

이온교환된 X형 및 Y형 제올라이트의 탈알루미늄에 대한 X선 광전자분광학적 해석

김명철 · 김종택

경북대학교 공과대학 공업화학과
(1990년 1월 19일 접수, 1990년 7월 2일 채택)

X-ray Photoelectron Spectroscopic Analysis for Dealumination of Ion Exchanged Zeolite -X and -Y

Myung Chul Kim and Jong Taik Kim

Department of Industrial Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received 19 January 1990; accepted 2 July 1990)

요 약

1N 금속염화물 수용액을 사용한 이온교환반응에서 X형 및 Y형 제올라이트로부터 Al 원자가 빠져나가는 탈알루미늄 현상에 대해 양이온의 영향을 조사하였다. X선 광전자분광법(XPS)과 X선 형광분석법(XRF)을 통해 Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} 가 교환된 제올라이트의 탈알루미늄을 연구하였다. 이온교환된 제올라이트의 내부조성과 표면에서의 Al/Si 비를 양이온의 pK_h 값과 관련지어 연구하였다. 특히 제올라이트 표면에서의 Al/Si 비를 얻거나 알루미늄원자의 2p 궤도 전자결합 에너지를 결정하기 위하여 XPS법이 이용되었다. 실험적인 결과로서 내부보다는 표면의 Al/Si 비가 작았으며 XPS를 통해서 Al_{2p} 전자의 전자결합에너지가 표면의 알루미늄 함량감소에 따라 비례적으로 감소함을 알 수 있었다. 이같은 사실은 표면에서의 Al/Si 비의 감소와 골격내 Al-O 결합의 결합력 약화가 직접적으로 서로 연관되어 있기 때문이다.

Abstract—The chemical extraction of Al atoms from X and Y zeolites during ion-exchanged procedures using 1N metal chloride solution was studied to investigate the effect of cation on dealumination. Correlated X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) studies have been carried out on the dealumination of Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} and Fe^{3+} -exchanged zeolites. The Al/Si ratios of bulk and surface on ion-exchanged zeolite were studied as a function of pK_h . Especially, XPS has been used to obtain the Al/Si ratio of zeolite surface and to determine the binding energy(E_b) of Al_{2p} electron. We found that the Al/Si ratio of the surface is less than that of the bulk. The XPS results show that decreasing aluminum content of surface proportionally decrease the binding energy of Al_{2p} electron. It has been also derived that the decrease of surface Al/Si ratio is directly related to the weakening of Al-O bond in framework.

1. 서 론

석유화학공업에서의 크래킹 반응이나 알코올류의 탈수반응 등 여러 종류의 화학반응에서 촉매로 이용되고

있는 X형 및 Y형 제올라이트는 자체의 촉매능 향상이나 선택성 증가를 목적으로 양이온을 교환시켜 사용하고 있으며[1-5] 이러한 이온교환반응에서는 제올라이트 골격내의 알루미늄원자가 빠져나오는 탈알루미늄(de-

alumination)이 일어난다고 알려져 있다[6-8]. 특히 골격내 알루미늄 함량의 변화는 제올라이트의 화학적 성질에 크게 영향을 끼치며 그 함량비인 Si/Al가 커짐에 따라 촉매적 안정성과 산성도(acidity)도 증가한다고 알려져 있다[9-11]. 이와 같은 제올라이트 골격내의 Si/Al 비를 결정하는 방법으로는 일반적으로 분광학적 방법이 이용되고 있으며 적외선분광기(IR spectrometer)[12-14], 고체핵자기공명분광기(Solid NMR spectrometer)[15-17], X선 형광분석기(X-ray fluorescence spectrometer, XRF)[8], X선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD)[13] 및 X선 광전자분광기(X-ray photoelectron spectrometer, XPS or Electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA)[18,19] 등이 대표적으로 사용되고 있다. 적외선분광법은 골격내 4배위 자리(T site)를 이루는 T 원자(Si 또는 Al)와 가교산소(bridged oxygen)와의 결합인 T-O 결합이 나타내는 $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ 영역의 비대칭 신축진동에 의한 흡수띠의 파수변화($\Delta\nu$)를 통해 골격내 Si/Al 비를 간접적으로 예측할 수 있으나 중첩된 흡수띠의 분해와 $1000\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$ 부근의 미세한 파수변화를 통해서 전체적인 Al 원자의 함량을 결정해야 하는 어려움이 있다. 또한 ^{29}Si NMR로 대표되는 고체핵자기공명법은 최근에 많이 이용되고 있으나 탈알루미늄시의 결정성 감소로 인해 나타나는 -110 ppm 부근의 넓은 띠(peak)의 정확한 분해와 중첩된 띠들의 미세한 화학적 이동(chemical shift)을 통해 골격내 Si/Al 비를 결정해야 하는 어려움이 있다[17, 20]. X선 회절분석법은 탈알루미늄시 수반되는 단위격자의 수축현상과 이에 따른 격자상수(lattice parameter, A_0)의 변화정도로써 전체적인 탈알루미늄의 정도를 예측할 수 있으며 X선 형광분석법으로도 골격 내부의 전반적인 성분을 직접 정량분석할 수 있다.

그러나 이와 같은 방법들은 골격내의 전체적인 내부 조성을 결정하는 방법이며 실제로 촉매활성을 나타내며 제올라이트의 촉매적 성질을 지배하는 표면조성이나 표면현상 등을 설명하는데에는 어려움이 많다. 이러한 이유로 인해 최근의 많은 연구자들이 XPS 법을 이용하여 이온교환된 금속양이온들의 산화상태[21, 22], 담지된 금속산화물의 산화도[23-25], 여러 가지 구조의 제올라이트에 대한 T 원자내 결합에너지(binding energy, E_b)[19, 26] 등의 유익한 표면정보들을 대개 깊이 $3\text{--}50\text{ \AA}$ 이내의 표면으로부터 얻고 있다[18, 27].

본 연구에서는 1N 농도의 Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} 및 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 를 2:1로 혼합시킨 수용액으로 X형 및 Y형

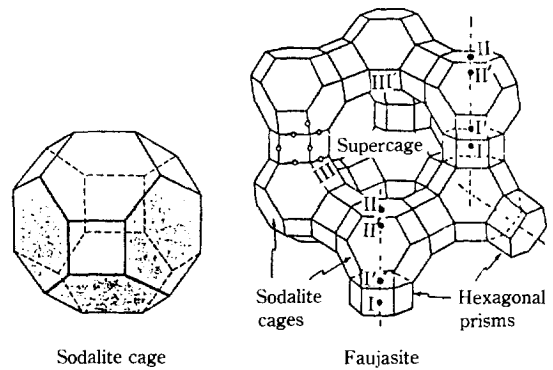


Fig. 1. Perspective views of sodalite cage, faujasite, and cation site indication.

제올라이트를 이온교환시킨 후 시료의 Si/Al 비를 내부(bulk)와 표면(surface)에 대하여 각기 XRF와 XPS로 구하고 이를 통해 이온교환반응시 표면에서의 탈알루미늄 특성을 알아 보고자 한다. 또한 탈알루미늄되는 정도와 골격내 T 원자들의 전자결합에너지의 관계를 조사하여 표면에서의 Si/Al 변화를 T 원자내 전자결합 에너지 변화로써 설명하고자 한다.

2. 실험

2-1. 시료의 제조

양이온교환된 시료를 제조하기 위하여 사용된 X형 및 Y형 제올라이트는 Union Carbide 사의 Linde Molecular Sieve 13X와 SK40이며 조성은 각각 $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 276\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$ 로서 그 공간적 구조는 위의 Fig. 1과 같은 faujasite이다.

이러한 faujasite구조는 6개의 4각면과 8개의 6각면으로 이루어진 14면체, 즉 Sodalite cage라고 불리워지는 기본골격이 이중6원환(double 6 ring, D6R)모양의 육각프리즘(hexagonal prism)으로 서로 연결된 형태이며 단위격자내에 음하전을 보상하기 위하여 들어가는 양이온이 존재하는 곳은 Fig. 1에서와 같이 S_I , S_{II} , S_{III} , S_{IV} , S_{VI} 로 나타낼 수 있으나 그 중에서도 S_I 와 S_{II} 자리가 이온교환반응시 양이온이 가장 용이하게 교환되는 곳이다.

위와 같은 제올라이트에 대한 이온교환반응은 Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (2/1), Fe^{3+} 의 금속염화물 1N 수용액으로 처리하였으며 금속염화물 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (2/1)의 경우는 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 비가 2:1이 되도록 양을

Table 1. Al/Si ratios on surface and bulk of zeolite X and Y

Ion	13X		SK40		pK _h *
	Surface	Bulk	Surface	Bulk	
Na ⁺ -treated	0.69	0.98	0.33	0.39	14.48
Ca ²⁺ -treated	0.68	0.92	0.32	0.39	12.70
Fe ²⁺ -treated	0.65	0.91	0.30	0.38	9.50
Fe ²⁺ /Fe ³⁺ -treated (2/1)	0.51	0.69	0.12	0.24	7.06
Fe ³⁺ -treated	0.00	0.01	0.00	0.02	2.19

*Values of pK_h is negative log of the first hydrolysis constant of cation[28].

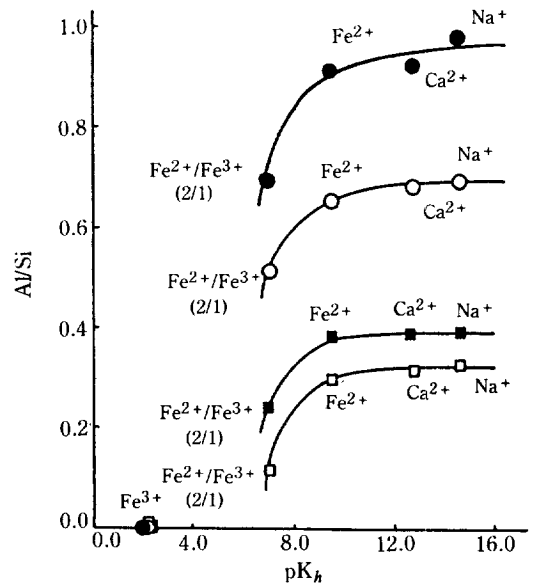
조절한 용액을 사용하였으며 각 용액 30 ml 속에 제올라이트 시료 2g 썩을 넣은 후 항온조 내에서 100°C, 3시간 동안 처리하였다. 처리 후 각 시료들은 질산은 용액을 이용한 염소이온(Cl⁻) 검출 시험을 통해 모액으로부터의 잔류 염소이온이 완전히 제거될 때까지 10 여회 증류수로 세척후 진공건조시켜 건조기내에 보관 사용하였다.

2-2. 시험 방법

이온교환시킨 시료들의 내부조성은 X선 형광분석기로써, 표면조성은 X선 광전자분광기(XPS)로써 정량분석하였으며 사용된 기기는 각각 Rigaku 3063P model과 Hitachi 507 model이었다. 특히 전자결합에너지의 측정시에는 C_{1s} 전자의 전자결합에너지인 285.0 eV를 reference로 하였으며 Al_{2p} 전자결합에너지와 Si_{2p} 전자결합에너지의 위치의 인접함으로 인한 중복성을 피하기 위하여[18] 본 실험에서는 정량분석 및 전자결합에너지 측정시 Al_{2p}와 Si_{2s} 전자들을 대상으로 하였고 분리능은 각각 0.1 eV/step이었다. 또한 제조된 시료들의 결정성 측정은 X선 회절분석기를 사용하여 2θ 값과 각 피(peak)들의 상대세기(relative intensity, I/L)로 나타내었으며 사용된 기기는 Jeol-88 model이었다.

3. 결과 및 고찰

이온교환반응시 제올라이트 표면에서의 탈알루미늄을 알기 위하여 X선 광전자분광법으로 시료표면에서의 Si 원자와 Al 원자를 정량분석하고 그 결과를 X선 형광분석법으로 정량한 내부조성과 비교하여 Table 1과 Fig. 2에 나타내었다. Table 1에서의 pK_h 값은 각 금속 양이온들의 가수분해 상수로서 이온이 물분자를 해리

**Fig. 2.** Plots of Al/Si against pK_h at zeolite X and Y.

○: 13X(surface)
●: 13X(bulk)
□: SK40 (surface)
■: SK40 (bulk)

시킬 수 있는 능력을 나타내주는 수치이며 이온교환 반응시 용액 중의 물분자를 가수분해시키는 능력이 큰 (pK_h 값이 작은) 이온의 수용액이 pH도 낮아지며 용액 중 수소이온의 농도도 증가하게 된다. Fe²⁺/Fe³⁺ (2/1)의 경우는 두 이온의 정량적인 평균치로 나타내었다.

Table 1과 Fig. 2에서 정도의 차이는 있으나 모든 이온들에 대하여 이온교환반응시 탈알루미늄이 일어남을 볼 수 있으며 그 정도는 pK_h 값이 작을수록, 내부보다는 표면이, Y형 보다는 X형이 더욱 심함을 알 수 있다. 이와 같이 제올라이트표면의 탈알루미늄이 pK_h에 의존함을 보여주는 결과는 제올라이트의 내부조성이 산처리시 용액의 pH에 의존되어 탈알루미늄이 일어난다는 최근의 보고들[8-29]과도 일치되는 경향을 보여주고 있다. 특히 X형 및 Y형에서 공통적으로 내부보다는 표면의 Si/Al 비가 낮아서 표면의 탈알루미늄이 더욱 심함을 보여주고 있으며 이는 이온의 이동이 요구되는 내부보다는 표면의 경우에 수소이온 등의 공격에 노출되어 있으며 또한 내부에서의 탈알루미늄은 골격으로부터 빠져나온 Al 원자가 Al³⁺ 형태로서 양이온 자리에 이온교환하여 다시 결합되거나 수용액 중의 수산기(OH⁻)와 결합하여 Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺, Al(OH)₃의 형태로 존재하므로써

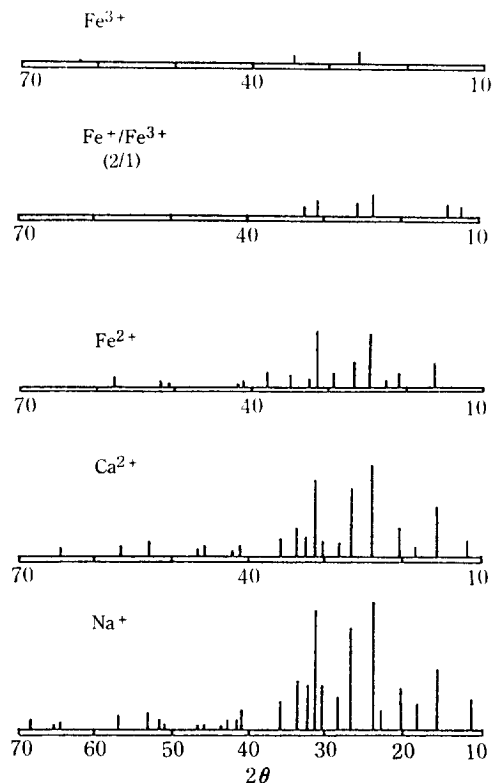


Fig. 3. The X-ray diffraction patterns of cation-exchanged zeolite (13X).

내부경로(internal channel)를 통한 골격외부로의 유출이 어려워 공동내에 sedimentation되기 때문으로 여겨진다. 또한 Y형의 경우에는 pK_a 값이 9-10 정도 이상의 영역에서 Na^+ 와 Fe^{2+} 의 Al/Si비가 거의 변화없으나 X형에서는 표면과 내부 공통적으로 그 영역에서도 미세하나마 pK_a 에 따라 Al/Si 비가 변함을 볼 수 있다. 이같은 사실은 X형이 Y형보다 같은 이온의 경우에도 용액 중 수소이온의 농도에 보다 민감하여 X형 제올라이트가 Y형에 비해 불안정하다는 이제까지의 이론[1, 30]과도 일치한다.

이온교환된 제올라이트의 탈알루미늄으로 인한 결정성 변화를 보기 위하여 각 시료들에 대해 X선 회절분석한 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 3에서 X형 제올라이트인 13X는 Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} 의 경우 탈알루미늄에 따라 부분적으로 결정성이 감소하여 회절 peak의 위치도 2θ 상에서 미세한 차이를 볼 수 있다. 그러나 Fe^{2+}/Fe^{3+} (2/1)의 경우 결정성이 크게 감소하여 골격구조의 심각한 손상을 볼 수 있으며 Fe^{3+} 의 경우에는 결정성이 전혀 없고 Table 1의 Al/

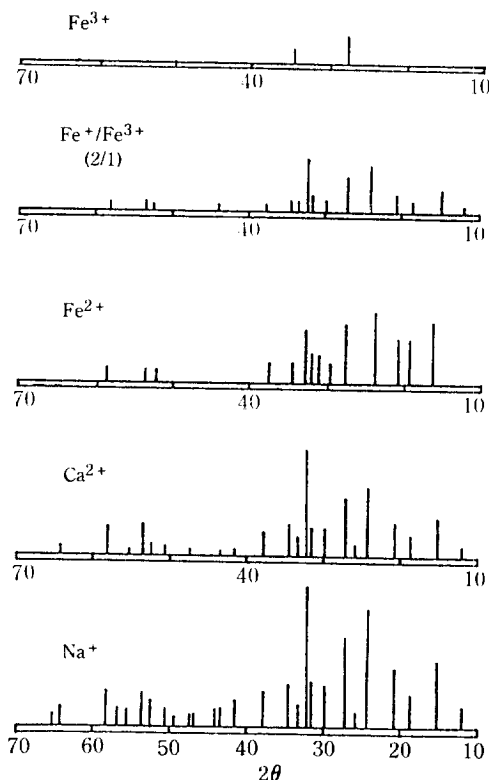


Fig. 4. The X-ray diffraction patterns of cation-exchanged zeolite (SK40).

Si값이 0임을 볼 때에 무정형실리카의 상태를 알 수 있다. 그러나 Fig. 4에서 Y형 제올라이트인 SK40은 X형에 비해 보다 안정하여 Fe^{2+}/Fe^{3+} (2/1)의 경우까지 결정성이 거의 유지되고 있음을 볼 수 있다.

지금까지의 실험적 고찰을 통하여 이온교환반응에서의 제올라이트표면의 탈알루미늄은 처리수용액내의 양이온에 의해 발생한 수소이온이 골격구조내 Al 원자를 공격함으로써 일어난다고 생각할 수 있다. 이 과정을 정확히 표현하면 제올라이트의 골격을 이루고 있는 T 자리의 Si 원자와 Al 원자를 이어주는 가교산소에 대한 수소이온의 공격이 T-O 결합의 약화를 가져오게 되어 Al-O 결합이 깨어지므로써 일어난다고 할 수 있으며 이러한 반응 경로를 단계별로 표현하면 Fig. 5와 같고 이와 유사한 과정을 최근 Lee와 Rees[29]도 주장한 바 있다.

그러므로 제올라이트내 탈알루미늄의 근본 원인인 Al-O 결합력약화를 X선 광전자분광법을 이용하여 골격구성 원자인 Al과 Si의 전자들에 대한 전자결합에너지를 얻은 후 이를 통해 설명하고자 한다. 이 방법은

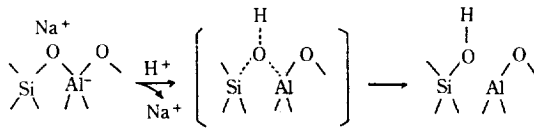


Fig. 5. Scheme of proposed procedures for Al-O bond breakage.

탈알루미늄에 따른 T-O 결합력약화를 종전의 여러 가지 분광학적인 방법과는 달리 표면에만 한정하여 측정하므로써 실제로 촉매활성을 지배하는 표면조성에 대한 정량적인 예측이 가능하다는 것이 특징이다. 본 실험에서는 Si 원자의 2s 전자궤도와 Al 원자의 2p 전자궤도에 대한 전자결합에너지(E_b)를 여러 종류의 이온교환된 시료들에 대해 측정하고 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

전반적으로 탈알루미늄이 많이 일어난 시료일수록 Al 원자의 2p 궤도 전자들의 전자결합에너지는 작아지고 Si 원자의 2s 궤도 전자들의 전자결합에너지는 커지며 Y형보다는 X형 제올라이트에서 이같은 결과가 더욱 두드러지게 나타난다. 또한 탈알루미늄정도가 낮은 Na^+ , Ca^{2+} 및 Fe^{2+} 의 경우 X형 제올라이트의 각 원자는 전자결합에너지상에서도 0.1-0.2 eV 정도의 미세한 차이를 나타내지만 Y형에서는 그 변화를 볼 수가 없다. 그러나 이 경우도 전체적인 경향과 분리능이 0.1 eV 인 점을 생각할 때 수치상으로 그 이하의 아주 작은 변화가 있었으리라 여겨진다. 이와 같은 결과는 Si 원자와 Al 원자의 내부 전자궤도에 존재하는 전자들의 전자결합에너지가 탈알루미늄 정도를 나타내는 골격내 Al 함량변화에 의존되어 있음을 보여 주고 있으며 골격내 T-O 결합력의 변화에 기인된 것임을 알 수 있다. 일반적으로 제올라이트 골격내 T 자리에 위치한 Al 원자의 전자궤도 중 바깥쪽인 M 궤질에 있는 3개의 전자가 T-O 결합 형성시 인접원자인 가교산소의 결합에 참여하게 되면 결과적으로 Al-O 결합은 강해지게 되나 Al 원자 자체적으로는 전하가 보다 양성적(more positive)이 되어 안쪽궤질인 L 궤질 내의 2p 궤도 전자들은 더욱 강하게 핵쪽으로 끌리게 되어 큰 전자결합 에너지를 가지게 된다[27]. 그러나 탈알루미늄이 일어나서 골격내 전체적인 Al-O 결합이 약해지면 그 반대가 되어 Al 원자의 안쪽궤도인 2p 궤도 전자들의 전자결합에너지가 오히려 작아지게 된다. 또한 가교산소를 중심으로한 Al-O-Si 결합에서 한쪽인 Al-O 결합이 약해지면 Al-O 결합에 참여했던 가교산소의 바깥궤질 전자들이 이동하여 Si-O 결합상의 전자밀도를 크게

Table 2. Binding energies (E_b) of ion-exchanged zeolite X and Y

Ion	$E_b(\text{eV})$	13X		SK40	
		Al(2p)	Si(2s)	Al(2p)	Si(2s)
Na^+ -exchanged		75.0	153.1	74.2	153.6
Ca^{2+} -exchanged		74.8	153.2	74.2	153.6
Fe^{2+} -exchanged		74.7	153.2	74.2	153.6
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -exchanged (2/1)		74.3	153.6	73.6	153.7
Fe^{3+} -exchanged		—	154.5	—	154.3

해주므로써 결과적으로 Si-O 결합은 보다 강해지게 되므로 Si 원자의 전자궤도 중 안쪽궤질인 L 궤질의 2s 궤도 전자들이 더욱 큰 전자결합에너지를 가지게 되는 것으로 생각되어 진다. 이와 같이 X선 광전자분광법을 이용하여 탈알루미늄된 제올라이트의 골격내 Al-O 결합력약화를 확인할 수 있었으며 탈알루미늄이 심할수록 전자결합에너지의 변화도 심하게 변함을 볼 수 있다.

탈알루미늄되는 정도와 전자결합에너지 변화와의 정량적 관계를 알아보기 위하여 Table 1에서의 표면에 대한 Al/Si 비를 보면 Na^+ 와 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (2/1)의 경우, X형에서는 0.69와 0.51이고 Y형에서는 0.33과 0.12이다. 이 값들의 차이와 Table 2의 전자결합에너지값상의 차이를 같은 이온에 대하여 비교하면 Al_{2p} 전자의 전자결합에너지값이 표면조성인 Al/Si 값의 0.1 감소에 따라 X형인 경우는 0.39 정도, Y형인 경우에는 0.29 정도 각각 감소함을 알 수 있으며 Si_{2s} 전자의 증가치는 Al_{2p} 전자의 감소량에 비해 상대적으로 미세하였다.

4. 결 론

X형 및 Y형 제올라이트의 이온교환반응시에는 표면과 내부에서 공통적으로 탈알루미늄이 일어나고 그 정도는 교환되어 들어가는 양이온의 pK_a 값에 의존되어 있었으며 동일 이온에 대해서는 Y형보다는 X형이, 내부보다는 표면의 탈알루미늄이 더욱 심했다. 이러한 탈알루미늄현상은 제올라이트 골격내 T-O 결합에 대한 수용액 중의 수소이온의 공격에 기인된 것이며 pK_a 값이 9-10 이하의 이온들의 교환시에는 탈알루미늄이 심하게 일어났으며 골격구조의 심한 결정성 감소도 수반되었다. 탈알루미늄에 의한 표면조성의 변화는 T 원자인 Al과 Si의 내부전자결합에너지 변화와 직접적인 연관이 있었으며 탈알루미늄이 될수록 Al 원자의 2p 궤도 전자들의

전자결합에너지는 감소하고 Si 원자의 2s 궤도의 전자 결합에너지는 증가하였다. 그 크기는 Al_{2p} 의 경우 표면 조성인 Al/Si 값의 0.1 감소에 따라 X형 제올라이트에서는 0.39 정도, Y형 제올라이트에서는 0.29 정도가 감소하였다.

REFERENCES

1. Break, D.W.: "Zeolite Molecular Sieves", John-Wiley & Sons, New York (1974).
2. Rabo, J.A.: "Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS Monograph 171, Washington D.C. (1976).
3. Decanio, S.J., Sohn, J.R., Fritz, P.O. and Lunsford, J.H.: *J. of Catal.*, **101**, 132 (1986).
4. Arribas, J., Corma, A., Fornes, V. and Melo, F.: *J. of Catal.*, **108**, 135, (1987).
5. Aparicio, L.M., Dumestic, J.A., Fang, S.M., Long, M.A., Ulla, M.A., Millman, W.S. and Hall, W.K.: *J. of Catal.*, **104**, 381 (1987).
6. Kuhl, G.H.: *Zeolites*, **5**, 4 (1985).
7. Heo, N.H., Patalinghug, W.C. and Seff, K.: *J. Phys. Chem.*, **90**, 3931 (1986).
8. Kim, J.T., Kim, M.C., Okamoto, Y. and Imanaka, T.: *J. of Catal.*, **115**, 319 (1989).
9. Barthomeuf, D. and Beaumont, R.: *J. of Catal.*, **26**, 218 (1972).
10. Tsutsumi, K., Kajiwarra, H. and Takahashi, H.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 801 (1974).
11. No, K.T., Chon, H.Z., Lee, T.K. and John, M.S.: *J. Phys. Chem.*, **85**, 2065 (1981).
12. Barthomeuf, D.: *J. Phys. Chem.*, **88**, 42 (1984).
13. Sohn, J.R., Decanio, S.J., Lunsford, J.H. and Odonell, D.J.: *Zeolites*, **6**, 225 (1986).
14. Szostak, R. and Thomas, T.L.: *J. of Catal.*, **101**, 549 (1986).
15. Melchoir, M.T., Vaughan, D.E.W. and Jacobson, A.J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4859 (1982).
16. Fichtner, S.H., Lohse, U., Engelhardt, G. and Patzelova, V.: *Cryst. Res. Tech.*, **19**, K1 (1984).
17. Beyerlein, R.A., McVicker, G.B., Yacullo, L.N. and Ziemiak, J.J.: *J. Phys. Chem.*, **92**, 1967 (1988).
18. Finster, J. and Lorentz, P.: *Chem. Phys. Lett.*, **50**, 223 (1977).
19. Barr, T.L. and Lishka, M.A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3178 (1986).
20. Jacobs, P.A.: "In Structure and Reactivity of Modified Zeolites", Elsevier, Amsterdam (1984).
21. Contarini, S. and Kevan, L.: *J. Phys. Chem.*, **90**, 1630 (1986).
22. Contarini, S., Michalik, J., Narayana, M. and Kevan, L.: *J. Phys. Chem.*, **90**, 4586 (1986).
23. Okamoto, Y., Tomioka, H., Kaoth, Y., Imanaka, T. and Teranishi, S.: *J. Phys. Chem.*, **84**, 1833 (1980).
24. Holl, Y., Touroude, R., Maire, G., Muller, A., Engelhard, P.A. and Grosmangin, J.: *J. of Catal.*, **104**, 202 (1987).
25. Yong, Y.S., Howe, R.F., Hughes, A.E., Jaeger, H. and Sexton, B.A.: *J. Phys. Chem.*, **91**, 6331 (1987).
26. Barr, T.L., Chen, L.M., Mohsenian, M. and Lishka, M.A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7962 (1988).
27. Carlson, T.A.: "Photoelectron and Auger Spectroscopy", 2nd ed., Plenum Press, New York (1978).
28. Huheey, J.E.: "Inorganic Chemistry", 3rd ed., Happer & Row Co., New York (1983).
29. Lee and Rees: *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1*, **83**, 1531 (1987).
30. Barrer, R.H.: "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press, London (1982).