

요소를 이용한 수열합성의 합성시간에 따른 Hexaaluminate 제조의 영향

김서영, 박지윤, 이영우*

충남대학교 에너지과학기술대학원
34134 대전광역시 유성구 대학로 99

(2019년 8월 26일 접수; 2019년 9월 16일 수정본 접수; 2019년 9월 16일 채택)

Effects of Hexaaluminate Manufacturing on the Synthetic Time of Hydrothermal Synthesis Using Urea

Seo Young Kim, Ji Yun Park, and Young Woo Rhee*

Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University
99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

(Received for review August 26, 2019; Revision received September 16, 2019; Accepted September 16, 2019)

요 약

전 세계적으로 환경오염에 대한 관심이 높아지고 있으며, 이를 해결하기 위한 기술개발 또한 활발하게 이루어지고 있다. 특히 열을 사용하는 분야에서는 연소로 인해 대기환경 오염물질이 많이 발생하고 있는 상황이다. 연소 촉매는 완전 연소와 연소온도를 낮춰 NO_x와 CO를 줄이는 기술이다. 기존 연소 촉매는 귀금속 촉매를 사용하여 값이 비싸고 합성공정이 복잡하다. 본 연구는 요소를 이용하여 고온 연소촉매인 헥사알루미늄네이트를 제조하였으며, 합성시간에 따른 물성을 조사하였다. 그리고 이 촉매를 이용하여 연소 성능 및 특성을 평가하였다. 온도가 증가하면서 변화하는 메탄 전환율은 두 가지 패턴으로 나타났다. 1 h, 9 h, 12 h의 전환율이 비슷하게 나타났고, 3 h, 6 h의 전환율이 유사한 패턴을 나타내었다. 합성시간이 6 h에서 9 h로 증가하면서 메탄 연소 성능이 급격하게 증가하였으며, T50이 되는 온도는 약 745 °C로 나타났다. 9 h 합성된 연소촉매의 성능이 가장 우수하게 나타났으며, 이 연소촉매의 NO_x 배출은 없었고, CO의 최대 배출량은 72 ppm으로 나타났다.

주제어 : 고온 연소촉매, 헥사알루미늄네이트, 요소

Abstract : Interest in environmental pollution is increasing all over the world, and technology development to solve it is actively carried out. In areas where heat is used, especially, combustion is causing countless pollutants in the air environment. Combustion catalyst is a technology that reduces NO_x and CO by lowering combustion temperature and enabling complete combustion. Traditional combustion catalysts are expensive and complex in the synthesis process using precious metal catalyst. In this study, hexaaluminate, a high-temperature combustion catalyst, was manufactured using urea, and the properties were investigated according to the synthesis time. The combustion performance and characteristics were evaluated using this catalyst. As the temperature increased, the changing methane conversion rate was shown in two patterns. The conversion rates for 1 hour, 9 hours, and 12 hours were similar, while the conversion rates for 3 hours and 6 hours showed similar patterns. Methane combustion performance increased rapidly as the synthesis time increased from 6 hours to 9 hours, whereas the temperature at T50 was approximately 745 °C. The performance of the synthesized combustion catalyst for 9 hours was optimum as the NO_x emission of this combustion catalyst was not present and the maximum emission of CO was 72 ppm.

Keywords : High temperature combustion catalyst, Hexaaluminate, Urea

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ywrhee@cnu.ac.kr; Tel: +82-42-821-5688; Fax: +82-42-822-8995

1. 서론

연소촉매란 천연가스나 탄화수소, 일산화탄소, 휘발성 유기 화합물 등을 화염연소보다 낮은 온도에서 안정적으로 완전 산화시키는 촉매이다. 기존의 상용화된 연소촉매는 주로 백금을 사용하는 귀금속 촉매를 사용하고 있으며, 저온 활성이 우수하나 600 °C 이상의 고온에서 비활성화가 급격하게 일어나며, 가격 또한 고가이다. 망간이나 코발트를 기본으로 한 페로브스카이트 산화물은 높은 완전 산화 활성을 보이며[1-2], 고온에서 소결로 인한 표면적의 급격한 저하를 동반한다고 보고되었다[3]. 그에 비하여 헥사알루미늄네이트(hexaaluminate) 복합 화합물구조 형태의 촉매는 1,200 °C 이상의 고온에서도 넓은 표면적을 유지하여 뛰어난 열적 안정성을 보인다[3-4]. 상용으로 가장 널리 사용되는 알루미늄 지지체를 중심으로 고온 내열성을 향상시키기 위한 연구들이 진행되었다[5-7]. 알루미늄나 담체에 금속원소를 첨가하여 알루미늄의 고온 결정성장이나 상변이를 지연시켜 고온 내열성을 향상시킬 수 있다. Ba나 Sr이 첨가된 헥사알루미늄네이트 구조는 1200 °C 이상의 고온에서도 높은 내열성을 가지고 있는 것으로 보고하였다[4,8]. 또 헥사알루미늄네이트 구조에 Mn과 같은 전이금속을 치환시킴으로써 고온에서 필요한 촉매 활성을 확보하였다. 첨가물 없이 알루미늄의 제조 조건과 전구체의 제법 등을 달리하면서 고온 내열성을 확보하려는 시도도 함께 진행되었다. Mao and Vannice et al. [9]은 알루미늄의 전구체인 diaspore로부터 높은 표면적의 알루미늄을 제조하였다고 보고하였다.

본 연구에서는 요소가 분해되는 온도인 180 °C에서 비귀금속 계열을 이용하여 촉매합성을 진행하여 1200 °C에서 헥사알루미늄네이트를 제조하였다. 제조된 촉매는 합성시간에 따른 물성 및 CO, NOx 배출량 측정을 통한 연소 성능 평가에 대해 비교하였다.

2. 실험방법

2.1. 고온 연소촉매의 제조

균일용액 침전법은 공침법 중 하나로 요소를 침전제로 사용한다. 이 침전방법은 요소의 분해반응에서 생성되는 암모늄염(NH₄⁺)과 탄산염(CO₃²⁻)을 이용하여 금속염을 침전시키는 방법이다. 그러나 이 방법은 가역반응이기 때문에 과량의 요소가 필요한 단점이 있다. 합성온도는 일반 공침법에 보다 높은 온도이고 반드시 요소가 분해되는 온도에서 반응을 진행하여야 한다. 일반적으로 균일용액 침전법으로 제조한 촉매들은 고분산된 활성점을 가지며 우수한 물성을 지닌 촉매를 제조할 수 있다고 보고되었다[10-13]. 그리고 침전된 입자들은 균일하고 열처리 후 촉매 입자 상태에서도 균일하고 우수한 활성을 보인다고 보고하였다[14].

고온 연소촉매를 제조하기 위해서 요소를 사용하였다. 금속 전구체로는 질산 바륨(barium nitrate), 질산 알루미늄(aluminium nitrate), 질산 망간(manganese nitrate)을 사용하였다. BaMnAl₁₁O₁₉ 촉매를 제조하기 위해 각 금속염의 몰비는 양론비에 맞춰 1:11:1로 사용하였다. 증류수 250 ml에 질산 바륨 0.2 M, 질산 알루미늄

2.2 M 질산 망간 0.2 M가 되는 금속염용액을 준비하였다. 요소는 금속염 농도보다 과량을 사용하여 요소용액은 증류수 250 ml에 32.5 M의 농도를 준비하였다. Wang et al. [15]은 침전제로 Cu의 100배 이상의 과량의 요소를 사용한 Cu/TiO₂ 촉매를 보고하였다. Serantoni et al. [16]은 30배 이상의 요소를 사용한 Y₃Al₅O₁₂ 촉매를 보고하였다.

1 L 반응기에 금속염 용액과 요소 용액을 넣고 요소가 분해되는 온도인 180 °C에서 시간에 따른 영향을 알아보고자 1 h부터 12 h까지 합성을 진행하였다. 합성이 완료된 시료는 1200 °C의 고온 소성로에서 소성과정을 거쳐서 연소촉매로 제조하였다.

2.2. 촉매 특성 평가

본 연구에서 제조된 고온 연소촉매의 물리화학적 특성을 살펴보기 위하여, X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)과 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진 분석, 질소 등은 흡탈착 측정(N₂ adsorption-desorption isotherms)을 진행하였다. 촉매의 결정상을 분석하기 위해 XRD 측정장비(Smartlab., rikaku)를 이용하였다. 제조된 촉매의 입자를 자세히 관찰하기 위해서 주사전자현미경(SU5000, Hitachi)를 이용하였다.

연소특성을 확인하기 위해 촉매 연소는 대기압하에 내경 8 mm 길이 30 cm의 고정층 반응기에서 평가되었다. 제조된 촉매는 분쇄하여 40 ~ 60 mesh 크기를 가진 입자 0.2 g을 반응기에 장입하였다. 반응 가스는 1%의 메탄과 공기를 주입하였으며, GHSV는 약 2,800 h⁻¹이다. 반응기를 통해 연소된 가스는 가스분석기(MK600, rbr)에 의해 성분과 양이 측정되었다. 촉매층 근처에 있는 k타입의 열전대에 의해 측정된 반응기의 온도는 500 °C부터 900 °C까지 승온되며 평가되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 요소 분해 합성후 시료 특성 분석

Figure 1은 금속염 용액과 과량의 요소 용액을 함께 섞어 180 °C에서 합성시간에 따른 합성후의 합성 시료의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 1 h 동안 합성한 시료의 경우 요소 상의 XRD 패턴이 나타났으며, 3 h 동안 합성한 시료의 경우 무정형의 XRD 패턴이 나타났다. 6 h 이상의 합성한 시료의 XRD 패턴에서는 미지의 상의 패턴이 나타나기 시작하였다. 합성시간이 6 h 이상에서 합성시간이 증가할수록 주 피크(2θ = 27.8°, 28.7°)의 회절 강도가 증가하기 시작하면서 합성시간 9 h에서 주요 피크의 회절 강도가 가장 크게 나타났다. Andreas et al. [17]은 요소가 분해되면서 NH₃나 CO₂ 등 기체 뿐만 아니라 중간 생성물인 복합적인 성분들로 존재한다는 것을 보고하였다. Bell et al. [18]은 gibbsite가 170 °C 이상에서 열수반응을 통해 boehmite로 상변이하며 Chen et al. [19]은 pseudo-boehmite가 180 °C 이상에서 boehmite로 상변이한다고 보고하였다.

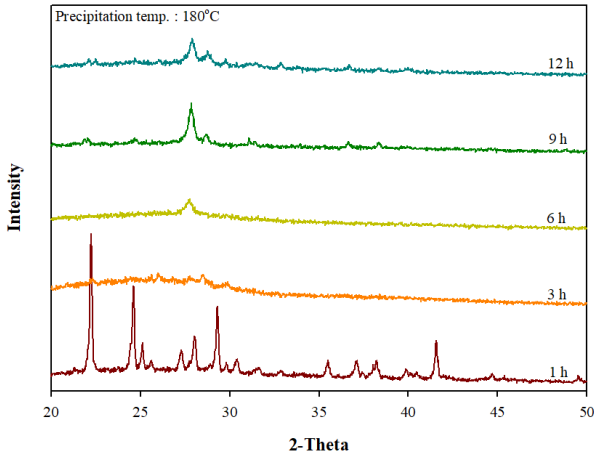


Figure 1. Post-composite dry XRD pattern at various precipitation times.

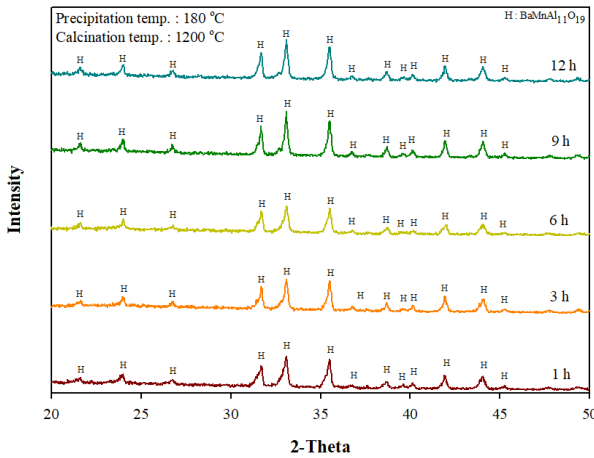


Figure 2. Catalysts XRD Pattern at various precipitation times.

3.2. 고온 연소촉매의 특성 분석

Figure 2는 금속염 용액과 과량의 요소 용액을 함께 섞어 180 °C에서 합성시간에 따른 합성후 1200 °C에서 소성하여 제조한 연소촉매의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 고온 연소촉매는 고온에서 우수한 연소성능 및 구조의 안정성을 나타내는 헥사알루미늄네이트 구조임을 확인 할 수 있다 [20-22]. 헥사알루미늄네이트의 주피크는 $2\theta = 23.9^\circ, 31.8^\circ, 33.2^\circ, 35.3^\circ, 41.9^\circ$ 이며, 제조한 모든 촉매는 순수한 헥사알루미늄네이트 상을 나타내고 있는 것을 확인하였다. Yin et al. [23]은 전이금속이 치환된 헥사알루미늄네이트는 순수한 헥사알루미늄네이트 구조를 가지며, 치환된 것에 의해 회절 피크에 미세한 차이를 보인다고 보고하였다.

합성시간 6 h까지 합성된 촉매의 XRD 패턴에 나타난 헥사알루미늄네이트상의 회절강도의 크기는 비슷하였고, 9 h 이상 합성된 촉매의 헥사알루미늄네이트상의 회절강도의 크기는 6 h 이하의 회절강도보다 증가하였다. 이는 Figure 1에서와 같이 9 h 이상에서 합성하였을 때 생성된 요소와 금속염과의 복합구조물형태의 미지의 상이 헥사알루미늄네이트로 추가 전환되는데 도움이 된 것으로 판단된다. Park et al. [24]은 90

Table 1. Specific surface area of catalyst

Time	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ g ⁻¹)	d _{pore} (nm)
1 h	1.3	-	-
3 h	0.9	0.044	192.8
6 h	1.1	0.034	12.9
9 h	1.1	0.022	80.7
12 h	2.1	-	-

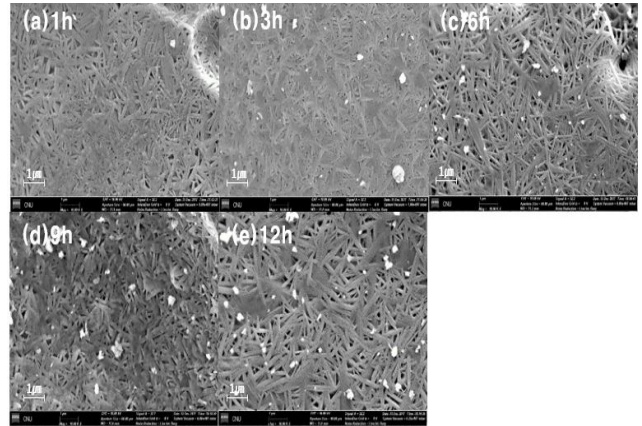


Figure 3. SEM images of catalysts obtained at various precipitation times (a) 1 h, (b) 3 h, (c) 6 h, (d) 9 h, (e) 12 h.

°C의 합성온도에서 시간의 변화에 따라 헥사알루미늄네이트를 제조하였고, 헥사알루미늄네이트와 함께 BaAl₂O₄와 Al₂O₃가 같이 존재하는 것을 보였으며, 합성시간이 증가하면서 헥사알루미늄네이트의 회절강도가 증가하는 것을 보고 하였다.

Table 1는 고온 연소촉매의 질소 흡/탈착 측정값을 나타낸 것이다. BET 비표면적 값은 헥사알루미늄네이트 표준샘플에 비해 고온 연소촉매 파우더 및 펠릿 모두 적게 나타났다. 그러나 일반적으로 고온에서 사용되는 촉매 지지체인 알파 알루미나(α -alumina)의 BET 비표면적(약 0.5 m² g⁻¹)에 비해 넓은 비표면적 값을 보였다.

Figure 3에 소성된 촉매를 1만배 확대한 SEM 이미지 사진을 나타내었다. 헥사알루미늄네이트 구조를 가진 고온 연소촉매의 결정입자는 규칙적인 길다란 막대모양의 입자들이 배열되어있는 상태를 확인 할 수 있다. 합성시간이 증가할수록 결정입자는 길이와 두께가 증가하며 성장하는 것을 확인할 수 있었으며, 이것은 촉매의 비표면적과 기공부피, 기공사이즈에 영향을 주는 것으로 판단된다.

3.3. 고온 연소촉매의 연소 성능 평가

Figure 4에 합성시간의 변화에 따라 제조된 소성촉매의 온도에 따른 메탄의 전환율을 나타내었다. 온도가 증가하면서 변화하는 메탄 전환율은 두 가지 패턴으로 나타났다. 합성 1 h, 9 h, 12 h의 메탄 전환율은 비슷하게 나타났고 T50이 되는 온도는 745 ± 5 °C이다. 합성 3 h과 6 h 동안 합성된 촉매의 메탄 전환율 경향은 비슷하게 나타났으며, T50이 되는 온도는 745 ± 1 °C이다.

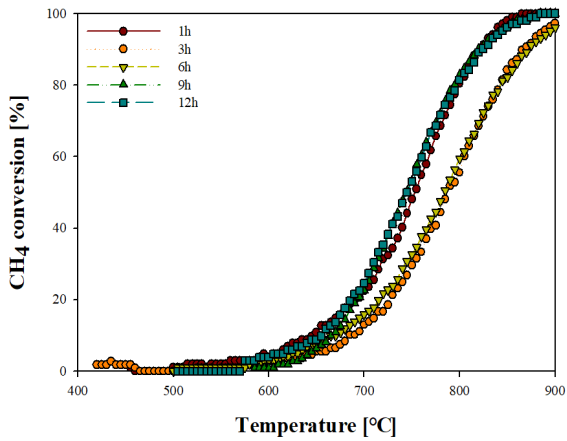


Figure 4. Methane conversion rate according to temperature.

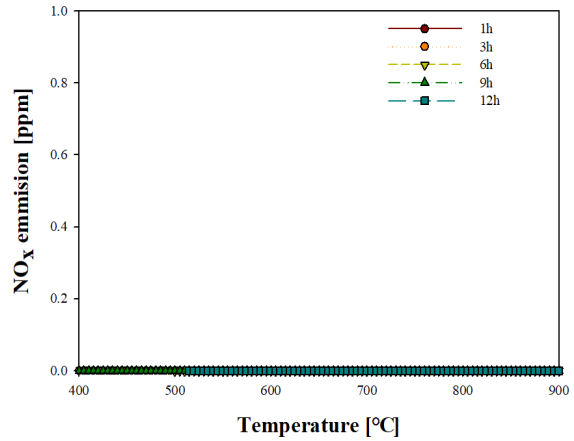


Figure 6. NOx emissions according to temperature.

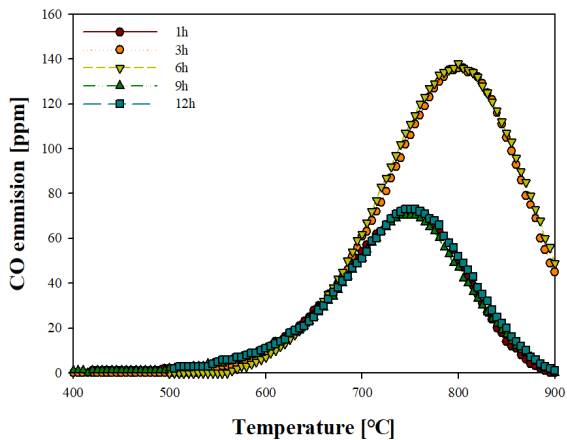


Figure 5. CO emissions by temperature.

합성 1 h 동안 제조된 촉매는 건조 상태에서 요소 상이 남아 있어 소성과정을 통해 추가적인 헥사알루미늄네이트로 합성이 진행되어 합성 9 h 이상의 연소 성능을 보였다. Yin et al. [23]은 요소를 이용한 연소합성을 통해 헥사알루미늄네이트를 제조하였다고 보고하였다.

합성시간이 6 h에서 9 h으로 증가하면서 메탄 연소 성능이 급격하게 증가하였다. 이러한 이유는 Figure 1에서 건조된 시료의 XRD 패턴을 통해 확인한 미지의 상(요소-금속염 복합 구조물)이 발달한 것에 의한 영향으로 보인다. 미지의 상이 헥사알루미늄네이트 상의 성장에 유리하게 작용되어 Figure 2의 9 h, 12 h동안 합성된 촉매의 헥사알루미늄네이트 상의 성장에 도움이 되었고 그로인해 메탄 연소 성능 또한 우수해진 것으로 판단된다.

Figure 5에 합성시간의 변화에 따라 제조된 소성촉매의 온도에 따른 CO 배출량을 나타내었다. 온도가 증가하면서 변화하는 배출량은 두 가지 패턴으로 나타났다. 합성 1 h과 9 h, 12 h의 메탄 전환율은 비슷하게 나타났고 12 h 동안 합성된 촉매의 최고 CO 배출 농도는 72 ppm 이다. 합성 1 h과 3 h, 6 h동안 합성된 촉매의 메탄 전환율 경향은 비슷하게 나타났으며, 6 h 동안 합성된 촉매의 T최고 CO 배출 농도는 136 ppm이다.

합성시간에 따른 최고 CO 배출량의 경향은 메탄 전환율의 경향과 같은 경향을 보여 메탄 연소 성능이 좋은 촉매는 최고 CO 배출량이 감소하는 것을 확인하였다.

Figure 6에 합성시간의 변화에 따라 제조된 소성촉매의 온도에 따른 NOx 배출량을 나타내었다. 모든 촉매들은 900 °C 이하에서 NOx가 나타나지 않는 결과를 얻어 NOx를 배출하지 않고 메탄을 연소하는 촉매로 작동하는 것을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 요소를 이용하여 헥사알루미늄네이트를 제조하고, 합성시간에 따른 물성 및 연소성능 평가에 대하여 비교하였다.

헥사알루미늄네이트의 전구체로는 질산바륨, 질산 알루미늄, 질산 망간을 양론비에 맞춰 1:11:1로 사용하여 합성하였다. 요소가 분해되기 시작하는 180 °C에서 합성시간에 따른 영향을 비교하였다. 모든 촉매는 헥사알루미늄네이트 상을 얻었고 온도의 변화에 상관없이 NOx 배출량은 없었다. 합성시간에 따라 합성 후 건교체의 물성의 변화에 따라 메탄 연소 성능이 다르게 나타났다. 합성시간이 증가하면서 건교체의 성분은 요소가 분해되고 금속염-요소의 복합 구조물로 보이는 상이 발달하기 시작하였다. 소성된 헥사알루미늄네이트의 입자는 길이와 두께가 증가하였다. 합성 6 h에서 9 h으로 증가하였을 때 금속염-요소 복합구조물 상이 발달하면서 헥사알루미늄네이트 상의 회절 강도가 강해졌으며 그에 따라 메탄 연소성능과 CO 배출량은 단계별로 성능이 좋아짐을 확인하였다. 금속염-요소 복합 구조물 상이 금속염-요소 상보다 헥사알루미늄네이트 상의 전환에 도움을 주는 역할을 하고, 그로 인해 메탄 연소 온도가 낮아지고 CO 배출량이 감소하는 결과를 얻었다.

감사

이 연구는 2018년 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었음.

References

1. Prefferle, L. D., and Prefferle, W. C., "Catalytically Stabilization Combustion," *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **29**(2&3), 219-267 (1987).
2. Arai, H., Yamada, T., and Eguchi, K., "Catalytic Combustion of Methane over Perovskite-Type Oxides," *Appl. Catal.*, **26**, 265-276 (1986).
3. McCarty, J. G., and Wise, H., "Perovskites Catalyst for Methane Combustion", *Catal. Today*, **8**, 231-248 (1990).
4. Machida, M., Eughi, K., and Arai, H., "Effect of Additives on the Surface Area of Oxide Supports for Catalytic Combustion," *J. Catal.*, **103**, 385-393 (1987).
5. Béguin, B., Garbowski, E., and Primet, M., "Stabilization of Alumina by Addition of Lanthanum," *Appl. Catal.*, **75**(1), 119-132 (1991).
6. Machida, M., Eguchi, K., and Arai, H., "Effect of Structural Modification on the Catalytic Property of Mn-Substituted Hexaaluminates," *J. Catal.*, **123**(2) 477-485 (1990).
7. Beguin, B., Garbowski, E., and Primet, M., "Stabilization of Alumina toward Thermal Sintering by Silicon Addition," *J. Catal.*, **127**(2), 595-604 (1991).
8. Groppi, G., Bellotto, M., Cristiam, C., Forzatti, P., and Villa, P. L., "Preparation and Characterization of Hexaaluminate-Based Materials for Catalytic Combustion," *Appl. Catal. A: Gen.*, **104**(2), 101-108 (1993).
9. Mao, C. F., and Vannice, M. A., "High Surface Area a-alumina. I.: Adsorption Properties and Heats of Adsorption of Carbon Monoxide, Carbon Dioxide, and Ethylene," *Appl. Catal. A: Gen.*, **111**(2), 151-173 (1994).
10. Romero, A., Jobbágy, M., Laborde, M., Baronetti, G., and Amadeo, N., "Ni(II)-Mg(II)-Al(III) Catalysts for Hydrogen Production from Ethanol Steam Reforming: Influence of the Mg Content," *Appl. Catal. A: Gen.*, **470**(30), 398-404 (2014).
11. Seo, Y. S., Jung, Y. S., Yoon, W. L., Jang, I. J., and Lee, T. W., "The Effect of Ni Content on a Highly Active Ni-Al₂O₃ Catalyst Prepared by the Homogeneous Precipitation Method," *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 94-102 (2011).
12. Roh, H. S., Jung, Y. S., Koo, K. Y., Jung, U. H., Seo, Y. S., and Yoon, W. L., "Steam Reforming of Methane over Highly Active and KOH-resistant Ni/ γ -Al₂O₃ Catalysts for Direct Internal Reforming (DIR) in a Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)," *Appl. Catal. A: Gen.*, **383**(1-2), 156-160 (2010).
13. Cheng, H., Yue, B., Wang, X., Lu, X., and Ding, W., "Hydrogen Production from Simulated Hot Coke oven Gas by Catalytic Reforming over Ni/Mg(Al)O Catalysts," *J. Nat. Gas. Chem.*, **18**(2), 225-231 (2009)
14. Shishido, T., Yamamoto, Y., Morioka, H., TaKaKi, K., and TaKehira, K., "Active Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts Prepared by Homogeneous Precipitation Method in Steam Reforming of Methanol," *Appl. Catal. A: Gen.*, **263**, 249-253 (2004).
15. Maeda, K., Mizukami, F., Watanabe, M., Arai, N., Toba, M., and Shimizu, K., "Synthesis of Thermostable High-Surface-Area Alumina for Catalyst Support," *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**(5), 522-523 (1990).
16. Serantoni M., Costa, A. L., Zanelli, C., and Esposito, L., "Crystallization Behaviour of Yb-doped and Undoped YAG Nanoceramics Synthesized by Microwave-Assisted urea Precipitation," *Ceram. Int.*, **40**(8), 11837-11844 (2014).
17. Bernhard, A. M., Peitz, D., Elsener, M., Wokaun, A., and Kröcher, O., "Hydrolysis and Thermolysis of Urea and Its Decomposition Byproducts Biuret Cyanuric Acid and Melamine over Anatase TiO₂," *Appl. Catal. B: Environ.*, **115**, 129-137 (2012).
18. Bell T. E., Gonzalez-Carballo J. M., Tooze R. P., and Torrente-Murciano L., " γ -Al₂O₃ nanorods with tuneable dimensions - a mechanistic understanding of their hydrothermal synthesis," *RSC. Adv.*, **7**, 22369-22377 (2017).
19. Chen B., Wang J. X., Wang D., Zeng X. F., Clarke S. M., and Chen J. F., "Synthesis of Transparent Dispersions of Aluminium Hydroxide Nanoparticles," *J. Nanotechnol.*, **29**(305605), 1-7 (2018).
20. Mishra, D., Anand, S., Panda, R. K., and Das, R. P., "Preparation of Barium Hexa-Aluminate through a Hydrothermal Precipitation-Calcination Route and Characterization of Intermediate and Final Products," *Mater. Lett.*, **56**(6), 873-879 (2002).
21. Mishra, D., Anand, S., Panda, R. K., and Das, R. P., "Studies on Characterization, Microstructures and Magnetic Properties of Nano-Size Barium Hexa-Ferrite Prepared through a Hydrothermal Precipitation-Calcination Route," *Mater. Chem. Phys.*, **86**(1), 132-136 (2004).
22. Mohapatra, M., Pattanaik, D. M., Anand, S., and Das, R. P., "Effect of Barium to Aluminium Ratio on Phases Leading to Barium Aluminates," *Ceram. Int.*, **33**(4), 531-535 (2007).
23. Yin, F., Ji, S., Wu, P., Zhao, F., and Li, C., "Preparation, Characterization, and Methane Total Oxidation of AAl₁₂O₁₉ and AMAl₁₁O₁₉ Hexaaluminate Catalysts Prepared with Urea Combustion Method," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **294**, 27-36 (2008).
24. Park, J. Y., Jung, Y. S., and Rhee, Y. W., "Effects of Concentration of Precipitants and Aging Time on Synthesis of Mn-Substituted Barium Hexaaluminates by Homogeneous Precipitation," *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(3), 349-355 (2018).