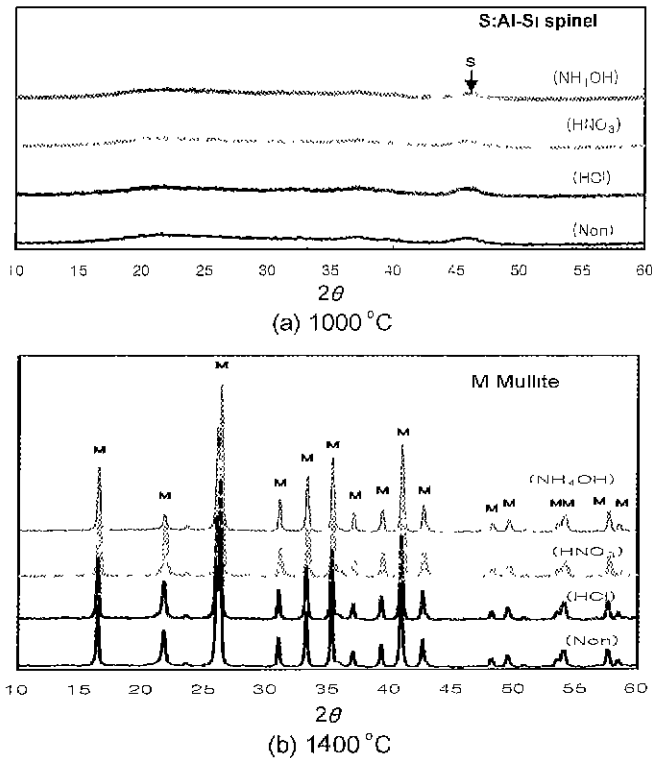


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of calcined powders as a function of catalysts: (a) 1000°C and (b) 1400°C.

3.2. 촉매에 따른 SEM 관찰

Fig. 5와 6은 100°C에서 건조한 분말들과 1400°C에서 하소한 분말들의 형태를 관찰한 주사전자현미경사진 (SEM)들을 나타내었다. Fig. 5에서 촉매를 사용하지 않은 건조 분말 (a : Non)의 경우는 약 0.15 μm 크기의 1차 입자들이 불균일하게 결집한 2차 응집체들로 구성되어 있었고, 산성촉매 HCl과 HNO₃를 사용한 건조분말 (b : HCl, c : HNO)의 경우는 종류에 관계없이 약 0.10 μm 의 미세하고 균일한 크기의 1차 구형 입자들이 균일하게 결집한 2차 응집체를 관찰할 수 있었다. 염기성 촉매인 NH₄OH을 사용한 건조분말 (d : NH)은 구형이 아닌 1차 입자들이 불규칙적으로 결집한 2차 응집체들로 구성되어 있었다.

이러한 촉매에 따른 입자 형상의 변화는 앞서 언급한 합성 졸의 pH에 기인한 것이라 판단된다.¹⁸⁾ 즉, 산성 촉매를 사용하였을 경우 가수분해반응이 축합반응보다 빠르게 일어나며 생성된 젤은 가교 (crosslinking)가 많이 이뤄지지 않아 건조젤의 입자가 다른 경우에 비해 작게 나타나고, 염기성 촉매를 사용한 경우는 축합반응이 가수분해반응보다 빠르게 일어나고 가교가 많이 이루어져 입자가 산성촉매의 경우보다 크고 1차 입자들이 불규칙적으로 결집한 2차 응집체 형상을 띠는 것으로 판단된다. 1400°C에서 하소한 분말은 촉매의 종류에 관계없이, 모든 경우에서 매우 미세한 입자들의 응집체이고, 0.05~0.1 μm 정도의 분말임을 알 수 있었다.

3.3. 촉매에 따른 BET 관찰

Fig. 7에는 가수분해 및 축합반응의 촉매로 HCl을 사용하여 합성한 mullite 분말의 열처리 온도에 따른 흡착등온곡선 변화를 나타내었다. 100°C, 600°C, 1000°C에서 열처리한 mullite의 질소흡착등온곡선은 Brunauer 흡착등온선의 분류¹⁶⁾ 중 기체압력이 낮을 때는 흡착량이 매우 작고 포화압력에 가까워지면서 흡착량이 급격히 커지는 TYPE II와 같은 형태를 보였다. 그러나 1400°C에서 하소한 분말은 흡착 현상이 일어나지 않는 형태의 등온곡선을 나타내었다.

이러한 결과는 합성한 mullite 분말의 열처리 온도에 따른 비표면적 변화 및 기공부피변화와 기공분포도를 나타낸 Fig. 8, 9와 10를 통해서도 알 수 있었다.

합성한 mullite 분말의 흡착체로서의 특성을 고찰하기 위해 열처리 온도에 따른 비표면적변화 및 기공부피변화를 Fig. 8과 9에 각각 나타내었다. 열처리 온도가 100°C일 경우의 비표면적을 기준으로 보면, 촉매 영향에 따른 세공의 발달정도 HCl>HNO>Non>NH 순이었으며, 100°C와 1000°C 열처리 온도에 따른 비표면적변화를 살펴보면 염기 촉매를 사용하는 경우 mullite의 비표면적 변화가 없었으며, 산성촉매 (HCl과 HNO)와 촉매를 사용하지 않은 경우 (Non)는 Al-Si spinel상 생성되는 1000°C에서 비표면적 및 기공부피가 급격히 감소하였다.

이러한 결과는 미세하고 비표면적이 큰 열분해 생성물이 결합이나 응력이 많아 과잉의 물리적 에너지를 가짐으로서 2차 입자를 형성하기 때문이거나 입자의 결정화에 기인한 것으로 사료된다. 또한 촉매에 따른 mullite 분말의 특성 차이에서 같은 산성촉매인 HCl과 HNO₃의 차이는, 즉 열처리 온도에 따른 중량감소 (Fig. 3), 비표면적 (Fig. 8) 및 기공부피 (Fig. 9)의 차이, 음이온인 Cl⁻와 NO₃⁻의 영향이라 판단된다.

그리고 산-염기촉매에 따른 분말의 특성차이를 HCl과 NH₄OH 촉매로 사용한 경우의 결과를 통해 고찰하면, 산성 촉매를 사용한 경우는 Fig. 3의 결과에서 알 수 있듯이 0~1000°C 전 범위 온도에서의 중량감소, 건조분말의 큰 비표면적과 큰 기공부피는 합성 mullite 분말이 작은 기공을 형성하고, 염기성촉매의 경우 중량감소가 낮은 온도인 200°C 까지 전체 무게 감소의 80%정도 감소되는 점과 적은 비표면적과 작은 기공부피는 합성 mullite 분말이 큰 기공을 형성하고 있음에 따른 결과임을 예측할 수 있다.

Fig. 10에 나타낸 온도에 따른 BJH식¹⁷⁾에 의한 기공분포도를 보면 100°C일 경우 macropore (>500 Å), mesopore (20~500 Å)와 micropore (<20 Å) 순으로 존재하였지만 1400°C에서 처리하였을 경우 micropore, mesopore가 붕괴되고 일부분의 macropore 만이 존재함을 관찰할 수 있었다. 즉, 열처리 온도가 증가함에 따라 입자들의 응집에 의한 2차 입자의 형성과 입자의 결정화에 의하여 흡착할 수 있는 기공이 사라지는 현상이 일어남을 알 수 있었다.

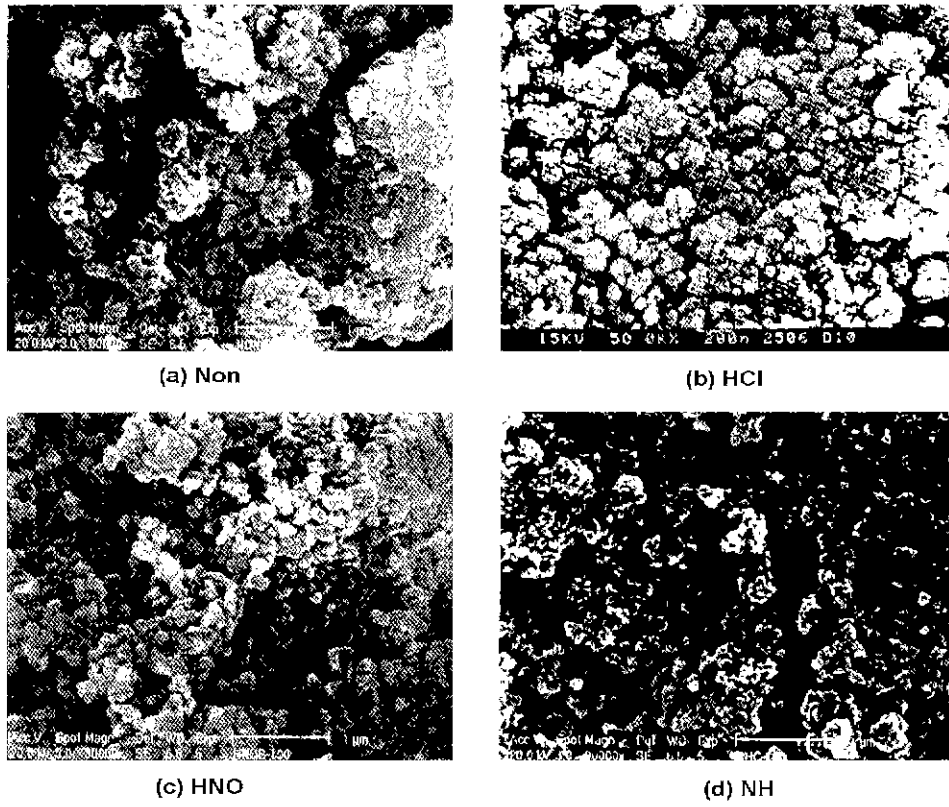


Fig. 5. SEM of powders according to catalysts dried at 100°C for 1 h.

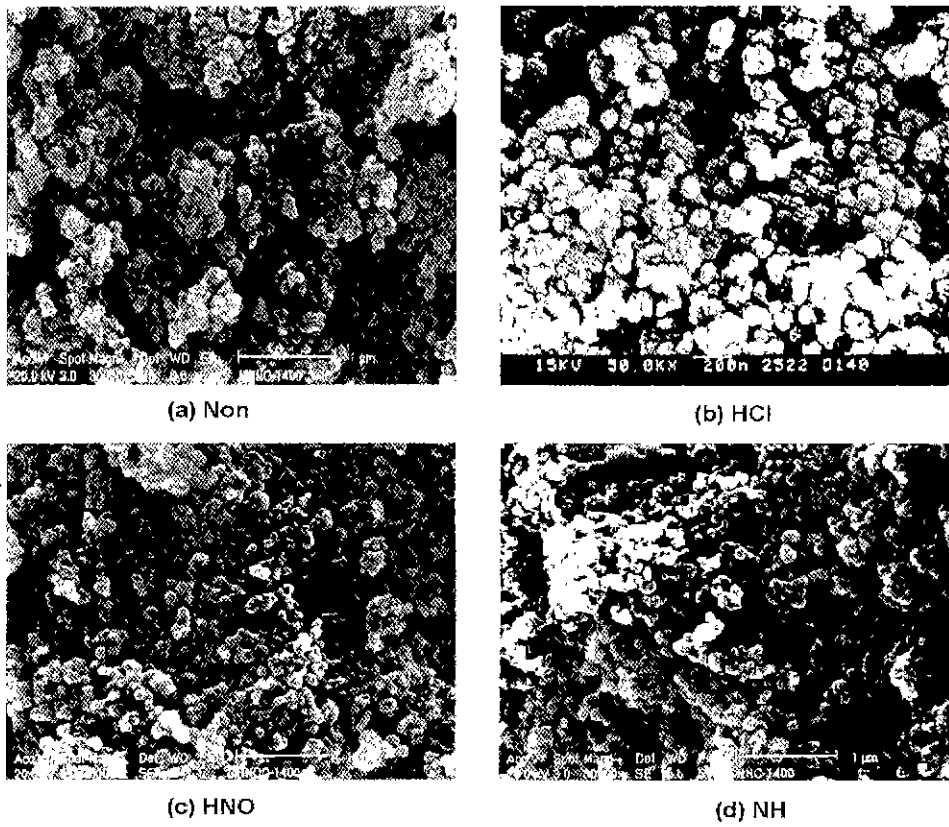


Fig. 6. SEM of calcined powders according to catalysts at 1400°C for 1 h.

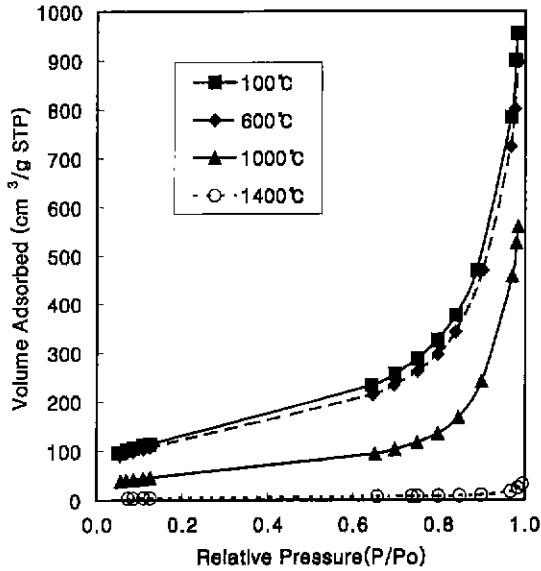


Fig. 7. Volume adsorbed change of mullite precursor using HCl as a function of heat treatment temperatures.

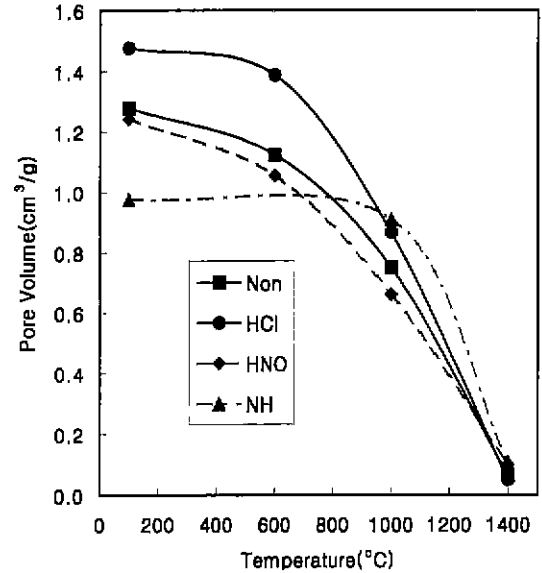


Fig. 9. Pore volume change of mullite precursor as functions of catalysts and heat treatment temperatures.

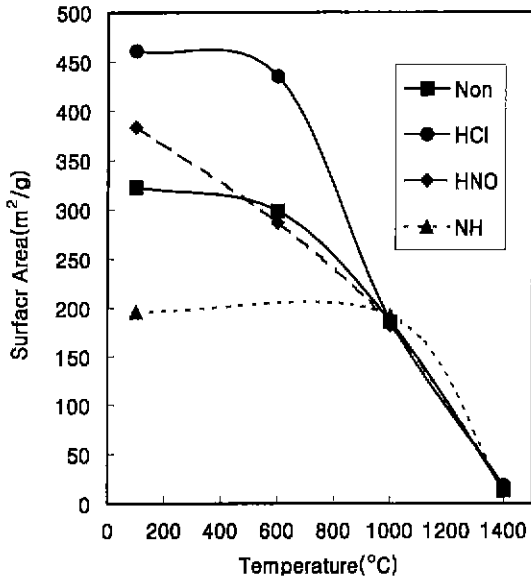


Fig. 8. Surface area change of mullite precursor as functions of catalysts and heat treatment temperatures.

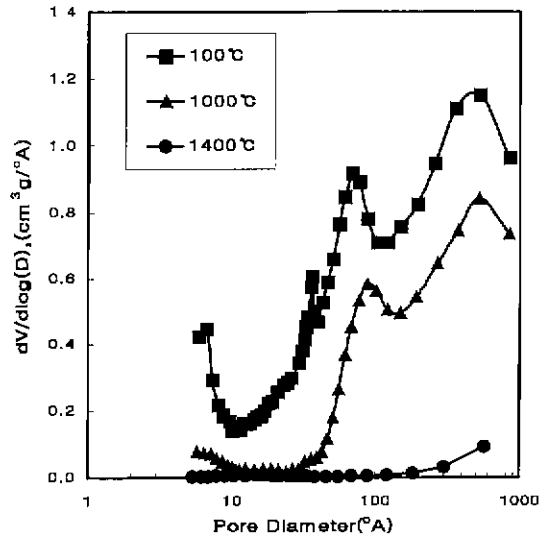


Fig. 10. BJH desorption pore distribution change of mullite precursors using HCl as a function of heat treatment temperatures.

4. 결 론

규산 나트륨으로부터 유기용매추출법에 의해 추출된 고순도 규산을 사용하여 졸-겔법에 의한 mullite 겔 분말 제조시 가수분해 및 축중합반응의 산-염기촉매에 따른 분말 특성을 고찰해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 1000°C까지의 전체 무게 감소는 산성촉매인 HCl를 촉매로 사용한 경우가 32.6%로 가장 컸으며, 그 다음은 HNO₃=25.43%, 촉매를 사용하지 않은 Non=24.0%. 그리고 염기성 촉매 NH₄OH=22.5% 순서로 나타났다.

2. Mullite 분말은 촉매에 관계없이 1000°C에서 Al-Si spinel 상이 형성되었고, 1400°C에서는 mullite 단일 상만이 존재하였다.

3. 100°C에서 건조한 분말의 SEM 관찰 결과, 촉매에 따라 입자의 형태 및 크기가 다르게 나타났다. 즉 산성촉매인 경우 종류에 관계없이 구형의 입자를, 염기성의 경우는 구형이 아닌 입자형태를 나타내었으나, 1400°C에서 하소한 분말은 촉매의 종류에 관계없이 모든 경우에서 매우 미세한 입자들의 응집체이고, 0.05~0.1 μm 정도의 분말임을 알 수 있었다.

4. 열처리온도에 따른 흡착등온곡선 변화로부터 촉매의 종류에 관계없이 온도가 증가할수록 흡착할 수 있는 미세기공이 줄어들음을 알 수 있었고, 염기성 촉매를 제외한 모든 경우 Al-Si spinel상이 생성되는 1000°C에서 비표면적 및 기공부피가 급격히 감소하였다.

REFERENCES

1. R. F. Davis and J. A. Pask, "Mullite." High Temperature Oxides, Part IV. Academic Press, New York 1971.
2. G. S. Perry, "Microwave Dielectric Properties of Mullite," *Trans. J. Brit. Cer. Soc.*, **72**, 279 (1973).
3. P. C. Dokoko and J. A. Pask, "High-Temperature Mechanical Properties of Mullite under Compression," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(3-4), 153-155 (1977).
4. H. Katsuki, Y. Hirata and Y. Kyokaishi, **98**(10), 1114-1119 (1990).
5. 김현재, "전자 부품산업 소재로서의 파인세라믹스," *월간 세라믹스*, **1**, 74-78 (1991).
6. I. A. Asay, D. M. Daggs and M. Sarikaya, "Mullite for Structural, Electronic and Optical Application," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(10), 2343-2358 (1991).
7. L. M. Sheppard, *Ceram. Bull.*, **70**(7), 1146-1158 (1991).
8. S. Kohama, H. Inoue and T. Yasuda, "Silylation of Water Glass. I," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2357-2369 (1980).
9. Y. Abe and T. Misono, "Preparation of Polysiloxanes by the Silylation of Silicic Acid Extracted with Tetrahydrofuran,"

Nippon Kagaku Kaishi, **7**, 1152-1158 (1981).

10. Y. Abe and T. Misono, "Preparation of Ploysiloxanes from Silicic Acid. III," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 41-53 (1983).
11. Y. Abe and T. Misono, "Preparation of Ploysiloxanes from Silicic Acid. VI," *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **22**, 565-567 (1984).
12. Y. Abe, N. Shintani and T. Misono, "Preparation of Ploysiloxanes from Silicic Acid. VII," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 3759-3769 (1984).
13. Y. Abe, A. Kaijou, N. Shintani, Y. Nagao and T. Misono, "Preparation of Ploysiloxanes from Silicic Acid. IX," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **25**, 1671-1679 (1987).
14. 노제성, 홍성수, 정홍호, "규산나트륨으로부터 유기용매 추출에 의한 고순도 규산 제조에 관한 연구," *한국공업학회*, **7**(4), 802-808 (1996).
15. 노제성, 홍성수, 이법재, 이병기, 박은희, 정홍호, "규산나트륨으로부터 유기용매로 추출된 규산을 이용한 Mullite 전구체 분말제조," *한국요업학회지*, **33**(8), 915-920 (1996).
16. C. N. Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Practice," McGraw Hill, New York, 99 (1980).
17. E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms," *J. Am. Chem. Soc. Ed.*, **73**, 373-380 (1951).
18. Y. Hirata, H. Minamizono and K. Shimada, "Property of SiO₂-Al₂O₃ Powders Prepared from Metal Alkoxide," *Yogyo-Kyokai-shi.*, **93**(1), 46-54 (1985).