

역상마이셀에 의한 나노크기 이산화티탄의 제조 및 브로메이트 광분해 특성

이 만 식^{*} · 홍 성 수^{*} · 박 흥 재^{**} · 정 영 언 · 박 원 우
부산정보대학 환경화학계열 · 부경대학교 화학공학부 · 인제대학교 환경시스템학부
(2002년 7월 4일 접수; 2002년 9월 2일 채택)

A Photocatalytic Degradation of Bromate over Nanosized Titanium Dioxide Prepared by Reverse Micelle

Man-Sig Lee^{*}, Seong-Soo Hong^{*}, Heung-Jai Park^{**},
Yung-Eon Cheong and Won-Woo Park

Group-department of Environment & Chemistry, Busan College of Information Technology, Busan 616-737, Korea

^{*}Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

^{**}School of Environmental Science & Engineering, Inje University, Gimhae 621-749, Korea

(Manuscript received 4 July, 2002; accepted 2 September, 2002)

Nanosized titania sol has been produced by the controlled hydrolysis of titanium tetraisopropoxide(TTIP) in sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate(AOT) reverse micelles. The physical properties, such as crystallite size and crystallinity according to R ratio have been investigated by FT-IR, XRD and UV-DRS. In addition, the photocatalytic degradation of bromate has been studied by using batch reactor in the presence of UV light in order to compare the photocatalytic activity of prepared nanosized titania. It is shown that the anatase structure appears in the 300~600°C calcination temperature range and the formation of anatase into rutile starts above 700°C. The crystallite size increases with increasing R ratio. In the photocatalytic degradation of bromate, the photocatalytic decomposition of bromate shows the decomposition rate increases with decreasing initial concentration of bromate and with increasing intensity of light.

Key words : Nanosized titania, AOT, Reverse micelle, Photocatalytic degradation of bromate

1. 서 론

상수나 해수의 살균 목적으로 강력한 산화력을 갖는 오존의 사용이 최근에 검토되고 있으며, 특히 탈취, 탈색, 탁도의 저하, 암모니아나 아질산의 산화 등의 효과를 가지고 있으므로 수질정화 및 살균의 목적으로 해산어 양식 시스템이나 정수장의 소독에 대해서는 이미 실용화되어 있다. 원수 중의 브롬화이온과 천연 유기물질 등이 존재할 때 오존 처리에 의해 알데히드, Ketoacids, Brominated Haloacetic Acids, Bromate(BrO₃⁻), Bromoform (CHBr₃)

등이 생성되는 것을 보고하고 있으며, 그 중에 브로메이트(BrO₃⁻)이온은 국제암연구협회(IARC)에서 암유발의 가능성을 갖는 2B군 발암성 물질로 구분하고 있고, 미국 환경보호청과 세계보건기구(WHO)에서는 식수에서의 브로메이트 이온 농도 허용치를 25 µg/l 이하로 규정하고 있다. 그리고 여러 학자들에 의해 브로메이트 이온과 같은 유해성 물질을 제거하기 위해 계속적으로 연구가 진행되고 있다.¹⁾

최근 새로운 오염물 처리기술로서 크게 주목을 받고 있는 이산화티탄을 사용한 광촉매에 의한 수처리 방법은 독성이 강하고 생물학적으로도 저항성이 강한 유·무기화합물을 효과적으로 처리할 수 있다고 보고되고 있다.²⁾ 또한 온도, pH, 오염물의 농도 등의 영향도 비교적 작게 나타나므로 처리조건에 있어서도 제약이 거의 없다. 그밖에도 상온

Corresponding Author : Won-Woo Park, Group-department of Environment & Chemistry, Busan College of Information Technology, Busan 616-737, Korea
Phone : +82-51-330-7125
E-mail : parkww@bit.ac.kr

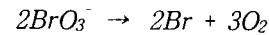
및 상압에서 처리가 가능하다는 것과 낮은 농도에서도 분해속도가 감소하지 않으므로 미량 유해물질의 제거에 적합하다는 것 등 많은 장점을 지니고 있으며, 특히 2차 오염물질의 생성이 거의 없다는 것이 가장 큰 장점이라 할 수 있다. 이러한 이유로 광촉매들 중에서 무독성이며, 화학적으로 안정하고, 자체 내에서 산화·환원이 가능하며 폭넓은 응용범위를 가지는 TiO₂ 미세입자 제조 방법에 대해 꾸준히 연구되고 있다.³⁾

또한 나노재료에 대한 연구는 세계적으로 큰 관심을 모으고 있으며, 전 세계적으로 나노구조 재료에 대한 시장이 급격히 성장하고 있다. 나노입자 제조 기술은 물체를 원자 또는 분자 단위로 제조할 수 있는 기술을 말하며, 입자의 성능은 입자의 크기와 크기분포에 커다란 영향을 받는다. 나노재료는 통상 100 nm이하의 입자로 이루어지며, 일반적인 벌크 재료에 비해 기계, 전기, 전자, 화학적인 특성이 탁월하여 기능성 소재 및 환경분야를 중심으로 모든 분야에서 각광을 받고 있으며, 이에 대한 연구가 광범위하게 진행되고 있다.^{4,5,6)}

광촉매라는 측면에서 TiO₂ 입자가 작아짐으로 일어나는 변화 중 가장 주목할 만한 것은 광여기된 전자/정공들의 재결합을 주도하는 메카니즘에 있어서 차이가 일어난다. 벌크 입자의 경우 전자/정공은 주로 벌크 내부에서 일어나는 volume recombination에 의해 소비되게 된다. 하지만 입자가 작아지게 되면 volume recombination은 줄어들게 되고 표면에 전자 및 정공 밀도가 증가하여 surface recombination이 주도적인 소비원으로 작용하게 된다.

본 연구에서는 나노크기의 TiO₂를 제조하기 위해 마이크로에멀전법을 이용하였으며, 나노입자 제조시 가장 널리 사용되고 안정성에서 우수한 성질

을 갖는 음이온의 AOT (sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate) 계면활성제를 사용하였다. AOT/C₆H₁₂/H₂O 계에서 열역학적 안정성, 단분산 및 구형의 역상마이셀 형성에 대해서는 Moran 등의 연구를 참고하였다.⁷⁾ 유기용매인 싸이클로헥산에 분산된 구형의 역상마이셀에 W/O 형태의 마이크로에멀전이 형성되면, TiO₂의 전구 물질인 titanium tetraisopropoxide(TTIP)를 가하여 가수분해반응을 거쳐 나노입자를 제조하였다. 또한 마이크로에멀전을 이용한 나노입자 제조시 R (H₂O/TTIP)비에 따른 입자의 크기와 모양, 크기분포, 결정성 등에 미치는 영향에 대해 알아보기 위하여 XRD, FT-IR, UV DRS 등을 사용하여 분석하였다. 그리고 제조된 광촉매의 반응 특성을 조사하기 위하여 회분식 반응기를 사용하여 브로메이트의 광분해 활성 실험을 하였으며, 브로메이트 분해 반응식은 아래와 같다.



2. 실험 재료 및 방법

2.1. 시약 및 촉매의 제조

TiO₂ 촉매의 전구물질 TTIP(97%, Aldrich Chem. Co. Inc. USA), 용매 cyclohexane(99.5%, Junsei Chem. Co., Ltd. Japan)은 시약특급을 구입하여 그대로 사용하였고, 계면활성제 AOT(99%, Sigma, D-0885 lot 40K2617)는 시약특급을 구입하여 70 °C 진공오븐에서 48시간 건조시켜 사용하였으며, 가수반응에 필요한 물은 탈 이온화된 증류수를 사용하여 역상마이셀(reverse micelle)화하여 마이크로에멀전법에 의해 TiO₂를 제조하였으며, 그 반응mechanism을 Fig. 1, 제조 방법에 대한 공정도를 Fig. 2에 각각 나타내었다.

반응기에 cyclohexane 300 cc를 첨가한 후 AOT

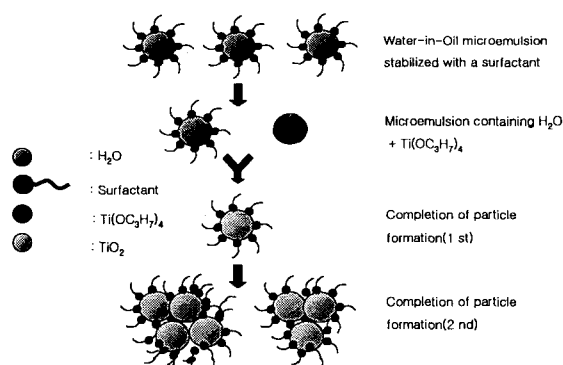


Fig. 1. Formation of particles from reverse microemulsions.

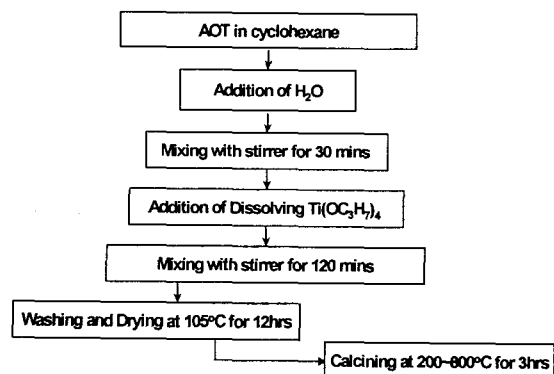


Fig. 2. Preparation schemes of TiO₂ nanoparticles by microemulsions.

0.045 mol을 가하여 교반속도 550 rpm에서 용해될 때까지 교반한다. 용해 후 조건에 따라 해당하는 양의 증류수를 투입하여 역상마이셀 형성을 유도하기 위해 30분간 계속해서 교반한 다음 조건에 해당하는 양의 TTIP를 서서히 투입한 후 1시간 정도 계속 교반하여 결정화하였다.

상기의 제조된 제품을 회수하여 침전물에 포함되어 있는 유기물과 계면활성제를 1차 제거하기 위하여 원심분리기(10,000 RPM, 3분)를 사용하여 에탄올과 증류수로 세척한 후 분리하였으며, 2차로 Soxhlet 추출기를 사용하여 에탄올로 24시간 깨끗이 세척하였다. 이렇게 제조된 침전물을 건조기에서 105 °C, 12시간 건조시킨 다음, 200~800 °C의 공기 분위기에서 3시간 동안 소성시킨 후 분쇄하여 촉매를 제조하였다.

2.2. 나노입자의 특성 분석

촉매가 광원으로 부터 나오는 에너지의 흡광용량 측정 및 전자와 정공의 재결합속도가 결정되는 띠틈 측정용을 위해 DRS(UV/VIS/NIR Photospectrometer, Shimadzu Co.)로 흡광도를 측정하고 Planck's 식을 이용하여 띠틈을 계산하였다.

제조된 촉매의 결정구조 및 미세 결정크기를 알아보기 위하여 X-선 회절분석기(XRD, D/MaXIC, Rigaku Co.)를 사용하였다. 또한 X-선 회절 피크에 상응하는 라인의 넓이로부터 미세 결정크기 L 을 Scherrer 식을 사용하여 아래와 같이 구하였다.⁸⁾

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

제조된 결정입자의 정확한 화학 구조와 분자 결합 상태를 살펴보기 위하여 FT-IR Spectrophotometer(Bruker, IFS-88, Germany)를 사용하였으며,

pellet은 KBr, 파장 범위 400~4000 cm^{-1} 에서 관찰하였다.

2.3. 반응 실험

광촉매적 특성을 알아보기 위해 반응물 브로메이트에 대한 광활성 능력을 조사하였으며, 반응물의 초기농도는 30, 50 ppm, 촉매의 첨가량은 0.4 g/L, 반응액의 pH는 7로 일정하게 하여 실험하였다. 반응물은 일정 시간마다 채취하였으며, 반응물과 생성물의 분석은 Ionpac AS4A-SC(4 mm) 컬럼을 사용하여 유속 1.67 ml/min에서 Ion Chromatograph (Model : DX-120, DIONEX)로 분석하였다.

반응장치는 회분식 반응기, 광원, 산소공급장치, 냉각장치 및 교반기 등으로 이루어져 있으며, Fig. 3에 나타내었다. 반응기는 pyrex로 제작되었으며 침적타입으로 되어 광원이 촉매 표면에 최대한 접촉할 수 있도록 하였다. 광원으로는 21 W, 42 W의 3파장 형광등(DASE Co.)을 각각 사용하였고, 광원에 의한 반응물의 온도 상승을 고려하기 위해 항온조를 사용하여 25 ± 2 °C로 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. UV-DRS 분석

반도체형 광촉매는 가시광선 또는 자외선에 의해 활성화되어 산화·환원반응을 일으키기 때문에 이를 이용하여 기상 또는 액상에 존재하는 유기·무기오염 물질을 제거하는 것이 가능해진다. 광촉매는 일반적인 촉매와는 달리 상온에서 가시광선 또는 자외선과 같은 빛 에너지에 의해 전자(e^-)와 정공(h^+)을 생성하게된다.

예를 들면, n형 반도체에 띠틈 에너지(band gap energy) 이상을 갖는 빛이 조사되면, 전자

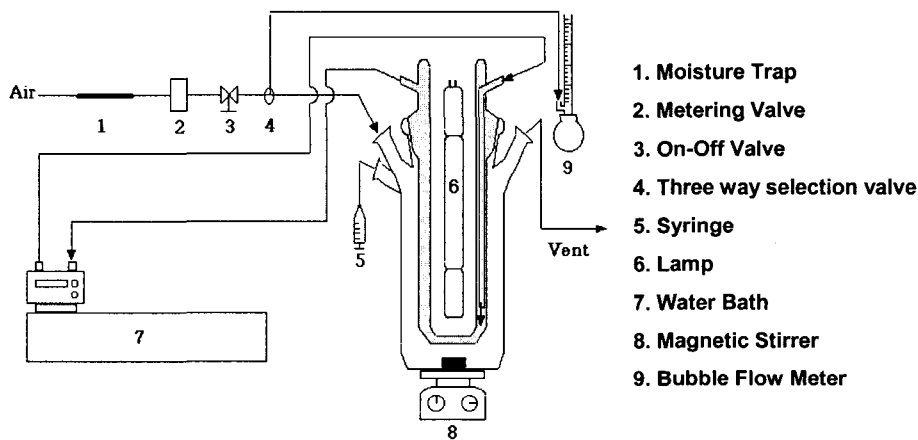


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus.

(electrons)들은 광여기되어 valence band로부터 conduction band로 이동되고, valence band에는 전자들이 사라진 자리에는 정공들이 남게 된다. 이렇게 생성된 전자들은 conduction band 에너지에 해당하는 환원력을 갖게 되며, 정공들은 valence band 에너지에 해당하는 산화력을 갖게 된다. 이들 photoelectron들과 photohole들은 재결합되어 열에너지를 생성시키거나, 각각 서로 다른 산화·환원 반응에 참가하여 분리된다.⁹⁾

따라서 광촉매 반응에서 빛 에너지에 의해 반응성에 영향을 줄 수 있는 것은 촉매가 UV lamp로부터 나오는 에너지를 얼마나 잘 흡수할 수 있는가를 나타내는 흡광용량(light-absorption capacity)과 전자와 정공의 재결합속도가 결정되는 띠간격 등이다.

제조된 촉매의 에너지 흡수율과 띠간격을 알아보기 위해 500 °C에서 소성된 촉매를 UV-DRS로 흡광도를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

일반적으로 띠간격이 클수록 그 보다 작은 에너지를 가지는 빛을 흡수할 수 없기 때문에 자연히 에너지 흡수율이 떨어지게 된다. 따라서 소성온도 500 °C에서 R 비에 따라 제조된 촉매의 흡광도를 측정된 결과 대부분의 촉매는 약 430 nm 이하에서 모두 흡수되는 것을 관찰할 수 있고, 이 흡광도를 Planck's 식을 사용하여 띠간격을 계산한 결과 약 3.1 eV를 가지는 것으로 나타났다.

3.2. X-선 회절분석

촉매는 소성온도에 따라 결정구조, 기공크기, 표면적 등과 같은 성질들이 크게 영향을 받으며 이에 따라 촉매의 반응활성이 결정되기 때문에, 소성온도는 촉매의 제조과정에서 매우 중요한 변수로 작

용한다. 문헌에 보고된 바에 의하면 anatase에서 rutile로의 전환 온도는 450 °C에서 1200 °C까지인데, 전구체의 성질과 구조 및 입자제조 조건 등에 의존한다. 대부분의 화학적인 방법으로 제조된 TiO₂는 준 안정한 anatase의 결정구조를 가지며 열처리를 하면 rutile 상으로 변한다

Fig. 5와 Table 1은 W₀(H₂O/AOT) 비 5, R 비 2의 조건에서 제조된 입자의 소성온도에 따른 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 소성전의 제조된 입자는 대부분 비결정성을 가지며, 소성은 TiO₂ 입자의 결정성을 개선하는데 일반적으로 사용되고, 소성온도가 증가하면서 TiO₂ 입자는 비결정성 구조에서 anatase 상으로, anatase에서 rutile 상으로 점차 변환된다. 비결정성 구조에서 anatase 구조로의 상변화는 400 °C에서 600 °C의 온도 범위에서 완전히 일어났고, 100~300 °C의 소성온도에서는 다른 소성온도와 비교했을 경우 아직 비결정성 구조가 존

Table 1. Structure and crystallite size of nanosized TiO₂ powders by XRD

Calcination Temperature (°C)	XRD	
	Structure	Crystallite size ^a (nm)
200	Amorphous	5
300	Anatase	8
400	Anatase	8
500	Anatase	11
600	Anatase	14
700	Anatase/Rutile	25
800	Rutile/Anatase	47

^a : obtained by Scherrer equation

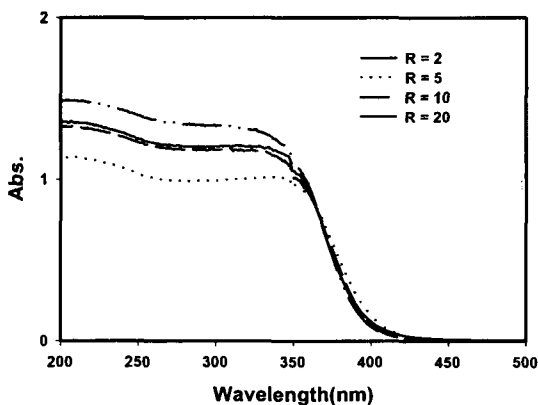


Fig. 4. Diffuse Reflectance Spectra of nanosized TiO₂ powders(W₀=5) calcined at 500°C.

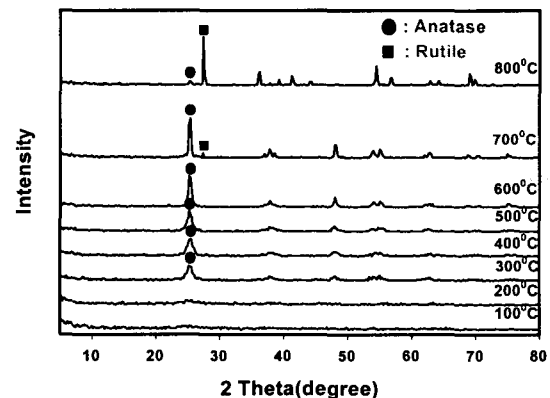


Fig. 5. XRD patterns of nanosized TiO₂ powders prepared at different calcination temperature.

역상마이셀에 의한 나노크기 이산화티탄의 제조 및 브로메이트 광분해 특성

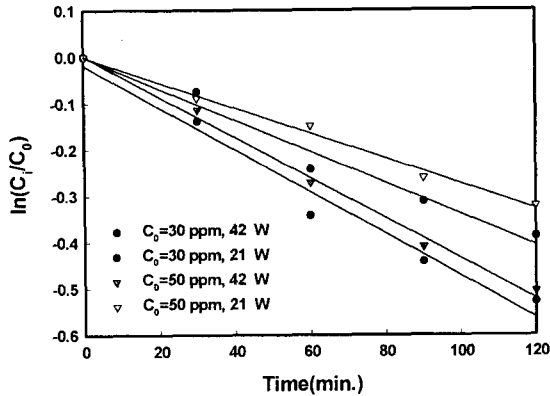


Fig. 7. Effect of initial concentration of bromate and intensity of light on the photocatalytic decomposition of bromate over TiO₂ nanoparticles.

재하는 것으로 관찰된다. 소성온도 700 °C에서 노출된 입자는 anatase 상이 rutile 상으로 변환되기 시작하여 800 °C에서는 거의 rutile 상으로 전환되는 것을 확인할 수 있다. 또한 소성온도가 높을수록 결정성 및 결정크기는 증가하는 것으로 나타났으며, Table 1에서 Scherrer 식에 의해 계산된 평균 입자의 크기는 소성온도 200 °C에서 5 nm의 결정크기를 가지고, 같은 조건으로 제조된 입자를 800 °C로 소성하였을 경우 47 nm로 결정이 약 10 배정도 성장하는 것을 확인할 수 있다.

3.3. FT-IR 분석

음이온 계면활성제 AOT를 사용하여 제조한 결정입자의 화학구조와 분자결합 상태를 살펴보기 위해 W₀ = 5, R = 2의 조건에서 제조된 미립자를 공

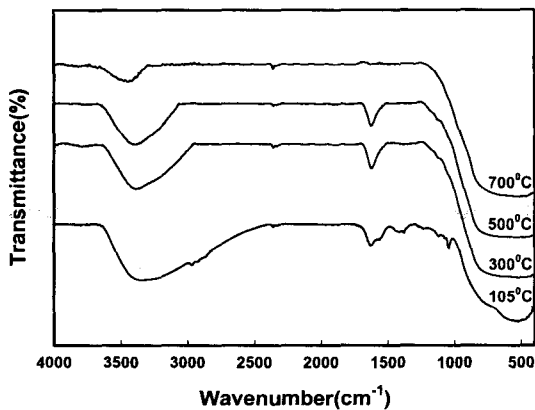


Fig. 6. FT-IR spectra of nanoparticles calcined at various temperature and prepared at W₀=5, R=2.

기분위기에서 105 °C, 24시간 건조한 입자와 건조 후 공기분위기에서 300 °C, 500 °C, 700 °C 3시간 각각 소성한 TiO₂ 입자를 FT-IR로 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 시료의 전처리 는 메탄올로 세척한 후 100 °C에서 12시간 동안 진공 건조기에서 건조하였다.

105 °C에서 건조만 수행한 입자는 900 cm⁻¹에서 1300 cm⁻¹ 범위 영역의 유기물에 의한 흡수 피크와 3400 cm⁻¹ 부근과 1620 cm⁻¹ 부근의 -OH 기에 의한 흡수 피크들이 상당히 강한 강도로 나타났다. 제조된 입자를 300 °C로 소성하였을 경우 900 cm⁻¹에서 1300 cm⁻¹ 범위 영역의 유기물에 의한 흡수 피크는 현저히 감소하였고, 700 °C로 소성하였을 경우 3400 cm⁻¹ 부근과 1620 cm⁻¹ 부근의 -OH 기에 의한 흡수 피크는 거의 나타나지 않았다. 따라서 계면활성제를 사용하여 제조된 입자 표면의 유기물질은 소성온도 약 300 °C에서 거의 제거되지만, 반면 화학적 흡착수 또는 Ti와 결합된 -OH 기는 소성온도 약 700 °C에서 제거되는 것을 알 수 있다.

이 결과는 Wang 등이 Ti(OBuⁿ)로부터 제조한 TiO₂ 분석 결과와 비슷한 경향을 보여주었다.¹⁰⁾

3.4. 반응 실험

일반적으로 오염물의 처리에 있어서 광촉매 반응은 1차 반응을 띠면서 Langmuir-Hinshelwood 반응기구를 따른다고 알려져 있다.^{11,12)}

즉 이 반응은 다음과 같은 속도식으로 표시 될 수 있으며,

$$-\frac{dc}{dt} = kc$$

또한 위 식을 적분하면 다음과 같이 된다.

$$C = C_0 \exp(-kt)$$

여기서 C₀는 브로메이트의 초기 농도이고, k는 속도상수이다. k는 반응조건 즉, 반응온도, 빛의 성질, pH 등에 따라서 달라지게 되고, 또한 이 값이 커질수록 반응성이 커진다는 것을 의미한다.

Table 2. Apparent first-order constant(k') of bromate at different reaction conditions

Conditions ^a		k' (x10 ⁻³ min ⁻¹)
30 ppm	21 W	3.4
	42 W	4.5
50 ppm	21 W	2.7
	42 W	4.4

^a : initial concentration of bromate and intensity of light.

$W_0 = 5$, $R = 2$, 소성온도 500 °C의 조건으로 제조된 촉매의 광분해 활성을 알아보기 위해 반응물 브로메이트에 대한 광활성 능력을 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 7과 Table 2에 각각 나타내었다.

Fig. 7은 브로메이트의 초기 농도와 광원의 세기에 따라서 광분해한 결과이며 C_0 는 브로메이트의 초기 농도이고, C_t 는 광분해에 따른 반응기 내의 브로메이트 농도이다. Table 2는 각 반응 조건에서 브로메이트의 환원 속도상수이다. 본 실험 결과에서 브로메이트의 초기 농도가 낮을수록 광원의 세기가 증가할수록 광활성은 우수한 것으로 나타났고, 광원의 세기 42 W, 초기 농도가 30 ppm일 경우 속도상수 0.0045 min^{-1} 로 가장 우수하였다.

광원의 세기가 21 W, 42 W는 일반적인 형광등에서 나오는 빛의 광량이며 반응시간 120 분 경과 후 약 40% 정도가 분해되는 것으로 나타났다. 이들의 결과는 광촉매 TiO_2 상에서 태양광 또는 상용화된 형광등을 광원으로 사용하여 수중에 존재하는 브로메이트의 광분해를 유도할 수 있다는 것을 시사하고 있다.

4. 결 론

마이크로에멀전을 이용하여 나노크기의 TiO_2 입자를 제조하였고, 이 때 R ($\text{H}_2\text{O}/\text{TTIP}$)비에 따른 입자의 물리적 특성과 수중에 존재하는 브로메이트에 대한 광분해 활성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 제조된 촉매는 소성온도가 높을수록 결정성 및 결정크기는 증가하였고, 소성온도 400~600 °C에서 비결정성 구조에서 anatase 구조로, 700 °C에서 anatase 상이 rutile 상으로, 800 °C에서는 거의 rutile 상으로 전환되는 것을 확인할 수 있었으며, 약 300 °C 부근에서 잔류된 유기물질은 거의 제거되었다.
- 2) 제조된 TiO_2 는 약 430 nm 이하의 파장을 흡수하였으며, 띠틈간격은 약 3.1 eV를 나타내었고, 결정크기는 5~47 nm를 가졌다.
- 3) 브로메이트 광분해 반응에서 반응물의 초기 농도가 낮을수록, 광원의 세기가 증가할수록 광활성은 우수하였으며, 광원의 세기 42 W, 초기 농도가 30 ppm일 경우 속도상수 0.0045 min^{-1} 로 나타났다.

참 고 문 헌

1) Hong, S. S., M. S. Lee, J. H. Kim,

B. H. Ahn, K. T. Lim, and G. D. Lee, 2002, Photocatalytic Decomposition of Bromate over Titanium Dioxides Prepared Using, Sol-Gel Method, *J. Ind. Eng. Chem.*, 8, 150.

2) Palmisano, L., V. Augugliaro, M. Schiavello, and A. Sclafani, 1989, Influence of Acid-base Properties on Photocatalytic and Photochemical processes, *J. Mol. Catal.*, 56, 284.

3) Jang, H. D., S. K. Kim, and S. J. Kim, 2001, Effect of particle size and phase composition of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties, *J. Nano. Res.*, 3, 141.

4) Suryanyana, C. and Froes, F. H., 1992, The Structure and Mechanical Properties of Metallic Nanocrystal, *Metall. Trans.*, 23A, 1071.

5) Alivisatos, A. P., 1995, Semiconductor Nanocrystal, *MRS Bull.*, Aug., 23

6) Reddy, K. M., C. V. G. Reddy, and S. V. Manorama, 2001, Preparation, Characterization, and Spectral Studies on Nanocrystalline Anatase TiO_2 , *J. Sol. Stat. Chem.*, 158, 180.

7) Moran, P. D., J. R. Bartlett, G. A. Bowmaker, J. L. Woolfrey, and R. P. Cooney, 1999, Formation of TiO_2 Sols, Gel and Nanopowders from Hydrolysis of $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ in AOT Reverse Micelles, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 15, 251.

8) Cullity, B. D., 1978, Elements of X-Ray Diffraction., Adison-Wesley, Reading, MA.

9) Ha, H. Y. and M. A. Anderson, 1996, Photodegradation of Organic Pollutants in Water Using Metal-Supported TiO_2 Catalysts Prepared by Sol-Gel Techniques, *HWAHAK KONGHAK*, 34, 356.

10) Wang, Z. C., J. F. Chen, and X. F. Hu, 2000, Preparation of nanocrystalline TiO_2 powders at near room temperature from peroxopolytitanic acid gel, *Mater. Letters*, 43, 87.

11) Wolf, K., A. Yazdani, and P. Yates, 1991, Chlorinated Solvents : Will The Alternatives be Safer?, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 41, 1055.

12) Turchi, C. S. and D. F. Ollis, 1990, Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants : Mechanisms Involving Hydroxylradical Attack, *J. Catal.*, 122, 178.