

Microemulsion을 이용한 신규 촉매 제조법에서의 Pd/ZrO₂ 촉매의 Pd 입자경 제어

김원영[†] · 이태진

영남대학교 응용화학공학부
(1999년 11월 17일 접수, 2000년 1월 6일 채택)

Size Control of Pd Particles of Pd/ZrO₂ Catalysts Prepared by A Novel Preparation Method Using w/o Microemulsion

Won-Young Kim[†] and Tae-Jin Lee

School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea
(Received 17 November 1999; accepted 6 January 2000)

요 약

CO 수소화반응에서 높은 촉매 활성을 보이는 Pd/ZrO₂ 촉매를 계면활성제, 유기용매 및 Pd 염수용액으로 구성되는 water-in-oil microemulsion계를 이용하는 신규 촉매 제조법에 의해서 제조하여, Pd 입자경 제어인자로 알려져 있는 금속염수용액의 농도, micelle의 크기, hydrazine의 농도 등이 Pd 입자경에 미치는 영향에 대해서 연구를 했다. 그 결과, Pd 입자경은 microemulsion 중에서 금속초미립자를 합성할 때에 첨가하는 hydrazine의 양과 microemulsion의 형성조건인 금속염수용액의 농도를 변화시킴으로써 Pd 담지량이 일정한 상태에서 Pd 입자경을 2-12 nm의 범위에서 제어할 수 있었다.

Abstract – The hydrogenation of carbon monoxide was carried out over zirconia supported palladium catalysts prepared by a novel preparation method using water-in-oil microemulsion composed of organic solvent, surfactant, aqueous palladium salt solution. The catalysts prepared by the microemulsion method were found to exhibit a high activity for the hydrogenation of carbon monoxide. In this study, the effects of the micelle size, the concentration of palladium salts, the concentration of hydrazine were investigated. It was found that the palladium particle size could be controlled from 2 nm to 12 nm by altering the concentration of hydrazine and palladium salts regardless of palladium content.

Key words: Metal, Microparticle, Microemulsion

1. 서 론

금속담지촉매라는 것은, 금속촉매를 불활성인 금속산화물위에 미립자로서 고정화시킨 것이기 때문에 동일 금속함유량에서는 촉매금속미립자의 크기가 작게 될수록 금속과 반응물과의 접촉면적이 증대되어 촉매 활성이 향상한다고 생각된다. 그 이유로 인해서 촉매금속의 미립자화가 요구되어져 금속입자의 미립자화에 중점을 둔 연구가 지금까지 연구되었다. 지금까지 연구되고 있는 촉매금속의 미립자화의 방법에는, 금속의 분산도가 높으며 입자경 분포도 비교적 좁은 촉매가 제조되는 알콕사이드법[1-3], 제올라이트와 같은 강한 고체 산점을 가지는 물질에 금속을 고분산시키는 이온교환법[4-6]이 이용되어지는 경우가 많다.

한편, 액상 중에서의 금속의 미립자화는 콜로이드화학 분야로서 최근에는 microemulsion을 이용한 초미립자형성의 연구가 많이 보고되었다[7-11]. 이것은 microemulsion 중에서는 입자경이 nm 사이즈로서 입자경 분포가 좁은 미립자를 합성할 수 있음과 동시에 입자경을 합성조건에

따라서 제어할 수 있다는 장점을 갖고 있기 때문이다. 그러나, 이러한 초미립자를 지지체에 고정화시켜서 금속담지촉매를 제조하는 연구는 보고된 것이 없다. 그 이유로서는 금속미립자를 응집시키지 않고 지지체에 석출시키는 것이 곤란하다는 점과, microemulsion 중에 있어서 금속미립자를 촉매제조에 필요한 농도까지 높이는 것이 불가능하다는 점을 들 수 있다. 이와 같이 여러 가지 방법을 이용해서 금속의 미립자화에 관한 연구를 하였지만, 촉매의 금속입자경에 따라서 촉매반응특성이 크게 변화하는 예도 다수 보고되어져, 단순히 금속입자를 작게 하는 것만으로는 촉매성능의 향상을 기대할 수 없다는 사실을 알게 되었다. 이러한 배경으로부터 활성 또는 목적생성물의 선택성을 향상시키기 위해서는 금속입자경을 제어할 필요가 있다.

이상에서 설명한 바와 같이, 촉매제조에 있어서는 금속의 미립자화뿐만 아니라 촉매 중의 금속미립자의 크기를 제어해서 임의의 금속입자경을 가지는 촉매를 제조하는 것이 중요한 의미를 갖는다. 그러나, 종래의 어떠한 방법에 있어에서도 금속담지량이 변화하면 금속의 입자경도 변화해서, 금속입자경을 독립적으로 제어하는 것은 불가능했다. 반면에, 본 연구에서의 microemulsion을 이용한 신규 촉매 제조법[12-16]에서

[†]E-mail: wykim@ynucc.yeungnam.ac.kr

는 microemulsion 중에서 입자경이 제어된 미립자를 합성해서, 지지체에 고정하기 때문에 금속담지량을 일정하게 유지하면서 금속입자경을 제어할 수 있다고 생각된다. 그러나, microemulsion 중의 입자경 제어 기구는 확실하지 않다. 더욱이, 미립자의 종류가 다르면 입자경 제어 기구가 변해서 제어인자도 변화한다. 그러므로, microemulsion 중에서 형성되는 Pd 미립자에 대해서 여러 가지의 입자경 제어인자가 Pd 입자경에 미치는 영향을 연구하는 것은 매우 중요하다. 따라서, 본 연구에서는 합성가스로부터의 메탄을 합성에 높은 활성을 보인 Pd/ZrO₂ 촉매를 중심으로 microemulsion 중에서 형성되는 Pd 초미립자의 입자경과 제조조건과의 상관성을 조사함으로써 Pd/ZrO₂ 촉매의 Pd 입자경의 제어에 관해 연구하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조법

Pd/ZrO₂ 촉매의 제조에 이용된 microemulsion계는, cyclohexane/PdCl₂/polyethyleneglycol-p-nonyl phenyl ether[C₁₂H₂₅(OC₂H₄)₂₃OH, NP-5]를 사용했다. 금속염수용액은 희석시킨 염산수용액을 사용하여 일정농도로 만들었다. Fig. 1에서와 같이 microemulsion 중에 hydrazine(N₂H₄)을 직접 넣어서 금속미립자를 형성시켰다. 그 다음에, 위 용액에 지지체 원료인 zirconium butoxide[Zr(OBu)₄] 및 물을 첨가하고, 실온(25°C)에서 1시간 동안 가수분해를 실행한 결과, 금속미립자를 함유하는 침전물을 얻었다. 여기에서의 여과액에 잔류하는 금속염의 농도를 ICP(Inductively Coupled Plasma mass spectrometry, Nippon Jahrell-Ash ICP575II)에 의해서 분석한 결과, 첨가한 금속염의 1% 이하밖에 검출되지 않아서 대부분의 금속이 담지되어 있다는 사실을 알 수 있었다. 다음으로, 그 침전물을 알코올 세척 및 원심 분리를 하였고, 80°C에서 12시간 동안 건조한 후에 350°C에서 2시간동안 공기 하에서 소성시켜 계면활성

제를 제거했다. 그 후에, 16-28 mesh로 압축성형해서 수소 환원을 한 다음에 반응에 사용하였다. 이하, 본 제조법에 의해서 제조된 촉매를 ME법 촉매라 칭한다. 촉매 담지량은 식 (1)에 의해서 계산했다.

$$\text{담지량(wt\%)} = \frac{\text{첨가한 금속의 중량}}{\text{실제로 얻은 촉매의 중량}} \times 100 \quad (1)$$

그리고, ME법 촉매와 비교하기 위해서 사용되어진 함침법촉매는 Zirconyl nitrate수용액의 pH 조절에 의해서 침전한 수산화 Zirconium을 공기 소성해서 얻은 Zirconia 지지체에 PdCl₂를 함침시켰다. 그 이후에 ME법 촉매와 동일한 조건으로 수소 환원시킴으로써 얻었다.

2-2. 금속입자경의 측정

촉매 중의 금속미립자의 입자경 측정에는, XRD(X-ray diffraction, RIGAKU RINT2500KS)를 사용했다. XRD 측정은, 수소환원 직후의 촉매를 분말로 만들어서 50 kV, 300 mA의 전류에서 발생하는 Cu-Kα선을 2°/min로 시료를 조사하고, 이것을 6회 반복해서 적산한 회절강도를 구하였다. 얻어진 peak로부터 Scherrer 식[6]을 사용하여 금속의 입자경을 구하였다. 그리고, 촉매 중의 금속미립자의 직접 관찰을 위하여, TEM(Transmission electron microscopy, 일본전자 JEM-2000FX)을 사용했다. 현미경용 시료는, 수소 환원 후의 촉매를 잘게 갈아서 에탄올에 분산시킨 용액을 마이크로그리드(typeA, 応研商社製)위에 소량 적하해서 12시간 공기 중에 건조시켜서 제조했다. TEM 관찰로부터 얻어진 평균 입자경은 약 100개 정도의 입자를 측정해서 면적 평균 입자경으로서 산출했다.

2-3. 금속입자경의 제어인자

Microemulsion 중의 금속입자경 제어 기구는 확실히 밝혀져 있지 않고, 미립자의 종류가 달라져도 입자경 제어 기구가 변화해서 제어 인자도 바뀐다고 알려져 있다. 따라서, microemulsion 중에서 형성되는 금속미립자에 대해서 여러 가지 입자경 제어 인자가 금속입자경에 미치는 영향을 조사하는 것은 매우 중요하다고 할 수 있다. Microemulsion 중에서 금속미립자의 생성과정에 microemulsion이 어떠한 형태로 기여하고 있는가에 관해서는 여러 가지의 견해가 있지만, 어떤 하나의 microemulsion계에 있어서 생각할 경우에는, microemulsion은 미립자의 핵 발생을 촉진한다는 견해와 최종적인 금속의 입자경을 안정화시키는 역할을 한다는 견해가 있다. 핵 발생과정에 microemulsion이 기여하는 경우에는, 한 개의 micelle 내에 포함되어 있는 원료 금속이온의 수에 의해서 핵 발생수가 크게 달라진다고 생각되기 때문에 금속의 입자 크기는 micelle 내의 금속이온의 수에 의존한다고 생각된다. 여기에서, 그 금속이온의 수는 micelle의 크기와 micelle 내의 금속이온 농도의 함수로서 표시할 수 있다. 한편, microemulsion이 최종적인 입자경의 안정성에 기여하는 경우에는, 금속의 입자 크기는 micelle의 크기에는 관계없이 이온 강도와 점도 등의 인자에 의존하는 것으로 생각된다[17]. Microemulsion 중에서의 금속미립자의 크기를 제어함에 있어서 핵 발생 과정에 microemulsion이 기여한다는 견해에서는, microemulsion 중의 물과 계면활성제의 물 비(w value)에 비례하는 micelle의 크기, micelle 내의 금속이온의 농도, 금속초미립자를 합성할 때에 첨가하고 있는 hydrazine의 농도가 제어 인자가 된다고 생각된다. 그리고, 최종적인 입자 크기의 안정성에 기여한다는 견해에서는, 금속미립자 합성시의 pH와 이온 강도 등이 제어 인자가 되는 것으로 생각된다.

본 연구에서는, 이러한 여러 가지 제어 인자들 중에서 microemulsion의 micelle의 크기, micelle 내의 원료 금속염수용액의 농도, hydrazine의 농도, 이온강도, pH 등의 촉매 제조조건이 금속입자경에 미치는 영향에 대해서 조사했다.

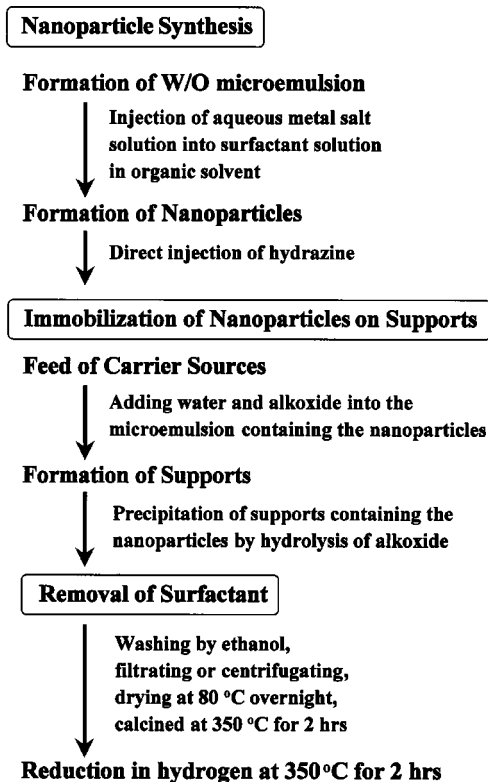


Fig. 1. Preparation procedure for Pd/ZrO₂ catalysts using w/o microemulsion.

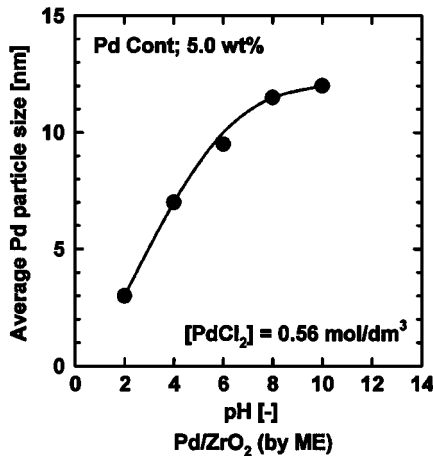


Fig. 2. Effect of pH on Pd particle size of Pd/ZrO₂ catalysts prepared by microemulsion method.

3. 결과 및 고찰

3-1. 금속미립자 합성시의 pH 및 hydrazine 농도의 영향

ME법에 의해서 Pd/ZrO₂ 촉매를 제조할 때에 pH가 Pd 입자경에 미치는 영향에 대해서 검토했다. 그 결과로서 얻어진 입자경과 pH와의 관계를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2로부터 Pd 입자경은 금속미립자 합성시의 pH에 크게 의존해서, pH 8까지는 pH가 높아질수록 금속입자경이 급격히 커지며 pH 8이상에서는 입자경의 변화를 거의 찾아볼 수 없는 경향을 얻을 수 있었다. 이것은, pH의 변화로 인해서 형성하는 미립자의 표면 전하가 변화해서 금속미립자의 응집 정도가 달라졌기 때문이라고 판단된다. 이러한 결과로부터 Pd/ZrO₂계 촉매에 있어서 금속미립자의 응집을 억제하기 위해서는 산성 조건에서 합성을 하는 것이 유리하다는 사실을 알았다.

Microemulsion 중에서 금속미립자를 합성할 때에 첨가하는 hydrazine (N₂H₄)의 농도가 Pd 입자경에 미치는 영향에 대해서 검토했다. Fig. 3에 [N₂H₄]/[PdCl₂]와 Pd 입자경과의 상관성을 나타내었다. Fig. 3으로부터 Pd 입자경은 hydrazine의 농도에 크게 의존해서, [N₂H₄]/[PdCl₂] 농도비가 약 3배인 경우에 가장 작아지는 사실을 알았다. 그리고, [N₂H₄]/[PdCl₂] 농도비가 3이상이거나 혹은 그 이하인 경우에도 Pd 입자경은 증대하는 경향을 보였다. 이것은, [N₂H₄]/[PdCl₂] 농도비가 3이하인 경

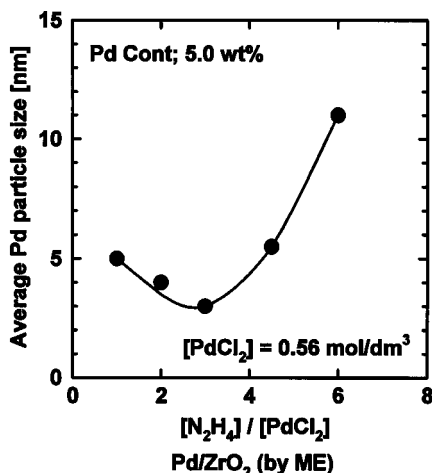


Fig. 3. Effect of [N₂H₄]/[PdCl₂] molar ratio on Pd particle size of Pd/ZrO₂ catalysts prepared by microemulsion method.

우에는 hydrazine의 양이 Pd 이온에 비해서 적은 이유로 핵을 생성하지 못한 Pd 원자가 이미 존재하는 핵에 계속적으로 응집했기 때문이라고 생각된다. 한편, 농도비가 3이상인 경우에는 hydrazine의 양이 Pd 이온에 비해서 많은 이유로 pH가 상승해서 앞에서 설명한 바와 같이 금속 미립자의 응집 정도가 빨라져서 응집이 일어난 것이 아닌가 라고 생각된다. 이러한 결과들로부터, Pd/ZrO₂계 촉매에 있어서는 금속미립자 합성시의 pH 및 hydrazine의 양에 따라서 2-12 nm 범위로 Pd 입자경을 독립적으로 제어할 수 있었다.

3-2. Pd염수용액의 농도 및 micelle 크기의 영향

Water-in-oil microemulsion 중에서 형성되는 초미립자의 크기는 microemulsion의 조성 등을 바꿈으로써 변화하는 것으로 알려져 있다. 그리고, microemulsion 중의 미립자의 핵 발생속도와 입자생성속도의 차이에 의해서 입자경 결정인자도 변화한다라는 몇 가지의 입자경 결정의 메커니즘이 제안되었다. 예를 들면, Nagy[8] 등은 CTAB(cetyl trimethyl ammonium bromide)/1-hexanol계 microemulsion 중에서 합성한 NiB와 CoB의 초미립자의 크기가 microemulsion의 내핵수상 안에 포함된 Ni(II) 또는 Co(II) 이온의 수에 따라서 변화한다고 나타내었다. 이것은 NiB와 CoB의 핵 발생속도가 매우 빠르다는 것을 의미한다. 그리고 Suzuki 등은 AOT/iso-octane계 microemulsion 중에서 합성한 CdS 미립자가 Cd²⁺와 S²⁻의 상대농도에 따라서 변화한다고 보고하고 있고, 그 원인은 CdS 미립자의 성장을 억제하기 때문이라고 한다. 그러나, 합성한 초미립자의 크기가 micelle의 크기 및 원료 금속염의 농도에 의존하지 않는 경우도 많다. 따라서, 본 연구에서는 microemulsion 중의 micelle의 크기 및 원료 Pd 염수용액의 농도가 Pd 입자경에 미치는 영향에 대해서 검토를 했다.

우선, microemulsion 중의 Pd 염수용액의 농도가 Pd 입자경에 미치는 영향에 대해서 검토한 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 여기에서 microemulsion 중의 물과 계면활성제의 물 비(w/s value)는 4.4로 일정하게 유지시켜서 촉매를 제조했다. Fig. 4에 나타낸 Pd 입자경은 TEM 관찰로부터 측정한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 Pd 입자경은 Pd 염수용액의 농도가 1.0 mol/l에서 가장 작게 되고, Pd 염수용액의 농도가 그보다도 크거나 작아도 증대하는 경향을 보였다. 그리고 동일한 금속 담지량의 합성법 촉매의 Pd 입자경도 같이 나타내었지만, 이 조건에서는 Pd 입자경이 12 nm로 ME법 촉매의 경우에서 더 작은 Pd 입자경이 제조된다는 사실을 알았다.

Microemulsion 중의 micelle의 크기가 Pd 입자경에 미치는 영향에 대해서 검토한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. Pd 염수용액의 농도를 0.56 mol/l로 일정하게 유지시켜서 촉매를 제조했다. 촉매의 Pd 입자경은 모

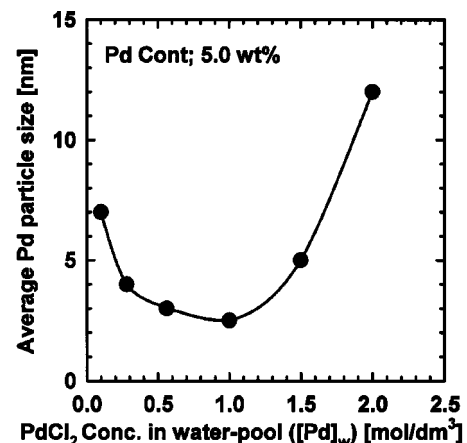


Fig. 4. Effect of PdCl₂ concentrations in water-pool on Pd particle size of Pd/ZrO₂ catalysts prepared by microemulsion method.

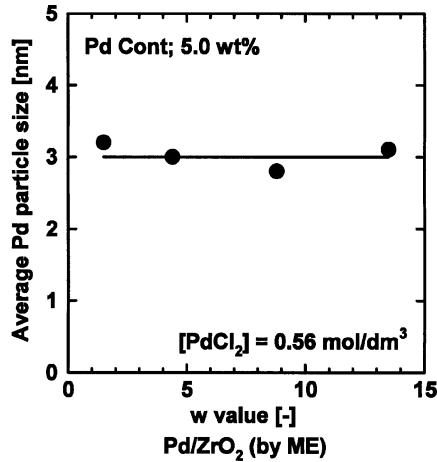


Fig. 5. Effect of w value on Pd particle size of Pd/ZrO₂ catalysts prepared by microemulsion method.

든 촉매에 있어서 약 3 nm로 거의 변화가 없었다. 따라서, 본 연구에서 이용한 NP-5/cyclohexane계에서 Pd 미립자를 합성한 경우에는, microemulsion은 Pd 입자의 안정화에 기여하는 것으로 생각된다. 이러한 결과는 Rh 촉매의 입자경 의존성의 결과[13]와는 다른데, 그 이유는 액상 중에서의 미립자의 상태가 Pd은 금속입자인 반면에 Rh는 환원제로 첨가하는 hydrazine과 반응하여 착체입자로 형성되기 때문일 것으로 생각된다. 그리고, Pd 염수용액의 농도에 따라서 Pd 미립자의 입자경이 변화한 것은 Pd 입자에 대해서 공존하는 물의 양에 따라서 Pd 미립자의 응집정도가 변화했기 때문이라고 생각된다.

3.3. 이온강도의 영향

앞에서 서술한 바와 같이, NP-5/cyclohexane계에 있어서는 microemulsion은 최종적인 Pd 입자의 크기를 안정화시키는 역할을 한다는 견해로서 금속의 입자 크기는 micelle의 크기에는 관계없이 이온강도와 점도 등의 인자에 의존하는 것으로 생각된다. Pd 염수용액의 농도를 변화시켜서 Pd 입자의 변화를 조사한 촉매들은 Pd 염수용액을 만들 때 사용하는 염산으로 인해서 이온강도와 Pd 염수용액의 농도가 같이 변화했기 때문에 Pd 염수용액농도의 영향을 조사한 결과에서 Pd 입자의 크기가 변화한 것이 단순한 Pd 염수용액농도의 영향인지 아니면 이온강도의 영향인지 단정할 수 없다는 것을 알았다. 그래서, Pd 염수용액의 농도를 일정하게 유지시키며 이온강도를 변화시키는 것과 이온강

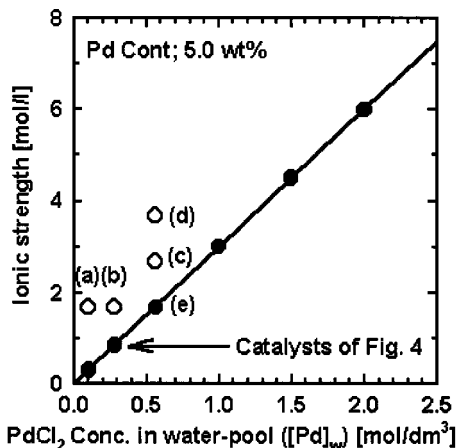


Fig. 6. Preparation condition of Pd/ZrO₂ catalysts.

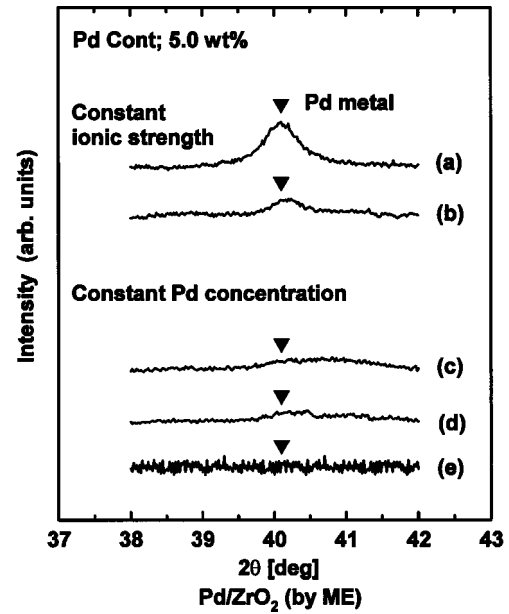


Fig. 7. XRD patterns of Pd/ZrO₂ catalysts prepared by microemulsion method.

도를 일정하게 유지시키고 Pd 염수용액의 농도를 변화시켜서 촉매를 제조하여 Pd 입자크기의 변화를 조사했다. 단, 기타 제조조건은 동일하게 두었다. 촉매 제조조건은 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서의 (a), (b)는 이온강도를 일정하게 하였고, (c), (d)는 Pd 염수용액의 농도를 일정하게 유지시켜서 제조하였다. 이렇게 제조된 Pd/ZrO₂ 촉매의 XRD-pattern을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 Pd 입자의 크기는 Pd 염수용액의 농도를 일정하게 유지시키며 이온강도를 변화시킨 경우에는 거의 변화를 나타내지 않았으나, 이온강도를 일정하게 유지시키고 Pd 염수용액의 농도를 변화시킨 촉매들에서는 Pd 염수용액의 농도가 낮아질수록 Pd 입자의 크기가 커지는 경향을 나타내었다. 이러한 결과를 Pd 염수용액농도에 따른 입자크기의 영향과의 상관성을 조사했다. 그 결과, Fig. 8에서 나타난 것과 같이 Pd 입자의 크기는 이온강도를 일정하게 유지시키고 Pd 염수용액의 농도를 변화시킨 결과와 Fig. 4에서의 결과가 거의 일치함을 알았다. 이러한 결과들로부터 ME법으로 제조한 Pd/ZrO₂ 촉매에서의 Pd 입자크기의 변화는 이온강도의 영향에 의한 것이 아니라 Pd 염수용액농도의 영향에 의한 것임을 확인할 수 있었다.

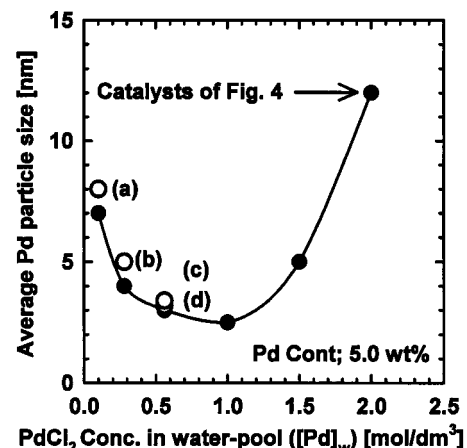


Fig. 8. Pd particle size of Pd/ZrO₂ catalysts prepared by microemulsion method.

4. 결 론

본 연구에서는, 합성가스로부터의 메탄올합성이라는 관점에서 메탄올 합성에 유용한 Pd/ZrO₂ 촉매를 중심으로 microemulsion 중에서 형성되는 Pd 초미립자의 입자크기와 제조조건과의 상관성을 조사함으로써 Pd/ZrO₂ 촉매의 Pd 입자크기를 제어했다. 이상의 연구 결과로부터 다음의 결론을 얻었다.

(1) Pd 입자크기는 금속미립자 합성단계에서의 pH에 크게 의존해서, pH가 높아질수록 금속의 입자크기가 커지는 경향을 보였다. 이 결과로부터 Pd/ZrO₂ 촉매에 있어서 금속입자의 응집을 억제하기 위해서는 산성에서 촉매를 제조하는 것이 유리하다는 것을 알 수 있었다.

(2) ME법으로 제조한 Pd/ZrO₂ 촉매에 있어서, Pd 초미립자를 합성하기 위해서 첨가하고 있는 hydrazine의 양이 Pd 입자크기에 미치는 영향에 대해서 조사한 결과, Pd 입자의 크기는 hydrazine의 양에 크게 의존해서 [N₂H₄]/[PdCl₂] 농도비가 약 3배인 경우에 가장 작아진다는 사실을 알았다. 이러한 결과들로부터 Pd/ZrO₂계 촉매에 있어서는 금속미립자 합성시의 pH 및 hydrazine의 양에 따라서 2-12 nm 범위로 Pd 입자경을 독립적으로 제어할 수 있었다.

(3) Microemulsion 형성조건에서 Pd 염수용액의 농도를 변화시킴으로써 Pd 담지량을 일정하게 유지시키면서 촉매 중의 Pd 입자크기를 2-12 nm 범위로 Pd 입자경을 독립적으로 제어할 수 있었다. 또한, Pd 염수용액의 농도가 1.0 mol/l에서 Pd 입자경이 2 nm로 가장 작아진다는 사실을 알았다.

참고문헌

1. Yakai, Y., Ueno, A. and Kotera, Y.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2941(1983).
2. Tanabe, S., Ida, T., Suganaga, M., Kotera, Y., Tohiji, K. and Udagawa,

- Y.: *Chem. Lett.*, 1567(1984).
3. Tamagawa, H., Oyama, K., Yamaguchi, Y., Tushuiki, H. and Ueno, A.: *Chem. Lett.*, 1189(1986).
4. Furuoya, I. and Shirasaki, T.: *Bull. Jpn. Petrol. Inst.*, **13**, 78(1971).
5. Renouprez, A. J. and Imelik, B.: *J. Catal.*, **39**, 334(1975).
6. Gallezot, P.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **20**, 121(1979).
7. Boutonnet, M., Kizling, J., Stenius, P. and Maire, G.: *Colloids Surfaces*, **5**, 209(1982).
8. Nagy, J. B.: *Colloids Surfaces*, **53**, 201(1989).
9. Hirai, T., Sato, H. and Komazawa, I.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 3014(1993).
10. Hirai, T., Sato, H. and Komazawa, I.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 3262(1994).
11. Hirai, T., Sato, H. and Komazawa, I.: *J. Chem. Eng. Japan*, **27**, 590(1994).
12. Kim, W. Y., Hanaoka, T., Kishida, M. and Wakabayashi, K.: *Applied Catalysis A*, **155**, 283(1997).
13. Kishida, M., Kim, W. Y., Hanaoka, T. and Wakabayashi, K.: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **21**, 990(1995).
14. Kim, W. Y., Hayashi, H., Kishida, M. and Wakabayashi, K.: *Applied Catalysis A*, **169**, 157(1998).
15. Hanaoka, T., Kim, W. Y., Kishida, M., Nagata, H. and Wakabayashi, K.: *Chemistry Letters*, 645(1997).
16. Kishida, M., Kim, W. Y., Nagata, H. and Wakabayashi, K.: *Applied Surface Science*, **121**, 347(1997).
17. Kurihara, K., Kizling, J., Stenius, P. and Fendler, J. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2574(1983).