

페로브스카이트 촉매의 제조와 메탄 산화에 응용

김규성 · 안성환 · 신기석 · 김송형 · 박홍수 · 함현식[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2007년 1월 12일 접수 ; 2007년 2월 25일 채택)

Preparation of Perovskite Catalysts and Its Application to Methane Combustion

Kyu-Sung Kim · Sung-Hwan Ahn · Ki-Seok Shin · Song-Hyoung Kim
Hong-Soo Park · Hyun-Sik Hahm[†]

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received Jan. 12, 2007 ; Accepted Feb. 25, 2007)

Abstract : Methane combustion over perovskite catalysts was investigated. For the preparation of catalysts, Co, Mn, Fe, and Ni were used as B-site components of the perovskite catalysts (ABO_3) and La was used as A-site component. The effect of calcination temperature on methane combustion and perovskite structure was also investigated. The structure of perovskites, surface area, and adsorbed oxygen species were tested with XRD, BET apparatus, and O_2 -TPD, respectively. The formation of perovskite structure was affected by the calcination temperature. The catalyst desorbing oxygen at a lower temperature showed better activity for the methane combustion, therefore, the oxygen species desorbing at lower temperatures is responsible for the methane combustion.

Keywords : methane combustion, perovskite catalyst, calcination temperature, oxygen species

1. 서론

촉매를 이용한 연소는 배기가스의 오염물질을 줄일 수 있을 뿐만 아니라, 에너지 효율도 높일 수 있다는 장점을 가지고 있다. 최근 버너 또는 자동차에서 방출되는 배기가스에 대한 법적규제가 강화됨에 따라 촉매를 이용한 연소에 대한 연구가 더욱 활발히 진행되고 있다. 특히 NO_x 는 1600 K 이상에서 연소 시 공기 중 질소의

산화에 의하여 생기는 화합물로서 환경오염의 요인 중 하나라 할 수 있다. 그러나 촉매를 이용하여 연소시킬 경우 NO_x 생성 온도보다 낮은 1200 K 이하에서 완전연소가 이루어지기 때문에 NO_x 의 생성을 억제할 수 있는 큰 장점이 있다[1].

메탄은 화학적으로 매우 안정한 화합물로 연소 시 100%의 완전연소가 어렵다는 문제점을 안고 있다. 따라서 미연소된 메탄이 대기 중으로 방출될 경우 환경문제가 야기된다. 일반적으로 지구 온난화 현상을 일으키는 주원인으로는 이산화탄소로 알려져 있지만 메탄의 온난화 정

[†]주저자 (e-mail : hahm@mju.ac.kr)

도는 이산화탄소의 약 21배 정도 되는 것으로 알려져 있다[2]. 따라서 메탄의 사용이 확대됨에 따라 대기 중으로 방출되는 미연소 메탄의 방출을 억제하고 NO_x의 방출을 막기 위한 촉매 개발 연구가 필요하다.

메탄 연소반응에서 가장 활성이 좋은 촉매로는 귀금속 계열인 Pd으로 알려져 있다[3]. Anderson[4] 등은 메탄연소에 Pd과 Pt이 촉매로 쓰일 때 가장 좋은 활성을 보인다고 보고하였다. 그리고 Drozdov[5]와 Schwartz[6]등은 Pd이 메탄의 연소반응에 우수하고 Pt은 C₂ 이상의 탄화수소 연소반응에 우수하다고 발표하였다. Firth [7]는 400°C에서 귀금속 촉매(Pd, Rh, Ir, Pt)들의 메탄 연소반응을 수행하여 Pd>Rh>Ir>Pt 순의 반응활성을 발표하였으며, 반응활성은 O₂의 흡착량이 클수록 향상된다고 보고하였다.

그러나 이러한 귀금속 촉매들은 휘발과 소결이 일어날 가능성이 있으며, 고가라는 단점을 지니고 있다. 따라서 현재 진행되고 있는 연구들은 열적 안정성을 갖고 연소반응 활성이 우수하며 값이 싼 촉매 개발에 중점을 두고 있다. 이러한 요구에 부합되는 것으로서 많은 촉매가 연구되고 있는데 그 중에서도 페롭스카이트는 귀금속 물질들에 비해서 아주 저렴하고 열적 안정성이 좋기 때문에 많은 주목을 받고 있다.

페롭스카이트는 ABO₃ 형태로써 A-site에는 희토류 금속(La, Ce, Pr, Nd)과 알칼리 금속(Ba, Sr, Ca)이 사용되고, B-site에는 전이금속(Co, Fe, Mn, Cr, Cu, V) 또는 귀금속(Pd, Pt, Rh)이 사용된다. 페롭스카이트 촉매를 이용한 탄화수소의 연소에 관한 연구 결과, 귀금속 촉매에 비해 활성이 떨어진다는 점들이 보고되었다[8]. 이러한 문제점들은 귀금속 촉매들과 비교할 때 너무 작은 표면적으로 인해 촉매활성이 떨어진 것으로 보인다. 그러나 오랜 연구 끝에 페롭스카이트 촉매의 표면적을 넓힐 수 있는 제조 방법들이 개발되었다. Teraoka[9]는 페롭스카이트 촉매 제조 시 시트르산, 사과산 등을 첨가하여 비교적 높은 표면적을 얻을 수 있었다고 보고하였다. 이 제조법으로 페롭스카이트 촉매들의 표면적을 10m²/g 이상으로 높일 수 있게 되었다.

Klvana[10]는 A와 B-site를 부분 치환한 촉매가 연소 활성에 있어서 귀금속 촉매에 필적할 만한 활성을 보인다고 발표함으로써 연구가 더

욱 활발히 진행되고 있다.

본 연구는 제조법이 간단하고, 비교적 높은 표면적을 얻을 수 있는 구연산법으로 표면적이 큰 페롭스카이트 촉매를 제조하고, 소성온도가 페롭스카이트 구조에 미치는 영향을 조사하였다. 아울러 B-site 성분을 변화시키면서 촉매 활성 변화를 조사하였다.

2. 실험

2.1. 촉매의 제조

촉매 제조에 사용한 시약은 다음과 같다. La(NO₃)₃·6H₂O(Junsei), Co(NO₃)₂·6H₂O(Duksan), Mn(NO₃)₂·6H₂O(Junsei), Ce(NO₃)₃(Junsei), AgNO₃(Inuicho), Ca(NO₃)₂·4H₂O(Duksan), Citric Acid(Shinyo), Sr(NO₃)₂(Junsei), Ba(NO₃)₂(Junsei). 실험에 사용한 촉매는 구연산법으로 제조하였다. 각각의 몰 비대로 메탈 나이트레이트를 증류수에 녹인 후 용액들을 혼합하여 다시 30분 정도 충분히 교반하였다. 다음 시트르산을 메탈 나이트레이트의 총 몰량 만큼 증류수에 녹인 후 메탈 나이트레이트의 혼합용액과 혼합한 후 다시 교반기를 이용하여 완전 용해시켰다. 다음 60~80°C에서 2시간 동안 교반시키면서 가열하였다. 겔 상태로 된 용액을 12 시간 동안 건조기에서 110°C로 증발 건조시켰다. 이렇게 건조된 것을 잘게 부순 후 공기 분위기 하에서 3시간 동안 소성시켰으며 소성 온도를 Table 1에 나타내었다. 제조된 촉매를 분쇄한 후, 체로 쳐서 80~100 mesh 크기의 촉매를 실험에 이용하였다. 제조한 촉매 및 약칭을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험 방법

반응기는 고정층 미분형 반응기로 석영관을 사용하였다. 반응기 출구에는 반응 중 생성되는 물을 제거하기 위해 아이스 베스와 실리카겔을 채운 수분 트랩을 설치하였다. 반응물 및 생성물의 분석을 위해서 반응기와 on-line으로 연결된 가스크로마토그래피(영인 680D)를 사용하였다.

실험에 사용한 촉매의 양은 0.1 g이었으며, 반응물의 전체 유량은 40 ml/min(CH₄, 2 vol%; O₂, 21 vol%; He, balance gas)로 유지하였으며 모든 실험은 상압에서 실시하였다. GC 칼

럼은 CH_4 , O_2 , CO_2 를 검출하기 위하여 Carbosphere를 사용하였으며 캐리어 가스로는 He를 사용하였다.

Table 1. Catalyst Preparation

Catalyst	Calcination Temp (°C)	Designation
LaCoO_3	600	LC-6
LaCoO_3	700	LC-7
LaCoO_3	800	LC-8
LaMnO_3	700	LM-7
LaNiO_3	700	LN-7
LaFeO_3	700	LF-7
$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{MnO}_3$	700	LCM-7
$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{MnO}_3$	800	LCM-8
$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{MnO}_3$	900	LCM-9
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$	700	LSM-7
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$	800	LSM-8
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$	900	LSM-9
$\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$	700	LBM-7
$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$	700	LcAM-7
$\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$	700	LAM-7

촉매의 표면적 측정을 위하여 표면적 측정장치(Micrometrics, pulse chemisorb 2700)를 이용하였다. 그리고 페로프스카이트 구조 형성과 조성의 확인을 위하여 XRD(Simazu)를 이용하였다.

또한 온도에 따른 산소의 흡·탈착 특성을 알아보기 위하여 O_2 -TPD 실험을 수행하였으며 실험방법은 다음과 같다. 촉매 0.05 g을 측정관에 넣고 He를 20 ml/min로 흘려주면서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 300°C 까지 승온하여 2시간동안 유지시켜 전처리시킨 후 산소/He (10 vol% 산소) 혼합가스를 40 ml/min로 흘려주면서 50°C 까지 냉각시키고, 50°C 에서 1시간 동안 유지시켜 산소를 충분히 흡착시킨다. 그 후 He를 20 ml/min의 속도로 1시간 동안 흘려주면서 물리흡착된 산소를 제거 한 다음, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 900°C 까지 승온하면서 탈착하는 산소를 검출 및 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소성온도가 촉매의 결정화도와 메탄의 전환율에 미치는 영향

페로프스카이트 촉매는 소성온도에 따라서 촉매

의 표면적 및 구조형성에 많은 영향을 받는다. 따라서 촉매의 소성온도에 따른 메탄의 전환율 변화를 검토하고, 적절한 소성온도를 결정하기 위하여 LaCoO_3 촉매를 각각 600°C , 700°C 및 800°C 에서 소성시켜서 메탄 연소실험을 수행하였다. 촉매의 소성온도에 따른 메탄 전환율을 Fig. 1에 나타내었다. LC-6, LC-7 및 LC-8 촉매를 이용하여 600°C 에서 24시간 동안 메탄 연소실험을 한 결과 메탄 전환율은 LC-7 촉매의 경우 약 90%, LC-6 촉매의 경우 약 60%, 그리고 LC-8 촉매의 경우 약 40%를 각각 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 세 촉매 모두 24시간 동안 전환율의 감소는 관측되지 않았다.

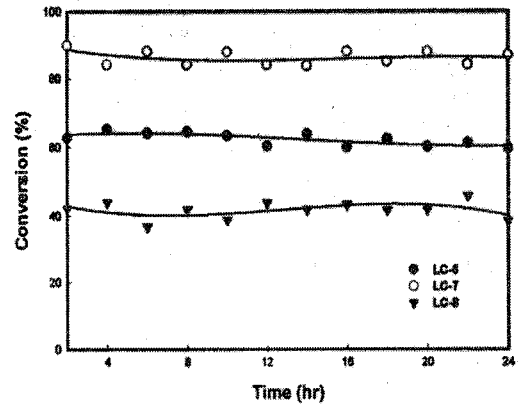


Fig. 1. Effect of calcination temperature on methane conversion at 600°C .

소성온도에 따른 촉매의 표면적 변화를 살펴보기 위하여 표면적 측정 장치를 이용하여 표면적을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 것과 같이 소성온도가 증가할수록 표면적이 감소하는 것을 알 수 있었다. 그리고 반응 전과 반응 후의 표면적을 비교해 본 결과 반응 후에 조금 감소함을 알 수 있었지만 큰 변화를 보이지는 않았다. 이것으로 보아 500°C 이상에서 소결로 인하여 표면적이 크게 감소하는 귀금속 촉매들에 비해서 소결에 의한 표면적 감소가 비교적 적게 일어남을 알 수 있었다.

소성온도에 따른 촉매들의 페로프스카이트 구조 형성을 확인해보기 위하여 XRD를 통해서 결정화도를 알아보았으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

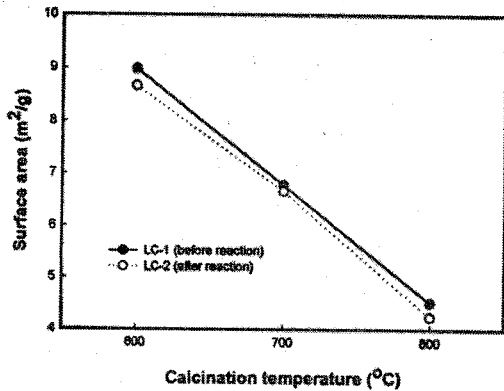


Fig. 2. Effect of calcination temperature on catalyst surface area.

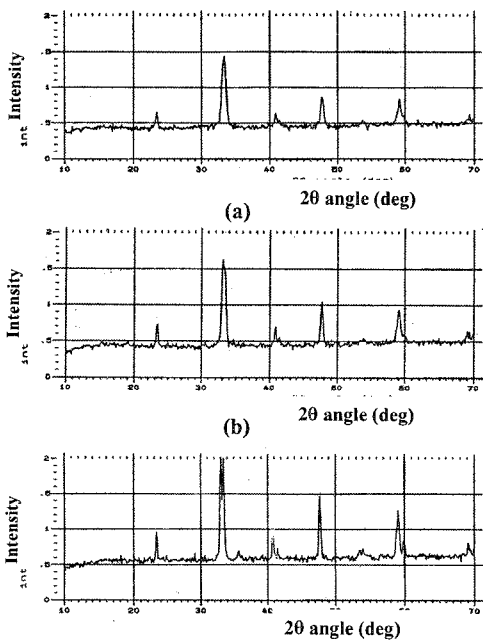


Fig. 3. XRD patterns for (a) LC-6, (b) LC-7, and (c) LC-8 catalysts.

그림에서 볼 수 있는 것과 같이 세 촉매 모두 2θ의 위치 22°, 33°, 41°, 47°, 58°에서 lanthanoid계 페롭스카이트의 주 피크들이 나타남으로써 전형적인 페롭스카이트 구조가 형성됨을 확인할 수 있었다[11]. 그리고 그림에서 볼 수 있는 것처럼 소성온도가 높을수록 촉매의 결정화도가 향상됨을 알 수 있었다. 즉, 소성온도가 증가할수록 촉매의 표면적은 감소하나 페롭스카이트 구조는 더 잘 형성됨을 알 수 있었다.

스카이트 구조는 더 잘 형성됨을 알 수 있었다.

Figs. 1~3을 종합해 보면 가장 낮은 온도인 600°C에서 소성한 경우 촉매 표면적은 가장 컸으며, 세 온도 모두 다에서 정도의 차이는 있지만 페롭스카이트 구조가 형성되었다. 그러나 메탄의 전환반응 활성은 700°C의 경우에 가장 높았다. 이 표면적과 반응활성 사이의 불일치 원인을 조사해 보기 위하여 O₂-TPD 실험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

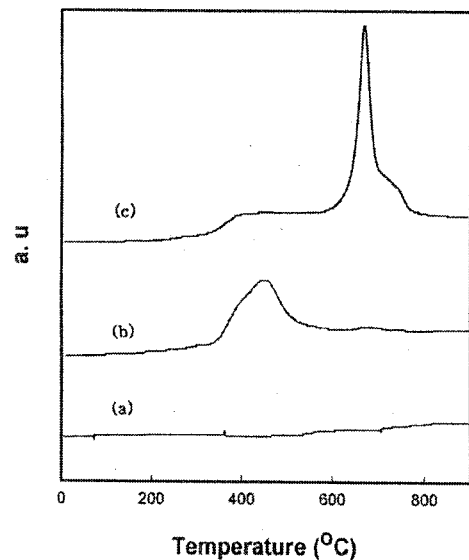


Fig. 4. O₂-TPD curves for (a) LC-6, (b) LC-7, and (c) LC-8 catalysts.

LC-6 촉매의 경우에 실험 온도범위에 걸쳐 산소 탈착 피크는 관찰되지 않았으며 전체적인 산소 탈착량도 매우 작았다. 그러나 LC-7 촉매는 350°C~550°C에서 큰 산소 탈착피크를 보였으며, LC-8의 경우 400°C정도에서 완만한 곡선을 이루며 산소 탈착이 시작되면서 680°C부근에서 날카로운 탈착 피크를 보였다. 이와 같은 O₂-TPD 실험 결과로 보아 LC-6 촉매가 LC-7 촉매보다 표면적은 컸지만 산소 탈착량이 상대적으로 매우 작았기 때문에 촉매 활성이 낮아진 것을 알 수 있었다. 또한 LC-7과 LC-8을 비교해 볼 때 LC-8은 680°C 부근의 고온에서 탈착이 일어났으나, LC-7의 경우는 저온에서의 산소 탈착량이 많았다. 따라서 이 저온에서 탈착하는 산소종이 메탄 연소 반응에 기여하는 것으로 추정할 수 있다. Ferri[12]등도 LaCoO₃ 촉매

에서 메탄의 연소반응에 중요한 역할을 하는 산소종은 저온에서 탈착하는 산소종이라고 보고하였다. 또한, Gunasekaran 등은 같은 방법으로 제조한 같은 성분의 촉매라도 소성온도에 따라서 메탄의 연소 활성이 달라짐을 발표하였다 [13]. 그들은, 소성온도가 증가함에 따라 산소의 탈착 피크가 높은 온도 쪽으로 이동한다고 보고하였다. 따라서 본 실험의 결과들이 이러한 문헌들의 내용과 잘 일치함을 알 수 있었다. 따라서 페롭스카이트 촉매의 소성온도에 따른 XRD, 표면적 및 O₂-TPD 실험 결과들을 종합해 볼 때, 저온에서 쉽게 산소를 흡·탈착시킬 수 있는 촉매가 메탄 연소반응에는 유리함을 알 수 있었다.

3.2. B-site 성분 변화에 따른 촉매활성 변화

ABO₃의 페롭스카이트 구조에서 B-site 변화에 따른 메탄의 연소반응에 대한 촉매 활성 변화를 조사하였다. 본 연구에서는 Co와 Mn을 비롯하여 Fe과 Ni을 B-site 성분으로 사용하였다. 그리고 이 촉매들은 700 °C에서 소성한 후 실험하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 24시간 동안 600°C에서 반응한 결과, 그림에서 볼 수 있듯이 LM-7 촉매의 경우 메탄 전환율 100%로 완전연소가 일어났다. 그리고 LF-7 촉매의 경우 약 90%의 전환율을 나타내었고, Co와 Ni의 경우는 85%~90%정도의 메탄 전환율을 나타내었다. 네 촉매 모두 80%이상의 전환율을 보였고, 촉매 사용시간에 따른 반응활성에 큰 변화를 보이지 않음으로서 본 촉매들이 메탄연소반응에 안정한 촉매임을 알 수 있었다.

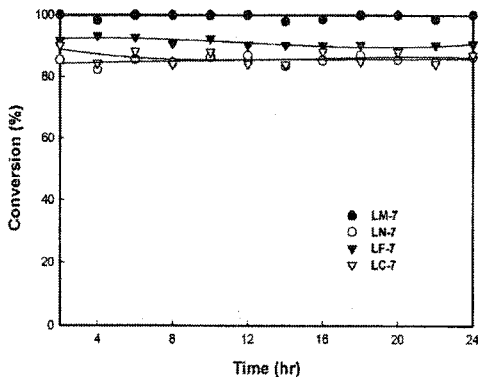


Fig. 5. Effect of B-site change on catalytic activities at 600°C.

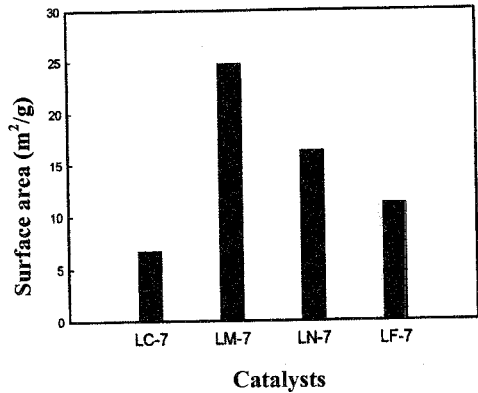


Fig. 6. Effect of B-site change on catalyst surface areas.

B-site 변화에 따른 각 촉매들의 표면적 변화를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 알 수 있는 것과 같이 전환율이 가장 높았던 LM-7 촉매의 표면적이 25 m²/g로 가장 높게 나타났고, LN-7이 17 m²/g, 그리고 LF-7, LN-7 순으로 나타났다. LN-7 촉매를 제외한 세 촉매들의 경우 메탄 전환율이 촉매의 표면적에 정비례함을 알 수 있었다. 그러나 LN-7의 경우는 예외인 것을 볼 수 있었다. 이 촉매들의 구조결정을 조사해 보기 위하여 XRD를 이용하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7을 보면, LF-7 촉매에서 페롭스카이트 구조가 가장 잘 형성되었음을 알 수 있고, LM-7 촉매 역시 페롭스카이트 고유의 각도에서 회절선들이 관찰되는 것으로 보아 고유한 구조를 잘 이루고 있음을 확인할 수 있었다.

그러나 전환율이 가장 낮았던 LN-7 촉매는 결정구조가 잘 이루어지지 않았음을 확인할 수 있었다. 이러한 점으로 미루어 볼 때, LM-7 촉매가 가장 좋은 활성을 나타낸 것은 표면적이 가장 컸고 페롭스카이트 구조가 잘 형성되었으므로 촉매 활성이 우수한 것임을 알 수 있었다. 그렇지만 LN-7 촉매와 LF-7 촉매의 경우를 비교해 볼 때 표면적이 높다고 해서 활성이 우수하다고 판단할 수만은 없다. 왜냐하면, LN-7 촉매는 LF-7보다 표면적이 5 m²/g 이상 크지만, 전환율은 약 10%정도 낮았기 때문이다. 이러한 현상으로 미루어 페롭스카이트 촉매의 전형적인 구조 형성이 메탄 연소반응에서 촉매 표면적보다 더 중요한 요소라고 생각된다. Gunasekaran 등[14]은 메탄 연소 활성이 촉매의 표면적과 질

대적 상관관계를 가지지 않고, 표면적 이외에도 다른 인자가 활성에 영향을 미친다고 보고한 바가 있다. 활성에 큰 영향을 미치는 것은 구조결정에서 비롯되는 산소의 흡·탈착 성질에 따른 것으로 보인다.

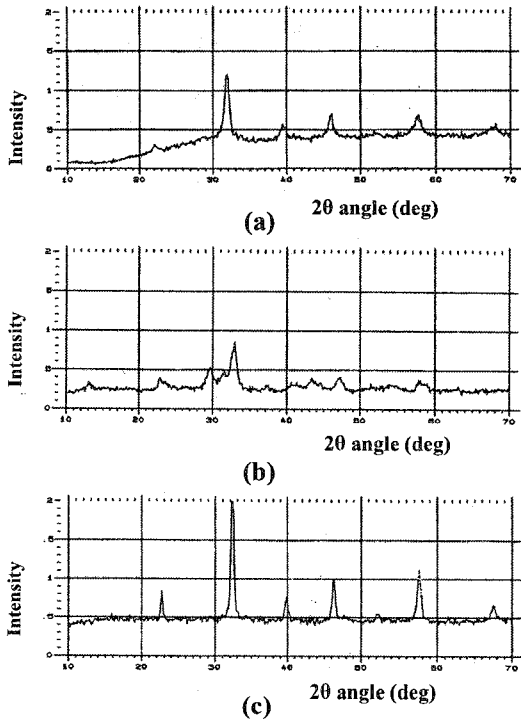


Fig. 7. XRD patterns for (a) LM-7, (b) LN-7, and (c) LF-7 catalysts.

산소의 흡·탈착 특성이 촉매 활성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 페롭스카이트 구조가 잘 이루어진 LM-7과 LF-7 촉매에 대하여 O₂-TPD 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8을 보면, LM-7의 경우 300°C 부근에서 산소의 탈착이 시작되어 700°C 부근까지 많은 양의 산소가 탈착함을 볼 수 있었다. 아울러 Fig. 4의 결과와 비교해 볼 때 LM 촉매가 LC 촉매보다 촉매 질량당 산소의 탈착량이 많은 것을 알 수 있다. 이는 Seiyama 등[15]의 보고에서 LM 촉매의 경우 LC 촉매와는 달리 격자에서 과잉산소를 축적하는 경향을 보인다고 한 내용과 일치함을 알 수 있었다. 따라서 저온에서 많은 양의 산소를 탈착하는 LM-7 촉매가 다른

촉매보다 메탄 연소 활성이 좋음을 앞서와 같이 알 수 있었다. 그러나 LF-7 촉매의 경우에는 단지 700°C 부근에서 탈착피크가 관찰될 뿐 저온에서는 큰 탈착피크가 보이지 않았다. 따라서 메탄 연소에 영향을 미치는 것은 저온 영역에서 탈착하는 산소종임을 알 수 있었다.

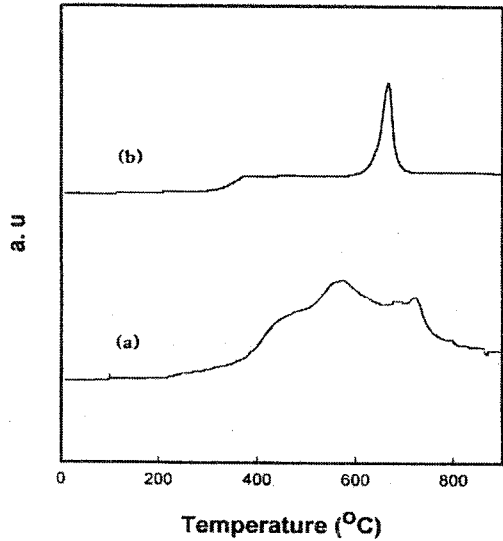


Fig. 8. O₂-TPD curves for (a) LM-7 and (b) LF-7 catalysts.

4. 결론

메탄의 완전 연소를 위하여, 열적내구성이 우수하고 저렴한 페롭스카이트 촉매를 이용하여 메탄 연소에 대한 활성과 촉매 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 촉매의 소성 온도가 페롭스카이트 구조 형성 및 활성에 미치는 영향을 살펴본 결과 소성 온도가 페롭스카이트 구조 형성에 영향을 미치며 ABO₃ 형의 기본 페롭스카이트 촉매는 700°C에서 구조가 형성됨을 알 수 있었다. 그리고 저온에서 쉽게 산소를 흡·탈착시킬 수 있는 촉매가 메탄 연소 반응에는 유리함을 알 수 있었다.
2. B-site가 Mn일 경우 가장 좋은 촉매 활성을 나타내었고, 600°C에서 메탄의 완전연소가 이루어졌다. 이러한 현상은 촉매들 중 가장 넓은 표면적과 페롭스카이트 결정 구

조가 잘 이루어졌으며, 저온에서 탈착하는 산소의 양이 B-site가 Mn인 경우 가장 많은 것에 기인한다고 판단된다.

3. O₂-TPD 분석 결과, 저온에서 탈착하는 산소의 양이 많을수록 좋은 활성을 나타낼 수 있었다. 이는 고온에서 탈착하는 산소종 보다 저온에서 탈착하는 산소종이 메탄의 전환에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 그리고 촉매의 소성온도가 증가하면 O₂-TPD 탈착 피크가 높은 온도에서 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지정 경기도 후원 명지대학교 천연 신기능성 소재 연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Z. R. Ismagilov, M. A. Kerzhentsev, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **32**, 51 (1990).
2. E. S. Rubin, A. B. Rao, Proceedings of the Intl. Conf. on Greenhouse -Gas Control, 6th, Kyoto, Japan, Oct. 1-4, 2002.
3. P. Briot and M. Primet, *Appl. Catal.*, **68**, 301 (1991).
4. R. B. Anderson, K. C. Stein, J. J. Feenan, and L. J. Hofer, *Eng. Chem.*, **53**, 809 (1961).
5. V. A. Drozdov, P. G. Tsyulnikov, V. V. Popovski, N. N. Bulgakov, E. M. Moroz, and T. G. Galeev, *Catal. Lett.*, **27**, 425 (1985).
6. A. Schwartz, L. H. Holbrook, and H. Wise, *J. Catal.*, **21**, 199 (1971).
7. J. G. Firth, *Chemistry Letters.*, 2119 (1992).
8. J. Kirchnerova, *Korean. J. Chem. Eng.*, **16**(4), 427 (1999).
9. Y. Teraoka, H. Kakebayashi, I. Moriguchi, and S. Kangma, *Chem. Lett.*, 673 (1994).
10. D. Klvana, 2nd International Workshop in Catalytic Combustion, April 18-20, 1994, Tokyo 24 (1994).
11. J. Van Doorn, J. Varloud, and V. Perrichon, *Appl. Catal., B*, **1**, 117 (1992).
12. D. Ferri and L. Forni, *Appl. Catal., B*, **16**, 123 (1998).
13. N. Gunasekaran, S. Saddawi, and J. J. Carberry, *J. Catal.*, **159**, 107 (1996).
14. N. Gunasekaran, S. Rajadurai, J. J. Carberry, N. Bakshi, and C. B. Alcock, *Solid State Ionics*, **73**, 289 (1994).
15. T. Seiyama, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **34**, 281 (1992).