

Zirconia에 담지된 산화크롬 촉매의 구조 및 열적 성질

손종락 · 류삼곤 · 배영일*

경북대학교 공과대학 공업화학과

*울산대학교 자연과학대학 화학과

(1992년 5월 4일 접수, 1992년 7월 27일 채택)

Structure and Thermal Properties of Chromium Oxide Supported on Zirconia

Jong Rack Sohn, Sam Gon Ryu and Young Il Pae*

Dept. of Industrial Chemistry, College of Eng., Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

*Dept. of Chemistry, Natural Science College, Ulsan University, Ulsan 680-742, Korea

(Received 4 May 1992; accepted 27 July 1992)

요 약

분말의 $Zr(OH)_4$ 를 $(NH_4)_2CrO_4$ 수용액에 함침시킨 후 공기 중에 소성하여 zirconia에 담지된 산화크롬 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매의 구조와 열적 성질을 XRD와 DT-TGA로 연구한 결과 산화크롬이 존재함으로 말미암아 zirconia의 무정형에서 tetragonal phase 그리고 tetragonal phase에서 monoclinic phase로 되는 상전이가 크롬함량에 비례하여 억제되었다. 산화크롬과 zirconia간의 상호작용으로 산화크롬은 zirconia 표면에 잘 분산되었으며, 그 결과로 $\alpha-Cr_2O_3$ 결정은 $900^\circ C$ 이상의 소성온도에서만 관찰되었다.

Abstract—Chromium oxide/zirconia catalysts were prepared by dry impregnation of powdered $Zr(OH)_4$ with aqueous solution of $(NH_4)_2CrO_4$ followed by calcining in air. The structures and thermal properties of prepared catalysts were investigated using XRD and DT-TGA. On the basis of the results obtained from X-ray diffraction and DTA for chromium oxide/zirconia, it was suggested that the presence of chromium oxide delayed the transitions of zirconia from amorphous to tetragonal phase and from tetragonal to monoclinic phase in proportion to the chromium oxide content. Chromium oxide was well dispersed on the surface of zirconia due to the strong interaction between chromium oxide and zirconia, and consequently $\alpha-Cr_2O_3$ crystalline was observed only at calcination temperature above $900^\circ C$.

1. 서 론

담지된 크롬 촉매는 ethylene의 중합반응, alkene의 수소화반응, 그리고 CO 및 NO 분자간의 산화-환원반응에 많이 사용되어 왔다[1-5]. 이 중에 SiO_2 에 담지된 크롬 촉매가 가장 많이 연구되어 왔으며, 특히 ethylene의 중합반응의 활성점에 관한 연구가 많으며[6-10],

Al_2O_3 에 담지된 크롬 촉매에 관한 연구도 많다[11-16]. 그러나 ZrO_2 에 담지된 크롬 촉매에 관한 연구도 그다지 많지 않으며, Cimino 등은 ZrO_2 에 담지된 표면 크롬종의 성질을 IR, ESR, XPS 등의 분광학적 방법을 이용하여 보고한 바 있다[17, 18].

지르코니아(ZrO_2)는 특수한 열적 성질과 기계적 성질로 인하여 촉매, 촉매담체 및 ceramics의 중요한 원

료로서 많이 연구되고 있다[19-22]. 지르코니아를 촉매로서 연구한 것으로는 일산화탄소가 메탄올이나 메탄으로 되는 수소화반응에 활성이 있음을 보고한 것과 [23-25], H_2 -CO혼합기체가 ZrO_2 상에서 반응하여 CHO , $(CH_2O)_n$ 및 CH_3O 의 흡착종이 생성됨을 적외선 분광법으로 연구하여 보고한 것이 있다[26]. 혼합산화물 촉매에 관한 연구로서는 Y_2O_3 - ZrO_2 에 의한 일산화탄소의 수소화반응에 대한 촉매활성연구[27], SiO_2 - ZrO_2 에 의한 2-프로판올의 탈수반응연구[28], NiO - ZrO_2 에 의한 탄화수소의 산화반응과 Fisher-Tropsch반응에의 응용연구 등[29, 30]이 있다.

담지된 금속산화물 촉매의 구조 및 물리화학적 성질은 지지체와의 상호작용으로 인하여 bulk상태의 산화물의 것과 많이 다를 것으로 예상된다. 본 연구에서는 zirconia담지된 산화크롬 촉매의 구조와 열적 성질을 X-선 회절과 DT-TGA로 연구하였다.

2. 실험

Zirconium oxychloride($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)에 충분한 증류수를 가하여 녹인 후 실온에서 암모니아 수용액을 pH가 8이 될 때까지 저어주면서 서서히 가하여 zirconium hydroxide($Zr(OH)_4$) 침전물을 얻었다. 생성된 상기 침전물을 염소이온이 검출되지 않을 때까지 충분한 증류수로 씻고 $110^\circ C$ 에서 12시간 건조시킨 후, 100 mesh 이하로 분쇄하였다. 분말의 $Zr(OH)_4$ 를, $(NH_4)_2CrO_4$ 수용액에 넣고 2-3분간 저어준 다음 $110^\circ C$ 에서 물을 증발시켰다. 건조한 분말을 전기로에 넣고 공기 중에서 1.5시간 원하는 온도에서 소성하여 촉매를 제조하였다. 이렇게 제조한 촉매를 A- CrO_3/ZrO_2 -B로 표시하였으며, 여기서 A는 크롬의 무게%를 나타내고 B는 소성온도를 나타낸다. 예를 들면 1- CrO_3/ZrO_2 -600은 크롬함량이 1 wt%이고 $600^\circ C$ 에서 소성한 촉매를 뜻한다.

제조된 촉매의 표면적은 BET방법에 따라 액체질소 온도($-196^\circ C$)에서 질소 기체의 흡착량을 측정하여 구하였다.

촉매의 열적 성질은 Dupont 2100 열분석기를 이용하여 조사하였다. 시료의 양은 30-50 mg이었으며, 승온 속도는 분당 $5^\circ C$ 또는 $10^\circ C$ 로 알곤가스분위기(30 ml/min)에서 분석하였다. 촉매의 결정구조를 알기 위한 X-선 회절 pattern은 Jeol Model JDX-8030 회절기를 이용하여 얻었다. 40 kV, 1000 cps에서 니켈필터와 구리 target를 사용하였으며, 2 θ 값은 20-80° 범위였다.

3. 결과 및 고찰

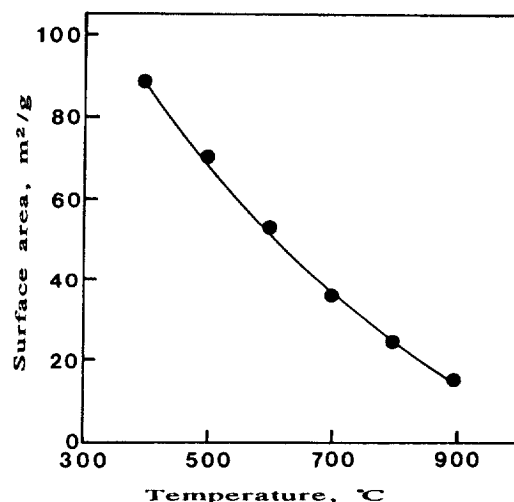


Fig. 1. Variation of surface area of 1- CrO_3/ZrO_2 against calcination temperature.

3-1. 표면적의 변화

촉매의 표면적변화를 나타내는 주요 특성의 하나인 표면적은 동일한 촉매일지라도 촉매 제조방법이나 구성 원소들의 함량 등 여러 가지 인자에 의해 달라지게 된다. 그러므로 본 연구에서는 촉매의 소성온도와 크롬함량에 따른 촉매의 표면적 변화를 조사하여 촉매성질을 연구하였다.

크롬함량이 1%인 CrO_3/ZrO_2 촉매의 경우 소성온도에 따른 표면적 변화를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 따르면 제조한 촉매의 표면적은 동일한 조성인 경우 소성온도가 높아질수록 감소한다는 것을 알 수 있다. Silver 등[27]이 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy)을 이용하여 순수한 ZrO_2 의 입자형태 변화를 소성온도와 소성시간에 따라 연구한 결과 소성시간에 따라 커진다는 것을 확인하였다. 이것으로부터 본 연구에서 제조한 CrO_3/ZrO_2 촉매도 소성온도가 높아질수록 금속산화물들이 무정형(amorphous)에서 결정화가 되면서 동시에 소결현상이 일어나기 때문에 표면적의 감소가 수반되는 것으로 생각된다. Fig. 2에는 $600^\circ C$ 에서 소성한 촉매의 경우 크롬함량에 따른 표면적 변화를 나타낸다. Fig. 2에 나타난 것과 같이 크롬함량이 증가할수록 촉매의 표면적이 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 $Zr(OH)_4$ 에 황산을 처리하여 소성한 촉매가 같은 온도에서 소성한 순수한 ZrO_2 에 비해 표면적이 적게 감소한다고 보고한 Sohn 등의 연구결과와 유사하다 [31]. 즉 $Zr(OH)_4$ 에 황산을 처리하여 소성하면 황산 이온이 ZrO_2 표면과 다음과 같이 결합을 형성하여 ZrO_2

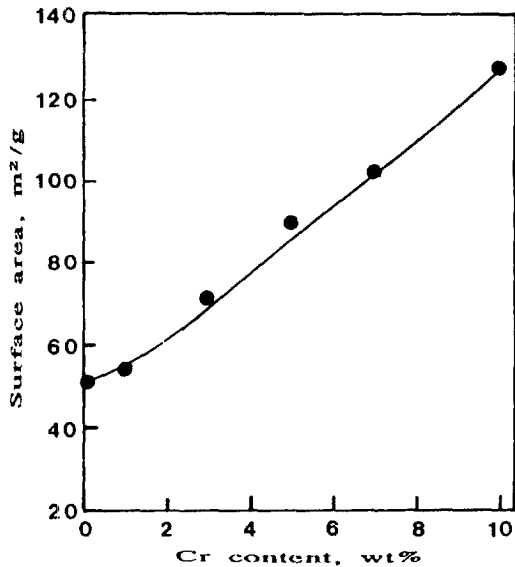
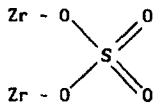
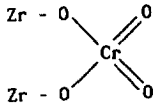


Fig. 2. Variation of surface area of CrO_x/ZrO₂ calcined at 600°C with chromium content.



표면에 결합된 황산이온이 ZrO₂의 결정화를 지연시키며 소결현상을 방지하기 때문이었다. 그러므로 CrO_x/ZrO₂의 경우도 소성시 크롬산화물이 ZrO₂표면과 다음과 같이 결합을 형성함으로써 말미암아 소결현상이 방지되기



때문에 크롬의 함량이 증가할수록 촉매의 표면적이 증가하는 것으로 생각된다. 이에 대한 증거로 500°C에서 1시간 진공된 1-CrO_x/ZrO₂의 IR spectra에서 1032, 1018 및 920 cm⁻¹에 세 개의 흡수 band가 나타났는데, 1032와 1018 cm⁻¹의 두 흡수 band는 각각 표면 chromate의 비대칭 및 대칭 신축진동에 의한 것이며, 920 cm⁻¹의 band는 이중결합성이 낮은 크롬-산소 group에 의한 것으로 알려져 있다[17]. 그리고 600°C에서 소성된 2-CrO_x/ZrO₂의 Cr 2p_{3/2} 영역에서의 XPS를 Fig. 3에 나타내었다. 579.3 eV에 나타난 peak는 Cr⁶⁺에 의한 것이며, 576.7 eV에 나타난 peak Cr³⁺에 의한 것으로 시료의 소성으로 인하여 Cr⁶⁺의 일부가 Cr³⁺로 환원되었음을 알 수 있다. 그러나 많은 양이 Cr⁶⁺로 존재하므로 IR 결과와 더불어 크롬종은 많은 양이 ZrO₂표면에 chro-

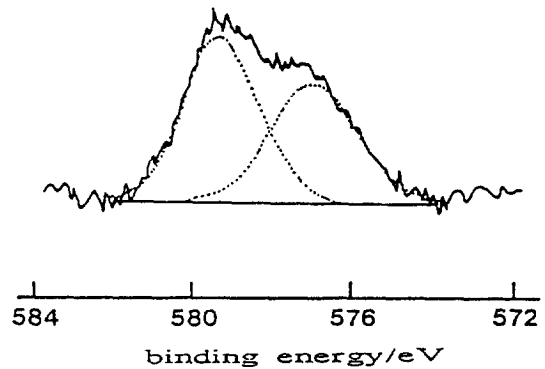


Fig. 3. Cr 2p_{3/2} fitted XPS of 3-CrO_x/ZrO₂ calcined at 600°C.

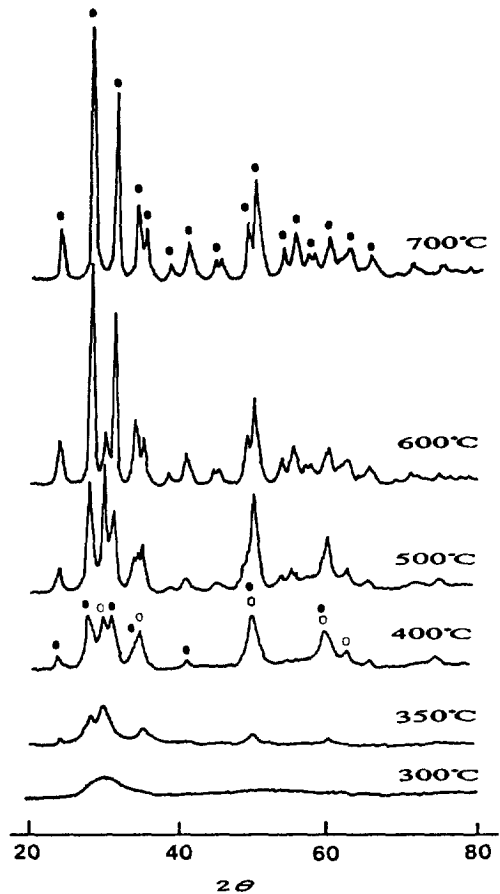


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of ZrO₂ calcined at different temperatures for 1.5 h.

○; tetragonal phase ZrO₂, ●; monoclinic phase ZrO₂.

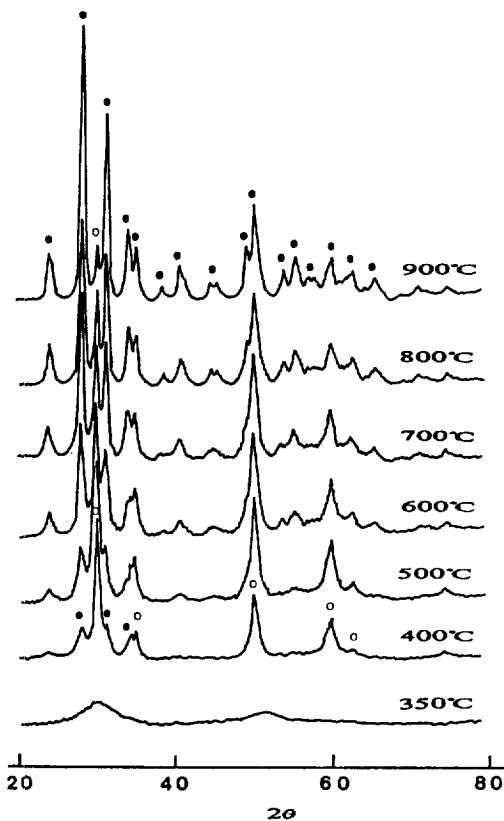


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of 1-CrO_x/ZrO₂ calcined different temperatures for 1.5 h.

○; tetragonal phase ZrO₂, ●; monoclinic phase ZrO₂.

mate 형태로 결합되어 있음을 알 수 있다.

3-2. 촉매의 결정구조의 변화

소성온도와 크롬함량에 따른 촉매의 결정구조변화를 알아보기 위해 순수한 ZrO₂ 및 크롬함량이 각각 1, 5 그리고 10 wt%인 시료를 공기 중 여러 온도에서 1.5시간 소성한 다음 X-선 회절 패턴을 얻어 Fig. 4에서 7까지 나타내었다.

Fig. 4에 여러 온도에서 소성한 ZrO₂의 X-선 회절 pattern을 나타내었다. ZrO₂는 300°C까지는 무정형으로 존재하였으며, 350-600°C에서는 tetragonal phase와 monoclinic phase가 공존하였으나 소성온도가 높을수록 monoclinic phase가 증가하였다. 그리고 700°C에서는 monoclinic phase만이 관찰되었다. ZrO₂의 결정구조에는 tetragonal형, monoclinic형 및 cubic형이 있는 것으로 보고되어 있다[32].

Fig. 5에 나타난 바와 같이 크롬함량이 1%인 촉매의

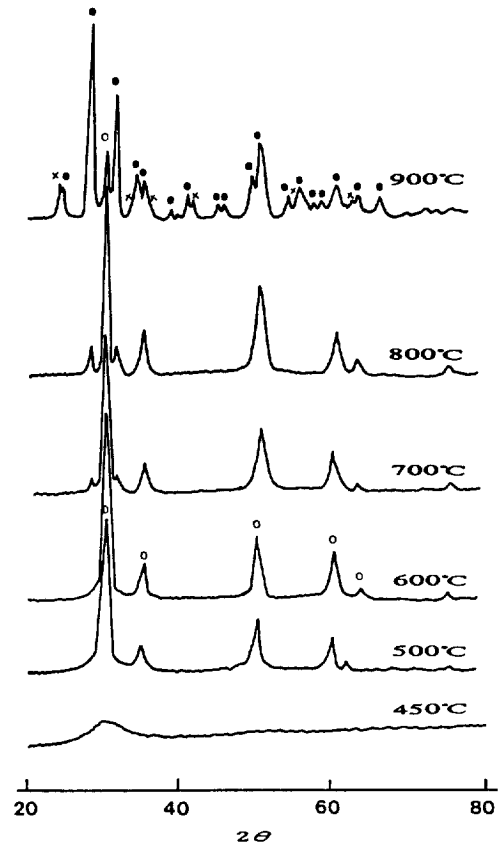


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of 5-CrO_x/ZrO₂ calcined at different temperatures for 1.5 h.

○; tetragonal phase ZrO₂, ●; monoclinic phase ZrO₂, ×; α-Cr₂O₃.

경우 350°C까지는 거의 무정형으로 존재하다가 400°C부터 결정화가 되었으며 낮은 소성온도에서는 ZrO₂가 대부분 tetragonal phase로 존재하고 온도가 높아짐에 따라 monoclinic phase의 비율이 많아져서 900°C에서는 거의 monoclinic형태로 되었다. 또한 Fig. 6과 7에서 보는 바와 같이 크롬함량이 5%와 10%인 촉매의 경우 900°C 이상의 소성온도에서 α-Cr₂O₃의 결정이 나타나고 있음을 알 수 있다. 그러나 900°C 이하의 온도에서나, 크롬함량이 1%인 경우에는 α-Cr₂O₃의 결정이 관찰되지 아니하였다. 이것은 시리카에 CrO₃를 함침하여 제조한 CrO_x/SiO₂촉매의 경우 특히 크롬의 함량과 소성온도가 높을수록 α-Cr₂O₃의 생성이 많아지는 연구결과와 유사하다[33].

지금까지 연구된 지르코니아의 결정화에 관한 연구결과들을 살펴보면 본 연구에서의 결과와 유사하게 375°C와 1200°C 사이에서 tetragonal형과 monoclinic형이

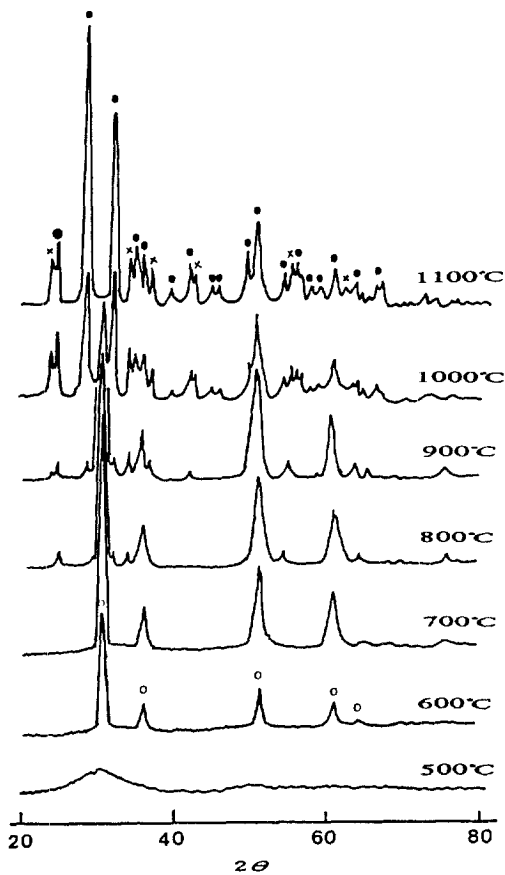


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of 10-Cr₂O₃/ZrO₂ calcined at different temperatures for 1.5 h.

○; tetragonal phase ZrO₂, ●; monoclinic phase ZrO₂, ×; α-Cr₂O₃.

공존하며 cubic형은 아주 높은 온도에서 생성되는 것으로 보고되어 있다[21, 34]. 즉 Garvie는 순수한 ZrO₂의 경우 monoclinic형은 1200°C 이하에서 안정하고 tetragonal형은 1200°C 이상에서 정상적으로 안정해지지만 1200°C 보다 훨씬 낮은 온도에서도 준안정(metastable) 상태를 유지할 수 있으며, 또한 cubic형은 2280°C 이상에서 생성된다고 보고하였다[34]. Hertl은 무정형 ZrO₂를 진공에서 소성할 경우 375°C 이하에서는 결정화가 되지 않고 무정형 그대로 존재하게 되지만 375-700°C에서 tetragonal형으로 결정화되고 700°C 이상의 온도에서는 monoclinic형으로 전환이 일어나 1170°C까지는 안정하게 되며 그 이상의 온도에서는 다시 tetragonal형으로 된다고 보고하였다[21].

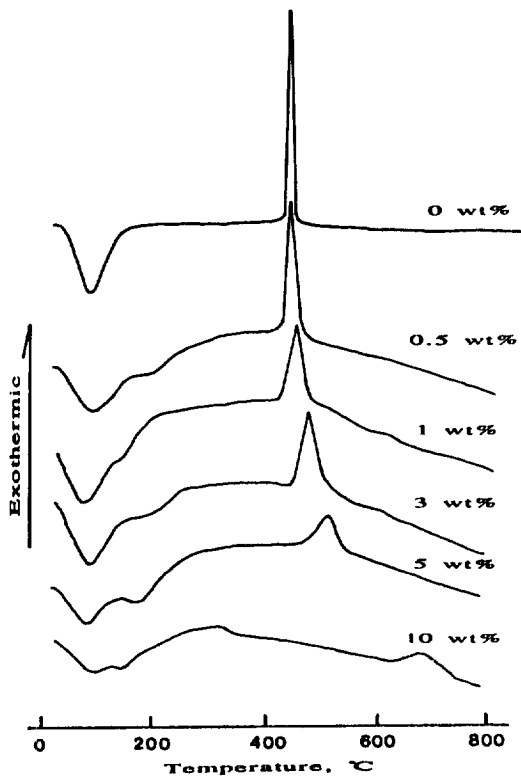
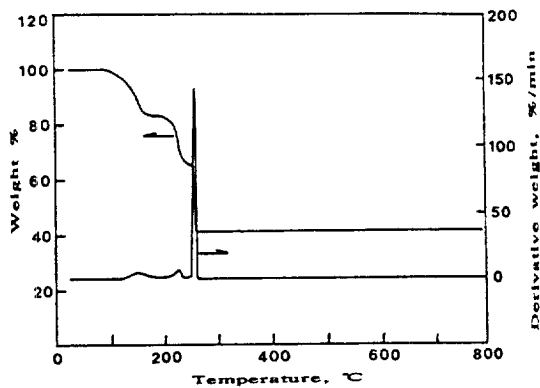
또한 크롬함량이 촉매의 결정구조에 미치는 영향을 Fig. 4에서 7까지의 결과로부터 확인할 수 있다. 즉, 순

수한 ZrO₂의 경우에는 결정화 시작온도가 350°C 였으나 크롬함량이 1%인 촉매의 경우에는 결정화 시작온도가 400°C, 크롬함량이 5%인 경우에는 500°C, 그리고 크롬함량이 10%인 경우에는 600°C로 크롬함량이 증가함에 따라 무정형에서 tetragonal phase로 결정화되는 온도가 높아지는 것으로 나타났다. 또한 ZrO₂의 tetragonal phase에서 monoclinic phase로 전이되는 온도도 크롬함량의 증가와 함께 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, ZrO₂의 monoclinic phase가 처음 나타나기 시작한 온도가 순수한 ZrO₂에서는 350°C, 크롬함량이 1%시료에서는 400°C, 5%시료에서는 600°C, 10%시료에서는 800°C로 크롬함량이 증가할수록 증가하였다. 이 결과는 앞서 표면적 측정결과에서 설명한 것처럼 크롬산화물이 ZrO₂ 표면에 CrO₄²⁻의 형태로 결합을 형성하여 ZrO₂의 결정화를 억제시키기 때문에 크롬의 함량 증가에 따라 결정화 온도가 높아지는 것으로 생각된다.

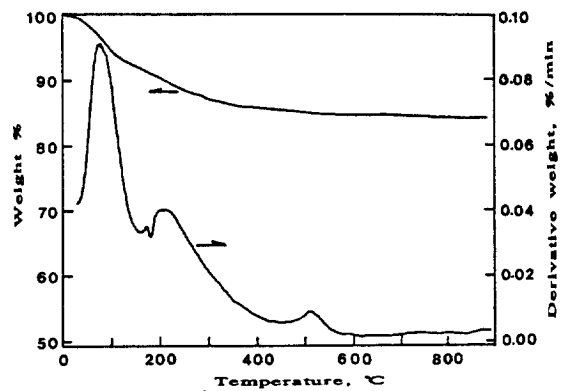
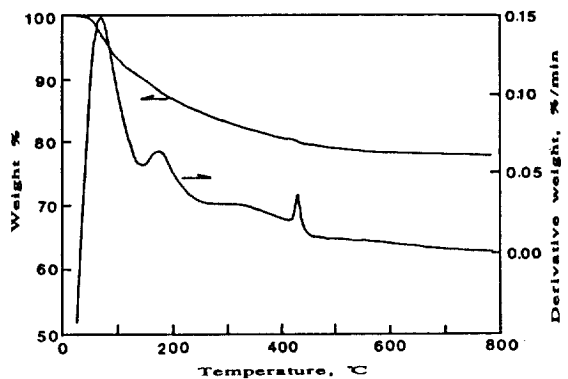
α-Cr₂O₃결정은 앞에서 언급한 바와 같이 소성온도 900°C 이상에서 그리고 크롬함량이 5% 및 10%촉매에서만 관찰할 수 있는 것으로 보아 크롬함량이 낮은 경우는 ZrO₂표면에 크롬산화물이 잘 분산되어 결합을 형성함으로써 거의 결정화가 일어나기 어렵기 때문으로 생각되며 혹은 크롬함량이 너무 적은 경우 산화크롬이 잘 분산된 작은 입자로 존재하며 XRD에 검출되지 않은 것으로 생각된다. 즉 ZrO₂표면에 과량의 ammonium chromate가 존재할 경우에 한하여 α-Cr₂O₃의 결정이 생성된다는 것을 알 수 있다. 이것은 Al₂O₃에 크롬산화물을 처리하여 소성한 촉매의 경우 크롬의 함량이 아주 많은 경우를 제외하고는 α-Cr₂O₃의 결정이 거의 생성되지 않는다고 보고한 Eischens 등의 연구결과와 유사하다[35].

3-3. 촉매의 열분석

제조된 촉매의 열적 성질을 DTA와 TGA분석을 통하여 알아보았다. Zr(OH)₄의 DTA 곡선과 크롬의 함량이 다른 (NH₄)₂CrO₄를 함침시킨 Zr(OH)₄의 DTA곡선을 Fig. 7에 나타내었다. Zr(OH)₄의 경우, 흡착된 물과 수화물이 떨어져 ZrO₂로 되면서 탈수되는 물에 의하여 100°C 부근에서 넓은 흡열 peak가 나타났으며, 450°C 부근에서 ZrO₂가 무정형에서 tetragonal phase로의 상전이에 의한 발열 peak가 나타났다. (NH₄)₂CrO₄를 함침하여 제조한 시료의 경우는 먼저 100°C 부근의 탈수에 의한 흡열피크와 200°C 부근의 흡열 peak가 겹쳐져서 나타났다. 특히 크롬함량이 증가할수록 200°C 부근의 흡열 peak가 더욱 넓어지고 또한 상대적인 세기도 크롬함량이 증가함에 따라 커지는 것을 알 수 있다. 그러므로 200°C 부근에서 나타나는 흡열 peak는 (NH₄)₂CrO₄가 분해되면서 암모니아가 떨어져 나오기 때문에 생기는

Fig. 8. DTA curves of Zr(OH)_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4/\text{Zr(OH)}_4$.Fig. 9. TGA curve of $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$.

것으로 추측된다. 또한 ZrO_2 가 무정형에서 tetragonal phase로 전이되는 온도가 크롬함량이 증가함에 따라 높은 온도로 이동이 되고 있으며 peak의 폭도 넓어지는 것을 알 수 있다. 즉 10%크롬을 함유하는 시료의 경우 순수한 Zr(OH)_4 보다 약 200-250°C 높은 온도인 650-700°C 부근에서 발열 peak가 나타났으며 peak의 폭도 상당히 넓어졌다. 이 결과는 X-선 회절 분석에서 크롬함

Fig. 10. TGA curve of $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4/\text{Zr(OH)}_4$ (Cr content : 5 wt%).Fig. 11. TGA curve of Zr(OH)_4 .

량의 증가와 함께 지르코니아의 무정형에서 tetragonal phase로 전이되는 온도가 높아지는 결과와 잘 일치하고 있다. 또한 peak의 폭이 넓어지는 것으로부터 지르코니아의 결정화가 넓은 온도 범위에서 일어나는 것을 알 수 있으며 이것은 크롬산화물에 의해 지르코니아 표면의 균일도가 감소하여 불균일성이 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 그러므로 위의 결과들로부터 추측할 수 있는 것은 함침되어 있는 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 가 분해되면서 먼저 암모니아가 방출되고 지르코니아 표면의 크롬산화물이 지르코니아와 결합을 형성하기 때문에 ZrO_2 의 결정화가 지연되는 것으로 생각할 수 있다.

크롬산화물이 지르코니아 표면과 결합을 형성하는 것을 Fig. 9의 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 의 TGA곡선과 Fig. 10의 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4/\text{Zr(OH)}_4$ 의 TGA곡선으로부터 확인할 수 있다. 전술한 바와 같이 Fig. 9의 200°C 부근의 무게감소는 암모니아 방출에 의한 것이고, 270°C에서의 무게감소는 chromate구조 즉 Cr^{6+} 에서 Cr_2O_3 즉 Cr^{3+} 로 되면서 수반되는 무게감소에 해당한다. 그러나 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 가

지르코니아에 합침된 Fig. 10의 경우 270°C 부근에서의 무게감소는 거의 일어나지 않는 것을 알 수 있다. 이것으로부터 $Zr(OH)_4$ 에 합침된 $(NH_4)_2CrO_4$ 의 열분해가 $(NH_4)_2CrO_4$ 단독으로 분해되는 것과는 다르게 일어난다는 것을 알 수 있다. 즉 Cr^{6+} 에서 Cr^{3+} 로 환원이 되면서 이에 상응하는 산소의 무게감소가 $(NH_4)_2CrO_4$ 자체의 경우는 Fig. 9에서 명확하게 나타나지만 Fig. 10의 $Zr(OH)_4$ 에 합침된 경우는 아주 미약하게 나타났다. 그러므로 대부분의 chromate는 지르코니아와의 결합을 형성하여 구조의 변화가 일어나지 않고 극히 일부만 분해된다는 것을 위의 결과로부터 알 수 있다. Fig. 11에는 $Zr(OH)_4$ 의 TGA곡선을 나타내었다. 100°C 이전의 급격한 무게감소는 물리 흡착되어 있는 물의 탈수에 의한 것이고 100°C 이후의 완만한 무게감소는 hydroxyl기의 파괴로 인한 물의 탈착에 의한 것으로 생각된다. 또한 200°C 이상의 상당한 높은 온도에서도 완만한 무게감소가 계속되는 것으로 보아 지르코니아 표면에 단단히 고착되어 있는 hydroxyl기들이 일부 존재한다는 것을 알 수 있다. 그리고 430°C 부근의 무게감소는 결정화과정에서 수반될 수 있는 경미한 무게감소와 관련이 있는 것으로 생각된다.

4. 결 론

분말 $Zr(OH)_4$ 를 $(NH_4)_2CrO_4$ 수용액에 합침시킨 후 공기 중에 소성하여 얻은 산화크롬-zirconia촉매의 구조 및 열적 성질을 XRD 및 DT-TGA로 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 산화크롬과 zirconia간의 강한 상호작용으로 zirconia의 무정형에서 tetragonal phase 및 tetragonal phase에서 monoclinic phase로 되는 상전이가 크롬함량에 비례하여 억제되었으며 그 결과 산화크롬은 zirconia표면에 잘 분산되었으며 소성온도 900°C 이하에서 산화크롬은 무정형으로 존재하였으며 결정의 $\alpha-Cr_2O_3$ 은 900°C 이상의 높은 온도에서만 관찰되었다. 그리고 산화크롬의 존재로 말미암아 높은 온도에서의 zirconia의 소결현상이 억제되어 촉매의 표면적이 순수한 zirconia에 비하여 증가되었다.

감 사

이 논문은 1990년도 문교부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

- Hogan, J. P.: *J. Polymer. Sci.*, **8**, 2637(1970).
- Holm, V. C. F. and Clark, A.: *J. Catal.*, **11**, 305 (1968).
- Clark, A.: *Catal. Rev.*, **3**, 145(1969).
- McDaniel, M. D.: *Adv. Catal.*, **33**, 47(1985).
- Shelef, M., Otto, K. and Gandhi, H.: *J. Catal.*, **12**, 361(1968).
- Kazansky, V. B. and Boreskov, G. K.: *Kinet Katal.*, **5**, 434(1964).
- Myers, D. L. and Lunsford, J. H.: *J. Catal.*, **99**, 140 (1986).
- Sohn, J. R. and Han, Y. H.: *J. Korean Inst. Chem. Eng.*, **26**, 445(1988).
- Beck, D. D. and Lunsford, J. H.: *J. Catal.*, **68**, 121 (1981).
- Eley, D. D., Rochester, C. H. and Scurrall, M. S.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **69**, 660(1973).
- Matsunaga, Y.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **30**, 868(1957).
- Rasko, J. and Solymosi, F.: *J. Mol. Catal.*, **3**, 305 (1977).
- Iwasawa, Y., Chiba, T. and Ito, N.: *J. Catal.*, **99**, 95(1986).
- Damyantov, D. and Vlaev, L.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1841(1983).
- Peri, J. B.: *J. Phys. Chem.*, **78**, 588(1974).
- Poole, P. Jr., Kehl, W. L. and MacIver, D. S.: *J. Catal.*, **1**, 407(1962).
- Cimino, A., Cordisch, D., Febbraro, S., Gazzoli, D., Indovina, V., Occhiuzzi, D., Indovina, V., Occhiuzzi, M. and Valigi, M.: *J. Mol. Catal.*, **55**, 23(1989).
- Ghiotti, G., Chiorino, A. and Boccuzzi, F.: *Surf. Sci.*, **251/252**, 1110(1991).
- Livage, J., Doi, K. and Mazieres, C.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 349(1968).
- Lee, B. Y., Inoue, Y. and Yasumori, I.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 13(1981).
- Hertl, W.: *Langmuir*, **5**, 96(1989).
- Tseng, S. C., Jackson, N. J. and Ekerdt, J. G.: *J. Catal.*, **109**, 284(1988).
- Abe, H., Maruya, K., Domen, K. and Onishi, T.: *Chem. Lett.*, 1875(1984).
- He, M. Y. and Ekerdt, J. G.: *J. Catal.*, **90**, 17(1984).
- Jackson, N. B. and Ekerdt, H. G.: *J. Catal.*, **101**, 90 (1986).
- Onishi, T., Abe, H., Maruya, K. and Domen, K.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 617(1985).
- Silver, R. G., Hou, C. J. and Ekerdt, J. G.: *J. Catal.*, **118**, 400(1989).

28. Sohn, J. R. and Jang, H. J.: *J. Mol. Catal.*, **64**, 349 (1991).
29. Gavalas, G. R., Phichitkul, C. and Voecks, G. E.: *J. Catal.*, **85**, 65(1984).
30. Bruce, L., Hope, G. J. and Mathews, J. F.: *Appl. Catal.*, **4**, 353(1982).
31. Sohn, J. R. and Kim, H. W.: *J. Mol. Catal.*, **52**, 361 (1989).
32. Torralvo, M. J., Alario, M. A. and Soria, J.: *J. Catal.*, **86**, 473(1984).
33. Best, S. A., Squires, R. G. and Walton, R. A.: *J. Catal.*, **47**, 292(1977).
34. Garvie, R. C.: *J. Phys. Chem.*, **69**, 1238(1965).
35. Eischens, R. P. and Selwood, P. W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2271(1948).