

# V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 Ball Milling에 따른 산소 거동 특성 연구

권동욱 · 박광희 · 이상문 · 장두훈 · 홍성창<sup>†</sup>

경기대학교 일반대학원 환경에너지시스템공학과  
(2011년 7월 11일 접수, 2011년 8월 3일 심사, 2011년 9월 6일 채택)

## A Study on the Oxygen Behavior Characterization of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalysts by Ball Milling

Dong Wook Kwon, Kwang Hee Park, Sang Moon Lee, Du Hun Jang, and Sung Chang Hong<sup>†</sup>

Department of Environmental Energy Systems Engineering, Graduate School of Kyonggi University, Gyeonggi-do 442-760, Korea  
(Received July 11, 2011; Revised August 3, 2011; Accepted September 6, 2011)

Ball milling을 이용하여 제조한 NH<sub>3</sub>-SCR용 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 산소 거동 특성을 연구하였다. Ball milling으로 인한 촉매 TiO<sub>2</sub>의 결정구조, 비표면적 변화는 없지만 H<sub>2</sub>-TPR분석에서는 최대 환원온도가 저온으로 이동한다. 산소농도를 달리한 반응성 실험에서 모든 촉매는 산소가 없을 때 매우 낮은 NO<sub>x</sub> 전환율을 보이고, 산소 농도에 따라 BMC (Ball Milling Catalyst)의 활성이 더 우수한 경향을 나타낸다. 이는 격자산소와 기상산소의 반응참여 정도가 NMC (No Milling Catalyst) 보다 더 크기 때문이다.

We study on the oxygen behavior of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts in the NH<sub>3</sub>-selective catalytic reduction (SCR) prepared by the ball milling processing. There are not any changes in crystal structure and surface area of the TiO<sub>2</sub> catalyst by ball milling, but the maximal reduction temperature decreased in H<sub>2</sub>-temperature programmed reduction (TPR) analysis. Experimental observations with various concentrations of oxygen indicate that all catalysts showed a very low NO<sub>x</sub> conversion rate in the absence of oxygen and the reactivity of ball milled catalyst higher depending on the oxygen. It is occurred because the degree of participation of atmospheric oxygen and lattice oxygen is great than that of the not-milled catalyst.

**Keywords:** selective catalytic reduction, catalyst, ball milling, NO<sub>x</sub> removal

### 1. 서 론

에너지 소비 증가로 인한 화석연료의 연소가스 배출로 대기오염이 전 세계적인 사회문제로 확산되고 있다. 대기오염을 야기시키는 연소가스 중에 대표적인 오염물질로 황산화물(SO<sub>x</sub>), 일산화탄소(CO), 질소산화물(NO<sub>x</sub>) 등이 있다. 이 중 질소산화물은 산업계, 발전설비 등의 고정원과 자동차와 같은 이동원에서 배출된다. 이를 제거하기 위한 여러 기술이 알려져 있으며, 그 중 경제적인 측면과 기술적 안정성 측면에서 가장 널리 사용되고 있는 선택적 촉매 환원법(Selective Catalytic Reduction : SCR)으로 활성이 우수한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>계 촉매가 적용되고 있다[1].

탈질 촉매의 개발을 위해 여러 가지 시도가 이루어지고 있으며, 방법으로는 귀금속의 첨가나 담체의 변형, 조촉매의 적용 및 고에너지를 가하여 촉매의 탈질효율향상에 대한 연구가 진행되고 있다[2]. 일반적으로 촉매의 반응성은 촉매 표면특성에 따라 결정되는데, 이러한 촉매의 특성을 변형하는 방법으로 기계화학적 처리인 ball milling 공정이 있다. 이는 물질에 물리화학적 에너지를 가해 높은 에너지 전달

을 통해서 구조 및 반응성에 큰 영향을 미친다고 할 수 있다[3]. Trong 등[4]은 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 촉매를 이용한 산화반응 실험에서 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 비에 따른 ball milling의 영향을 연구하였으며, milling 시간이 증가함에 따라 TiO<sub>2</sub>의 XRD peak이 점차 감소하며, XPS 분석에서 Ti<sup>4+</sup>의 binding energy가 높은쪽으로 이동되었다고 한다. Oelerich 등[5]은 MgH<sub>2</sub>와 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, VN (vanadium nitrides), VC (vanadium carbides)를 혼합하여 ball milling으로 제조한 촉매의 H<sub>2</sub> 흡탈착 kinetic 실험결과 기존 촉매보다 ball milling으로 제조한 촉매의 H<sub>2</sub> 흡착 능력이 상당히 증가하며, H<sub>2</sub>가 촉매표면에서의 전자 교환 반응에 의해 흡착됨을 고려할 때 ball milling으로 제조한 촉매는 milling 과정에서 매우 높은 defect 밀도를 야기하기 때문이라고 하였다.

따라서 본 연구에서는 SCR 탈질효율 증진을 목적으로 높은 에너지 전달에 의한 촉매 구조 및 반응성에 큰 영향을 미치는 ball milling 제법을 도입하였다. 이에 고효율 탈질촉매를 제조하여 촉매의 ball milling 효과에 의한 산소 거동 특성에 대하여 연구하였다.

<sup>†</sup> 교신저자 (e-mail: schong@kyonggi.ac.kr)

**Table 1. Physical Properties of Supports Employed in the Present Study**

	anatase : rutile (% : %)	BET area (m <sup>2</sup> /g)	Particle size (nm)	Crystallite size (Å)	Average pore diameter (nm)
TiO <sub>2</sub>	100 : 0	76.416	24	187	20.869

## 2. 실험

### 2.1. 촉매 제조

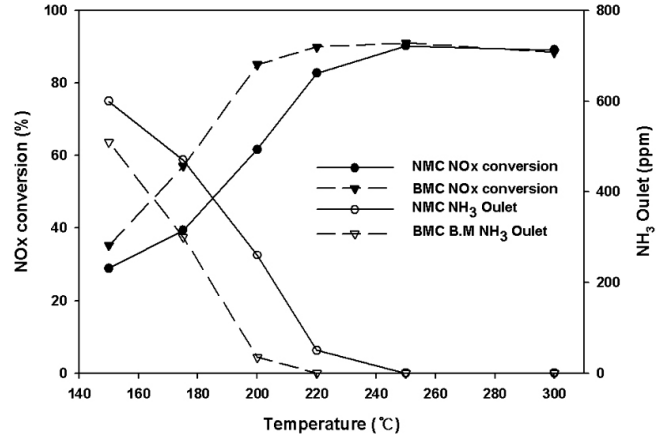
본 연구에 사용된 촉매는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 상용화 TiO<sub>2</sub> 담체에 담지하여 제조하였다. TiO<sub>2</sub>의 물리적 성질은 Table 1에 나타내었으며, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매에 담지된 황성금속의 함량은 3 wt%로써 wet impregnation method에 의하여 황성금속을 담지한 촉매와, 그 후 ball milling을 적용시킨 촉매로 구분하였다.

TiO<sub>2</sub>에 대한 바나듐의 함량을 원하는 조성비에 따라 계산하고, 계산된 양만큼의 ammonium metavanadate (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, Aldrich Chemical Co.)를 60 °C로 가열된 증류수에 녹인 후 용해도의 증가를 위하여 oxalic acid ((COOH)<sub>2</sub>, Aldrich Chemical Co.)를 조금씩 저어가며 혼합시켜 pH를 2.5로 한다. 이 때 용액은 밝은 오렌지색을 띠며 이 용액에 계산된 TiO<sub>2</sub>를 조금씩 저어가며 혼합한다. 이렇게 만들어진 slurry 혼합용액을 2 h 이상 교반한 후 rotary vacuum evaporator (Eyela Co. N-N series)로 70 °C에서 수분을 증발시킨다. 이어 시료의 추가 건조를 위하여 103 °C로 조절된 dry oven에 24 h 동안 건조하여 증발시킨 후 tubular furnace에서 400 °C로 승온하여 4 h 동안 공기분위기에서 소성하여 제조한다. 본 논문에서는 이렇게 제조된 촉매를 NMC (No-Milling Catalyst)라 칭하도록 한다.

위의 방법으로 제조된 NMC 촉매에 ball milling 제법을 도입하기 위하여 본 연구에서는 ball milling 장치와 zirconia 재질의 20, 10, 5 mm 크기의 ball을 사용하였다. 이때 BPMR (Ball Powder Mass Ratio)은 milling의 최대효율을 얻기 위하여 50 : 1로 고정하였으며, 340 rpm의 속도에서 3 h 동안 milling하였다. 가공된 촉매는 tubular furnace에서 400 °C로 승온하여 4 h 동안 공기분위기에서 소성하여 제조하였다. 본 논문에서는 이렇게 제조된 촉매를 BMC (Ball Milling Catalyst)라 칭하도록 한다.

### 2.2. 실험 장치 및 방법

실험장치의 구성은 크게 가스주입 부분, 반응기 부분, 그리고 반응 가스분석 부분으로 나뉜다. 반응기에 공급되는 가스는 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO, NH<sub>3</sub>의 각 실린더로부터 MFC (Mass Flow Controller, MKS Co.)를 사용하여 유량을 조절한다. 수분의 공급은 N<sub>2</sub>를 bubbler에 통과시킨 후 반응기에 주입된다. 반응 가스중의 수분농도는 상대습도기를 사용하여 상대습도를 측정된 후 psychometric chart를 이용해서 vol%로 환산하였다. 이 때 공급되는 양을 일정하게 하기 위해 이중 자켓 형태의 bubbler 외부에 항온수조를 사용하여 일정온도(45 °C)의 물을 순환시킨다. 가스공급관은 스테인레스관(SUS, 316L)이며 NO와 NH<sub>3</sub>가 반응하여 생기는 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>와 같은 염의 생성을 방지하고 반응가스 중의 수분이 응축되지 않기 위하여 heating band를 감아 180 °C로 일정하게 유지되고, 반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 NO는 비분산 적외선 가스분석기(ZKJ-2, Fuji Electric Co.)를 사용하였다. 모든 가스는 분석기로 유입되기 전에 영하 40 °C로 유지된 저온순환수조를 통과하여 수분을 제거한 후 유입된다.



**Figure 1. The effect of temperature on NOx conversion over catalysts (NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> : 1.0, NO : 750 ppm, NO<sub>2</sub> : 48 ppm, O<sub>2</sub> : 3%, H<sub>2</sub>O : 8%, S.V : 60000 h<sup>-1</sup>).**

### 2.3. 촉매 특성 분석

촉매의 비표면적 측정은 Micromeritics Co.의 ASAP 2010C를 사용하였고 BET (Brunauer-Emmett-Teller)식을 이용하여 비표면적을 구하였으며, 이 때 시료는 110 °C에서 4 h 동안 진공상태로 가스를 제거한 후 분석하였다.

TiO<sub>2</sub> 담체 및 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 결정구조를 관찰하기 위하여 XRD 분석을 수행하였으며, XRD pattern은 Rigaku Co.의 D/Max-III (3 kW) diffractometer에 의하여 분석되었다. Radiation source로는 Cu K $\alpha$  ( $\lambda$  = 0.1506 nm)가 사용되었으며, 2 $\theta$  = 10~90°의 범위에서 4°/min의 주사속도에 의하여 측정되었다.

촉매의 환원능력을 평가하기 위하여 H<sub>2</sub>-TPR를 실시하였다. 100  $\mu$ m 이하로 분쇄된 0.5 g의 촉매를 충전한 다음 30 cc/min의 2% O<sub>2</sub>/Ar를 흘리며 300 °C에서 30 min간 유지하여 촉매표면의 수분을 제거하고 또한 촉매를 활성화시켰다. 상온으로 하강한 후 5.03% H<sub>2</sub>/Ar 30 cc/min을 흘리며 촉매표면에 수소를 흡착시키며, 충분히 흡착될 때까지 monitoring 하였다. 이후 5.03% H<sub>2</sub>/Ar 30 cc/min을 지속적으로 흘리며 10 °C/min의 속도로 800 °C까지 승온하면서 H<sub>2</sub> 농도의 변화를 측정하였다. 분석기는 Gas Chromatography (GC 5890 Series II Plus)를 사용하였으며, 농도 측정을 위한 detector는 TCD (Thermal Conductivity Detector)를 사용하였으며, reference gas로 30 cc/min의 Ar를 사용하였다. TPR 실험에서 생성되는 수분의 영향을 배제하기 위해서 반응 후의 가스는 molecular sieve (4A) trap을 거쳐 TCD로 유입되었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Ball milling에 대한 SCR 활성 및 물리적 특성의 변화

Ball milling 공정이 활성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 NMC와 BMC의 SCR 탈질효율 실험을 실시하였으며, 그 결과는 Figure 1과 같다.

실험결과 250 °C 이상의 온도에서는 높은 활성화에너지에 의하여 모든 촉매가 90%에 가까운 탈질효율을 보이고 있으나, 반응온도가 낮은 220 °C 이하의 온도에서는 BMC의 탈질효율이 상대적으로 크게 측정되며, 미반응 암모니아 역시 크게 감소하여 ball milling 공정의 추가로 인해 탈질효율이 증진됨을 알 수 있다.

TiO<sub>2</sub>의 상전이는 온도의 영향뿐 아니라 milling의 영향에 의해 발생

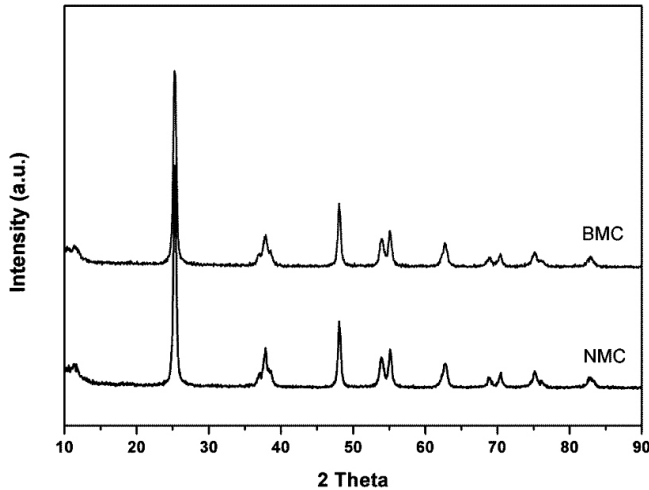


Figure 2. X-ray diffraction of catalysts.

Table 2. Surface Analysis of Catalysts

	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore size (Å)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
NMC	80.53	14.42	0.0290
BMC	88.36	15.30	0.0338

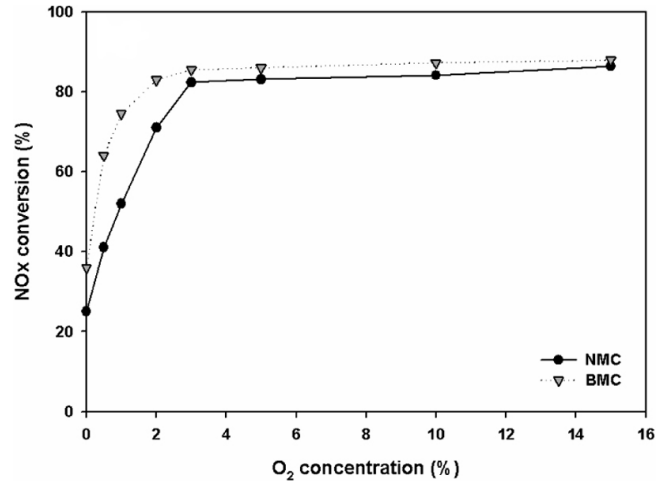
될 수 있음이 XRD 분석을 통해 연구되었다. Jifan 등[6]은 TiO<sub>2</sub>를 이용하여 milling 시간을 0~40 시간까지 변화시켜 그 상변화를 연구하였으며, XRD 분석에 의하여 milling 시간이 증가할수록 XRD peak의 감소 및 TiO<sub>2</sub>의 anatase에서 rutile로의 상전이를 보고하였다. Coste 등[7]은 milling으로 인하여 anatase는 준안정적인 구조로 외부의 에너지에 의하여 보다 안정적인 형태인 TiO<sub>2</sub>(II)와 rutile로 전이하는 경향을 보인다고 하였다. 이에 ball milling에 의한 TiO<sub>2</sub> 결정상의 변화를 알아보기 위해 NMC와 BMC에 대한 XRD 분석을 수행하여 Figure 2에 나타내었다. 분석결과 두 촉매 모두 전형적인 anatase의 패턴을 나타냈으며, 높은 에너지를 제공하는 ball milling에 의한 촉매 상전이 변화가 없음을 알 수 있다.

비표면적은 촉매 반응이 표면반응인 관계로 중요한 인자로 다루어져 왔다. 일반적으로 분말의 milling은 particle size를 감소시키고 비표면적을 증가시킨다고 알려져 있다[8]. 이는 촉매의 물성이 변화되고 있음을 의미한다.

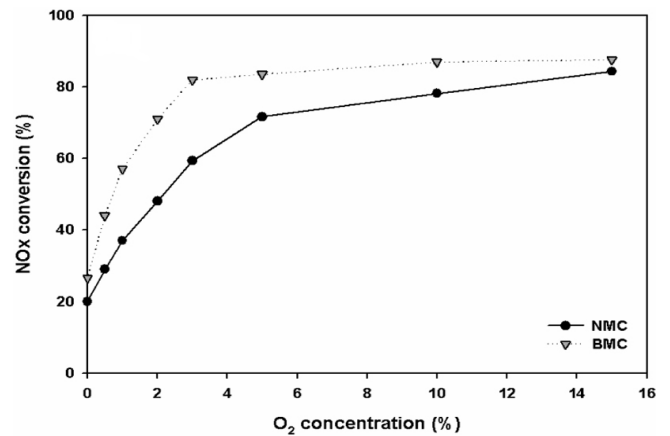
Table 2는 NMC와 BMC의 비표면적을 나타낸 표이다. 비표면적으로 NMC는 80.53 m<sup>2</sup>/g, BMC는 88.36 m<sup>2</sup>/g으로 ball milling에 의하여 비표면적이 증가하는 경향을 나타냈으나 변화의 차이가 그리 크지 않은 것으로 보아 milling 공정에 의한 촉매 표면 특성의 변화와 탈질효율과는 직접적인 관련이 없음을 추측할 수 있다.

### 3.2. Ball milling 촉매의 산소 거동 특성

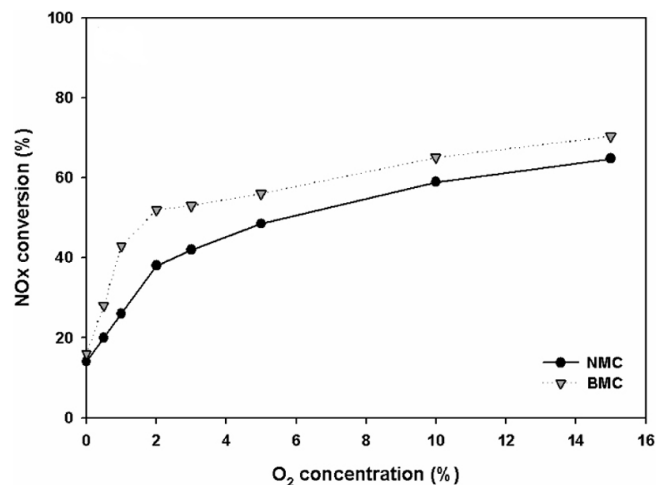
V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 SCR 반응에서 산소의 역할은 매우 중요하며, 일반적으로 산소가 존재하지 않는 경우 보다 존재할 경우, 또한 산소의 농도가 증가할수록 반응활성은 증가한다고 알려져 있다. 이에 NMC와 BMC의 SCR 반응에서 기상 산소 농도가 촉매의 활성에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기로 산소농도를 0~15%로 달리하여 200~250 °C에서 반응활성 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 모든 촉매는 산소가 없을 때 매우 낮은 탈질효율을 보이고, 이후 산소를 소량 공급함에 따라 탈질효율은 급격하게 증가한다. 이



(a)



(b)



(c)

Figure 3. The effect of oxygen concentration on NOx conversion over catalysts (NH<sub>3</sub>/NOx : 1.0, NO : 750 ppm, NO<sub>2</sub> : 48 ppm, H<sub>2</sub>O : 8%, S.V : 120000 h<sup>-1</sup>): (a) at 250 °C, (b) at 220 °C, and (c) at 200 °C.

러한 결과는 기상 산소의 분압이 산소의 확산을 의미하므로 산소 분압의 증가로 인해 물질전달이 원활하여 촉매의 탈질효율이 증대되는 결과가 나타난다. 또한 반응온도가 낮아질수록 기상 산소농도에 따른

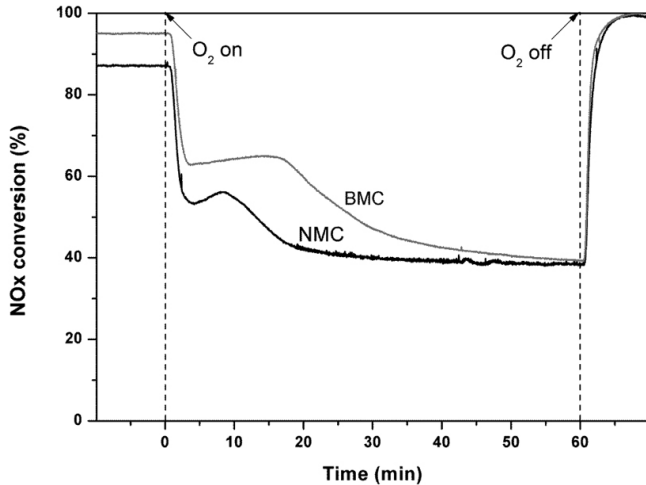


Figure 4. The decline of NOx conversion with time after shut-off O<sub>2</sub> over catalysts at 200 °C (NH<sub>3</sub>/NOx : 1.0, NO : 750 ppm, NO<sub>2</sub> : 48 ppm, O<sub>2</sub> : 3%, S.V : 30000 h<sup>-1</sup>).

탈질효율의 증가 경향은 완만하게 나타난다. 이는 산소의 분압 증가로 인한 촉매 재산화력은 반응온도에 영향 받음을 의미한다.

Ball milling에 의하여 탈질효율이 우수한 BMC는 산소 투입 후 급격히 탈질효율이 증가하며, 비교적 탈질효율이 낮은 NMC는 활성의 증가가 완만하다. 즉, BMC는 기상 산소를 받아들이는 과정이 매우 신속하여 격자산화하고, 이 격자산소는 촉매표면에 흡착된 NH<sub>3</sub>와 반응하여 SCR 반응이 진행되는 것이다[9]. 기상 산소의 확산을 통한 촉매의 재산화는 전자의 이동에 필요한 활성화 에너지가 충분하지 않은 저온에서 더욱 커진다. BMC는 저온영역에서 산소가 없는 경우 NMC와 비슷한 탈질효율을 보인다. 기상 산소 농도의 증가에 따른 탈질효율의 증진은 동일하나 ball milling로 인해 BMC의 탈질효율 증진 경향은 더욱 크게 관찰되었다. 이러한 결과는 촉매 반응에 있어서 산화 및 환원 반응은 전자의 수수반응이며 이는 산소의 수수반응으로 표현된다. SCR 반응도 촉매와 반응물간의 산소 전이로 진행되며 촉매 표면 산소를 반응물로 제공하는 능력이 관건이다[10].

Koebel 등[11]은 산소농도에 따라 반응성 시험을 한 결과 300 °C 이하의 온도에서 정상상태 SCR 반응에 대하여 산소가 속도결정단계이거나 혹은 저온에서 vanadium의 재산화가 속도를 결정한다고 하였다. Yang 등[12]은 MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 촉매를 사용하여 120 °C에서 산소농도에 따른 활성변화 실험을 통하여 SCR 반응에서 산소 존재의 중요성을 언급하였다. SCR 반응에서 담지체와 vanadium을 연결하는 산소는 활성종으로 보고 있으므로[13] 이에 대한 연구로써 상기 촉매를 이용하여 O<sub>2</sub> shut off 실험을 실시하였다. Figure 4와 같이 반응 온도 200 °C에서 SCR 반응이 안정하게 진행되는 중 기상의 산소를 차단하였을 때 탈질효율을 도시한 그림이다. 산소를 차단하기 전 촉매의 탈질효율은 90%에 가까워 촉매 활성의 차이가 없다가, 산소의 공급을 차단 시 탈질효율이 급격히 감소된다. 이때 NMC와 BMC의 탈질효율이 감소하는 정도가 차이가 나며, 이는 기상의 산소 차단 후에 촉매 내의 격자산소에 의한 반응 참여를 의미한다. NMC는 산소가 차단되었을 경우 탈질효율의 급격한 감소를 나타내지만 BMC는 동일한 실험 조건에서 산소차단 후 일정 수준의 탈질효율을 유지하다가 감소됨을 확인할 수 있다. 이는 BMC 촉매가 ball milling의 영향으로 인해 격자산소의 반응 참여 증가로 산소가 없는 조건에서도 탈질효율이 완전히 감소되지 않고, 일정한 수준을 유지하고 있음이라 할 수 있다.

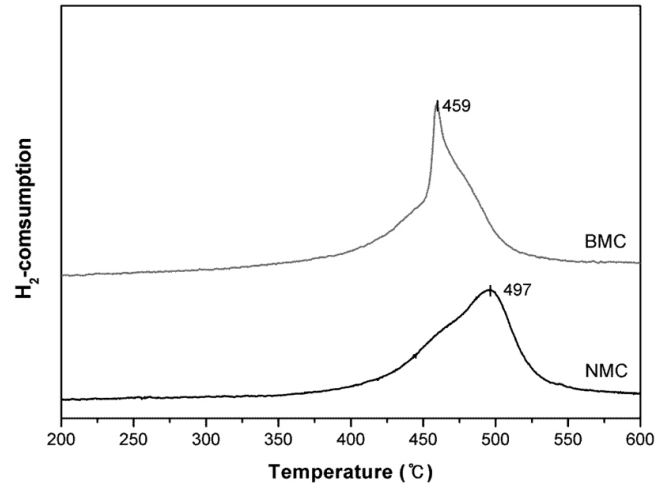


Figure 5. H<sub>2</sub>-TPR profiles of catalysts. Experimental conditions : 50 mg of catalyst weight, pretreatment at 300 °C for 30 min with 2% O<sub>2</sub>/Ar 150 cm<sup>3</sup>/min, reduction with 5% H<sub>2</sub>/Ar 300 cm<sup>3</sup>/min reduction with heating rate 10 °C/min, total flow rate 150 cm<sup>3</sup>/min.

Wong[14]은 반응에 참여한 격자산소의 결합으로 인해 기상의 산소를 받아들임으로써 자신의 격자산소를 생성하게 되며, 이에 생성된 격자산소가 다시 반응에 참여하는 cycle이 SCR 반응의 속도에 중요한 영향을 미치는 것이라 하였다. 촉매 격자 내 산소의 반응참여는 촉매의 환원력을 의미하므로 이에 대한 영향을 알아보기 위해 상기 촉매들에 대하여 H<sub>2</sub>-TPR을 수행하여 Figure 5에 결과를 나타내었다. NMC와 BMC의 H<sub>2</sub>-TPR peak를 비교하면 BMC의 최대 환원온도가 비교적 저온으로 이동함을 알 수 있는데, 이는 촉매의 환원력이 증가함을 나타낸다. H<sub>2</sub>-TPR에서 쉽게 환원되는 촉매가 SCR 반응에서 NO에 대한 활성이 더 높으며 TPR에서 발견되는 환원력과 활성과는 관계가 있다는 보고[15]와 일치한다. 따라서 낮은 온도에서도 촉매는 활성을 가질 수 있으므로 결국 촉매의 환원 온도는 감소한다. 즉, 촉매의 환원력의 증가는 격자산소의 반응 참여의 증가를 의미하며, 이러한 특성은 SCR 반응활성의 차이와 밀접한 관련이 있다. O<sub>2</sub>의 반응 특성을 살펴본 결과 기상산소와 격자산소의 반응 참여 능력이 큰 BMC가 ball mill 공정의 영향으로 SCR 탈질효율이 증진되는 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 NMC와 촉매 제조과정에 ball milling 공정을 추가하여 제조한 BMC를 사용하여 SCR 반응 특성을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

NMC와 BMC의 SCR 반응 활성 실험 결과 ball milling의 영향으로 인하여 BMC 촉매의 SCR 탈질효율이 증가한다. NMC와 BMC의 XRD 및 BET 분석 결과 상전이 현상 및 비표면적의 큰 변화는 나타나지 않음으로써 ball milling으로 인한 물리적 특성 변화는 없다. 그러나 격자산소의 영향으로 인해 탈질효율은 증가한다. 따라서 ball milling은 촉매의 격자산소를 증가시킬 수 있다.

## 감 사

본 연구는 에너지관리공단의 “고활성 탈질촉매 공정기술 개발”(과제번호 : 2003-051-0)에 의해 수행되었음.

## 참고 문헌

1. R. M. Heck, *Catal. Today.*, **53**, 519 (1999).
2. P.-W. Seo, J.-Y. Lee, K.-S. Shim, S.-H. Hong, S.-C. Hong, and S.-I. Hong, *J. Hazard. Mater.*, **165**, 39 (2009).
3. S. Begin-Colin, F. Wolf, and G. Le Caer, *J. Phys. III France*, **7**, 473 (1997).
4. D. T. On, M. P. Kapoor, E. Thibault, J. E. Gallot, G. Lemay, and S. Kaliaguine, *Microporous Mesoporous Mater.*, **20**, 107 (1998).
5. W. Oelerich, T. Klassen, and R. Bormann, *J. Alloys Compd.*, **322**, L5 (2001).
6. J. Hu, H. Qin, Z. Sui, and H. Lu, *Mater. Lett.*, **53**, 421 (2002).
7. S. Coste, G. Bertrand, C. Coddet, E. Gaffet, H. Hahn, and H. Sieger, *J. Alloys Compd.*, **434**, 489 (2007).
8. V. A. Zazhigalov, J. Haber, J. Stoch, A. I. Kharlamov, L. V. Bogutskaya, I. V. Bacherikova, and A. Kowal, *Solid State Ionics*, **101**, 1257 (1997).
9. A. Miyamoto, K. Kobayashi, M. Inomata, and Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, **86**, 2945 (1982).
10. J. Haber and M. Witcko, *J. Catal.*, **216**, 416 (2003).
11. M. Koebel, G. Madia, F. Raimondi, and A. Wokaun, *J. Catal.*, **209**, 159 (2002).
12. Qi. Gonshin and R. T. Yang, *J. Catal.*, **217**, 434 (2003).
13. G. S. Wong, D. D. Kragten, and J. M. Vohs, *Surf. Sci.*, **452**, L293 (2000).
14. W. C. Wong, Ph. D Dissertation, University of California (1982).
15. A. Sorrentino, S. Rega, D. Sannini, A. Nagliano, P. Ciambeli, and E. Santacesaria, *Appl. Catal. A*, **209**, 45 (2001).