

메탄 활성화반응에서 산화칼슘 촉매의 활성화에 대한 망간과 칼륨의 첨가효과

朴鎭植 · 孔章逸 · 全秉豪¹ · 李成漢*

연세대학교 문리대학 화학과

¹건국대학교 자연과학대학 응용화학과

(1998. 7. 24 접수)

Effects of Mn- and K-addition on Catalytic Activity of Calcium Oxide for Methane Activation

Jong Sik Park, Jang Il Kong, Jong Ho Jun¹, and Sung Han Lee*

Department of Chemistry, Yonsei University, Wonju 220-710, Korea

¹Department of Applied Chemistry, Konkuk University, Chungju 380-701, Korea

(Received July 24, 1998)

요 약. 순수한 CaO, Mn-doped CaO, Mn/CaO, K/CaO 촉매를 제조하고 이들의 메탄 활성화반응에 대한 촉매활성을 600~800 °C 온도영역에서 실험하여 산화칼슘의 촉매활성에 대한 망간과 칼륨의 첨가효과를 조사하였다. 촉매의 특성을 조사하기 위하여 X-선 분말회절분석(XRD), X-선 광전자분석(XPS), 주사전자현미경분석(SEM), 시차열분석(DSC) 및 열무게분석(TG)을 실시하였다. 촉매반응은 직결 기체크로마토그래피를 이용한 단방향 흐름 반응기로서 이루어졌다. 표준반응조건은 $p(\text{CH}_4)/p(\text{O}_2)=250 \text{ Torr}/50 \text{ Torr}$ 이며 반응기체의 주입속도는 30 mL/min, 그리고 He 회석기체와 함께 전체압력은 1 atm이었다. 실험한 촉매들 중에서 6.3 mol% Mn-doped CaO 촉매가 가장 우수한 C₂ 선택성을 보였으며 775 °C에서 C₂ 선택성과 C₂ 수율이 각각 43.2%와 8.0%이었다. 적은 양의 망간을 도포한 산화칼슘 촉매들은 망간의 양이 증가함에 따라 C₂ 선택성이 향상되는 경향을 보였으나 많은 양의 망간([Mn] > 6.3 mol%)을 도포한 촉매에서는 C₂ 선택성이 감소하는 경향을 보였다. 금속이온이 도포되지 않은 6 wt.% Mn/CaO와 6 wt.% K/CaO 촉매는 700 °C에서 각각 13.2%와 30.9%의 C₂ 선택성을 보여 담지효과는 Mn보다도 K가 훨씬 우수함을 보였다. CaO와 Mn-doped CaO 촉매의 전기전도도를 $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ atm}$ 의 산소분압 영역에서 측정한 결과 모두 p형의 전기적 특성을 보였으며 도포한 망간의 농도가 증가함에 따라 전기전도도는 감소하는 경향을 보였다. 촉매표면에 생성된 틸새형 산소이온이 메탄을 활성화할 수 있음을 제안하였고 틸새형 산소이온의 생성을 고체화학적 관점에서 논의하였다.

ABSTRACT. Pure CaO, Mn-doped CaO, Mn/CaO, and K/CaO catalysts were prepared and tested as catalysts for the oxidative coupling of methane in the temperature range of 600 to 800 °C to investigate the effects of Mn- and K-addition on the catalytic activity of calcium oxide. To characterize the catalysts, X-ray powder diffraction(XRD), XPS, SEM, DSC, and TG analyses were performed. The catalytic reaction was carried out in a single-pass flow reactor using on-line gas chromatography system. Normalized reaction conditions were generally $p(\text{CH}_4)/p(\text{O}_2)=250 \text{ Torr}/50 \text{ Torr}$, total feed flow rate=30 mL/min, and 1 atm of total pressure with He being used as diluent gas. Among the catalysts tested, 6.3 mol% Mn-doped CaO catalyst showed the best C₂ yield of 8.0% with a selectivity of 43.2% at 775 °C. The C₂ selectivity increased on lightly doped CaO catalysts, while decreased on heavily doped CaO([Mn] > 6.3 mol%) catalysts. 6 wt.% Mn/CaO and 6 wt.% K/CaO catalysts showed the C₂ selectivities of 13.2% and 30.9%, respectively, for the reaction. Electrical conductivities of CaO and Mn-doped CaO were measured in the temperature range of 500 to 1000 °C at Po₂'s of 10^{-3} to 10^{-1} atm . The electrical conductivity was decreased with Mn-doping and increased with increasing Po₂ in the range of 10^{-3} to

10^{-1} atm, indicating the specimens to be p-type semiconductors. It was suggested that the interstitial oxygen ions formed near the surface can activate methane and the formation of interstitial oxygen ions was discussed on the basis of solid-state chemistry.

서 론

메탄의 활성화반응은 천연가스로부터 석유화학의 기초원료인 에틸렌, 알코올 및 알데히드 뿐 만 아니라 수소기체를 대량으로 얻을 수 있는 방법이기 때문에 촉매화학에서 대단히 중요한 연구분야의 하나로 인식되고 있다. 1982년 Keller와 Bhasin이 금속산화물 촉매를 이용하여 메탄으로부터 C_2 화합물(에틸렌과 에탄)을 합성한 이래로 C_1 화학에 많은 관심이 집중되어왔으며 그 동안 메탄의 활성화 반응을 위한 촉매와 반응 메카니즘 등에 관한 많은 연구가 이루어졌다.^{1,2} 특히 메탄의 부분적 산화에 의한 탈수소반응에 의하여 C_2 화합물을 생성하는 연구가 주로 금속산화물 촉매를 중심으로 이루어 졌다. 현재까지 보고된 연구결과에 의하면 촉매의 염기도(basicity)가 크고 표면적이 작을수록 C_2 화합물에 대한 선택성이 크며 알칼리 금속이온은 촉매의 염기도를 향상시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.^{3,4} 또한 둘 이상의 원자가 상태로 존재할 수 있는 전이금속의 산화물도 좋은 촉매활성과 C_2 선택성을 나타내는 것으로 알려져 있는데¹ 이러한 이유는 산화-환원 순환과정이 용이한 전이금속이온이 메탄의 활성화자리로 작용할 수 있기 때문으로 믿어진다. 금속산화물 촉매의 활성화와 선택성은 촉매의 전기적 특성과 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있다.⁵ 다른 원자간의 금속이온을 불순물로 도프한 금속산화물의 촉매활성을 촉매의 전기전도도 같은 물리적 특성의 변화로서 예측하는 것이 반드시 신뢰 할만한 것은 아닐지라도 촉매의 결합구조가 메탄의 활성화에 미치는 영향에 관한 유용한 정보를 얻을 수 있다.

산화칼슘은 메탄의 짝짓기 반응에서 비교적 좋은 촉매활성을 나타내는 것으로 알려져 있다.⁶ 산화칼슘은 10^{-3} atm 이하의 산소분압에서는 n형 반도체 특성을 보이나 그 이상의 산소분압에서는 p형의 반도체 특성을 나타낸다.⁷ 즉 산화칼슘의 결합구조는 산소압력에 따라 변하며 이러한 전기적 특성은 메탄의 활성화반응에서 우수한 촉매활성을 보이는 것으로 알려진 Sm_2O_3 나 La_2O_3 같은 희토류 금속산화물

이 갖는 전기적 특성과 유사한 면이 있다.⁷ 산화칼슘은 희토류 금속산화물에 비하여 풍부하고 값이 아주 저렴한 경제적인 촉매가 될 수 있다. 본 연구는 메탄 활성화를 위한 산화칼슘계 촉매의 개발을 위한 기초 연구의 하나로서 둘 이상의 원자가를 갖는 전이금속을 불순물로 산화칼슘에 도프 하였을 때 생성되는 결합이 촉매활성에 미치는 영향을 조사하고, 또한 전이금속을 산화칼슘에 담지한 촉매의 활성을 조사하여 전이금속의 산화칼슘 촉매에 대한 도핑효과와 담지효과 중에서 어느 것이 메탄 활성화반응에서 더 중요한 가를 알아보았다. 이를 위하여 둘 이상의 산화물 상태로 존재할 수 있고 산화-환원 순환과정이 용이한 망간을 산화칼슘에 도프한 촉매와 담지한 촉매를 제조하여 이들의 메탄 활성화반응에 대한 촉매효과를 조사하였다. 망간은 MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 등의 여러 산화물상태로 존재할 수 있기 때문에 이러한 효과를 비교하기에 적합한 것으로 생각한다.⁸ 또한 알칼리 금속인 칼륨을 담지한 산화칼슘 촉매의 활성을 조사하여 전이금속인 망간의 담지효과와 비교하였다. 제조한 촉매들에 대하여 X-선 분말회절분석(XRD), X-선 광전자분석(XPS), 주사전자현미경분석(SEM), 시차열분석(DSC), 열무게분석(TG)을 실시하였으며 순수한 산화칼슘과 망간을 도프한 산화칼슘의 전기전도도를 $500\sim 1000^\circ C$ 온도영역과 $10^{-3}\sim 10^{-1}$ atm 산소분압영역에서 측정하였다. 실험결과로부터 촉매의 결합구조, 활성화자리 및 활성화 요인 등을 고체화학적 관점에서 논의하였다.

실 험

산화칼슘은 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (>99%, Aldrich)를 열분해하여 제조하였다. 망간을 도프한 산화칼슘(Mn-doped CaO)을 제조하기 위하여 $Mn(NO_3)_2$ (99.99%, Aldrich)와 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 를 원하는 몰 비가 되도록 평량하여 탈이온수(deionized water)에 녹이고 용액을 $150^\circ C$ 에서 자석 교반기로 저어 주면서 서서히 용매를 모두 증발 시켰다. 그리고 $700^\circ C$ 에서 24시간 동안 가열하고 건조한 산소기체를 20 mL/min으로

흘려주면서 1100°C에서 96시간동안 가열한 다음 50°C/h의 속도로 서서히 실온으로 냉각하였다. 망간을 산화칼슘에 담지한 촉매(Mn/CaO)는 원하는 양의 Mn(NO₃)₂를 탈이온수에 녹인 용액을 CaO분말에 완전히 적셔 150°C에서 건조시키고 500°C에서 24시간동안 가열한 후 건조한 산소기체를 흘려주면서 800°C에서 48시간 동안 가열하였다. 칼륨을 산화칼슘에 담지한 촉매(K/CaO)는 KNO₃를 사용하여 위에서와 같은 방법으로 제조하였다. Mn₃O₄는 MnO₂ (99.9%, Aldrich)를 공기 중에서 1000°C로 가열한 다음 질소기체를 흘려주면서 800°C로 가열하여 제조하였다. 제조한 시료들의 고용체 형성여부와 구조를 확인하기 위하여 X-선 분말회절분석(XRD)을 실시하였다. 분말 시료의 입자크기는 열처리온도, 열처리 시간, 첨가한 물순물 등의 고상 반응 조건에 따라 결정되므로 생성된 결정입자의 크기를 비교하기 위하여 주사전자현미경(SEM)분석을 실시하였다. 표면에 존재하는 화학종에 관한 정보를 얻기 위하여 X-선 광전자분석(XPS, VG ESCALAB)을 실시하였으며 C(1s)(284.3 eV)선을 기준으로 피이크를 보정 하였다. 촉매의 시차열분석(DSC, Stanton Redcraft Co.)은 대기 중에서 분당 5°C의 속도로 가열하여 기준물질인 α-Al₂O₃와 비교하여 측정하였으며 열무게분석(TGA, PTC-10A Rigaku Co.)은 시료를 분당 2°C의 속도로 가열하면서 대기 중에서 측정하였다. 촉매의 전기전도도는 4전자 직류법(four probe dc technique)으로 측정하였으며 전극은 백금 선을 사용하였다. 4개의 백금 전극 중에서 외부의 2개의 전극은 전원(Keithley 220, programmable current source)에 연결하고 내부 두 전극의 부상 전위는 전압계(Keithley 197A digital multimeter)로 측정하였다. 산소분압은 산소와 질소 기체의 혼합물을 사용하였으며 기체 압력은 열전기쌍 압력계(VAP 5, Vacuubrand Co.)와 Pirani gauge(G1/PA, ULVAC Co.)로 측정하였다. 전기전도도는 Valdes식⁹을 이용하여 계산하였으며 측정온도 범위는 500~1000°C, 산소분압의 범위는 10⁻³~10⁻¹ atm 이었다.

촉매반응 실험은 반응기체의 주입장치, 반응기, 분석장치인 기체 크로마토그래피를 모두 하나로 직접 연결시킨 장치(on-line gas chromatography system)를 사용하였다. 반응기는 단방향 흐름 반응기(single-pass flow reactor)로서 외경 1.72 cm, 길이 20 cm인

알루미나 관으로 제작하였고 전기로 내에서 온도를 조절하였다. 반응온도를 정확히 조절하기 위하여 K형 열전기쌍을 한쪽 끝이 밀폐된 알루미나 관(외경 1.59 mm)에 넣어 반응기내에 투입한 촉매시료의 바로 위쪽에 설치하였다. 사용한 메탄, 산소 및 헬륨기체의 순도는 모두 99.99% 이상이었으며 분자체(molecular sieve)에 통과시킨 후 반응기내로 주입하였다. 반응물과 생성물의 기체 혼합물은 열전도도 검출기(TCD)와 불꽃 이온화 검출기(FID)가 부착된 기체 크로마토그래피와 질량분석기(HP 5890 GC/MS)를 이용하여 분석하였다. GC분석에서 물에 의한 피이크를 제거하기 위하여 반응기 출구에 소형 냉각기를 부착하여 생성물중의 수분을 제거하였다. 시료의 채취는 자동적으로 작동하는 10-port Vaico switching valve를 사용하였으며 기체혼합물의 조성은 표준기체(KSRI제조)를 이용하여 결정하였다. 촉매는 분말상태의 시료를 사용하였고 사용한 촉매의 양은 항상 0.5 g 이었으며 시료는 반응기의 중앙부분에 위치하도록 하였다. 반응기내의 자유공간을 최소로 하기 위하여 촉매가 위치한 아래 부분은 알루미나 솜과 알루미나 구슬로 채웠다. 촉매를 반응기에 투입한 후 헬륨기체를 10 mL/min의 속도로 450°C에서 3시간이상 흘려준 다음 원하는 반응온도까지 온도를 상승시킨 후 반응기체 혼합물을 주입하였다. 반응의 표준조건으로서 메탄과 산소의 비는 250 Torr : 50 Torr이고 He기체를 포함한 전체압력은 1기압으로서 전체 기체의 흐름속도는 30 mL/min이며 주입되는 기체의 양은 전자식 질량흐름조절기(AFC 2600-Pro, Allborg Co.)로 조절하였다. 촉매반응은 600~800°C 범위에서 이루어 졌으며 촉매가 없는 반응기(blank test)에 기체반응물을 주입시킨 결과 실험한 온도영역에서 투입된 메탄기체의 2~4%가 일산화탄소와 이산화탄소로 전환됨을 알 수 있었다. 촉매반응에 의하여 생성된 주요 화합물들은 H₂O, CO, CO₂, C₂H₄ 및 C₂H₆ 이었으며 C₃ 화합물들도 미량으로 생성되었다. 기타 자세한 측정방법은 보고한 논문에서와 같다.¹⁰

결 과

시료의 고용체 형성 여부와 상을 조사하기 위하여 X-선 분말회절(XRD)분석을 실시하였다. Table 1은

Table 1. Indexation of X-ray powder diffraction patterns and Nelson-Riley corrections of CaO, Mn-doped CaO, and Mn/CaO catalysts

Catalyst	2θ	h k l	d _{obs}	d _{cal}	F(θ)	a(Å)	1/I ₀
CaO	32.011	1 1 1	2.796	2.780	1.683	4.843	40
	37.154	2 0 0	2.420	2.408	1.416	4.839	100
	53.665	2 2 0	1.707	1.703	0.886	4.830	64
	63.974	3 1 1	1.455	1.452	0.682	4.827	18
	67.207	2 2 2	1.393	1.390	0.629	4.826	18
6.3 mol% Mn-doped CaO	33.436	1 1 1	2.680	2.681	1.601	4.642	47
	38.797	2 0 0	2.321	2.322	1.345	4.642	100
	56.021	2 2 0	1.642	1.642	0.833	4.643	37
	66.822	3 1 1	1.400	1.400	0.635	4.643	13
	70.215	2 2 2	1.340	1.341	0.584	4.643	12
6 wt.% Mn/CaO	23.171	- - -	3.837	Mn ₃ O ₄			9
	32.931	- - -	2.720	Mn ₃ O ₄			17
	33.559	1 1 1	2.670	2.673	1.595	4.625	63
	38.934	2 0 0	2.313	2.315	1.339	4.626	100
	53.375	- - -	1.717	Mn ₃ O ₄			11
	56.231	2 2 0	1.636	1.637	0.829	4.627	48
	64.115	- - -	1.452	Mn ₃ O ₄			7
	65.805	- - -	1.419	Mn ₃ O ₄			7
	67.086	3 1 1	1.395	1.396	0.631	4.628	16
	70.472	2 2 2	1.336	1.336	0.581	4.628	13

일부 촉매에 대한 Miller지수 부여와 2θ에 대한 격자 상수의 Nelson-Riley함수를 수록한 것이다. 질산화물을 열 분해하여 얻은 CaO는 입방정계 구조이며 Nelson-Riley방법을 이용하여 구한 격자상수는 4.815 Å으로서 보고된 문헌(JCPDS File 4-777)의 값인 4.8105 Å과 거의 일치하였다. 산화칼슘과 망간을 도프한 산화칼슘의 구조는 기본적으로 모두 입방정계 구조이었다. 망간을 도프한 산화칼슘과 순수한 산화칼슘의 X-선 회절의 위치는 약간의 차이가 있었으며 격자상수를 도프한 Mn mol%의 함수로 도시하여 그 직선관계로부터 고용체 형성여부를 조사한 결과 12.5 mol%까지는 직선관계를 보였다. 6.3 mol% Mn-doped CaO와 12.5 mol% Mn-doped CaO시료에 대하여 구한 격자상수는 각각 4.644 Å와 4.629 Å으로서 도프한 망간의 양이 증가함에 따라 격자상수는 감소하였다. 도프한 망간의 양이 증가함에 따라 격자상수가 감소하는 이유는 망간의 이온반경(Mn²⁺=97 pm, Mn³⁺=78.5 pm)이 Ca²⁺의 이온반경(114 pm)보다 작기 때문인 것으로 생각 할 수 있다. Table 1에 수록한 바와 같이 산화칼슘에 망간을 담지한 6 wt.% Mn/CaO 촉매의 경우 망간은 원자가 +2와 +3이 혼합된 Mn₃O₄로서 존재하는 것으로 보여진다. Fig. 1은 질

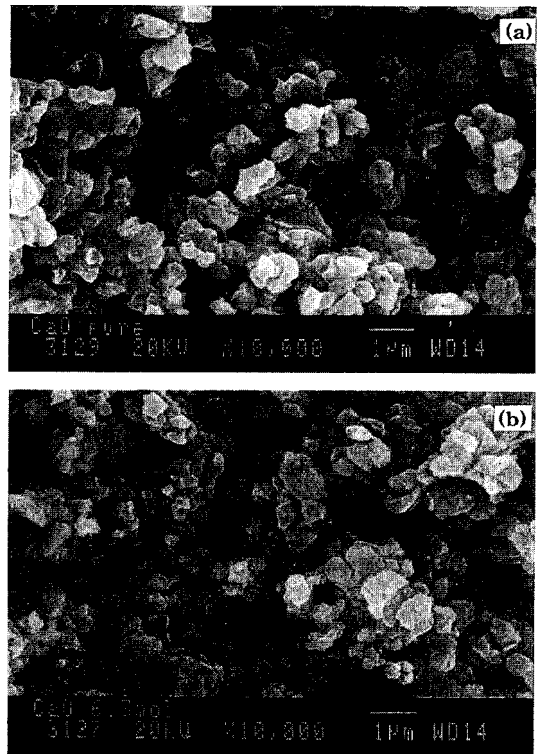


Fig. 1. Scanning electron micrographs of (a) CaO and (b) 6.3 mol% Mn-doped CaO catalysts.

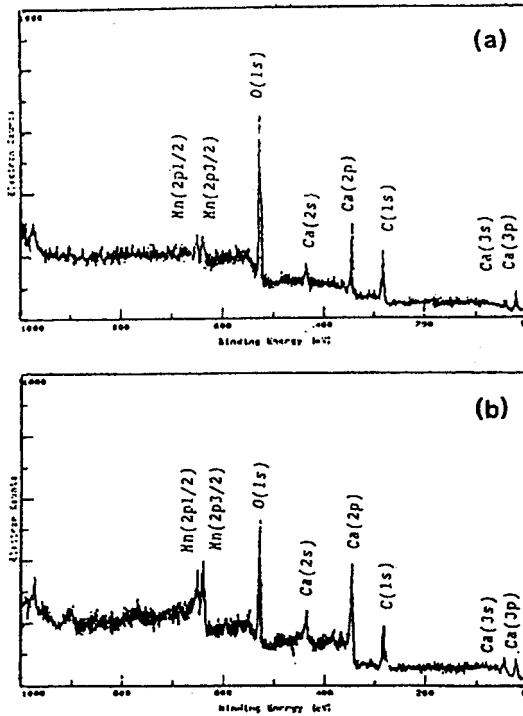


Fig. 2. XPS spectra of (a) 6.3 mol% Mn-doped CaO and (b) 6 wt.% Mn/CaO catalysts.

산화물을 열 분해하여 제조한 순수한 CaO와 6.3 mol% Mn-doped CaO의 주사전자현미경분석(SEM) 사진으로서 두 시료에서 입자의 크기는 별로 차이가 없음을 볼 수 있으며 대체로 결정입자의 크기는 1 μm 이하이다. BET방법으로 측정한 촉매들의 표면적은 모두 12~15 m^2/g 범위의 값들을 갖는 것으로 나타났다. Fig. 2는 6.3 mol% Mn-doped CaO와 6 wt.% Mn/CaO 시료의 XPS 스펙트럼을 비교한 것으로서 6 wt.% Mn/CaO 촉매의 경우 망간이 주로 표면에 존재함을 보여주고 있다. Fig. 3은 6.3 mol% Mn-doped CaO 촉매와 6 wt.% Mn/CaO 촉매를 건조한 기체 산소로 500°C에서 30분 동안 처리한 후 얻은 O(1s) XPS 스펙트럼이다. 6.3 mol% Mn-doped CaO

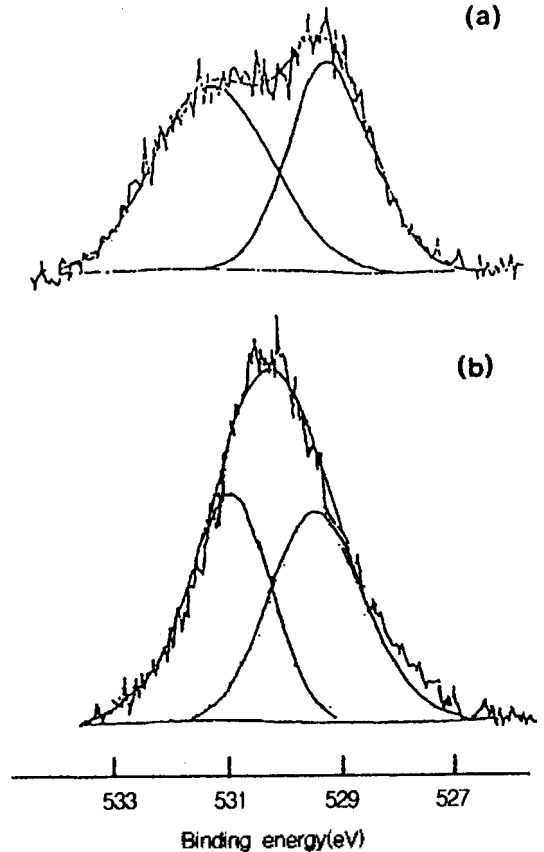


Fig. 3. O(1s) XPS spectra of (a) 6.3 mol% Mn-doped CaO and (b) 6 wt.% Mn/CaO catalysts.

촉매의 경우 529.4 eV와 532.1 eV의 두 위치에서 피크가 나타나는데 529.4 eV는 격자산소의 O(1s) 결합에너지이며 532.1 eV는 O^- 이온의 O(1s) 결합에너지에 해당한다. O^{2-} 와 O^- 의 O(1s) 결합에너지 차이는 2.7 eV로서 Inoue 등¹¹이 순수한 산화칼슘에 대하여 측정된 2.7 eV와 잘 일치한다. 6 wt.% Mn/CaO 촉매는 529.9 eV와 531.3 eV에서 O(1s) 피크가 관측되는데 이들은 각각 산화칼슘과 산화망간의 산소 이온에 기인되는 O(1s) 결합에너지이다. Table 2는

Table 2. XPS binding energies of Mn-doped CaO, Mn/CaO, and K/CaO catalysts

Catalyst	Binding energy (eV)						
	Ca(2p _{3/2})	Ca(2p _{1/2})	O(1s)		Mn(2p _{3/2})	Mn(2p _{1/2})	K(2p _{3/2})
6.3 mol% Mn-doped CaO	346.5	350.1	529.4	532.1	641.3	652.9	-
6 wt.% Mn/CaO	346.4	350.4	529.9	531.3	641.1	652.7	-
6 wt.% K/CaO	346.8	350.3	530.2	531.6	-	-	292.8

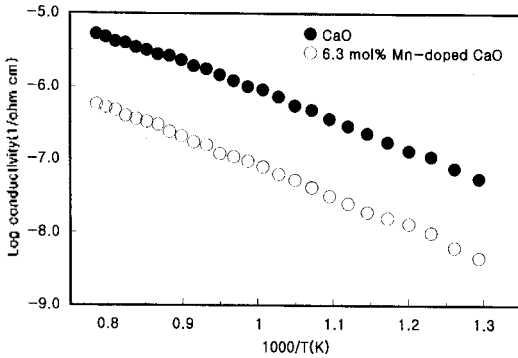


Fig. 4. Electrical conductivity as a function of temperature in the temperature range of 500 to 1000 °C at $P_{O_2}=0.2$ atm for CaO and 6.3 mol% Mn-doped CaO catalysts.

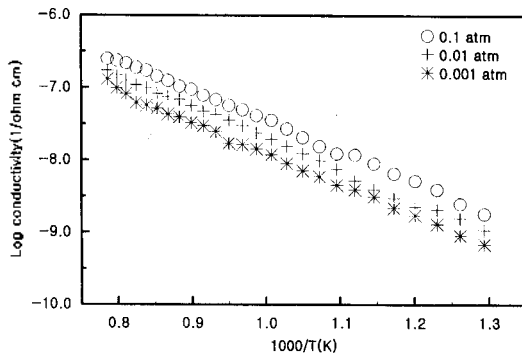


Fig. 5. Electrical conductivity as a function of temperature in the temperature range of 500 to 1000 °C at various P_{O_2} 's for 6.3 mol% Mn-doped CaO catalyst.

각 촉매에 대한 XPS분석결과를 수록한 것이다. Mn-doped CaO 촉매와 Mn/CaO 촉매에 대한 Mn($2p_{3/2}$)의 결합에너지는 각각 641.3과 641.1 eV로서 이 값들은

Mn_3O_4 에 대한 값 641.4 eV¹²에 가까운 값이다. Fig. 4는 CaO와 6.3 mol% Mn-doped CaO의 전기전도도를 $P_{O_2}=0.2$ atm과 500~1000 °C 범위에서 온도의 함수로 측정된 결과로서 망간을 도포한 시료의 전기전도도는 산화칼슘의 전기전도도보다 낮다. Fig. 5는 6.3 mol% Mn-doped CaO 촉매의 전기전도도를 여러 산소 분압에서 측정된 결과로서 실험한 산소분압의 영역에서는 산소압력이 증가함에 따라 전기전도도가 증가하는 p형의 특성을 보인다.

Table 3은 여러 촉매 상에서 메탄의 산화 짝짓기 반응을 700 °C에서 실험한 결과를 수록한 것이다. 순수한 산화칼슘의 C_2 화합물에 대한 선택성(selectivity)은 20.8%로서 Baerns 등이¹³ 측정된 55%나 Siriwardane¹⁴의 33%와는 차이가 있으나 이러한 차이는 시료의 제조조건, 온도, 반응조건, 반응장치 등의 차이에 기인하는 것으로 생각한다. 실험한 촉매들 중에서 6.3 mol% Mn-doped CaO 촉매가 가장 높은 C_2 선택성과 수율을 보였으며 그 값들은 700 °C에서 각각 33.3%와 4.0%이었다. 12.5 mol% Mn-doped CaO 촉매의 경우 C_2 선택성과 수율은 각각 16.3%와 1.7%로서 6.3 mol% Mn-doped CaO 촉매보다도 더 작은 값을 보였다. Table 3에서와 같이 6 wt.% K/CaO 촉매도 30.9%의 좋은 C_2 선택성을 나타내었으며 6 wt.% Mn/CaO 촉매보다도 우수한 활성을 보였다. Fig. 6은 촉매반응 후 회수한 CaO와 6.3 mol% Mn-doped CaO 촉매에 대하여 얻은 DSC 및 TG분석 결과이다. 두 시료 각각 385 °C와 395 °C에서 11 mcal/mg정도의 흡열 피크를 보이며 TG곡선도 급격한 무게감소가 있음을 보여주고 있다. 질량분석기로 분석한 결과 이 피크는 촉매반

Table 3. Catalytic Activity and selectivity for oxidative coupling of methane over various metal oxide catalysts

Catalyst	Conversion (%)			Selectivity (%)			
	CH ₄	O ₂	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ total
CaO	9.7	87	13.3	66.0	14.8	6.0	20.8
Mn ₃ O ₄	15.1	100	3.1	88.1	0	8.7	8.7
6.3 mol% Mn-doped CaO	12.1	90	10.9	55.9	21.8	11.5	33.3
9.1 mol% Mn-doped CaO	10.7	87	14.0	65.9	13.9	6.2	20.1
12.3 mol% Mn-doped CaO	10.6	82	7.0	76.7	10.5	5.8	16.3
6 wt.% Mn/CaO	12.5	81	4.4	82.4	9.0	4.2	13.2
6 wt.% K/CaO	12.9	76	11.1	58.0	21.8	9.1	30.9

Catalyst weight:0.5 g, total flow rate:30 cc/min, $p(CH_4):P(O_2)=250$ Torr:50 Torr, temperature:700 °C. Product selectivity is based on moles of CH₄ converted.

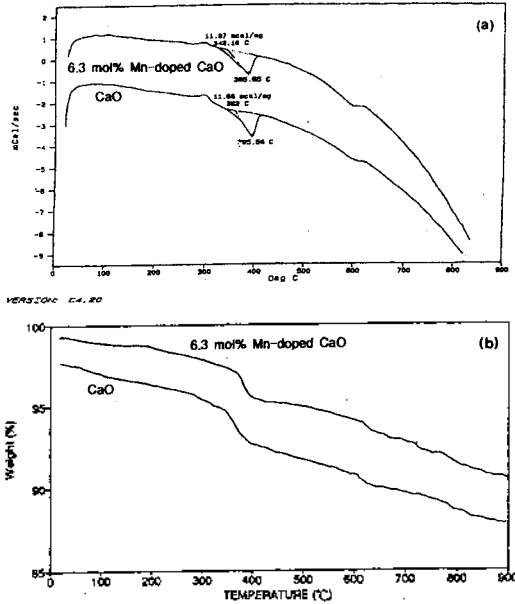


Fig. 6. (a) DSC and (b) TGA curves of CaO and 6.3 mol% Mn-doped CaO catalysts after the oxidative coupling of methane at 700 °C.

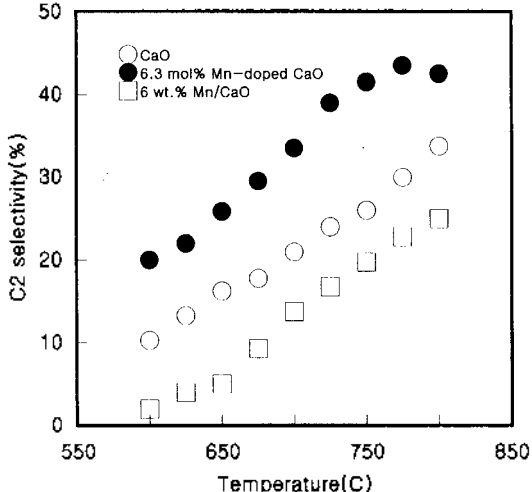


Fig. 7. Variations of C₂ selectivity with temperature for various catalysts.

응을 통하여 촉매 표면에 생성된 수산화 이온이 불분자로서 떨어져 나가기 때문인 것으로 확인되었다. Fig. 7은 CaO, 6.3 mol% Mn-doped CaO, 6 wt.% Mn/CaO 촉매의 C₂ 선택성 변화를 온도의 함수로서 도시한 것이다. C₂ 선택성은 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이며 6.3 mol% Mn-doped CaO 촉

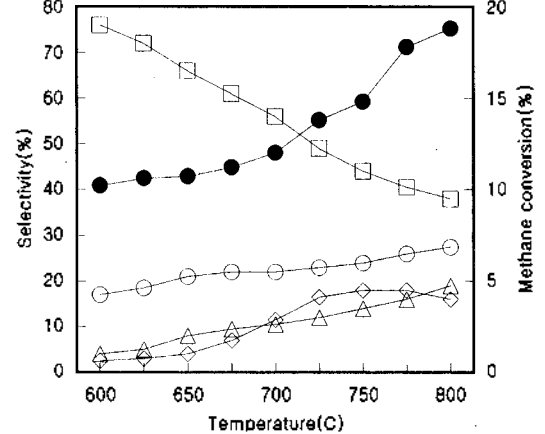


Fig. 8. Variations of methane conversion and product selectivities with temperature for 6.3 mol% Mn-doped CaO catalyst. ●: Methane conversion, △: Carbon monoxide, □: Carbon dioxide, ○: Ethylene, ◇: Ethane

매의 경우 775 °C에서 가장 큰 C₂ 선택성(43%)을 보였다. Fig. 8은 6.3 mol% Mn-doped CaO 촉매에서의 메탄 전환율과 각 생성물에 대한 선택성 변화를 600~800 °C 범위에서 온도의 함수로 도시한 것이다. 메탄의 전환율은 온도가 증가함에 따라서 증가하였으며 CO₂ 선택성은 온도가 증가함에 따라 감소하는 반면에 CO 선택성은 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 에틸렌과 에탄에 대한 선택성은 온도 증가와 함께 약간 증가하는 경향을 보였다.

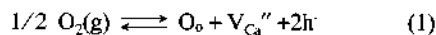
고 함

Table 3에 수록한 바와 같이 산화칼슘은 메탄의 산화 짝짓기 반응에 대한 촉매활성을 보이며 700 °C에서 메탄의 전환율과 C₂ 선택성이 9.7%와 20.8%이다. 6.3 mol% Mn-doped CaO 촉매는 실험한 촉매들 중에서 가장 좋은 활성을 보여 700 °C에서 4.0%의 C₂ 수율과 33.3%의 C₂ 선택성을 나타낸다. 12.5 mol% Mn-doped CaO 촉매의 경우 메탄의 전환율과 C₂ 선택성이 6.3 mol% Mn-doped CaO 촉매보다도 작은 값을 보였다. 적은 양의 망간을 도포한 산화칼슘 촉매의 C₂ 선택성이 증가한다는 것은 도포한 망간에 의하여 메탄을 위한 활성화자리의 농도가 증가하기 때문으로 생각할 수 있다. Fig. 1의 SEM 결과에 나타난 바와 같이 6.3 mol% Mn-doped CaO와 순수한 CaO의 결정입자 크기가 거의 같고 BET 표면적의

크기도 측정된 촉매들 모두가 12~15 m²/g 범위의 값들로서 큰 차이가 없다. 따라서 망간을 도프한 시료의 C₂ 선택성에 대한 증가는 고체반응에 의하여 생성된 결합구조에 기인하는 것으로 생각한다. 6 wt.% Mn/CaO 촉매는 비슷한 양의 Mn을 도프한 산화칼슘 촉매보다도 촉매활성이 현저히 낮다. 이 결과는 둘 이상의 산화상태로 존재할 수 있는 망간에 의하여 메탄이 활성화되는 효과보다는 결합구조의 생성에 의한 효과가 더 중요하다는 것을 의미한다. 또한 Fig. 4에서와 같이 Mn을 도프한 CaO의 전기전도도가 감소하는 실험결과는 촉매활성이 시료의 전기적 특성, 즉 결합구조와 관련이 있음을 나타내는 것이다. 메탄의 산화 짝짓기 반응에서 금속산화물 촉매의 활성화자리에 대하여 많은 연구결과가 보고되었으나 본 실험결과에서와 같이 둘 이상의 원자가로 존재할 수 있는 망간 같은 전이금속의 존재가 반드시 메탄의 활성화를 향상시키지는 않는 것으로 보인다. 금속산화물에서 메탄의 활성화를 위한 다른 활성화 자리로서 표면에 존재하는 활성화된 산소이온을 생각할 수 있다. 금속산화물의 표면에 화학 흡착한 기체산소는 O⁻, O₂⁻, O₂⁻, O²⁻, O³⁻ 등의 상태로 존재할 수 있다. XPS와 EPR 연구에 의하면 주로 표면에 많이 존재하는 O⁻ 나 O₂⁻는 간단한 탄화수소화합물들을 부분적으로 산화(partial oxidation)시키며 O²⁻나 O³⁻는 완전 산화시키는 것으로 알려져 있다.¹⁵ 과산화이온(peroxide ion, O₂²⁻)이 메탄분자를 활성화시킨다는 일부 연구결과들이 있으나 최근의 다양한 분광학적 연구결과들은 촉매표면에 존재하는 O⁻ 이온이 메탄을 부분적으로 산화시키는 활성화 자리라는 일치된 견해를 보여주고 있다.¹⁶ Table 3에 수록한 결과와 같이 실험한 촉매들 중에서 6.3 mol% Mn-doped CaO 촉매가 가장 좋은 C₂ 선택성을 보이는 실험결과는 산화칼슘에 망간이 도프될 경우 메탄을 선택적으로 활성화시킬 수 있는 O⁻ 이온의 농도가 커짐을 의미한다. Fig. 3의 6.3 mol% Mn-doped CaO 촉매에 대한 O(1s) XPS 스펙트럼에서 O⁻ 이온이 상당한 농도로 존재함을 보여주고 있다. O⁻의 생성은 촉매와 기체산소와의 반응에 의하여 생성될 수 있으며 산화칼슘계 촉매에서 이러한 산소종의 생성을 다음과 같이 설명할 수 있다.

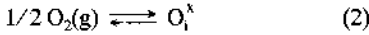
산화칼슘의 결합구조와 확산특성에 관한 연구결과는 극히 제한되어 있어 결합구조와 전기전도 매카

니즘에 관해서는 아직도 명확하게 설명할 수는 없으나 광학적 연구결과에 의하면 띠 간격(band gap)이 7.7 eV로 매우 큰 편이다.¹⁷ 산화칼슘의 띠 간격이 크다는 것은 고유 전자성전도(intrinsic electronic conduction)가 적은 영역에서는 별로 중요하지 않다는 것을 의미한다. 산화칼슘의 비화학양론적 값은 측정 가능할 정도로 크지 않은 것으로 알려져 있다. 따라서 Frenkel 결합이나 Schottky 결합 같은 결합구조가 중요하기 때문에 전기적 특성이나 촉매 특성이 다른 원자간의 금속이온의 첨가에 의하여 영향을 받을 것이다. 일반적으로 알칼리 토금속의 산화물들은 산소 압력의 범위에 따라 p-n전이가 일어나는 것으로 알려져 있다.^{7,18} 즉, 대체로 낮은 산소압력에서는 n형 반도체 특성을 보이나 높은 산소압력에서는 p형 반도체 특성을 보인다. 산화칼슘의 확산실험결과에 의하면 결정 내부와 표면에서의 확산과정이 다르다.¹⁹ 즉 표면에서는 기체산소가 결정 내로 확산하는 외성 확산(extrinsic diffusion)과정이 일어나며 결정내부에서는 양이온과 음이온의 확산과 함께 기체산소의 외성 확산이 혼합되어 일어난다. 실제로 산화칼슘에서는 양이온과 음이온 공위의 생성이 가능하여 이러한 Schottky 결합의 생성을 위한 엔탈피 변화는 6.10 eV 정도인 것으로 알려져 있다.²⁰ 산화칼슘이 다른 금속산화물들에 비하여 메탄의 짝짓기 반응에서 비교적 높은 C₂ 선택성을 나타내는 이유는 기체산소의 외성 확산에 의한 기여가 비교적 크기 때문으로 생각한다. 본 실험에서 산화칼슘과 망간을 도프한 산화칼슘의 전기전도도는 Fig. 5의 실험결과에서와 같이 10⁻³~10⁻¹ atm의 산소분압 영역에서 산소분압이 증가함에 따라 증가하는 p형 반도체 특성을 보인다. 만약 기체산소가 산화칼슘의 격자위치를 확산하여 다음과 같이 금속공위와 전자공위가 생성된다면 시료는 p형의 특성을 나타낼 것이다.

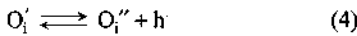


여기서 V_{Ca}''는 유효전하가 -2인 칼슘공위이며 O_o는 격자산소, 그리고 h는 양의 전자공위(positive hole)을 나타낸다. 앞에서 언급한 바와 같이 메탄의 짝짓기 반응에서 C₂ 선택성이 크다는 것은 메탄을 선택적으로 활성화시킬 수 있는 O⁻가 표면에 안정적으로 많이 생성될 수 있기 때문이다. 식 (1)의 과정이 우세하게 일어날 경우 시료는 p형의 전기적 특성

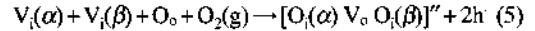
을 보일 것이나 산소가 주로 격자자리(O_o)에 O^{2-} 상태로 존재한다면 O^- 이온의 농도는 낮을 것이므로 C_2 선택성은 낮아질 것이다. 시료의 p형 특성과 일치될 수 있는 O^- 의 생성을 위하여 기체산소가 틈새로 확산하는 경우를 생각할 수 있다. 이 과정은 다음과 같이 쓸 수 있다.



생성된 틈새형 산소(O_i^x)는 다음과 같이 이온화될 수 있다.

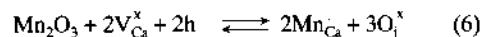


기체산소가 촉매 내로 확산할 수 있다는 것은 시료가 더욱 산화될 수 있음을 의미하며 식 (3)이나 (4)의 과정은 촉매에 전자구멍(h)이 생성됨을 뜻하므로 시료는 실험결과에서와 같이 p형 특성을 나타낼 것이다. 일반적으로 틈새형 산소(interstitial oxygen)는 결정내부에서 이동을 할 수 있으나 표면에서는 이동이 더욱 용이하다. 알칼리 토금속 산화물들의 전기전도에 이온성 전기전도에 의한 부분적인 기여가 있는 이유가 바로 이러한 틈새형 산소이온의 이동성 때문으로 생각한다. 촉매표면 근처에 생성된 O_i^x 는 유효 전하가 -1로서 $O_{(ads)}^-$ 와 같다고 생각할 수 있으므로 O_i^x 는 메탄을 선택적으로 부분 산화시킬 수 있을 것이다. 금속산화물 촉매에 의한 메탄의 산화 짝짓기 반응에서 촉매표면 근처에 있는 틈새형 O_i^x 는 메탄을 선택적으로 부분 산화할 수 있으며 산소이온의 이동도와 C_2 선택성이 관련이 있다는 연구결과는 앞서 보고한 바 있다.²¹ 또한 더욱 많은 수의 O_i^x 가 안정적으로 생성될 수 있는 과정으로서 Willis²²가 제안한 복합결함(defect complex)구조의 존재 가능성도 고려해 볼 수 있다. 여기서 복합결함구조란 O_2 분자가 틈새로 확산되어 틈새형 산소와 산소공위가 동시에 생성된 결합구조를 뜻한다. 이러한 경우 산소공위의 존재로 인하여 틈새형 산소이온의 이동은 촉매표면 근처에서 더욱 용이할 것이다. 예로 UO_{2-x} 에 대한 중성자 회절분석(neutron diffraction)결과는 금속산화물 내에서 이러한 복합결함구조가 실제로 존재한다는 것을 보여주고 있다.²³ 산화칼슘에서의 가능한 복합결함구조 생성과정을 Kröger표기법으로 표시하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.



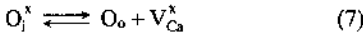
여기서 $V_i(\alpha)$ 와 $V_i(\beta)$ 는 두개의 다른 틈새형 위치를 나타내며 O_o 는 격자산소이다. 식 (5)에서 하나의 산소공위가 생성됨과 동시에 두개의 틈새형 산소이온이 생성된다. 산화칼슘의 경우 기체상태로서 칼슘과 산소를 반응시키면 이산화물($OCaO$)이나 과산화물(CaO_2)의 생성이 가능하고 이 과정은 흡열반응으로서 활성화에너지는 약 40 kcal/mol정도인 것으로 알려져 있다.²⁴ 산화칼슘결정은 식 (5)에 의해 산화가 더 진행된다고 생각할 수 있으며 표면에 형성된 복합결함구조는 $[O_i^-(s) V_o O_i^-(s)]''$ 로 나타낼 수 있을 것이다. 환원시킨 ZnO에 대한 확산반사 스펙트럼(diffuse reflectance spectrum) 연구에 의하면 $[O_i^-(s) V_o]$ 에 기인한 진동흡수가 $18.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 에서 관측된다.²⁵ 복합결함구조가 산화칼슘 촉매 표면 근처에 생성된다면 메탄의 산화 짝짓기 반응에서 C_2 선택성을 높이는 O^- 의 농도가 식 (2)에 의한 것보다도 훨씬 증가될 수 있어 비교적 높은 C_2 선택성을 나타낼 수 있을 것이다.

Table 2에 수록한 바와 같이 6.3 mol% Mn-doped CaO와 6 wt.% Mn/CaO에 대한 Mn($2p_{3/2}$) 결합에너지는 각각 641.3 eV와 641.1 eV로서 관측되었다. Mn($2p_{1/2}$) 결합에너지와의 차이는 모두 11.6 eV로서 산화망간에 대한 값 11.7 eV와 일치한다. Longo 등의²⁶ 연구에 의하면 망간이 과량으로 존재하는 Ca-Mn-O계에서 망간은 +3이나 +4의 산화상태로 존재한다. MnO_2 에 대한 Mn($2p_{3/2}$) 결합에너지는 642.2 eV로서 산화망간 화합물들 중에서 가장 큰 값을 갖는 것으로 알려져 있으며 Mn_3O_4 의 경우 Mn($2p_{3/2}$)와 Mn($2p_{1/2}$) 결합에너지는 각각 641.4 eV와 653.0 eV이다.²⁷ Table 2의 Mn($2p_{3/2}$)의 결합에너지는 Mn_3O_4 에 대한 값에 가까우며, 따라서 망간은 +2와 +3의 원자가가 혼합된 상태로 존재하는 것으로 믿어진다. 산화칼슘에 망간이 Mn^{3+} 상태로 도핑될 경우 틈새형 산소이온의 농도는 다음과정에 의해 더욱 증가될 수 있을 것이다.

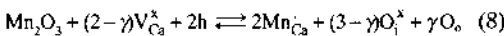


이 식은 전하운반체(carrier)인 h의 농도가 감소함을 나타낸다. 따라서 시료제조과정에서 식 (6)에 의한 결합의 생성이 우세하게 일어난다면 제조한 시료의

전기전도도는 Fig. 4에서와 같이 산화칼슘 보다 낮아지게 될 것이다. 일반적으로 금속산화물의 내부에서 틸새형 산소가 이동하기 위해서는 격자자리의 산소를 틸새자리로 밀어내고 격자자리를 차지하는 메카니즘으로 진행되기 때문에 산소공위를 포함하지 않은 산화물의 경우 산소공위 구조를 갖는 산화물보다도 산소의 이동이 용이하지 않아 산소이온의 이동을 위해서는 훨씬 큰 에너지가 필요하다. 그러나 시료의 표면부근에 생성된 틸새형 산소는 시료내부의 틸새형 산소보다는 비교적 이동이 용이하기 때문에 촉매표면 근처에서는 식 (3)에 의한 틸새형 산소의 이온화가 쉽게 진행되며 이러한 경우 활성화산소 (O^-)의 농도는 증가할 수 있을 것이다. Table 3에서 6.3 mol% Mn-doped CaO 촉매의 C_2 선택성이 CaO 촉매보다 큰 이유는 식 (6)과 (3)에 의하여 표면에서 O_i^- 이온의 농도가 더 증가하기 때문으로 생각한다. 12.5 mol% Mn-doped CaO 촉매의 경우 6.3 mol% Mn-doped CaO 촉매보다도 C_2 선택성이 낮다. 이러한 결과는 식 (6)에 의하여 생성되는 틸새형 산소이온의 농도가 더욱 증가하게 될 때 틸새형 산소들이 열역학적으로 불안정하게 되어 격자위치로 들어가기 때문인 것으로 설명할 수 있다. 이를 반응식으로 나타내면 다음과 같다.

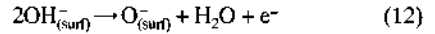
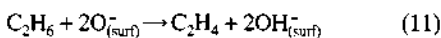
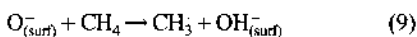


식 (6)에 의해 생성된 틸새형 산소들 중에서 식 (7)에 의해 격자자리로 들어가는 O_i^- 의 농도를 γ 라하고 식 (6)과 (7)을 결합하면 다음과 같이 쓸 수 있다.



즉 틸새형 산소가 격자위치로 들어가게 되면 활성화산소 O_i^- 의 농도는 감소하기 때문에 12.5 mol%의 망간을 도프한 시료의 경우 Table 3의 실험결과와 같이 C_2 선택성은 오히려 감소하게 될 것이다.

O^- 가 메탄을 선택적으로 부분 산화시키는 활성화 자리로 작용할 때 메탄의 부분적 산화에 의한 탈수소 반응에 의하여 에틸렌이나 에탄이 생성되는 일련의 반응과정들을 다음과 같이 생각할 수 있다.



Li/MgO 촉매나 회토류 금속산화물 촉매에 의한 메탄의 부분 산화반응에서 메틸 라디칼이 생성된다는 것이 MIESR(matrix-isolated ESR)연구에 의하여 확인되었다.^{17,28} $O^-_{(surf)}$ 는 표면에 존재하는 활성화 산소를 나타내며 메탄과의 반응에 의하여 OH^- 와 메틸 라디칼을 생성한다. 생성된 메틸 라디칼들은 표면이나 기체 상에서 짝짓기 하여 에탄으로 전환될 수 있으며 생성된 에탄은 다시 $O^-_{(surf)}$ 와 반응하여 에틸렌으로 전환되거나 산화반응이 더 진행되어 일산화탄소나 이산화탄소로 전환될 수도 있다.²⁹ $OH^-_{(surf)}$ 는 Fig. 6의 DSC 및 TG분석결과에서 나타난 바와 같이 식 (12)에 의해 H_2O 로 표면으로 부터 이탈하며 동시에 $O^-_{(surf)}$ 가 다시 표면에 생성된다. $O^-_{(surf)}$ 는 촉매의 표면에서 기체산소의 화학흡착에 의하여 생성될 수 있으며, 또한 촉매 표면 근처에 있는 틸새형 산소의 확산에 의해서도 생성될 수 있다. 시료 내부로부터 표면으로의 틸새형 산소의 확산은 외부압력과의 평형에 의해 결정이 되는 것이므로 무한히 일어날 수는 없다. 그러므로 촉매의 활성화가 지속되기 위해서는 활성화의 O^- 이온이 표면에 계속 존재하여야 하기 때문에 O^- 이온을 표면에 연속적으로 생성시킬 수 있는 반응장치에 대한 연구가 앞으로 필요하다고 생각한다. 본 실험결과에 의하면 강산화제인 산화칼륨은 산화칼슘 촉매에서 전자반계의 역할을 하는 O^- 이온의 농도를 증가시키는 것으로 보인다. Table 3에서 6 wt.% K/CaO 촉매는 CaO보다 큰 C_2 선택성 (30.9%)을 보이며 6 wt.% Mn/CaO 촉매의 C_2 선택성 13.2%보다도 훨씬 큰 값을 나타낸다. 즉 둘 이상의 산화상태로 존재할 수 있어 산화-환원 순환과정이 용이한 망간을 담지한 CaO 촉매보다 칼륨을 담지한 CaO 촉매가 메탄의 활성화에 더 효과적이다. 결론적으로 메탄의 산화 짝짓기 반응을 위한 산화칼슘 촉매에서는 망간이온의 담지효과 보다는 도핑에 의한 결합구조의 생성이 촉매효능을 향상시키는데 더 중요하다. 산화칼슘에서 틸새형으로 존재하는 산소 (O^-)는 메탄을 활성화할 수 있으며 소량의 망간을 도프하므로써 촉매표면에서 O^- 농도를 증가시킬 수 있다고 믿어진다.

본 연구는 1997년도 연세대학교 학술연구비의 지원에 의하여 이루어진 것임.

인용문헌

1. Keller, G. E.; Bhasin, M. M. *J. Catalysis* **1982**, 73, 9.
2. Lee, J. S.; Oyama, S. T. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1988**, 30(2), 249.
3. Campbell, K. D.; Lunsford, J. H. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92(20), 5792.
4. Mooney, C. E.; Anderson, L. C.; Lunsford, J. H. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 6070.
5. Happel, J.; Hnatow, M.; Bajars, L. In *Base metal oxide catalysts*; Marcel Dekker Inc.: New York, 1977; p 1.
6. Koltz, J. H.; Delzer, G. A. *Science* **1986**, 232, 744.
7. Kofstad, P. In *Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides*; Wiley-Interscience: New York, 1972.
8. Burch, R.; Chalker, S.; Squire, G. D.; Tsang, S. C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, 86(9), 1607.
9. Runyan, W. R. In *Semiconductor measurements and instrumentation*; McGraw-Hill Co.: New York, 1975; p 65.
10. Pereira, P.; Lee, S. H.; Somorjai, G. A.; Heinemann, H. *Catalysis Letters* **1990**, 6, 255.
11. Inoue, Y.; Yasumori, I. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1981**, 54, 1505.
12. Oku, M.; Hirokawa, K.; Ikeda, S. *J. Elect. Spect. Relat. Phenomena* **1975**, 7, 465.
13. Carreiro, J. A. S. P.; Baerns, M. *J. Catalysis* **1989**, 117, 396.
14. Siriwardane, R. V. *J. Catalysis* **1990**, 123, 496.
15. Taarit, Y. B.; Naccache, O.; Tench, A. J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1975**, 71(1), 402.
16. Lunsford, J. H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 970.
17. Glasscock, Jr. H. H.; Hensley, E. G. *Phys. Rev.* **1963**, 131, 649.
18. Mitoff, S. P. *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 1383.
19. Gupta, Y. P.; Weirick, L. J. *J. Phys. Chem. Solids* **1967**, 28, 811.
20. Smart, L.; Moore, E. In *Solid state chemistry*; Chapman & Hall Co.: New York, 1992; p 103.
21. Lee, S. H.; Jung, D. W.; Kim, J. B.; Kim, Y. R. *Applied Catalysis A* **1997**, 164, 159.
22. Willis, B. T. M. *Acta Crystallogr. Sect.* **1978**, A34, 88.
23. Sorensen, O. T. In *Crystal chemistry, stoichiometry, spinodal decomposition, properties of inorganic phases*; Alper, A. M., Ed.; Academic Press: New York, 1978; Vol. 5, p 75.
24. Bauschlicher, Jr. C. W.; Partridge, H.; Sodupe, M.; Langhoff, S. R. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 9259.
25. Boccuzzi, F.; Ghiotti, G.; Chiorino, A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **1983**, 79, 1779.
26. Longo, J. M.; Horowitz, H. S. In *Reactivity of Solids*; Wood, J., Ed.; Plenum Press: New York, 1977; p 43.
27. Oku, M.; Hirokawa, K.; Ikeda, S. *J. Elec. Spec. Phenom.* **1975**, 7, 465.
28. Driscoll, D. J.; Martir, W.; Wang, J.-X.; Lunsford, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 58.
29. Campbell, K. D.; Zhang, H.; Lunsford, J. H. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 750.
30. Iwamatsu, E.; Aika, K. *J. Catalysis* **1989**, 117, 416.