

전이금속 산화물이 고정된 하이드로탈사이트에 이산화질소 흡착

박지원 · 서 곤^{*,†}

전남대학교 응용화학공학부
500-757 광주광역시 북구 용봉동 300
*전남대학교 촉매연구소
500-757 광주광역시 북구 용봉동 300
(2008년 8월 6일 접수, 2008년 10월 3일 채택)

Adsorption of Nitrogen Dioxide on Transition-Metal-Oxide-Incorporated Hydrotalcites

Ji Won Park and Gon Seo^{*,†}

School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, 300 Yongbong-Dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea

**Institute for Catalysis Research, Chonnam National University, 300 Yongbong-Dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea*

(Received 6 August 2008; accepted 3 October 2008)

요 약

전이금속 산화물의 전구체가 들어있는 합성모액을 수열 반응시켜 전이금속 산화물이 고정된 하이드로탈사이트를 제조하여 이들에 대한 이산화질소의 흡착 성질을 조사하였다. 전이금속 산화물의 분산도, 이산화질소의 흡착량 및 흡착 상태를 XRD, SEM, XPS, 질소 흡착등온선, 중량식 흡착법, FT-IR, 승온탈착법으로 조사하였다. 전이금속 산화물은 주로 하이드로탈사이트의 표면에 분산 담지되었으며, 철과 니켈 산화물이 고정된 하이드로탈사이트에 이산화질소가 많이 흡착되었다. 철 산화물이 표면에 분산되어 담지되면 이산화질소의 흡착량이 많지만, 철 산화물이 지나치게 많이 담지되면 덩어리져서 표면의 염기점을 차폐하므로 이산화질소의 흡착량이 오히려 줄어들었다. 철 산화물의 고정량이 적절하면 하이드로탈사이트에서 이산화질소의 흡착세기는 약해지지만, 흡착량은 많아지고 수열 안정성이 증진되었다.

Abstract – Transition-metal-oxide-incorporated hydrotalcites were prepared by hydrothermal reaction of their synthetic mixtures containing precursors of transition metal oxides and their properties of nitrogen dioxide adsorption was investigated. The dispersion of transition metal oxides on the hydrotalcites and the amount and the state of nitrogen dioxide adsorbed on them were examined by using XRD, SEM, XPS, nitrogen adsorption, a gravimetric adsorption system, FT-IR spectroscopy and temperature programmed desorption techniques. Transition metal oxides were mainly incorporated on their surface and the incorporation of iron and nickel oxides to the hydrotalcites increased their adsorption amounts of nitrogen dioxide. The dispersion of iron oxide on the hydrotalcites was effective in increasing the amount of nitrogen dioxide adsorption, while too much amount of iron oxide incorporation reduced the amount of nitrogen dioxide adsorption due to masking of surface basic sites by agglomerated iron oxide. Although the incorporation of iron oxide to the hydrotalcites lowered the adsorption strength of nitrogen dioxide, the incorporation of it with a proper amount enhanced the amount of nitrogen dioxide adsorption and the stability against the hydrothermal treatment.

Key words: Hydrotalcite, Transition Metal Oxide, Iron Oxide, Nitrogen Dioxide, Storage

1. 서 론

대기 오염원의 85%가 자동차에서 방출되므로 배기가스에 대한 규제가 강화되고 있다[1]. 가솔린 자동차에서는 배기가스 중 질소 산화물, 미연소 탄화수소, 일산화탄소 등을 삼원 촉매에서 산화시키거나 환원시켜 함께 제거한다[2]. 하지만 산소 과잉 조건에서 조작되는 디젤자동차의 배기가스에는 산소 농도가 높아 질소 산화물을 환원시켜 제거하기 어렵다.

물에 녹인 요소를 배기가스에 계속 주입하여 질소 산화물을 선택적으로 환원 제거하는 방법(Urea-selective catalytic reduction: Urea-SCR)이 디젤자동차 배기가스 정화에 효과적이다[3, 4]. 질소 산화물 발생을 고려하지 않고 연비를 극대화할 수 있어 바람직하나, 요소의 저장과 분사에 추가적인 장치가 필요하여 대형 차량에만 적용되고 있다. 이와 달리 산소 과잉 조건에서는 질소 산화물을 흡착시킨 후, 연료를 분사하여 만든 환원 분위기에서 질소 산화물을 환원 제거하는 NO_x 저장-환원법(NO_x storage reduction: NSR)의 적용이 소형 디젤자동차에 검토되고 있다[5]. 질소 산화물을 제거하는데 별도의 장치나 환원제 공급이 필요하지 않지만, 연료를 환원제로 사용

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: gseo@chonnam.ac.kr

하여 과량의 산소를 제거하므로 연료 부담이 크다.

일산화질소를 염기성 물질에 잘 흡착되는 이산화질소로 산화시키고 흡장된 이산화질소를 환원 분위기에서 질소로 환원하는 귀금속 성분과 질소 산화물을 흡장할 수 있는 흡장 물질로 만든 촉매를 NSR 방법에 사용한다[6]. 이산화질소의 흡장 물질로는 바륨 산화물을, 질소 산화물의 산화-환원 반응의 활성 물질로는 백금이나 로듐 등 귀금속을 사용한다[7]. 질소 산화물의 흡장 용량이 커야 촉매 사용량이 적어지며, 수열 안정성과 황 등 피독 물질에 대한 내구성이 우수하여야 촉매를 장기간 사용할 수 있다[8, 9]. 그러나 바륨 산화물은 이산화질소의 흡장과 탈착 과정에서 질산염과 산화물로 상태가 바뀌면서 부피가 팽창하고 수축하므로 기계적 피로가 크다. 이런 점에서 흡장이나 탈착 과정에서 부피 변화가 없으면서도 이산화질소를 많이 흡장할 수 있고, 수열 안정성이 높으며, 환원 분위기에 서 이산화질소가 쉽게 탈착되는 흡장 물질이 필요하다.

하이드로탈사이트는 부루사이트(brucite) 구조의 수산화마그네슘에서 마그네슘 원자 일부를 알루미늄 원자로 치환한 이중 층상 수산화물(layered double hydroxide: LDH)이다[10-12]. 하이드로탈사이트는 염기성이 강해 산성인 이산화질소의 흡장 물질로 사용할 수 있으며, 하이드록실기가 많아 수열 분위기에서 안정성이 높다. 하이드로탈사이트는 이온 반경이 비슷한 전이금속을 골격에 치환하거나 표면에 분산 담지하기 쉬워 산화-환원 반응, 특히 질소 산화물과 황 산화물의 산화-환원 반응에 촉매로 사용되고 있다[13, 14]. 이런 성질을 활용해 마그네슘과 알루미늄으로만 이루어진 하이드로탈사이트에 귀금속을 분산 담지시켜서 NSR 촉매로 적용 가능성이 연구되었다[15-17]. 이외에도 마그네슘과 알루미늄의 몰비를 조절하여 염기도를 변화시키거나[18], 구리, 코발트, 란타늄을 담지하거나 골격에 치환한 하이드로탈사이트의 NSR 촉매로서 성능이 조사되었으며[19-21], 이산화질소의 분해 반응의 촉매로 적용도 검토되고 있다[22, 23].

이 연구에서는 철, 코발트, 니켈 등 전이금속을 하이드로탈사이트 표면에 분산 고정된 촉매를 제조하였다. 고정된 전이금속의 상태를 조사하고, 전이금속 고정 하이드로탈사이트의 이산화질소의 흡장 능력과 수열 안정성을 검토하였다. 하이드로탈사이트 촉매의 흡장과 탈착 기능을 철의 함량과 연관지어 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

하이드로탈사이트는 제조한 합성 모액을 수열 반응시켜 합성하였다. 질산마그네슘(Daejung, 98%), 질산알루미늄(Yakuri, 98%), 탄산나트륨(Daejung, 99%), 수산화나트륨(Daejung, 98%)을 혼합하여 $0.19\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 0.56\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.6\text{NaOH} \cdot 0.50\text{Na}_2\text{CO}_3$ 인 합성 모액을 제조하였다. 25 °C에서 24시간 동안 숙성한 후, 고압 반응솥에 넣고 100 °C에서 4시간 동안 수열반응시켜 Mg/Al 몰비가 3.0인 하이드로탈사이트를 합성하였다[10, 24]. 세척 건조한 후 550 °C에서 6시간 소성하여 탄산염을 제거하였다.

앞에서 설명한 하이드로탈사이트 합성 모액에 질산코발트(Daejung, 97%), 질산철(Daejung, 98%), 황산니켈(Daejung, 98.5%) 등 전이금속 전구체를 넣어 전이금속 산화물이 고정된 하이드로탈사이트를 합성하였다. 질산알루미늄 0.19몰에 대해 전이금속 전구체를 각각 0.048몰을 넣었다. 철 산화물 고정량이 다른 하이드로탈사이트의 합

성 모액에서는 질산철의 함량을 질산알루미늄 0.19몰에 대해 0.025, 0.048, 0.095, 0.143몰로 다르게 조절하였다. 합성 모액에 전구체를 넣어 철을 고정한 하이드로탈사이트와 비교하기 위해 철의 함량이 10 wt%가 되도록 질산철을 함침법으로 바로 담지하여 소성한 철 하이드로탈사이트도 제조하였다. 마그네슘과 알루미늄만으로 합성한 하이드로탈사이트는 HT, 전이금속 전구체를 합성 모액에 넣어 고정한 하이드로탈사이트는 전이금속 원소기호를 적어 Fe-HT, Co-HT, Ni-HT로 표기하였다. 철 고정량이 많은 순서에 따라 Fe-HT는 Fe-HT(I), Fe-HT(II), Fe-HT(III), Fe-HT(IV)로 구분하였다. HT에 철 산화물을 10 wt%가 되도록 바로 담지한 하이드로탈사이트는 Fe/HT로 구분하였다.

하이드로탈사이트를 알루미늄 도가니에 담아 원형 소성로에서 수열 처리하였다. 수증기가 10 vol%가 들어 있는 질소 기류 중에서 850 °C에서 4시간 동안 처리하였다. 항온수조에 넣은 물의 기화기에 질소를 100 ml·min⁻¹로 흘려 수증기가 들어 있는 혼합기체를 만들어 하이드로탈사이트를 처리하였다.

2-2. 촉매의 성질 조사

Cu K α 와 니켈 필터를 사용하는 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku D/MAX Ultima III)로 40 kV와 40 mA 조건에서 전이금속이 고정된 하이드로탈사이트의 X-선 회절 패턴을 그렸다. 입자 모양과 크기는 주사전자현미경(SEM, Hitachi, S-4700)로 조사하였다. 하이드로탈사이트를 질산에 녹여 유도결합 플라즈마 분광광도계(ICP, Perkin Elmer, OPTIMA 4300 DV)로 촉매의 조성을 분석하였다.

부피식 흡착장치(Mirae SI, NanoPorosity-XQ)로 하이드로탈사이트에 대한 질소의 흡착등온선을 그렸다. 200 °C에서 2시간 배기한 후 액체질소 온도(-196 °C)에서 질소를 흡착시켰다. 표면적은 BET 식을 이용하여 계산하였다.

단색화된 Mg K α X-ray source(300 W)를 사용하는 X-선 광전자 분광기(XPS, VG, MultiLab 2000)로 하이드로탈사이트의 X-선 광전자 분광 스펙트럼을 그렸다. 각 원소의 결합에너지는 C 1s(285 eV)를 기준으로 보정하였다.

철 산화물이 고정된 하이드로탈사이트의 전자스핀공명(ESR) 스펙트럼은 전자스핀공명분광기(JEOL, JES-FA200)로 그렸다. 변조 주파수가 100 kHz인 조건에서 X-band(9.17 GHz) 마이크로파를 보내어 상온에서 흡수시켰다. 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl(DPPH)을 기준물질로 사용하여 흡수 피크의 g 값을 결정하였다.

2-3. 이산화질소의 흡착

석영 스프링저울을 이용하는 중량식 흡착 장치로 하이드로탈사이트에 대한 이산화질소의 흡착량을 측정하였다. 촉매 0.1 g을 석영 바구니에 넣고 300 °C에서 1시간 동안 배기하였다. 200 °C에서 20 Torr의 이산화질소 기체(동아, 99.5%)를 가하여 촉매의 질량 증가를 측정하였다.

철 산화물이 고정된 하이드로탈사이트에 흡착된 이산화질소의 승온 탈착곡선을 자체에서 제작한 실험 장치로 그렸다. 촉매 0.1 g을 외경이 1/2"인 석영 반응기에 넣고, 100 ml·min⁻¹의 질소 기류에서 550 °C로 가열하여 1시간 동안 전처리하였다. 200 °C에서 이산화질소의 희석기체(동아, 1,000 ppm/나머지는 질소)를 흘려 충분히 포화되도록 흡착시켰다. 흐름기체를 질소로 바꾸어 1시간 동안 흘려주어서 물리흡착된 이산화질소를 제거한 후, 10 °C·min⁻¹ 속도로 승온

하면서 NO_x 검출기(NGK)로 이산화질소의 탈착량을 측정하였다.

이산화질소의 흡장 상태를 *in-situ* cell이 부착된 ATI Mattson FT-IR(Genesis series)로 조사하였다. 촉매 10 mg을 압축하여 만든 판형 시료를 셀에 지지하고 550 °C에서 1시간 동안 배기하였다. 200 °C에서 이산화질소를 가하여 흡장된 이산화질소의 IR 스펙트럼을 4,000~700 cm^{-1} 에서 분해능이 4 cm^{-1} 인 조건으로 그렸다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전이금속 산화물이 고정된 HT의 물리화학적 성질

전이금속 산화물을 고정된 HT의 조성을 Table 1에 정리하였다. 전이금속 산화물의 고정 유무에 관계없이 합성한 하이드로탈사이트에서 Mg/Al 몰비는 2.8~2.9로 일정하였다. 합성 모액의 Mg/Al 몰

비는 3.0이었으나, 합성한 하이드로탈사이트에서는 조금 낮았다. 하이드로탈사이트의 골격 원소인 마그네슘이나 알루미늄이 전이금속으로 치환되면 Mg/Al 몰비는 전이금속 함량에 따라 달라져야 한다. 그러나 철의 함량이 26 wt%로 많아져도 Mg/Al 몰비가 2.8~2.9로 비슷하므로, 하이드로탈사이트에 들어있는 전이금속은 HT의 골격에 치환되기보다 표면에 고정되었다고 판단하였다.

전이금속 전구체를 합성 모액에 넣어 합성한 하이드로탈사이트의 X-선 회절 패턴을 Fig. 1에 보였다. 소성하기 전 하이드로탈사이트에서는 전이금속 종류나 고정량에 관계 없이 2θ 가 11.3, 23.4, 34.3, 38.4, 60.3, 61.6°인 곳에서 하이드로탈사이트의 회절 피크가 나타난다[25]. 소성하면 층간의 탄산 이온과 물이 제거된 MgAlO 에 기인한 회절 피크가 43.4°와 62.7°에서 나타난다. 철의 고정량이 26 wt%로 아주 많은 Fe-HT(IV) 촉매에서만 2θ 가 35.68°인 곳에서

Table 1. Surface areas and chemical compositions of transition-metal-oxide-incorporated hydrotalcites

| Catalyst | Composition | | | | | $S_{\text{BET}}(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$ | |
|--------------------|--------------------|-------|--------------------------|--------------------|-------|--|------|
| | Synthetic mixture | | Hydrotalcite synthesized | | | Fresh | Aged |
| | M ^a /Al | Mg/Al | M (wt%) | M ^a /Al | Mg/Al | | |
| HT | - | 3.0 | - | - | 2.8 | 190 | 100 |
| Co-HT | 0.25 | " | 7.2 | 0.25 | 2.9 | 170 | 80 |
| Ni-HT | " | " | 6.0 | 0.25 | 2.8 | 190 | 70 |
| Fe-HT(I) | 0.13 | " | 3.3 | 0.13 | 2.9 | 120 | 90 |
| Fe-HT(II) | 0.25 | " | 9.3 | 0.26 | 2.8 | 170 | 55 |
| Fe-HT(III) | 0.50 | " | 18.3 | 0.52 | 2.8 | 140 | 40 |
| Fe-HT(IV) | 0.75 | " | 26.0 | 0.79 | 2.9 | 170 | 35 |
| Fe/HT ^b | - | " | 9.8 | - | 2.8 | 120 | - |

^aM denotes the transition metal incorporated on hydrotalcite.

^bIron oxide was directly impregnated on hydrotalcite.

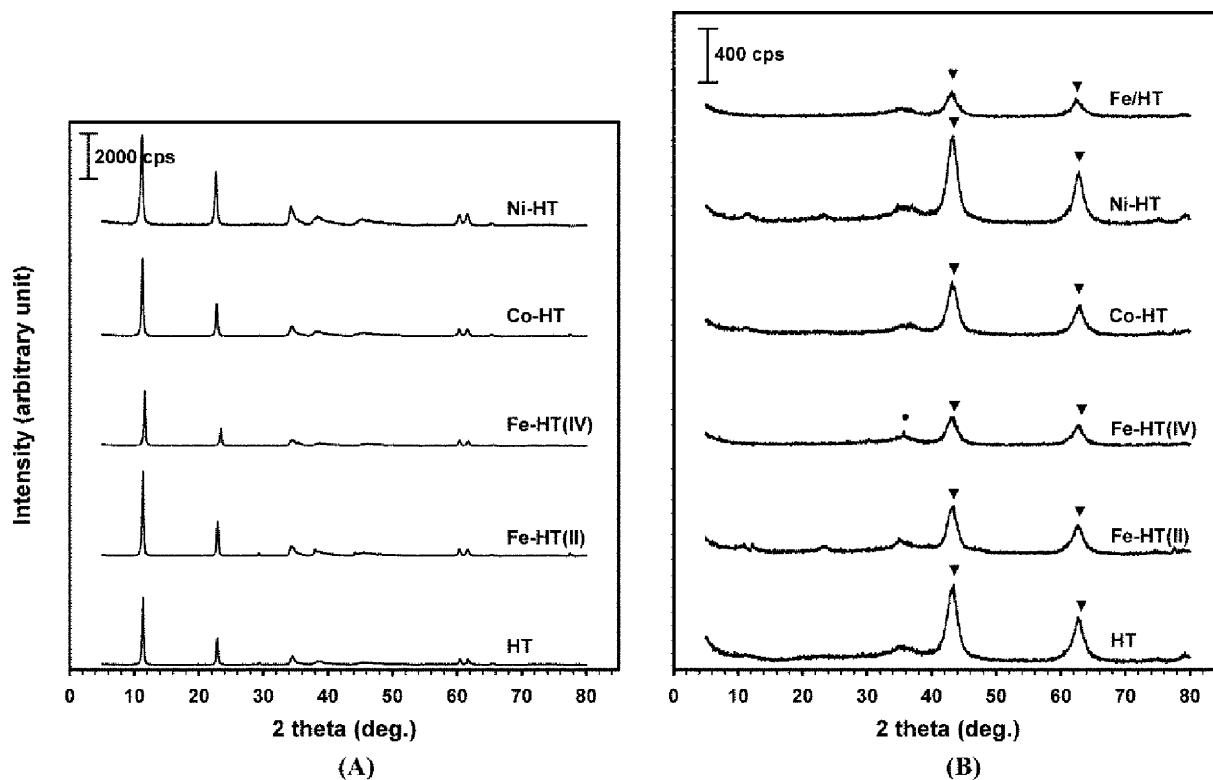


Fig. 1. XRD patterns of transition-metal-oxide-incorporated hydrotalcites: (A) before calcination and (B) after calcination. ▼; mixed MgAlO , ●; Fe_2O_3 .

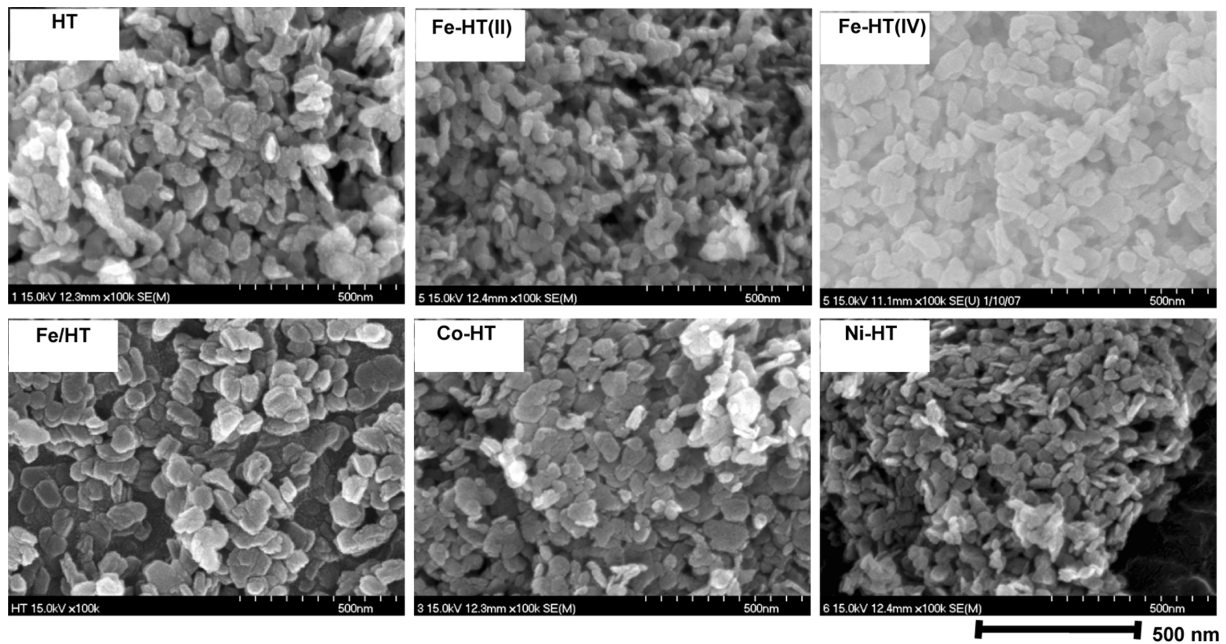


Fig. 2. SEM images of transition-metal-oxide-incorporated hydrotalcites.

Fe_2O_3 에 기인하는 회절 피크가 아주 조그맣게 나타난다[26]. 그 외의 하이드로탈사이트에서는 전이금속 산화물의 회절 피크가 나타나지 않았다.

전이금속 전구체를 넣어 합성한 후 소성한 하이드로탈사이트에서 MgAlO 의 회절 피크 위치가 $43.1\sim 43.4^\circ$ 및 $62.5\sim 63.2^\circ$ 이어서, 전이금속이 들어있지 않은 HT의 43.4° 및 62.7° 와 비슷하여 전이금속이 골격에 치환되었을 가능성이 없다. 또 전이금속 산화물의 회절 피크가 나타나지 않아서 전이금속 산화물은 잘 분산되어 담지되어 있다고 추정된다.

전이금속 산화물이 고정된 하이드로탈사이트의 주사전자현미경 사진을 Fig. 2에 보였다. 어느 하이드로탈사이트에서나 50~100 nm 크기의 타원형 입자들이 뭉쳐 있다. 하이드로탈사이트 입자는 합성 조건에 따라 층상형, 타원형, 구형으로 달라지나[24], 전이금속 전구체를 넣어 합성한 하이드로탈사이트는 모두 타원형이었다. 철의 고정량이 아주 많은 Fe-HT(IV)의 입자 모양도 역시 타원형 이어 전이금속 산화물의 고정이 하이드로탈사이트의 입자 모양에 영향을 주지 않았다.

합성한 하이드로탈사이트의 질소 흡착등온선을 Fig. 3에 보였다. 합성 모액에 전이금속/알루미늄의 몰비가 0.25인 Co-HT, Ni-HT, Fe-HT(II)의 흡착등온선을 비교하였다. 전이금속의 종류나 고정량에 따라 흡착량이 조금씩 다르지만, 전체적인 모양은 비슷하다. P/P_0 가 0 부근에서 흡착량이 상당히 많아 하이드로탈사이트에 미세세공이 많이 발달되어 있으며, 압력이 높아지면 질소 흡착량이 조금씩 증가하여 메조세공도 같이 발달되어 있음을 보여준다. BET식으로 계산한 표면적은 Table 1에 정리한 대로 $170\sim 190 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 으로 비슷하였다. Fe-HT(II)의 표면적이 $120 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 으로 작았고, HT에 철 산화물을 담지한 Fe/HT 역시 표면적이 작았으나 제조 조건과 연관지을 수 있을 정도로 큰 차이는 아니었다.

전이금속이 고정된 하이드로탈사이트의 XPS 스펙트럼을 Fig. 4에 보였다. 알루미늄과 산소의 피크와 함께 Co-HT, Ni-HT, Fe-HT(II)에 들어있는 각 전이금속의 피크를 같이 보였다. 알루미늄의 Al 2p

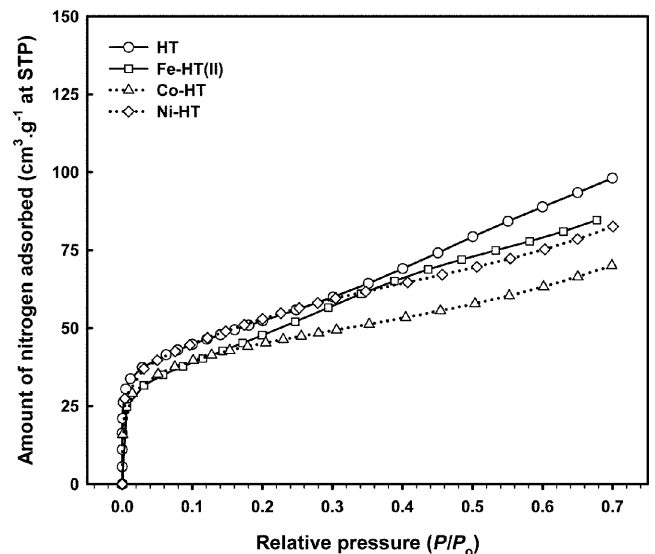


Fig. 3. Nitrogen adsorption isotherms of transition-metal-oxide-incorporated hydrotalcites.

피크는 전이금속의 종류나 함량에 관계없이 73.7~74.0 eV 범위에서 나타나 알루미늄은 +3가 산화물 상태로 존재한다[27, 28]. 산소의 O 1s 피크는 531.7 eV와 530.5 eV에서 나타났다. 알루미늄과 마그네시아의 산소에 기인하는 피크가 531.5~532.0 eV에서, 강한 염기점인 O^{2-} 이온에 기인하는 피크가 530.0~530.2 eV에서 나타난다. 따라서 하이드로탈사이트의 산소는 대부분 산화물 상태이고, 일부는 강한 염기성을 띄고 있다[27, 28]. Fig. 4에 보이지는 않았지만 Mg 2p 피크는 49.5 eV에서 나타나서 마그네시아에서 관찰되는 결합에너지 49.4~49.6 eV와 잘 일치한다[28, 29]. 전이금속 산화물이 고정된 하이드로탈사이트에서 나타나는 Ni 2p_{3/2} 피크는 NiO에, Co 2p_{3/2}와 Fe 2p_{3/2} 피크는 이들의 +3가 산화물 상태의 결합에너지와 잘 일치한다. 전이금속 산화물이 고정되어도 하이드로탈사이트 골

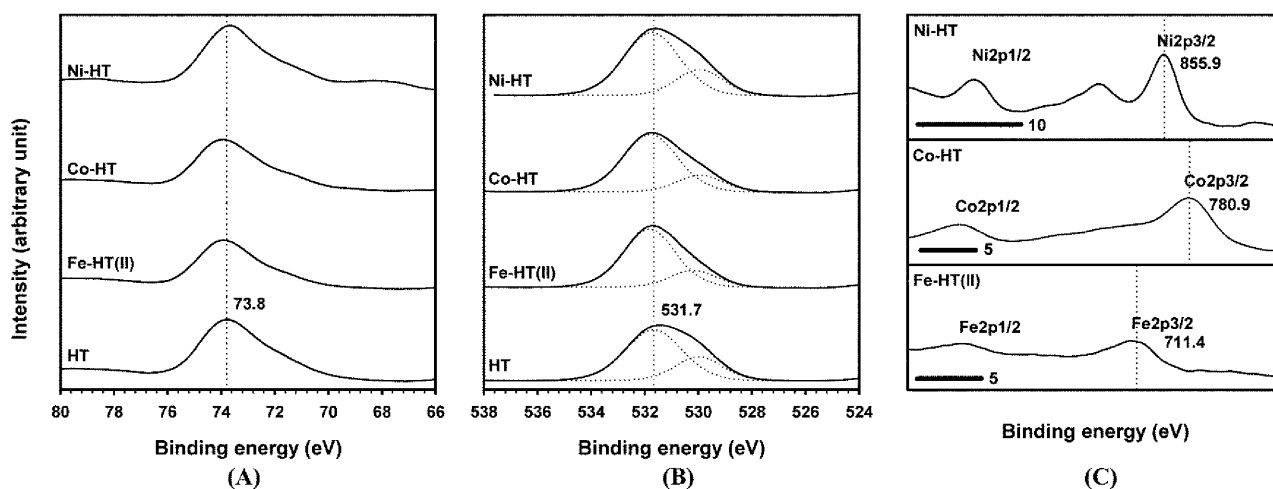


Fig. 4. XPS spectra of transition-metal-oxide-incorporated hydrotalcites: (A) Al 2p, (B) O 1s, (C) 2p peaks of Ni, Co and Fe.

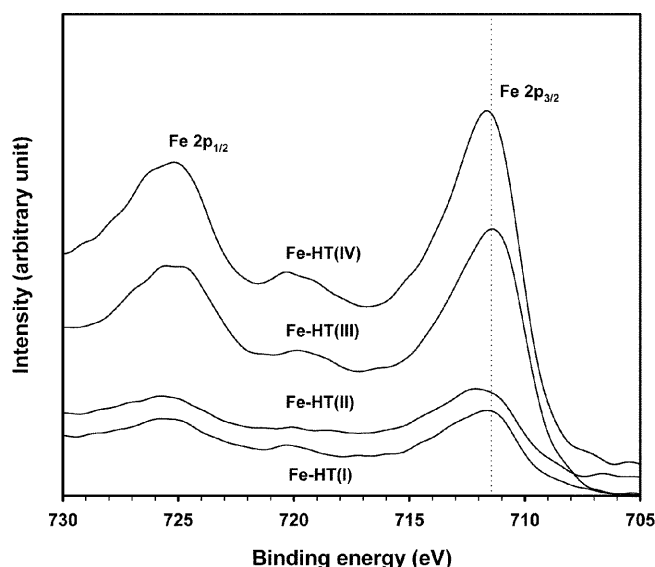


Fig. 5. XPS spectra of iron-oxide-incorporated hydrotalcites.

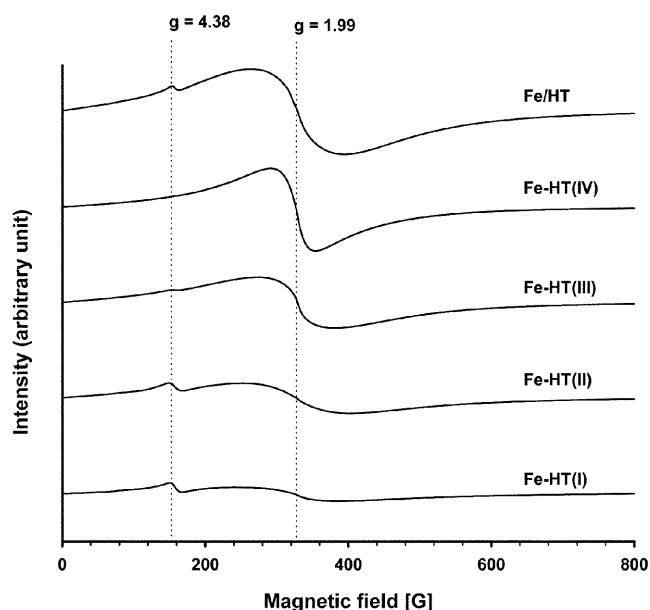


Fig. 6. ESR spectra of iron-oxide-incorporated hydrotalcites.

격의 알루미늄, 마그네슘, 산소의 산화 상태는 달라지지 않았으며, 전이금속은 산화물 상태로 존재하였다. 따라서 전이금속이 하이드로탈사이트 골격에 치환되기 보다 하이드로탈사이트의 표면에 고정되어 있을 가능성이 높다[30-32].

철 산화물의 고정량이 다른 Fe-HT의 XPS 스펙트럼을 Fig. 5에 보였다. 철이 들어 있는 Fe-HT에서는 +3가 상태의 산화철에 기인하는 Fe 2p_{3/2} 피크가 711.1~711.4 eV에서 나타난다[32]. 철 산화물의 고정량이 많아져도 Fe 2p_{3/2} 피크 모양과 결합에너지는 달라지지 않고 피크 면적만 커졌다. Table 1에 보인 철의 함량과 선형적으로 비례하지는 않지만, 철의 함량이 많아질수록 철의 피크는 커졌다. 철의 고정량이 많아져도 철의 화학적 상태는 동일하고 표면에 노출되어 있는 철의 함량만 많아진다는 점에서 철이 산화물 상태로 표면에 주로 담지되어 있다고 유추할 수 있다.

철 산화물의 고정량이 다른 HT 촉매의 ESR 스펙트럼을 Fig. 6에 보였다. Fe-HT의 ESR 스펙트럼에서는 $g=1.99$ 와 $g=4.30$ 인 곳에서 두 종류의 철 피크가 나타난다. $g=1.99$ 피크는 정팔면체 배위 상태의 Fe³⁺이 덩어리진 상태에 대응하고, $g=4.30$ 피크는 분산되어 있는 정

사면체 배위의 Fe³⁺에 대응한다[33, 34]. 철 산화물의 고정량이 적은 Fe-HT(I) 촉매와 Fe-HT(II) 촉매에서는 분산된 Fe³⁺에 기인하는 $g=4.30$ 피크가 크나, 덩어리진 Fe³⁺에 대응하는 $g=1.99$ 피크는 상대적으로 적다. 이에 비해 철 산화물의 고정량이 많은 Fe-HT(III)와 Fe-HT(IV)에서는 $g=4.30$ 피크는 나타나지 않고, $g=1.99$ 피크가 아주 크다. 즉, 철 산화물의 고정량이 적은 Fe-HT(I)과 Fe-HT(II)에는 철이 +3가 산화물 상태로 하이드로탈사이트에 흡착되어 고정되어 있으나, 고정량이 많으면 철 산화물이 덩어리짐을 보여준다. 철의 고정량이 26 wt%로 아주 많은 Fe-HT(IV) 촉매에서는 분산된 철 산화물의 피크는 보이지 않고 덩어리진 산화물 상태의 철 피크만 나타난다. 합침법으로 제조한 Fe/HT의 철 담지량은 Fe-HT(III)와 비슷하지만, 담지 상태가 서로 다르다. $g=4.30$ 피크가 Fe/HT와 Fe-HT(II)에서 모두 나타나지만 Fe/HT에서 $g=1.99$ 피크가 훨씬 크다. 합성 모액에 철 전구체를 넣어 합성하면 철의 대부분이 산화물 상태로 하이드로탈사이트에 분산되어 고정되지만, 하이드로탈사이트에 합침법으로 철 산화물을 담지하면 크게 덩어리져 있었다.

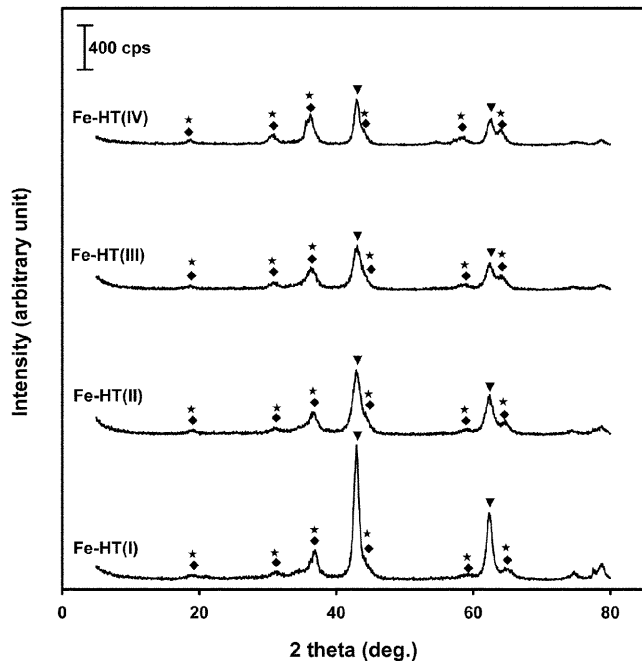


Fig. 7. XRD patterns of hydrothermally aged iron-oxide-incorporated hydrotalcites. ▽; mixed MgAlO, ◆; MgAl₂O₄, ★; MgFe₂O₄.

NSR 촉매 재료로 사용하려면 자동차 촉매의 특성상 장기간 사용할 수 있도록 수열 안정성이 우수해야 한다. 철 산화물의 고정량이 다른 Fe-HT의 수열 처리 후 X선 회절 패턴을 Fig. 7에 보였다. 처리 전에는 MgAlO에 기인한 회절 피크가 43.4°와 62.7°에서 나타나지만, 수열 처리 후에는 스피넬 구조의 MgAl₂O₄나 MgFe₂O₄에 기인한 회절 피크가 2θ가 19.1, 31.2, 37.0, 44.4, 59.3, 65.3°에서 나타난다[35]. 수열 처리로 하이드로탈사이트 일부가 스피넬 구조로 변환된 결과이다. 고정량이 적은 Fe-HT(I) 촉매에서는 수열 처리 후에도 MgAlO의 회절 피크가 크고, 스피넬 구조의 회절 피크가 작다. 이에 비해 철 산화물의 고정량이 많은 Fe-HT(III)와 Fe-HT(IV)에서는 하이드로탈사이트에 기인한 MgAlO 회절 피크에 비해 MgAl₂O₄나 MgFe₂O₄의 스피넬 구조에 기인한 회절 피크가 컸다.

수열 처리한 Fe-HT의 ESR 스펙트럼을 Fig. 8에 보였다. 새 촉매와 마찬가지로 두 종류의 철 피크가 나타난다. 철 산화물의 고정량이 적은 Fe-HT(I)과 Fe-HT(II)에서는 분산된 Fe³⁺에 기인하는 g=4.30 피크가 남아있지만, 고정량이 많은 Fe-HT(III)와 Fe-HT(IV)에서는 수열 처리로 덩어리진 정팔면체 배위 상태의 Fe³⁺에 대응하는 피크가 커졌다. 고정량이 많아질수록 g 값이 커지는 점으로 미루어, 철 산화물이 많이 들어 있으면 스피넬 구조의 철 화합물이 빨리 생성되는 걸로 추정된다.

전이금속 전구체를 합성 모액에 넣어 합성한 하이드로탈사이트는 전이금속의 종류와 고정량에 관계없이 Mg/Al 몰비가 2.8~2.9이고, 회절 피크의 위치나 크기가 달라지지 않았다. 전이금속 산화물의 회절 피크가 보이지 않았으며, 전이금속 산화물이 들어있어도 XPS 스펙트럼에서 하이드로탈사이트의 구성 원소인 산소, 알루미늄, 마그네슘의 결합에너지 값이 달라지지 않았다. 반면 철의 함량이 많아질수록 XPS의 철 신호가 커졌다. 고정량이 적으면 철 산화물이 정사면체 배위 구조로 흩어져 고정되나, 고정량이 많으면 정팔면체 상태로 덩어리졌다. 이 결과를 종합하면 전이금속 전구체를 하이드로

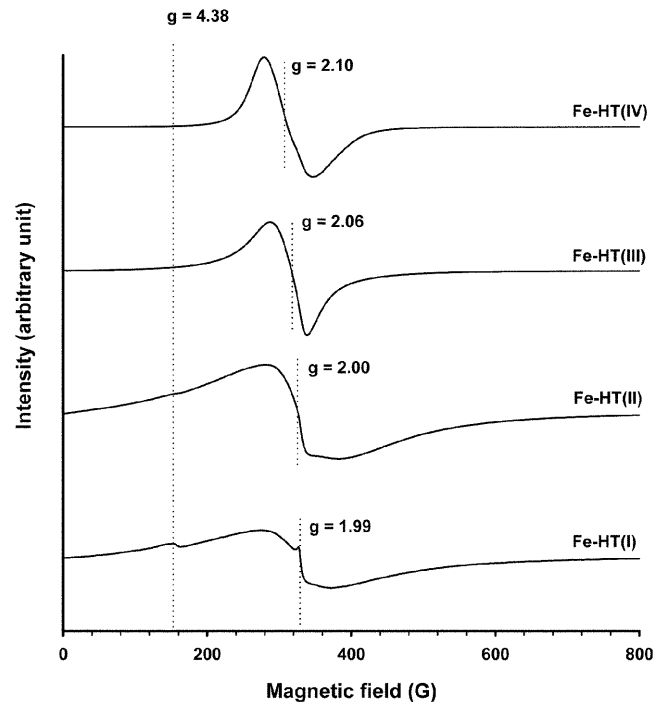


Fig. 8. ESR spectra of hydrothermally aged iron-oxide-incorporated hydrotalcites.

탈사이트 합성 모액에 넣어 합성하면 이 실험의 조성 범위에서는 하이드로탈사이트 구조가 생성되나, 전이금속이 하이드로탈사이트의 골격에 치환되었을 가능성은 낮고 대부분 산화물 상태로 표면에 분산되어 담지되어 있다. 철 산화물의 고정량이 10 wt% 보다 많지 않으면 수열 처리 후에도 철 산화물이 덩어리지는 대신 분산된 상태로 고정되어 있었다.

3-2. 전이금속 산화물이 고정된 하이드로탈사이트에 이산화질소의 흡착

전이금속 산화물을 고정한 하이드로탈사이트에 이산화질소가 흡착되는 과정을 Fig. 9에 보였다. 이산화질소는 빠르게 흡착하여 10

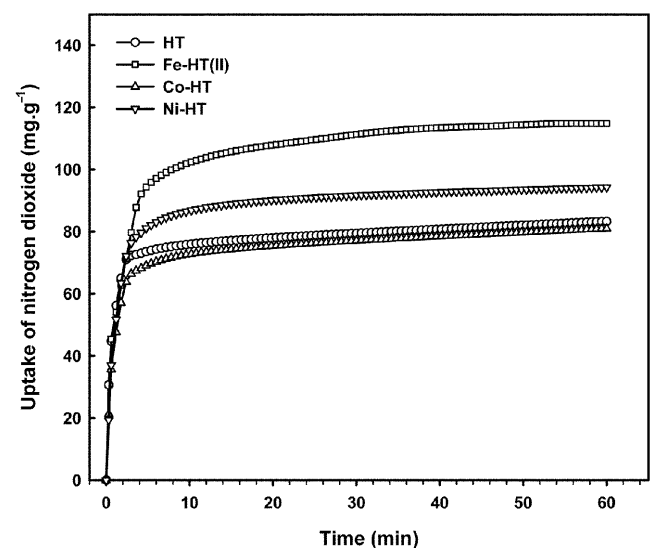


Fig. 9. Adsorption profiles of nitrogen dioxide on transition-metal-oxide-incorporated hydrotalcites at 200 °C.

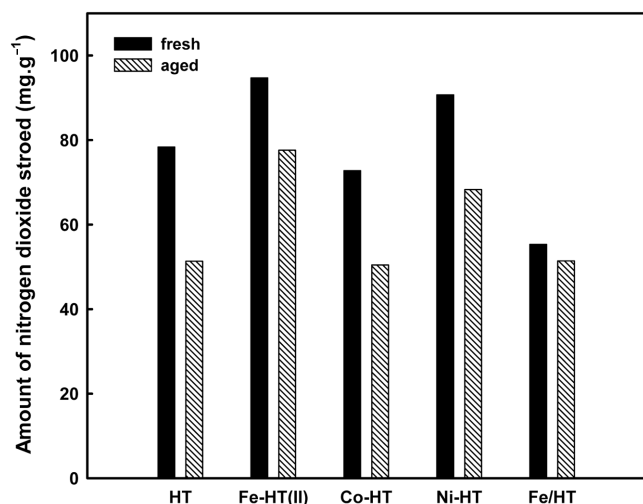


Fig. 10. Amounts of nitrogen dioxide stored on transition-metal-oxide-incorporated hydrotalcites at 200 °C.

분 이내에 90% 이상 흡착된다. 전이금속의 종류에 관계없이 흡착 속도는 비슷하지만, 니켈과 철 산화물이 고정된 Ni-HT와 Fe-HT(II)에 이산화질소가 더 많이 흡착하였다. HT에 대한 이산화질소의 흡착량은 83 mg.g^{-1} 이나, Fe-HT(II)에는 흡착량이 115 mg.g^{-1} 으로 40% 정도 많았다. Ni-HT에 대한 흡착량도 94 mg.g^{-1} 으로 HT에 비해 14% 정도 많았다.

배기한 후 탈착되지 않고 하이드로탈사이트에 남아있는 이산화질소를 흡착량이라고 구분하여 나타내었다. NSR 촉매는 산화 분위기에서 이산화질소를 제거해야 하므로 흡착량이 중요하다. 합성한 상태와 수열 처리 후 하이드로탈사이트에 대한 이산화질소의 흡착량을 Fig. 10에 비교하였다. 합성 상태뿐 아니라 수열 처리 후에도 철 산화물이 고정된 Fe-HT(II)의 이산화질소 흡착량이 HT에 비해 많았다. 수열 처리로 하이드로탈사이트에 대한 이산화질소의 흡착량이 줄어들지만, 철 산화물을 고정한, Fe-HT(II)에서는 수열 처리로

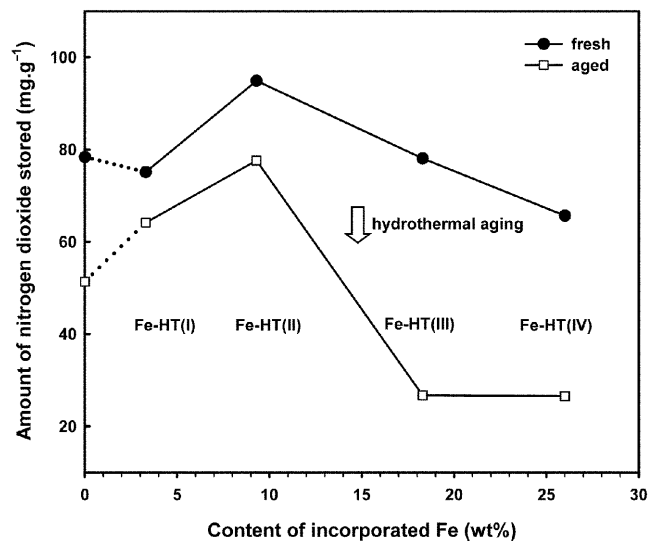


Fig. 11. Amounts of nitrogen dioxide stored on transition-metal-oxide-incorporated hydrotalcites at 200 °C.

인한 감소 폭이 적었다. 철 산화물을 함침시켜 담지한 Fe/HT와 철 함량이 비슷하지만, 철 산화물이 표면에 고정된 Fe-HT(II)에서 이산화질소 흡착량이 많았다.

이산화질소 흡착량 측면에서 전이금속의 고정 효과가 큰 Fe-HT 촉매에서 철 산화물의 고정량에 따른 이산화질소의 흡착량을 Fig. 11에 비교하였다. 이산화질소의 흡착량은 수열 처리에 관계없이 Fe-HT(II)에서 가장 많았고, 고정량이 더 많아지면 오히려 감소한다. 수열 처리 후 고정량이 10 wt% 보다 많은 Fe-HT(III)와 Fe-HT(IV) 촉매에서 이산화질소 흡착량이 크게 줄어들었다.

전이금속의 종류에 따라 하이드로탈사이트에 흡착된 이산화질소의 상태도 다르다. Fig. 12에 흡착된 이산화질소의 IR 스펙트럼을 보였다. 하이드로탈사이트에 이산화질소는 여러 상태로 흡착한다. 어느 하이드로탈사이트에서나 이산화질소의 압력이 0.5 Torr로 낮

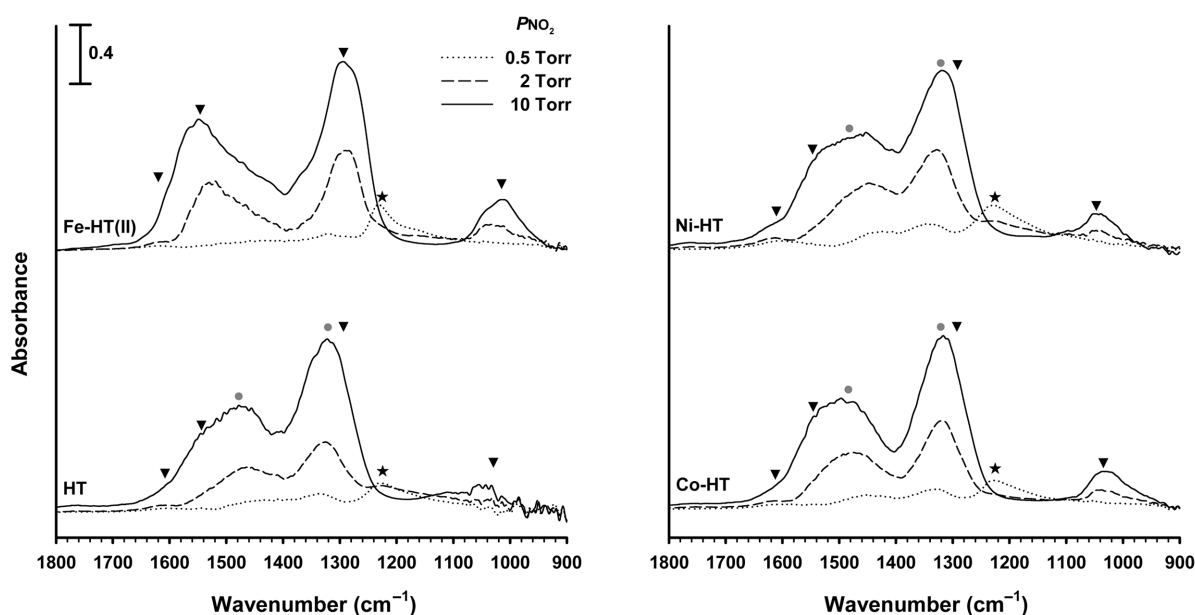


Fig. 12. IR spectra of nitrogen dioxide stored on transition-metal-oxide-incorporated hydrotalcites recorded after exposing to nitrogen dioxide of different pressures at 200 °C. ★; ionic nitrite, ●; monodentate nitrate and ▼; bidentate nitrate.

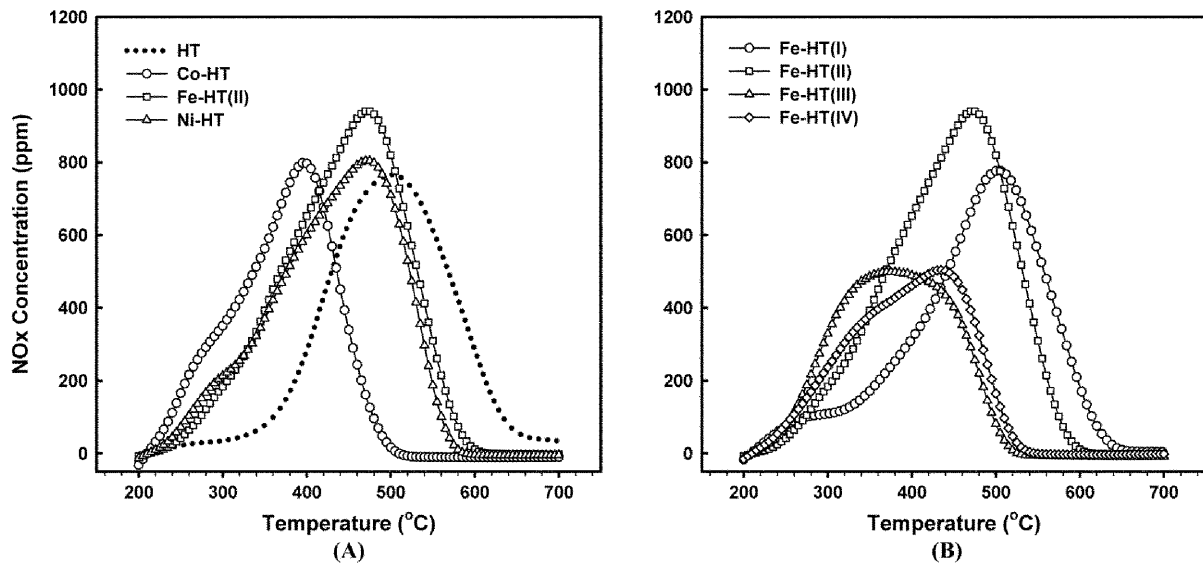


Fig. 13. TPD profiles of nitrogen dioxide from transition-metal-oxide-incorporated hydrotalcites: (A) hydrotalcites containing different transition metals oxides and (B) hydrotalcites containing iron oxide of different amounts.

으면 이산화질소가 흡착되면서 $1,228\text{ cm}^{-1}$ 에서 조그만 흡수띠가 나타난다. 압력이 2 Torr로 조금 높아지면 $1,228\text{ cm}^{-1}$ 흡수띠는 줄어들고, 대신 $1,400\sim 1,250\text{ cm}^{-1}$ 과 $1,600\sim 1,400\text{ cm}^{-1}$ 에서 흡수띠가 새로 나타난다. 압력이 10 Torr로 높아지면 두 흡수띠는 더욱 커지고, $1,050\sim 1,000\text{ cm}^{-1}$ 와 $1,580\text{ cm}^{-1}$ 주변에서 조그만 흡수띠가 나타난다.

$1,228\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 흡수띠는 이온성 아질산염(ionic nitrite) 상태로 흡착한 이산화질소의 대칭 진동에 기인한다[36]. 이산화질소의 압력이 높을 때 나타나는 $1,400\sim 1,250\text{ cm}^{-1}$ 흡수띠는 한자리 질산염(monodentate nitrate)과 두자리 질산염(bidentate nitrate) 상태로 흡착된 이산화질소에서 나타난다[19]. $1,600\sim 1,500\text{ cm}^{-1}$, $1,480\sim 1,420\text{ cm}^{-1}$, $1,050\sim 1,000\text{ cm}^{-1}$ 에서도 두자리 질산염과 한자리 질산염으로 흡착된 이산화질소의 흡수띠가 나타난다. 집계형 진동에 기인한 흡수띠는 $1,580\text{ cm}^{-1}$ 주변에서 나타난다[19, 36].

이를 종합하여 하이드로탈사이트에 흡착된 이산화질소의 상태를 추론하였다. 이산화질소 압력이 낮을 때는 이산화질소가 표면의 금속 원자에 배위되어 이온성 아질산염 상태로 흡착된다. 압력이 높아지면 이산화질소는 금속 원자뿐 아니라 산소 원자와 결합하여 한자리 또는 두자리 질산염 상태로 흡착된다. 압력이 더 높아지면 흡착 상태는 복잡해진다. 전이금속 종류에 따라 흡착 상태가 조금씩 다르다. 철 산화물 고정된 Fe-HT(II)에서는 $1,480\sim 1,420\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 한자리 질산염 상태의 흡수띠가 나타나지 않고, 대신 $1,550\text{ cm}^{-1}$ 에서 두자리 질산염의 흡수띠가 뚜렷이 나타난다. 이와 달리 코발트와 니켈이 고정된 Co-HT와 Ni-HT에서는 HT처럼 두자리 질산염의 흡수띠가 한자리 질산염 흡수띠와 함께 나타난다. 철 산화물이 고정된 Fe-HT(II)에서는 한자리 질산염 상태로 흡착되지 않고 두자리 질산염 상태로만 흡착되는 점이 매우 특이하다.

하이드로탈사이트에 대한 이산화탄소의 흡착 형태로부터 전이금속이 고정된 하이드로탈사이트에 이산화질소가 흡착되는 형태를 유추할 수 있다. 이산화탄소는 강한 염기점인 O^{2-} 자리에 한자리 탄산염 상태로 흡착하나, 세기가 약한 염기점에는 산소와 옆의 금속 원자와 같이 결합하는 두 자리 탄산염 상태로 흡착한다[37]. 이를 근

거로 이산화질소도 압력이 낮을 때에는 하이드로탈사이트의 강한 염기점에 한자리 질산염 상태로 흡착되지만, 압력이 높아지면 약한 염기점에 두 자리 질산염 상태로 흡착된다고 추론하였다. 두 자리 질산염 상태가 상대적으로 더 안정하여 흡착된 이산화질소 대부분이 이 상태로 바뀐다.

하이드로탈사이트에 전이금속 산화물이 고정되면 이산화질소의 흡착세기가 변한다. Fig. 13에 하이드로탈사이트에 흡착된 이산화질소의 승온 탈착곡선을 보였다. HT 촉매에서는 이산화질소의 탈착 피크 최고점 온도가 500°C 로 가장 높고, 피크 면적도 상당히 넓다. 니켈과 철이 고정된 Ni-HT와 Fe-HT(II)에서는 탈착 피크의 최고점 온도가 470°C 로 HT에 비해 낮으나, 이산화질소의 탈착량은 많았다. 특히 Fe-HT(II)에서는 이산화질소의 탈착량이 가장 많으나 흡착세기는 조금 약해졌다. Co-HT에서는 탈착 피크의 최고점 온도는 400°C 로 낮고 탈착량도 상당히 줄어들었다.

Fe-HT에서는 철 산화물의 고정량에 따라 탈착 피크의 최고점 온도와 탈착 피크의 크기가 달라진다. Fe-HT(I)에서 탈착 피크의 최고점 온도는 500°C 이나, Fe-HT(II)에서는 470°C 로, Fe-HT(IV)에서는 435°C 로 더 낮아졌다. 탈착 피크의 면적은 Fe-HT(I)에서 가장 크고 철 산화물의 고정량이 많아지면 도리어 작아진다. 철 산화물의 고정량이 많아질수록 이산화질소가 더 낮은 온도에서 탈착되어 흡착세기는 약해지고 탈착량은 줄어들었다. 철을 함침법으로 담지한 Fe/HT에서는 고정된 Fe-HT(II)에 비해 이산화질소의 탈착량이 작고, 탈착 피크의 최고점도 355°C 로 상당히 낮았다.

철 전구체를 합성 모액에 넣어 제조한 Fe-HT에서는 철 산화물의 고정량에 따라 이산화질소의 흡착 상태가 다르다. Fe-HT(II)에서는 하이드로탈사이트 표면에 고르게 분산 고정된 철 산화물이 강한 염기점인 O^{2-} 의 전자를 끌어당기므로 염기로서 세기는 감소한다. 그러나 이산화질소가 하이드로탈사이트의 염기점뿐 아니라 철 산화물에도 두자리 질산염 상태로 흡착되므로 이산화질소의 흡착량이 많아진다. 하지만 철 산화물의 고정량이 아주 많아지면 철 산화물이 덩어리져서 하이드로탈사이트 표면의 염기성 흡착점을 막아서 이산화질소의 흡착량이 도리어 감소한다.

4. 결 론

철, 코발트, 니켈 등의 전이금속 전구체를 하이드로탈사이트 합성 모액에 넣어 수열반응시켜 전이금속 산화물이 표면에 분산 담지된 하이드로탈사이트 촉매를 제조하였다. 철, 코발트, 니켈 원자는 골격에 치환되지 않고 하이드로탈사이트의 표면에 주로 고정되었다. 철 산화물의 고정량이 10% 근처이면 철이 분산된 정사면체 상태로 고정되어 이산화질소의 흡장량이 상당히 많아지고, 수열 처리로 인한 이산화질소의 흡장량 감소는 적었다. 그러나 철 산화물의 고정량이 많으면 철 산화물이 덩어리져서 표면의 염기성 흡착점을 차폐하므로 이산화질소의 흡장량이 도리어 적어졌다. 적절한 양의 철이 분산되어 고정된 하이드로탈사이트에서는 이산화질소의 흡장량은 증가하지만, 흡장세기는 조금 약해져서 탈착이 용이해지므로, NSR 촉매로서 적용 가능성이 높았다.

감 사

이 연구는 지식경제부에서 지원하는 “미래형 자동차의 배기가스 제로화 기술 개발” 과제의 성과물로서 연구비 지원(MKE Grant No. 10030002)에 감사드립니다.

참고문헌

- Garin, F., “Mechanism of NO_x Decomposition,” *Appl. Catal. A: Gen.*, **222**, 183-219(2001).
- Botas, J. A., Gutierrez-Ortiz, M. A., Gonzalez-Marcos, M. P., Gonzalez-Marcos, J. A. and Gonzalez-Velasco, J. R., “Kinetic Consideration of Three-way Catalysis in Automobile Exhaust Converters,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **32**, 243-256(2001).
- Larrubia, M. A., Ramis, G. and Busca, G., “An FT-IR Study of the Adsorption of Urea and Ammonia over V₂O₅-MoO₃-TiO₂ SCR Catalysts,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **27**, L145-L151(2000).
- Koebel, M., Elsener, M. and Kleemann, M., “Urea-SCR: A Promising Technique to NO_x Emissions from Automotive Diesel Engines,” *Catal. Today*, **59**, 335-345(2000).
- Takahashi, N., Shinjoh, H., Iijima, T., Suzuki, T., Yamazaki, K., Yokota, K., Suzuki, H., Miyoshi, N., Matsumoto, S., Tanizawa, T., Tanaka, T., Tateishi, S. and Kasahara, K., “The New Concept 3-way Catalyst for Automotive Lean-burn Engine: NO_x Storage and Reduction Catalyst,” *Catal. Today*, **27**, 63-69(1996).
- Epling, W. S., Parks, J. E., Campbell, G. C., Yezerets, A., Currier, N. W. and Campbell, L. E., “Further Evidence of Multiple NO_x Sorption Sites on NO_x Storage/reduction Catalysts,” *Catal. Today*, **96**, 21-39(2004).
- Salasc, S., Skoglundh, M. and Fridell, E., “A Comparison Between Pt and Pd in NO_x Storage Catalysts,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **36**, 145-160(2002).
- Sedlmair, C., Seshan, K., Jentys, A. and Lercher, J. A., “Studies on the Deactivation of NO_x Storage-reduction Catalysts by Sulfur Dioxide,” *Catal. Today*, **75**, 413-419(2002).
- Amberntsson, A., Fridell, E. and Skoglundh, M., “Influence of Platinum and Rhodium Composition on the NO_x Storage and Sulphur Tolerance of a Barium Based NO_x Storage Catalyst,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **46**, 429-439(2003).
- Cavani, F., Trifirò, F. and Vaccari, A., “Hydrotalcite-type Anionic Clays: Preparation Properties and Applications,” *Catal. Today*, **11**, 173-301(1991).
- Vaccari, A., “Clays and Catalysis: A Promising Future,” *Appl. Clay Sci.*, **14**, 161-198(1999).
- Kannan, S., “Catalytic Applications of Hydrotalcite-like Materials and Their Derived Forms,” *Catal. Surv. Asia*, **10**, 117-137(2006).
- Chmielarz, L., Kustrowski, P., Rafalska-Lasocha, A., Majda, D. and Dziembaj, R., “Catalytic Activity of Co-Mg-Al, Cu-Mg-Al and Cu-Co-Mg-Al Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites in SCR of NO with Ammonia,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **35**, 195-210(2002).
- Corma, A., Palomares, A. E., Rey, F. and M'arquez, F., “Simultaneous Catalytic Removal of SO_x and NO_x with Hydrotalcite-derived Mixed Oxides Containing Copper, and Their Possibilities to be Used in FCC Units,” *J. Catal.*, **170**, 140-149(1997).
- Fornasari, G., Trifirò, F., Vaccari, A., Prinetto, F., Ghiotti, G. and Centi, G., “Novel Low Temperature NO_x Storage-reduction Catalysts for Diesel Light-duty Engine Emissions Based on Hydrotalcite Compounds,” *Catal. Today*, **75**, 421-429(2002).
- Silletti, B. A., Adams, R. T., Sigmon, S. M., Nikolopoulos, A., Spivey, J. J. and Lamb, H. H., “A Novel Pd/MgAlO_x Catalyst for NO_x Storage-reduction,” *Catal. Today*, **114**, 64-71(2006).
- Li, L. D., Yu, J. J., Hao, Z. P. and Xu, Z. P., “Novel Ru-Mg-Al-O Catalyst Derived from Hydrotalcites-like Compound for NO Storage/decomposition/reduction,” *J. Phys. Chem. C*, **111**, 10552-10559(2007).
- Fornasari, G., Glöckler, R., Livi, M. and Vaccari, A., “Role of the Mg/Al Atomic Ratio in Hydrotalcite-based Catalysts for NO_x Storage/reduction,” *Appl. Clay Sci.*, **29**, 258-266(2005).
- Morandi, S., Prinetto, F., Ghiotti, G., Livi, M. and Vaccari, A., “FT-IR Investigation of NO_x Storage Properties of Pt-Mg(Al)O and Pt/Cu-Mg(Al)O Catalysts Obtained from Hydrotalcite Compounds,” *Micropor. Mesopor. Mater.*, **107**, 31-38(2008).
- Jun, J. Y., Zheng, J., Ling, Z., Zheng, P. H. and Zhi, P. X., “Adsorption/desorption Studies of NO_x on Well-mixed Oxides Derived from Co-Mg/Al Hydrotalcite-like Compounds,” *J. Phys. Chem. B*, **110**, 4291-4300(2006).
- Yu, J. J., Wang, X. P., Tao, Y. X. and Hao, Z. P., “Effective NO_x Decomposition and Storage/reduction over Mixed Oxides Derived From Layered Double Hydroxide,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 5794-5797(2007).
- Obalová, L., Pacultová, K., Balabánová, J., Jirátková, K., Bastl, Z., Valášková, M., Lacný, Z. and Kovanda, F., “Effect of Mn/Al Ratio in Co-Mn-Al Mixed Oxide Catalysts Prepared from Hydrotalcite-like Precursors on Catalytic Decomposition of N₂O,” *Catal. Today*, **119**, 233-238(2007).
- Centi, G., Arena, G. E. and Perathoner, S., “Nanostructured Catalysts for NO_x Storage-reduction and N₂O Decomposition,” *J. Catal.*, **216**, 443-454(2003).
- Climont, M. J., Corma, A., Iborra, S., Epping, K. and Velty, A., “Increasing the Basicity and Catalytic Activity of Hydrotalcites by Different Synthesis Procedures,” *J. Catal.*, **225**, 316-326(2004).
- Kanezaki, E., “A Thermally Induced Metastable Solid Phase of Mg/Al-layered Double Hydroxides by Means of *in situ* High Temperature Powder X-ray Diffraction,” *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 371-374

- (1998).
26. PDF Card, #39-1346.
 27. Dupin, J. C., Gonbeau, D., Vinatier, P. and Levasseur, A., "Systematic XPS Studies of Metal Oxides, Hydroxides and Peroxides," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1319-1324(2000).
 28. Cantrell, D. G., Gillie, L. J., Lee, A. F. and Wilson, K., "Structure-reactivity Correlations in MgAl Hydrotalcite Catalysts for Biodiesel Synthesis," *Appl. Catal. A: Gen.*, **287**, 183-190(2005).
 29. Marquez, F., Palomares, A. E., Rey, F. and Corma, A., "Characterisation of the Active Copper Species for the NO_x Removal on Cu/Mg/Al Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites: an *in situ* XPS/XAES Study," *J. Mater. Chem.*, **11**, 1675-1680(2001).
 30. Brik, Y., Kacimi, M., Ziyad, M. and Bozon-Verduraz, F., "Titania-supported Cobalt and Cobalt-phosphorus Catalysts: Characterization and Performances in Ethane Oxidative Dehydrogenation," *J. Catal.*, **202**, 118-128(2001).
 31. Lenglet, M., Hochu, F., Diirr J. and Tuilier, M. H., "Investigation of the Chemical Bonding in 3d⁸ Nickel(II) Charge Transfer Insulators (NiO, oxidic spinels) from Ligand-field Spectroscopy, Ni 2p XPS and X-ray Absorption Spectroscopy," *Solid State Commun.*, **104**, 793-798(1997).
 32. Grosvenor, A. P., Kobe, B. A., Biesinger, M. C. and McIntyre, N. S., "Investigation of Multiple Splitting of Fe 2p XPS Spectra and Bonding in Iron Compounds," *Surf. Interface Anal.*, **36**, 1564-1574(2004).
 33. Kuchеров, A. V. and Shelef, M., "Quantitative Determination of Isolated Fe³⁺ Cations in FeHZSM-5 Catalysts by ESR," *J. Catal.*, **195**, 106-112(2000).
 34. Kuchеров, A. V., Montreuil, C. N., Jucheroва, T. N. and Shelef, M., "In Situ High-temperature ESR Characterization of FeZSM-5 and FeSAPO-34 Catalysts in Flowing Mixtures of NO, C₃H₆, and O₂," *Catal. Lett.*, **56**, 173-181(1998).
 35. Ferreira, O. P., Alves, O. L., Gouveia, D. X., Souza Filho, A. G., de Paiva, J. A. C. and Mendes, F. J., "Thermal Decomposition and Structural Reconstruction Effect on Mg-Fe-based Hydrotalcite Compounds," *J. Solid State Chem.*, **177**, 3058-32069(2008).
 36. Hadjiivanov, K. I., "Identification of Neutral and Charged N_xO_y Surface Species by IR Spectroscopy," *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **42**, 71-144(2000).
 37. Di Cosimo, J. I., Diez, V. K., Xu, M., Iglesia, E. and Apesteguia, C. R., "Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides," *J. Catal.*, **178**, 499-510(1998).