

Fe 이온이 담지된 BEA 제올라이트 촉매의 열처리 온도에 따른 N₂O 분해반응에 대한 영향

정기림 · 이승재 · 유인수 · 문승현[†]

한국에너지기술연구원
305-343 대전광역시 유성구 장동 71-2
(2013년 4월 9일 접수, 2013년 6월 20일 수정본 접수, 2013년 7월 16일 채택)

Effect of Fe Ion-Exchanged BEA Zeolite Catalysts on N₂O Decomposition Reaction Following Heat-treatment Temperatures

Gi-Rim Jeong, Seung-Jae Lee, In-Soo Ryu and Seung-Hyun Moon[†]

Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 9 April 2013; Received in revised form 20 June 2013; accepted 16 July 2013)

요 약

철 이온을 담지시킨 BEA 제올라이트에서 N₂O가 분해되는 반응을 조사하여 열처리 온도가 촉매의 활성에 미치는 영향을 고찰하였다. N₂O 분해 반응 실험 결과, Fe/BEA 촉매에 대한 열처리 온도가 증가함에 따라 N₂O 분해 활성이 현저히 줄어들었다. 열처리 온도의 증가에 따른 Fe/BEA 촉매의 입자모양 및 크기의 변화는 크지 않았지만, 열처리 온도 증가에 따라 비표면적이 크게 줄어들었다. 또한 열처리온도가 증가함에 따라 β 구조의 결정성이 크게 낮아지는 것을 확인하였고, 열처리 온도가 높아질수록 SiO 구조는 증가하거나 크게 변화가 없는 반면, Fe가 골격구조와 결합된 구조는 감소하는 것으로 판단되었다. 이와 같은 결과로 열처리 온도의 증가에 따라 알루미늄과 Fe가 결합된 β 구조가 붕괴되어 N₂O 분해활성이 크게 저하되는 것으로 사료된다.

Abstract – The effect of heat-treatment temperature on the activity of catalysts was studied by investigating N₂O decomposition reaction in Fe ion-supported BEA Zeolite. As a result of N₂O decomposition reaction experiment, N₂O decomposition activity significantly decreased as heat-treatment temperature of Fe/BEA catalyst increased. the shape and size of the particles of Fe/BEA catalyst following the rise of heat-treatment temperature did not display a significant change. But following the rise of the heat-treatment temperature, its surface area was significantly reduced. Also it was confirmed that as the heat-treatment temperature rose, the crystallization of β structure was greatly reduced. And as heat-treatment temperature rose, while SiO structure either increased or did not exhibit much change, the structure of Fe bonded with lattice structure was speculated to decrease. From the stated results, it was concluded that the increase of heat-treatment temperature became the cause of the declined activity of catalysts by destruction of its β structure of bonding aluminium and Fe atoms.

Key words: N₂O, Catalyst, Zeolite, Heat Treatment, Structure

1. 서 론

N₂O는 교토의정서에 의해 제한되고 있는 6가지 온실가스 중 하나로 알려져 있다. 대기 중 N₂O의 농도가 현재의 2배로 증가하면 오존 농도는 약 10% 감소하는 것으로 알려져 있다[1]. 대기 중에 존재하는 N₂O는 적외선을 흡수하여 온실효과를 유발함으로써 지구온난화에 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며, N₂O가 지구 온난화에 미치는 영향은 CO₂가 미치는 영향의 약 10% 정도지만 대기 중에서 자연적으로 저감되는데 약 150년 정도가 소요되기 때문에 지구온난화

지수(GWP: Global Warming Potential)가 CO₂에 비해 310배 높은 것으로 알려져 있어 지구온난화에 미치는 영향을 무시할 수 없는 상황이다[2-4].

N₂O 직접분해 반응은 촉매를 사용한 Winter의 연구[5]를 시작으로 금속촉매, 단일 산화물, 복합 산화물, 페롭스카이트 산화물, 담체 산화물, 제올라이트 촉매 등 다양한 연구가 시행되었다. CuO, CoO, Fe₂O₃, MgO, IrO₂, SiO₂, CeO₂, MnO₂ 등의 순수 산화물을 이용한 반응실험에서도 산소에 의한 활성의 감소가 나타나면서 복합 산화물에 대한 연구가 활발히 진행되었다. 금속 성분이 도핑된 산화물이나 높은 온도에서 녹는 산화물, 스피넬 구조, 페롭스카이트 구조를 갖는 촉매를 사용하면서 단순히 분해활성만 보는 것이 아니라, 촉매 상에

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: shmoon@kier.re.kr

서 일어나는 현상을 이해하기 위한 연구가 실시되었다. 특히 전이금속인 Co, Ni, Cu, Mn 등을 제올라이트에 담지시킨 촉매에 대해서 활발한 연구가 진행되었고, 특히 Fe를 이온 교환한 촉매가 우수한 활성이 있다고 보고되었다[6-8].

촉매에서 일어나는 N_2O 분해반응은 두 단계의 반응을 거치는데 먼저 N_2O 가 질소분자와 활성점에 흡착된 산소원자로 분해되는 반응(1)되고 두 번째 단계는 N_2O 가 질소분자와 첫 번째 단계에서 촉매 활성점에 흡착되어 있던 산소와 반응하여 질소와 산소로 분해되는 반응(2)이다. 여기서 두 번째 단계가 Rate-determining step이다[6].



하수슬러지의 유동층 소각 시 N_2O 의 배출량은 일부의 경우 500 mg/Nm³까지 높은 것으로 보고되었다. 이러한 소각공정에서 나오는 온실가스는 지구 온난화에 어느 정도 영향을 미치게 된다[9]. 이를 줄이고자 N_2O 저감 촉매를 적용하였다. 하수슬러지를 운전하는 소각온도는 보통 800 °C 대에서 운전하는 데 이 과정에서 촉매가 영향을 받을 수 있다고 판단되어 열처리 온도별 촉매활성을 확인하였다.

본 연구에서는 BEA zeolite를 Fe로 이온 교환 후 열처리한 Fe/BEA 촉매를 가지고 N_2O 분해 반응 실험을 수행하였다. 이 때 촉매 열처리온도에 따라 N_2O 전환율을 조사하였고, 열처리온도에 따른 전환율의 변화 원인을 규명하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

분말형태의 BEA 제올라이트(Zeolyst, CP814E, $SiO_2/Al_2O_3=25$)를 석영관에 담고, 전처리된 담체를 제조하였다. 상온에서 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 수용액에 제올라이트를 넣고 자석식교반기를 이용해 15시간 동안 교반하여주었다. 이온 교환이 끝나면 감압 여과하여 100 °C 공기 중에서 건조하였다. 위의 과정을 2번 더 반복하였다. 위의 과정이 끝난 촉매를 각각 500 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C static air에서 4시간씩 열처리하였다.

2-2. 분해 반응

N_2O 분해 반응에는 석영관을 반응기로 사용하였다. 반응기 중간에 퀴츠울을 사용해 촉매를 고정시켜주었다. 촉매량은 0.5 g을 넣었다. 총유량 4 L/min이고 공간속도 176000/h이었다. 반응기에 혼합된 반응가스를 주입해서 촉매와 반응할 수 있도록 하였다. 이 때 가스의 조성은 하수슬러지의 유동층 소각 시 발생하는 배가스를 기준으로 하여 N_2O 338 ppm, NO 155 ppm, NO_2 21 ppm, SO_2 96 ppm, CO_2 7.23%, H_2O 3.3%, O_2 11.2%가 되도록 반응가스를 혼합하였다. 전기로를 사용하여 반응기의 온도를 10 °C/min의 속도로 상온에서 850 °C 까지 승온시켰다. 그리고 100 °C 부터 50 °C 간격으로 가스를 채취해 N_2O 의 농도를 측정하였다. 반응 후 가스의 농도 측정을 위하여 수분트랩을 이용해 수분을 제거한 가스를 분석기에서 측정하였다. 측정기는 FTIR (Thermo scientific, NICOLET iS10, 2M-Gas cell)을 사용하여 분석하였다.

2-3. 촉매 특성 분석

전자현미경(SEM, HITACHI, S-4800)을 사용하여 5.0 kV에서 촉

매표면을 관찰하였다. BET 흡착장치(Micromeritics, Tristar)로 N_2 흡착 등온선을 구하여 촉매의 비표면적을 계산하였다. 500 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C의 온도로 열처리한 촉매를 분석하였다. 촉매의 결정성을 확인해보기 위해 X-ray Diffraction (XRD, Rigaku, D/MAX2500H)을 이용하였다. 분석 전 시료를 ~350 mesh로 체를 친 후, 40 kV, 100 mA의 조건에서 $CuK\alpha 1$ radiation ($\lambda=154.05$ pm)을 사용하여 20~80° 범위에서 0.02° 간격으로 분석을 수행하였다. 이 때 촉매를 공기분위기에서 10 °C/min로 승온하여 100 °C 간격으로 1100 °C까지 측정하였다. 촉매의 구조변화를 파악하기 위해 FTIR (Thermo scientific, NICOLET iZ10, Smart iTR Basic)을 이용해 샘플을 분석하였다. 분석 후 샘플에서 백그라운드 제거를 위해 분석 전 백그라운드를 먼저 수집하였다. 각 시료의 스펙트럼을 얻기 위해 FTIR beam을 400~4000 cm^{-1} 범위에서 해상도를 8 cm^{-1} 로 하여 샘플 당 32번 스캔하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. N_2O 분해반응

Fe 이온을 이온 교환시킨 BEA 제올라이트에 대해 열처리 온도에 따라 N_2O 분해반응 활성을 조사한 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 1000 °C 이상의 온도에서 열처리된 촉매의 활성이 크게 떨어지는 것으로 나타났다. Table 1에 전환율이 100%가 되는 온도(T100%)를 정리하였다. 500 °C 열처리촉매는 650 °C, 900 °C 열처리촉매는 600 °C, 950 °C 열처리촉매는 700 °C, 1000 °C 촉매는 800 °C에서 활성이 100%가 되었다. 1050 °C에서 열처리한 촉매는 조사된 온도 범위에서 활성을 보이지 않았다. 열처리 온도가 높은 촉매가 T100% 역시 높은 것을 확인할 수 있다. 이러한 활성의 저하를 촉매의 입자 모양과 구조적 특성분석을 통해 조사하였다.

3-2. 촉매분석

500 °C, 1050 °C에서 열처리한 Fe/BEA SEM 사진을 Fig. 2(a)와 (b)에 각각 나타냈다. 500 °C에서 열처리한 촉매의 사진에서 관찰되

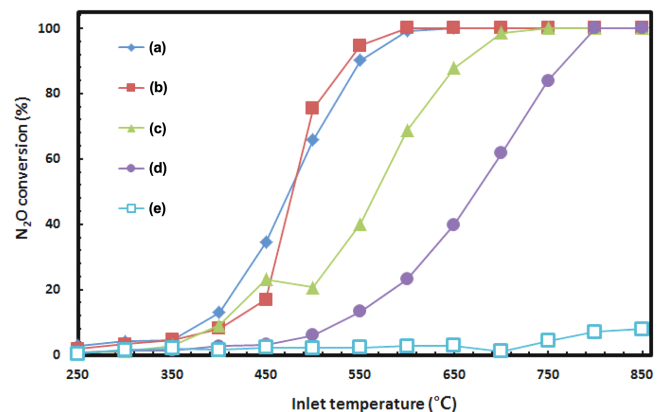
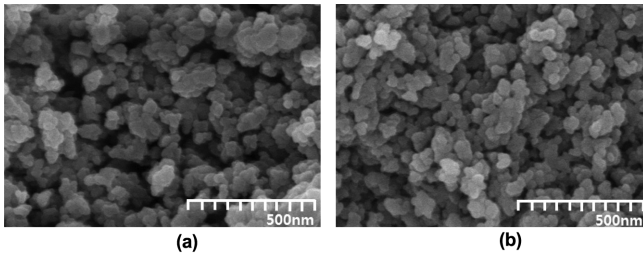


Fig. 1. Heat treatment temperature effect of Fe/BEA catalyst on N_2O Conversion: (a) Heat treatment temperature 500 °C, (b) Heat treatment temperature 900 °C, (c) Heat treatment temperature 950 °C, (d) Heat treatment temperature 1000 °C, (e) Heat treatment temperature 1050 °C, Reaction Total Flowrate: 4 L/min, space velocity: 176000/h, Reaction condition: N_2O 338 ppm, NO 155 ppm, NO_2 21 ppm, SO_2 96 ppm, CO_2 7.23%, H_2O 3.3%, O_2 11.2%.

Table 1. N₂O Conversion Comparison Over Heat Treatment Temperature 500 °C and 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C Catalysts

Sample	Heat treatment temperature	T _{100%} (°C) ^a
T500	500 °C	650
T900	900 °C	600
T950	950 °C	700
T1000	1000 °C	800
T1050	1050 °C	n.m ^b

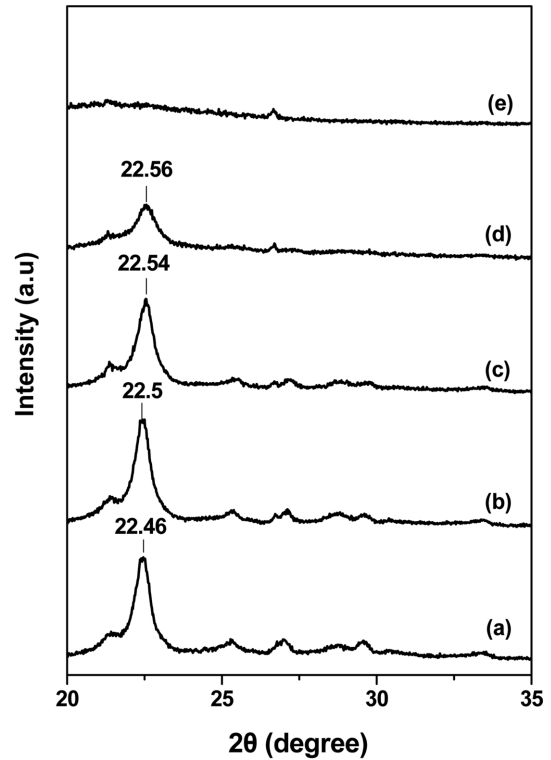
^atemperature for 100% of N₂O conversion^bnot measurable.**Fig. 2. SEM images of heat-treated zeolite catalysts. (a) Heat treatment temperature: 500 °C, (b) Heat treatment temperature: 1050 °C.****Table 2. BET surface area of heat-treated zeolite catalysts**

Sample	BET surface area (m ² /g)
T500	518.85
T900	407.70
T950	343.68
T1000	161.09
T1050	74.76

는 모습은 여러 입자들이 뭉쳐져 있는 모양이고, 입자 크기는 약 20~30 nm 구성되어 있는 것을 확인했다. 1050 °C에서 열처리한 촉매도 입자의 크기와 모양이 유사했다. 촉매의 입자모양과 크기는 열처리 온도에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

Table 2에는 500 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C에서 열처리한 촉매의 BET 표면적을 정리했다. 500 °C에서 열처리한 촉매의 비표면적은 518.85 m²/g, 900 °C에서 열처리한 촉매의 비표면적은 407.70 m²/g, 950 °C에서 열처리한 촉매의 비표면적은 343.68 m²/g, 1000 °C에서 열처리한 촉매의 비표면적은 161.09 m²/g, 1050 °C에서 열처리한 촉매의 비표면적은 74.76 m²/g로 열처리온도가 높을수록 촉매의 비표면적이 더 작은 것을 확인할 수 있다. 이는 세공들이 열처리 온도의 증가에 따라 감소하면서 비표면적이 줄어든 것으로 판단된다. 이러한 비표면적의 감소는 제올라이트의 구조에 영향을 미칠 수 있을 것으로 판단되어 XRD와 FTIR 분석이 수행되었다.

Fe/BEA 촉매의 X-선 회절패턴을 Fig. 3에 나타냈다. 500 °C 열처리 시 22.46°에서 나타나던 피크가 열처리 온도가 높아질수록 증가하여 1000 °C에서 열처리한 촉매는 22.56°에서 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 해당피크는 JCPDS를 통해 Al₂O₃·SiO₂라 판단되어진다[14]. 또한, Dzwigaj 등은 일반적으로 22.6° 근처에서 나타나는 피크는 β 구조의 수축/팽창을 추적하는 데 사용한다 하였다[15-17]. 따라서 처리온도가 높아짐에 따라 22.46°에서 22.56°로의 피크가 이동하는 것은 β 구조의 수축을 의미하는 것으로 사료된다. 또한 열처리 온도가 1100 °C로 증가함에 따라 22.6° 부근의 피크가 크게

**Fig. 3. XRD patterns of heat-treated zeolite catalysts. measured at (a) 25 °C, (b) 500 °C, (c) 900 °C, (d) 1000 °C, (e) 1100 °C.**

감소하는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 XRD 분석에서 피크 세기로 분석시료의 결정화도를 확인할 수 있다[18]. 따라서 22.6° 부근의 피크 감소는 해당 구조의 결정성이 낮아지는 것으로 해석할 수 있으며, 이로부터 열처리온도가 1100 °C로 증가함에 따라 제올라이트의 β 구조가 감소하는 것으로 판단된다. 따라서 촉매의 열처리 온도가 1100 °C까지 증가하면 열에 의해 제올라이트의 β 구조가 수축하여 변형이 진행되고, 그 이상의 온도에서는 구조가 붕괴되어 결정성을 잃은 것으로 사료된다. 또한 이러한 현상의 원인은 다음의 FTIR의 결과로 증명된다.

500 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C에서 열처리한 촉매 시료들의 FTIR 분광 분석 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 500 °C에서 열처리한 촉매에서는 1234 cm⁻¹(피크 a'), 1093 cm⁻¹(피크 b'), 802 cm⁻¹(피크 c) 파장에서 주 피크가 관찰되었고, 968 cm⁻¹와 900 cm⁻¹ 파장에서 피크들이 관찰되었다. 제올라이트의 구조는 tetrahedra에서 TO₄ (T=Si or Al)로 이루어져 있다. 일반적으로 IR 테이터의 피크를 구분하면 950~1250 cm⁻¹에서 나타나는 피크는 비대칭으로 당겨져 있는 형태(OTO)를 나타내고, 650~790 cm⁻¹ 파장은 대칭적으로 당겨져 있는 형태(←OTO→)를 나타내며, 420~500 cm⁻¹에서 나타나는 피크는 T-O가 구부러져있는 형태를 가리킨다[11]. Dzwigaj 등은 Nb 이 이온교환된 BEA 제올라이트의 경우에 797~802 cm⁻¹의 피크는 Si-O-Si 대칭적으로 당겨진 형태에 해당하고, 1223~1238 cm⁻¹에 해당하는 피크는 Nb이 결합되어있는 tetrahedral sites의 특정배열과 관련 있는 것으로 보았으며[19] 1097 cm⁻¹의 피크는 Si-O에 해당한다고 하였다[13]. 그리고 960~970 cm⁻¹에서 관찰되는 피크는 전이금속의 결합과 관련있다 하였다[15]. 위의 피크들은 Fe가 이온 교환된 BEA 제올라이트를 사용한 본 실험의 FTIR 결과에서도 유사하게 관측된

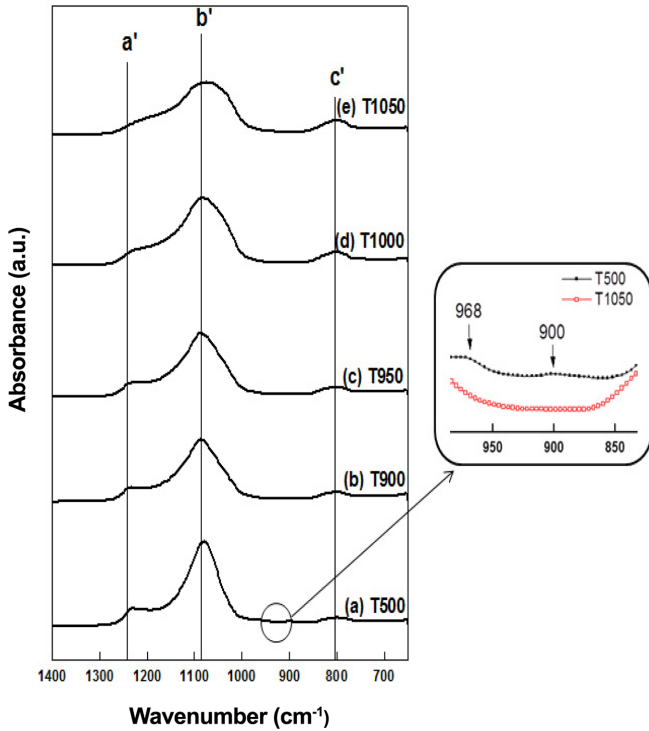


Fig. 4. FTIR spectra of heat-treated zeolite catalysts: (a) T500, (b) T900, (c) T950, (d) T1000, (e) T1050.

Table 3. IR data between 400 cm^{-1} and 1400 cm^{-1} of zeolite structure

Wavelength (cm^{-1})	Structure
797-802	Si-O-Si [19]
960-970	incorporation of transition metals [15]
1093	Si-O [13]
1234	Specific arrangement of tetrahedral sites [19]

다. 따라서 500 °C 열처리 촉매에서 802, 1093 cm^{-1} 의 피크는 SiO의 구조와 관련 있고 968, 1235 cm^{-1} 에서 보이는 피크는 Fe 이온이 제올라이트 골격에 결합된 구조와 관련 있는 것으로 사료된다. 900 °C에서 열처리된 촉매에서는 500 °C에서 열처리된 촉매에서 나타났던 주 피크 1234 cm^{-1} (피크 a'), 1093 cm^{-1} (피크 b'), 802 cm^{-1} (피크 c')는 유사하게 나타났지만 900, 968 cm^{-1} 에서 보였던 피크는 보이지 않았다. 한편 950 °C 열처리된 촉매에서는 피크 b'와 피크 c'가 나타났지만, 피크 a'는 크게 줄어들었고, 900 °C 열처리 촉매와 마찬가지로 900, 968 cm^{-1} 에서 보였던 피크는 보이지 않았다. 1000 °C와 1050 °C에서 열처리된 촉매에서도 이와 유사한 경향이 관찰되었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 802 cm^{-1} 의 피크 c'가 다소 증가하는 것으로 나타났으며, 이는 Si-O-Si의 구조가 증가되었음을 내포한다. 이러한 현상은 제올라이트 격자 내의 알루미늄이 제거되면서 Si-O-Si의 구조가 추가로 형성되었기 때문으로 사료되었다. 한편 열처리 온도의 증가에 따라 1234 cm^{-1} 의 피크 a'가 감소하였다. Dzwigaj 등은 FTIR의 1223~1238 cm^{-1} 파장 범위에서 나타나는 제올라이트 BEA의 특성이 tetrahedral 자리의 특정배열과 관련된 것으로 보고하였다[15]. 또한 제올라이트 골격에 존재하는 Nb와 같은 전이금속이 제올라이트 단위셀의 파라미터를 증가시킴으로써 위의 파장 범위에서 피크가 관찰되는 것으로 제안하였다. 따라서 본 연구에 1234 cm^{-1} 의 파장에서 관

찰된 피크는 BEA 제올라이트의 tetrahedral 골격구조와 결합되어 있는 Fe 이온에 의해 나타나는 것으로 보이며, 열처리 온도 증가에 따른 a' 피크의 감소는 구조 내 Fe의 감소와 관련되어진다고 사료된다. 따라서 열처리 온도가 증가함에 따라 SiO 구조는 증가하거나 크게 변화가 없는 반면, Fe가 골격구조와 결합된 구조는 감소하는 것으로 사료된다. XRD 결과에서 언급된 바와 같이 열처리 온도 증가에 따라 변형되고 붕괴된 β 구조 내에 있던 알루미늄과 Fe가 β 구조의 격자에서 제거되었고 이로 인해 N_2O 의 분해활성이 감소하는 것으로 판단되었다.

N_2O 분해반응을 위해서는 골격 내 알루미늄과 Fe 이온이 필요하며, 열처리 온도의 증가에 따라 알루미늄과 Fe가 결합된 β 구조가 붕괴되면서 N_2O 분해 활성이 크게 저하되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

Fe 이온이 담지된 BEA 제올라이트 촉매를 500 °C의 온도에서 열처리를 할 경우 100% N_2O 전환율이 600 °C의 온도에서 일어난다. 그러나 열처리 온도가 950 °C 이상인 촉매는 N_2O 전환율이 크게 저하된다. 이러한 촉매활성의 저하는 열처리 온도가 증가함에 따라 BEA 제올라이트에서 알루미늄과 Fe 원자가 결합되어 있는 β 구조가 붕괴되었기 때문인 것으로 나타났다. 따라서 Fe 이온이 담지된 BEA 제올라이트 촉매는 800~900 °C 온도에서 안정적으로 사용가능하지만, 1000 °C 이상의 온도에서부터 활성이 크게 저하되므로 유동층 소각시 800~900 °C 대의 온도에서 운전하는 것이 촉매의 활성에 영향을 미치지 않는다고 사료된다.

감 사

이 논문은 환경부 “차세대에코이노베이션기술개발사업”의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Korea Institute of Energy Research, “Development of Catalyst and Process for Simultaneous Reduction of $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_x$ by Using Single Reductant in Stationary Sources,” 1-2(2010).
2. Perez-Ramirez, J., Kaptejin, F., Mul, G. and Moulijn, J., “Direct N_2O Decomposition over Ex-framework FeMFI Catalysts. Role of Extra-framework Species,” *Catal. Today*, **76**, 55-74(2002).
3. Yang, W. H. and Kim, M. H., “Catalytic Reduction of N_2O by H_2 Over Well-characterized Pt Surfaces,” *Korean J. Chem. Eng.*, **23**, 908-918(2006).
4. Shen, Q., Li, L., Li, J., Tian, H. and Hao, Z., “A Study on N_2O Catalytic Decomposition Over Co/MgO Catalysts,” *J. Hazard. Mater.*, **163**, 1332-1337(2009).
5. Winter, E. R. S., “The Decomposition of Nitrous Oxide on Metallic Oxides Part II,” *Catal.*, **19**, 32-40(1970).
6. Leglise, J., Petunchi, J. O. and Hall, W. H., “ N_2O Decomposition Over Iron-exchanged Mordenite,” *J. Catal.*, **86**(2), 392-399(1984).
7. Park, J.-H., “Kinetics of N_2O Decomposition over Fe-TNU-9 Zeolite,” *Eng. Chem.*, **20**(4), 453-458(2009).
8. Lee, S. J. and Moon, S. H., “Simultaneous Catalytic Reduction of NO and N_2O over Pd-Rh Supported Mixed Metal Oxide Honey-

- comb Catalysts - Use of H₂ or CO as a Reductant,” *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **47**(1), 96-104(2009).
- National Institute of Environmental Research, “Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for Waste Incineration,” 152(2009).
 - Cambor, M. A., Corma, A. and Perez-Pariente, J., “Synthesis of Titanoaluminosilicates Isomorphous to Zeolite Beta, Active As Oxidation Catalysts,” *Zeolites*, **13**, 82-87(1993).
 - Reddy, J. S. and Sayari, A., “A Simple Method for the Preparation of Active Ti Beta Zeolite Catalysts,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **94**, 309-316(1995).
 - Li, C. and Wu, Z., “Microporous Materials Characterized by Vibrational Spectroscopies,” Chinese Academy of Sciences.
 - Dzwigaj, S., Massiani, P., Davidson, A. and Che, M., “Role of Silanol Groups in the Incorporation of V in b Zeolite,” *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **155**, 169-182(2000).
 - Caullet, P., Hazm, J., Guth, J., Joly, J., Lynch, J. and Raatz, F., “Synthesis of Zeolite Beta from Nonalkaline Fluoride Aqueous Aluminosilicate Gels Original,” *Zeolites*, v12, p240 (1992).
 - Dzwigaj, S., Millot, Y., Methivier, C. and Che, M., “Incorporation of Nb(V) into BEA Zeolite Investigated by XRD, NMR, IR, DR UV-vis, and XPS,” *Microporous Mesoporous Mater.*, **130**, 162-166(2010).
 - Dzwigaj, S., Peltre, M. J., Massiani, P., “Incorporation of Vanadium Species in a Dealuminated β Zeolite,” *Chem. Commun.*, **1**, 87-88(1998).
 - Dzwigaj, S., “Evidence of Three Kinds of Tetrahedral Vanadium (V) Species in vsi β Zeolite by Diffuse Reflectance UV-visible and Photoluminescence Spectroscopies,” *J. Phys. Chem. B*, **104**(25), 29, 6012-6020(2000).
 - Bayati, B., Babaluo, A. A. and Karimi, R., “Hydrothermal Synthesis of Nanostructure NaA Zeolite: The Effect of Synthesis Parameters on Zeolite Seed Size and Crystallinity,” *J. European Ceram. Soc.*, **28**, 2653-2657(2008).
 - Baran, R., Millot, Y., Onfroy, T., Krafft, J.-M. and Dzwigaj, S., “Influence of the Nitric Acid Treatment on Al Removal, Framework Composition and Acidity of BEA Zeolite Investigated by XRD, FTIR and NMR,” *Microporous Mesoporous Mater.*, **163**, 122-130(2012).