

Effect of pH on Pore Characteristics in Synthesis of High Porous AlO(OH) Gel by Hydrolysis of Al₂(SO₄)₃ and Na₂SO₄ Mixed Solution

Byung-Ki Park,[†] Dong Uk Choe, and Jae Rock Lee

Energy Materials Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea
(Received June 13, 2007; Accepted June 25, 2007)

Al₂(SO₄)₃와 Na₂SO₄ 혼합용액의 가수분해에 의한 고기공 AlO(OH) 겔의 합성에서 pH가 기공특성에 미치는 영향

박병기[†] · 최동욱 · 이재락

한국화학연구원 에너지소재연구센터
(2007년 6월 13일 접수; 2007년 6월 25일 승인)

ABSTRACT

High porous AlO(OH) gel is used in precursor of ceramic material, coating material and porous catalyst. For use of these, not only physiochemical control for particle morphology, pore characteristic and peptization but also studies of synthetic method for preparation of high porous AlO(OH) gel were required. In this study, high porous AlO(OH) gel was prepared through the aging and filtration process of aluminum hydroxides gel precipitated by the hydrolysis reaction of Na₂CO₃ solution and Al₂(SO₄)₃ and Na₂SO₄ mixed solution. In this process, optimum synthetic condition of AlO(OH) gel having excellent pore volume as studying the effect of hydrolysis pH on gel precipitates has been studied. Hydrolysis pH brought about numerous changes on crystal morphology, surface area, pore volume and pore size. Physiochemical properties of gel were investigated as using XRD, TEM, TG/DTA, FT-IR and N₂ BET method.

Key words : Al₂(SO₄)₃, Mineralizer, Porous material, Catalyst, Alumina ceramic

1. 서 론

알루미나는 지각에서 SiO₂ 다음으로 많은 성분인 Al₂O₃를 고도의 기술로 정제하여 제조되는 것으로 루비, 사파이어와 동일한 결정구조를 갖는 지극히 안정된 물질이다. 불활성 원소상태로 존재하기 때문에 금속이나 플라스틱에 비해 화학적 안정성이 높아 산과 알칼리 그리고 유기용제 등에 거의 영향을 받지 않는다. 또한 고온 및 고주파 영역에서 높은 절연효과와 낮은 유전손실을 나타내고, 1600°C까지의 고온에서도 안정하며, 경도와 취성이 매우 높고 인성이 낮은 특성을 지니고 있는 물질이다.

알루미나는 1950년도부터 화학산업의 흡수제, 흡착제 그리고 촉매 등으로 이용되기 시작하였고, 1960년대부터는 세라믹엔진 등 구조용 세라믹으로 이용하기 시작하였으며, 정밀화학 및 전자산업이 발전하면서 그 용도가 기하급수적으로 늘어난 핵심소재이다. 알루미나는 χ , ρ , η , γ , δ , θ , β , α 등의 천연알루미나와 Al(OH)₃, AlO(OH) 등

의 수산화알루미늄이 있다. 이중 화학 및 세라믹재료에 이용될 수 있는 알루미나는 주로 AlO(OH), η , γ , δ , θ , β 및 α -Al₂O₃이다. AlO(OH)는 γ -Al₂O₃의 전구체로 현재 촉매 및 흡착제로 사용되고 있으며, 구조용 세라믹, 기능성 세라믹 제품의 전구물질로 사용되고 있다.¹⁻⁷⁾ Farkas, Gado^{9,10)} 등에 따르면 이러한 AlO(OH)의 결정구조는 알루미늄이온을 중심으로 하는 팔면체 모서리에 산소원자가 배위되어 단위격자를 이루고, 이러한 층과 층 사이는 수소결합을 형성한다. AlO(OH)는 체인으로 구성된 (AlO(OH))₂ 층 사이에 Al₂O₃ 1몰 당 1.0~1.8몰의 물 분자를 포함하고 있다. 결정은 5~10 nm의 크기를 가지며 X-선 회절패턴은 반가폭이 넓고 매우 broad한 특성피크를 나타낸다. AlO(OH)는 탈수 전 비표면적이 많게는 500 m²/g에 달할 정도로 매우 높고 탈수 후 기공부피가 최대 1.2 cc/g정도 되며, 400~500°C에서 소성하면 결정수와 표면에 흡착된 수분의 이탈로 인해 최대 30 wt%의 무게감소를 나타내면서 γ -Al₂O₃로 상전이 된다. 이러한 특성을 가지는 boehmite는 gibbsite나 bayerite를 수열반응 시켜 제조하기도 하지만, 대개는 gibbsite의 금속열분해를 통해 얻어진 비정질알루미나를 수화시켜 제조하는 금속열분해법과, 이 연구에서와 같이 알루미늄염 수용액을 가수분해시켜 제조

[†]Corresponding author : Byung Ki Park
E-mail : bkpark@kriect.re.kr
Tel : +82-42-860-7022 Fax : +82-42-861-4245

하는 중화침전법, 그리고 알루미늄 유기금속을 가수분해시켜 제조하는 알콕사이드법 등 주로 세 가지 방법으로 제조된다. 다공성 $\text{AlO}(\text{OH})$ 의 촉매활성과 흡착특성을 높이기 위해서는 입자의 결정형태, 비표면적, 기공부피 그리고 기공크기 등과 같은 물리적 특성을 잘 조절해야 하는데, 중화침전법에 의해 다공성 $\text{AlO}(\text{OH})$ 를 제조할 때는 물과 알루미늄염의 몰 비, 광화제의 첨가, 가수분해 pH, 숙성온도 그리고 숙성시간에 따라 기공특성에 많은 변화가 나타난다.

이 연구에서는 Al_2O_3 7 wt%의 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 수용액에 순수를 첨가하여 Al_2O_3 4.1 wt%의 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 수용액을 제조하고, 여기에 Na_2SO_4 를 첨가한 혼합용액을 제조한 다음, 이를 Na_2CO_3 용액으로 가수분해시키고 숙성시켜 aluminum hydroxides 겔 침전물을 석출시켰다. Na_2SO_4 는 소성과정에서 상전이 온도를 낮추는 작용을 할 뿐만 아니라 중화침전반응에서 결정의 석출과 결정의 성장을 촉진시키는 작용을 한다. 중화침전법에 의해 고기공성 $\text{AlO}(\text{OH})$ 겔을 합성할 때 Na_2SO_4 의 첨가와 가수분해 pH가 석출된 $\text{AlO}(\text{OH})$ 겔의 물리적 특성에 많은 영향을 나타내었는데, 겔의 물성은 XRD, TG/DTA, FTIR, TEM 및 N_2 BET법 등을 이용하여 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 원료물질 및 실험장치

다공성 $\text{AlO}(\text{OH})$ 겔을 합성하기 위한 원료물질로 Al_2O_3 농도 4.1% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 수용액(Aldrich)에 Na_2SO_4 (Duksan Pure Chem., 99%)를 용해한 혼합용액을 사용하였으며, 이를 가수분해 시키기 위한 알칼리 원으로 Na_2CO_3 (Duksan Pure Chem., 99%)를 증류수에 희석한 용액을 사용하였다. 반응장치는 heating mantle(MS-DM604)이 부착된 1 l용량의 3구 플라스크를 사용하였고, 균일한 가수분해속도를 유지하기 위해 microprocessor peristaltic 펌프(model:7014-10)를 사용하였다.

2.2. 실험방법

최적의 기공특성을 나타내는 $\text{AlO}(\text{OH})$ 겔의 가수분해 pH 범위를 탐색하기 위해 Al_2O_3 농도 4.1%의 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 용액 412 g에 Na_2SO_4 100 g을 용해한 혼합용액을 26% Na_2CO_3 용액으로 25 ml/min의 속도로 가수분해하여 pH 6, 7, 8, 9로 각각 조절하였다. 이후 침전물의 온도를 90°C 로 승온하여 20시간 동안 숙성한 다음 여과 및 수세한 후 110°C 로 24시간 건조하여 시료를 제조하였다. 이때 가수분해 pH가 6보다 낮을 경우 겔 침전물을 석출시키기 어렵고, pH가 9를 초과할 경우는 $\text{NaAl}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ 결정이 생성되어 $\text{AlO}(\text{OH})$ 겔을 얻을 수 없었다. 실험의 모든 과정은 Fig. 1에 나타난 바와 같다.

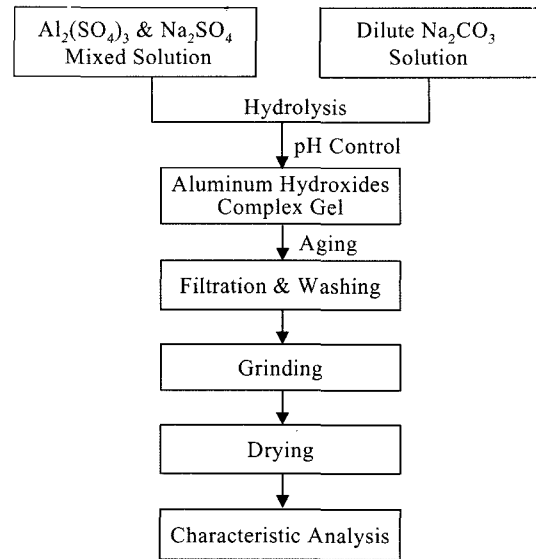


Fig. 1. Preparation process of high porous $\text{AlO}(\text{OH})$ gel.

2.3. 분석 장치

겔 침전물의 결정구조를 확인하기 위하여 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku Denksa)를 사용하며, interval 0.02, scan speed $5^\circ/\text{min}$ 로 하여 $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ 범위에서 분석하였다. 겔 침전물의 O-H, Al-O, Al-OH, H-O-H, C-O 및 C-O-O 결합구조를 조사하기 위해 적외선분광분석기(FT-IR, MIDAC GRAMS/386)를 이용하여 $400 \sim 4,000 \text{ cm}^{-1}$ 의 주파수범위대에서의 흡수스펙트럼을 분석하였다. 겔 침전물의 강열감량 및 상전이 온도를 조사하기 위하여 공기분위기에서 승온속도를 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 800°C 까지 가열하면서 시차열분석(TG/DTA, Dupont 2,000)을 실시하였다. 결정입자의 형태변화는 투과현미경(TEM, TECNAI G²)으로 관찰하고, 비표면적, 기공부피 및 기공크기 변화는 N_2 BET법(ASAP 2000, Micro. Inst.)으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정구조 및 입자의 형태변화

Al_2O_3 1몰당 1.0~1.8몰의 구조수를 포함하는 $\text{AlO}(\text{OH})$ 는 (020), (120), (140), (031), (200), (051) 결정면에서 X-선 회절 각이 14.4° , 28.2° , 38.3° , 48.9° , 64.1° 그리고 72.0° 에서 나타나는데, 구조수의 양에 따라 회절강도의 크기만 다르다.

Fig. 2는 가수분해 pH의 변화에 따른 시료의 XRD 분석결과이다. pH 6에서는 결정이 잘 발달하지 않아 무정형에 가까운 X-선 회절패턴을 나타내었고, pH 7 및 8에서는 대부분 $\text{AlO}(\text{OH})$ 결정구조를 나타냈으며, pH 9에서는 $\text{AlO}(\text{OH})$ 와 $\text{NaAl}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ 결정이 함께 석출된 것을 알 수 있다. Fig. 3의 TEM 사진에서도 (a)와 같이 pH가 낮을 경우 결정형태의 석출물은 관찰되지 않고 무정형의

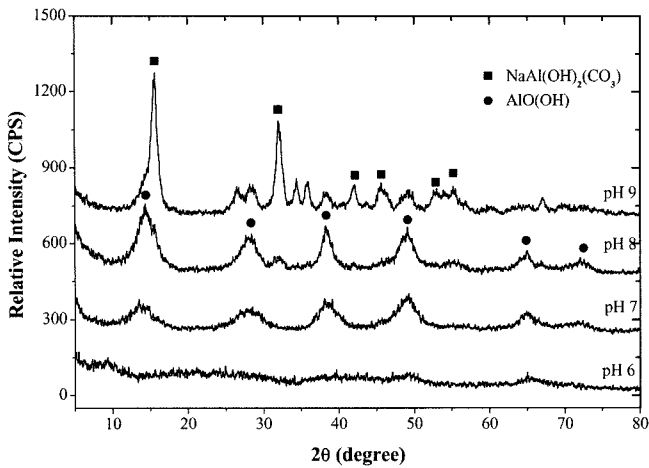


Fig. 2. XRD patterns of gel precipitates as function of the hydrolysis pH.

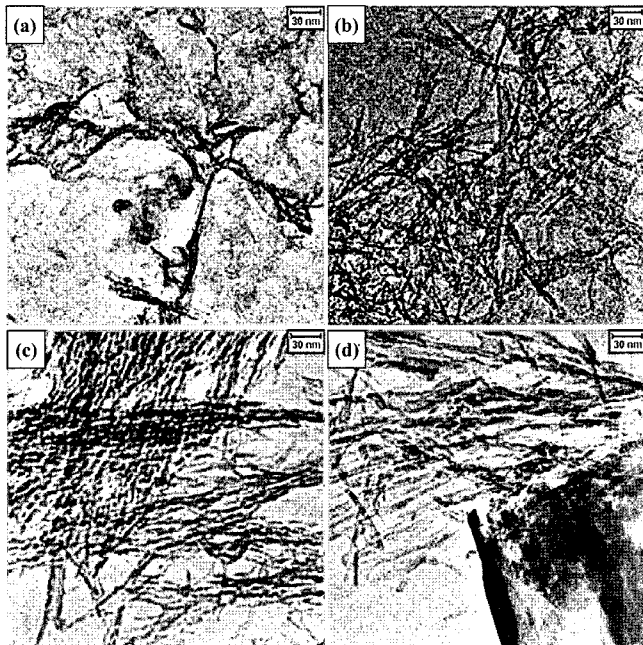


Fig. 3. TEM micrographs of gel precipitates as function of the hydrolysis pH: (a) pH 6, (b) pH 7, (c) pH 8, and (d) pH 9.

겔만 관찰되었다. 그러나 (b)에서와 같이 가수분해 pH 7 부터는 가느다란 AlO(OH) 침상입자가 석출되기 시작하였고, 가수분해 pH 8인 (c)는 결정이 성장하여 침상입자의 크기가 증가하였으며, (d)는 더욱 더 성장한 AlO(OH) 침상입자와 우측 하단부에서와 같이 커다란 NaAl(OH)₂(CO)₃ 결정이 함께 석출되는 것을 관찰할 수 있다. 침상의 결정은 크기가 작고 가느다란 형태를 나타내다가 가수분해 pH가 증가할수록 길이와 두께가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 가수분해 pH가 증가하면 결정성장을 위한 활성화에너지가 증가하여 작은 크기의 가느다란 침상 결정은 빠르게 성장하고, 시간이 경과함에 따라 입자간

응축이 발생하기 때문이다.^{11,14-18} 또한 수용액 상태에서 생성된 겔 입자의 결정성장은 [AlO(OH)]₂층 사이에 존재하는 OH⁻에 의해서 결정되는데, 가수분해 초기 pH 및 최종 pH가 낮을수록 [AlO(OH)]₂층 사이에 OH⁻가 많이 존재하게 되고, 층 사이의 거리가 증가하여 [AlO(OH)]₂층의 뒤틀림현상이 초래되어 결정성장이 둔화되게 된다.¹²⁾ 이는 가수분해 pH가 낮을수록 석출된 겔의 밀도가 증가하여 [AlO(OH)]₂층 사이에 존재하는 OH⁻들이 물로 응축되어 이탈되는 속도가 낮아져 결정성장이 억제되는 것으로 볼 수 있다. 그러나 가수분해 pH가 증가하여 pH 9 이상일 경우에는 석출된 겔이 Fig. 2의 X-선 회절패턴과 Fig. 3(d)의 TEM 사진에서 보는 것처럼 NaAl(OH)₂(CO)₃ 구조의 염을 생성시킨다.

가열온도에 따른 중량감소 및 열 시차의 변화를 Figs. 4 및 5에 나타내었다. 그림에서 pH 7~9 범위에서 가수분

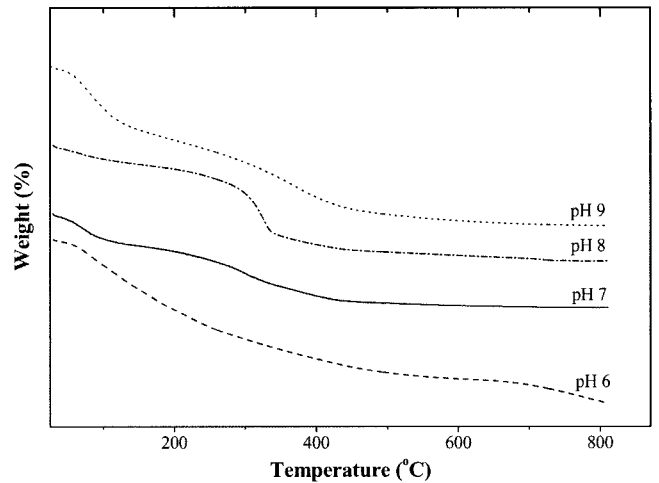


Fig. 4. TG curves of gel precipitates as function of the hydrolysis pH.

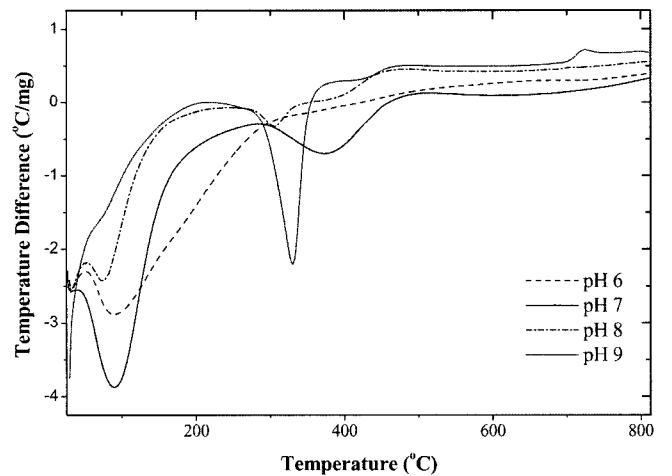


Fig. 5. DTA curves of gel precipitates as function of the hydrolysis pH.

해하고 숙성하여 얻어진 겔 침전물은 400°C 전후의 온도에서 흡열피크가 나타나는데, 이는 $\text{AlO}(\text{OH})$ 결정 내부의 OH가 응축되어 물로 이탈됨으로써 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 상전이 된 것이다. 가수분해 pH 8~9일 경우에는 300°C 부근에서 흡열피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 300°C 부근에서의 흡열피크는 겔 내부에 포함된 $\text{NaAl}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ 가 NaAlO_2 로 상전이 되면서 나타나는 피크이다. 그러나 pH 8일 경우에는 NaAlO_2 생성에 의한 흡열피크의 강도가 매우 낮게 나타나는데, 이는 겔 석출물의 대부분이 $\text{AlO}(\text{OH})$ 이기 때문이다.

한편, Na_2SO_4 를 첨가하지 않고 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 수용액만 가수분해하고 숙성하여 $\text{AlO}(\text{OH})$ 겔을 석출시킬 때는 가수분해 pH가 10 정도로 비교적 높은 영역에서 결정이 잘 발달하고 기공특성이 우수한 $\text{AlO}(\text{OH})$ 겔이 제조된다고 보고하고 있다.^{19,20} 그러나 이 연구에서와 같이 Na_2SO_4 의 존재 하에서는 이보다 낮은 pH 범위에서 결정이 잘 발달하는데, 결과적으로 가수분해 pH가 7~8일 경우에는 대부분 $\text{AlO}(\text{OH})$ 결정이 석출되고, 가수분해 pH 8 이상에서는 $\text{AlO}(\text{OH})$ 결정 이외에도 $\text{NaAl}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ 형태의 결정이 함께 석출된다. Na_2CO_3 에 의한 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 의 가수분해 반응에서 Na_2SO_4 는 활성화에너지를 증가시켜 결정의 석출과 성장을 촉진시키는 촉매작용을 하는 것으로 판단되나 이에 대한 명확한 화학반응기구의 규명을 위해서는 보다 구체적인 연구가 필요하다.

3.2. 적외선흡수스펙트럼의 변화

가수분해 pH에 따른 겔의 결정구조는 XRD 분석 이외에 적외선분광분석으로 확인할 수 있다. Fig. 6은 제조한 겔 시료를 110°C에서 24시간 건조시켜 적외선흡수스펙트럼을 조사한 결과이다. $\text{AlO}(\text{OH})$ 의 경우 흡수스펙트럼은 대략 3,800~2,400 cm^{-1} 에서 물리적 흡착에 의한 흡착수와,

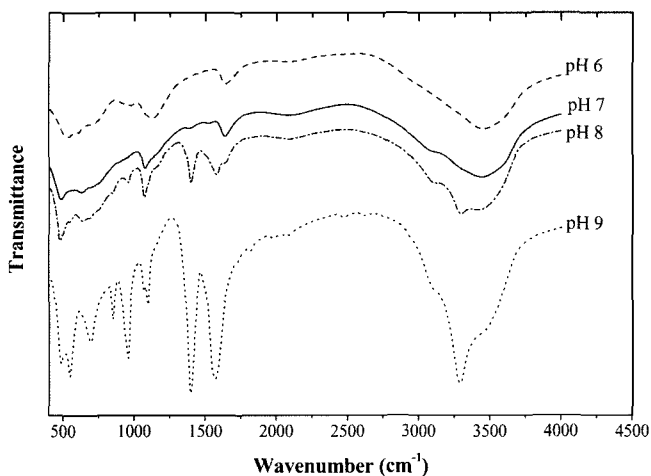


Fig. 6. FT-IR spectra of gel precipitates as function of the hydrolysis pH.

1,630 cm^{-1} 부근에서 기공에 존재하는 물에 의한 O-H 신축 진동영역, 1,200~1,000 cm^{-1} 에서 O-H 굽힘진동영역 그리고 1,000~400 cm^{-1} 에서 Al-O 진동영역으로 구분된다.¹⁵⁻¹⁸ 물리흡착에 의한 3,290 cm^{-1} 흡수대는 흡착수(O-H)에 의한 것이며, 3,100 cm^{-1} 과 1,071 cm^{-1} 에서의 흡수대는 $\text{AlO}(\text{OH})$ 결정 내의 Al-OH 굽힘진동에 의한 것이다.¹² 2,090 cm^{-1} 의 흡수대는 약한 O-H 수소결합에 의해 나타난 스펙트럼이다.¹⁵ 그림에서 보는 바와 같이 모든 가수분해조건에서 $\text{AlO}(\text{OH})$ 의 흡수스펙트럼이 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 이로부터 pH 6~9의 모든 가수분해 조건에서 $\text{AlO}(\text{OH})$ 결정이 석출된다는 사실을 알 수 있다. 그러나 pH 6일 경우 Fig. 2와 같이 X-선 회절강도가 매우 낮고, 또한 Fig. 5와 같이 DTA 곡선에서 상전이에 따른 흡열피크가 관찰되지 않는 것으로 보아 $\text{AlO}(\text{OH})$ 결정으로 발달하기 직전의 불완전한 결정형태인 것으로 판단된다. pH 8~9의 경우 1,600~1,000 cm^{-1} 사이에서 흡수스펙트럼이 나타나는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 석출된 겔 내부에는 $\text{AlO}(\text{OH})$ 결정 이외에 $\text{NaAl}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ 결정을 함께 포함한다는 사실을 나타내는 것이다. 1,600 cm^{-1} 에서는 C-O-O 진동영역, 1,800 cm^{-1} 부근에서 CH_2 또는 CH_3 진동영역 그리고 1,200 cm^{-1} 부근에서의 흡수스펙트럼은 C-O 진동영역이다.

3.3. 비표면적 및 기공구조의 변화

Na_2SO_4 존재 하에서 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 수용액의 가수분해에 의해 석출된 겔 침전물은 비표면적, 기공부피 및 기공크기 등과 같은 기공특성에 많은 변화를 초래하였다. Fig. 7은 가수분해 pH에 따른 겔 침전물의 비표면적을 액체질소 온도에서 질소흡/탈착등온선을 이용하여 plotting한 그림이다. 등온선의 형태를 보면 가수분해 pH가 7 이하일 경우는 흡착부피가 낮고 낮은 상대압력에서 흡탈착곡선이 일

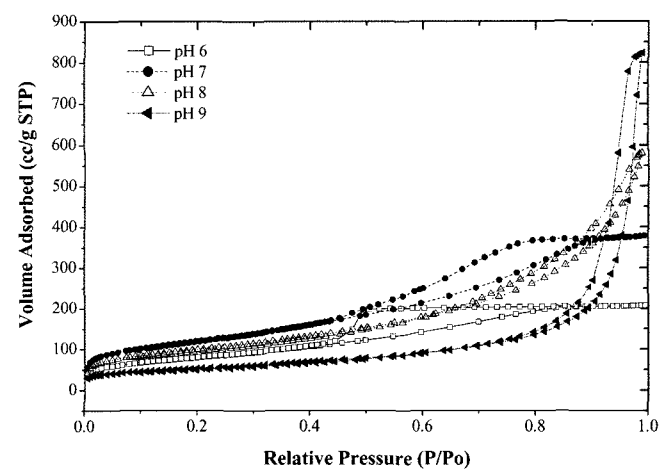


Fig. 7. N_2 ads./des. isotherm of gel precipitates as function of the hydrolysis pH.

Table 1. Final pH of Gel Precipitates

Hydrolysis pH	Aging Time (h)	Final pH
6	20	4.36
7	20	8.24
8	20	9.25
9	20	9.90

Table 2. Pore Characteristics of Gel Precipitates

Hydrolysis pH	BET Surface Area (m ² /g)	Pore Volume (cc/g)	Pore Diameter (Å)
6	290	0.32	44
7	433	0.58	54
8	358	0.90	100
9	189	1.27	270

치하지 않는 이력현상이 발생하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 가수분해 pH가 낮을 경우 겔 침전물의 밀도가 증가하게 되고, Table 1에서 보는 바와 같이 숙성 후 겔의 최종 pH가 감소하여 aluminum hydroxides gel의 석출이 어렵게 되어 발생하는 것이다. 또한 이로 인해 AlO(OH) 결정으로 성장할 수 있는 활성화에너지가 낮아 결정이 발달하지 않게 되므로 미세기공이 많이 존재하기 때문이다. 따라서 Table 2에서 보는 바와 같이 미세기공에 의해 전체적으로 비표면적은 증가하지만 기공부피는 적게 나타나는 경향을 보인다. Na₂SO₄ 존재 하에서 가수분해 pH가 8 이상인 알칼리 영역에서는 침상의 AlO(OH) 결정성장이 촉진되고, 계속된 새로운 기공의 생성과 함께 작은 크기의 기공이 큰 기공으로 발달하여 Fig. 8 및 Table 2에서 보는 바와 같이 큰 비표면적과 높은 기공부피를 나타낸다. 그러나 가수분해 pH가 9일 경우는 기공이 계속 발달하여 매우 높은 기공부피를 나타내지만 비표면적이

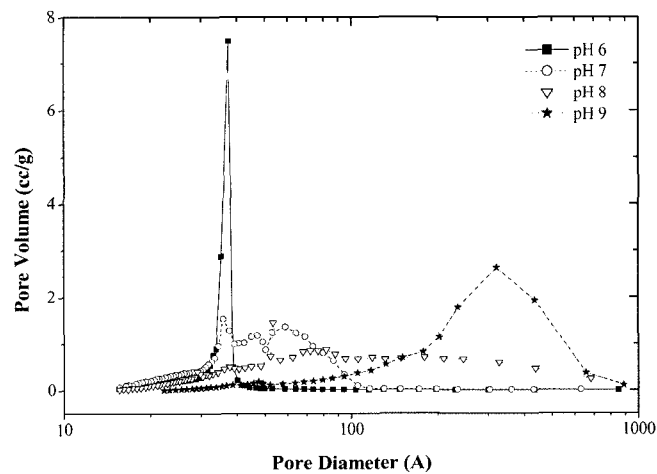


Fig. 8. Pore size distributions of gel precipitates as function of the hydrolysis pH.

급격히 감소하고 AlO(OH) 이외에도 NaAl(OH)₂(CO)₃ 결정을 석출시켜 흡착제, 촉매 및 세라믹재료로 이용하기에는 적합하지 않는 겔 석출물이 얻어진다. 따라서 높은 기공부피의 겔 침전물을 얻기 위해서는 가수분해 pH를 8이상으로 유지하는 것이 바람직하나, 촉매 및 세라믹재료로 적합한 AlO(OH) 겔 침전물을 얻기 위해서는 가수분해 pH를 7~8 범위로 유지하는 것이 바람직하다.

4. 결 론

Al₂(SO₄)₃과 Na₂SO₄ 혼합용액에 Na₂CO₃ 용액을 서서히 첨가시켜 겔을 석출시킨 다음 숙성하여 다공성 AlO(OH) 겔을 제조할 때, 겔 침전물의 물리화학적 특성은 가수분해 pH에 많은 영향을 받았으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 가수분해 pH가 6일 경우는 AlO(OH) 결정으로 발달하지 않았으며, 이로 인해 비표면적과 기공부피가 낮은 겔 침전물이 얻어졌다.
- 2) 가수분해 pH가 7~8일 경우는 대부분 AlO(OH) 결정이 석출되었으며, 비표면적이 350~450 m²/g 정도로 매우 크고, 기공부피가 0.58~0.9 cc/g 정도로 매우 높은 겔 침전물이 얻어졌다.
- 3) 가수분해 pH가 9일 경우는 AlO(OH)와 NaAl(OH)₂(CO)₃ 결정이 혼재된 겔 침전물이 석출되었으며, 비표면적은 189 m²/g으로 낮고, 기공부피는 1.27 cc/g로 크게 증가한 겔 침전물이 얻어졌다.

REFERENCES

1. R. K. Oberlander, "Aluminas for Catalysts-Their Preparation and Properties," *Appl. Ind. Catalysis*, **3** 63-110 (1984).
2. P. Nortier and M. Soustelle, "Alumina Carriers for Automotive Pollution Control," *Catalysis and Automotive Pollution Control*, ed. by Crucq and A. Frennet, Elsevier Sci. Pub. 275-300 (1987).
3. R. B. Bagwell and G. L. Messing, "Critical Factor in the Production of Sol-Gel Derived Porous Alumina," *Key Eng. Mater.*, **115** 45-64 (1996).
4. C. Misra, "Aluminum Oxide (Hydrate)," *Encyclopedia of Chem. Tech.*, 4th ed., **2** 317-330 (1992).
5. L. K. Hudson, C. Misra and K. Wefers, "Aluminum Oxide," *Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem.*, 5th ed., A1 557-594 (1985).
6. B. C. Lippens and J. J. Steggerda, "Active Alumina," *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, **4** 171-211 (1970).
7. R. Dale Woosley, "Activated Alumina Desiccants," *Alumina Chemicals*, 2nd ed. *Am. Ceram. Soc.*, 241-50 (1990).
8. W. A. Deer, R. A. Howie and J. Zussman, "Rock Forming Minerals," Longmans, London, **5** 111-116 (1969).
9. L. Farkas, P. Gado and P. E. Wermer, *Mat Res. Bull.*, **12**

- 1213-18 (1977).
10. B. K. Park, J. K. Suh, J. M. Lee and D. S. Suhr, "The Rehydration Properties of Amorphous Alumina Powder in Low Water/Alumina Ratio(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [10] 1085-93 (1998).
 11. S. Ram, "Infrared Spectral Study of Molecular Vibrations in Amorphous, Nanocrystalline and $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot \alpha\text{H}_2\text{O}$ Bulk Crystals," *Infrared Physics & Technology* **42** 547-560 (2001).
 12. K. H. Lee and B. H. Ha, "Preparation and Characteristic for γ -Alumina," *J. Kor. Institute. Chem. Eng.*, **34** [1] 28-35 (1996).
 13. U.S Patent: 4, 391, 740 (1983).
 14. B. K. Park, J. K. Suh, J. M. Lee and D. S. Suhr, "Preparation of High-capacity Ceramic Catalytic Support from Gibbsite(in Korean)" *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [3] 245-51 (2002).
 15. Z. J. Galas, S. Janiak, W. Mista, J. Wrzyszc and M. Zawadzki, "Morphological and Phase Changes of Transition Aluminas during their Rehydration," *J. Mat. Sci.*, **28** 2075-78 (1993).
 16. B. K. Park, J. M. Lee and D. S. Suhr, "Preparation of Fe_2O_3 Supported γ -Alumina Catalyst by Hydrothermal Method(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [7] 683-89 (2003)
 17. B. K. Park, J. M. Lee and D. S. Suhr, "Effect of CH_3COOH Concentration on Characteristics of Fe_2O_3 Supported γ -Alumina Catalyst by Hydrothermal Method(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [8] 758-64 (2003).
 18. B. K. Park, J. K. Suh and J. M. Lee, "Decomposition Characteristics of Aniline Treated in Fe_2O_3 Supported γ -Alumina Catalyst and O_3 (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [4] 237-44 (2005).
 19. D. U. Choe, B. K. Park and J. M. Lee, "Effect of Water and Aluminum Sulfate Mole Ratio on Pore Characteristics in Synthesis of $\text{AlO}(\text{OH})$ Nano Gel by Homogeneous Precipitation(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** [9] 564-68 (2006).
 20. D. U. Choe, B. K. Park, J. K. Suh and J. M. Lee, "Effect of Aging Time of $\text{AlO}(\text{OH})$ Gel Precipitated by Hydrolysis of Aluminum Sulfate on Crystal Growth of the Flaky α - Al_2O_3 (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** [9] 575-81 (2006).