

Pt 촉매를 이용한 HI분해반응에서 지지체에 따른 영향

고윤기^{***}, 박주식[†], 강경수^{*}, 배기광^{*}, 김영호^{**}

*한국에너지기술연구원, **충남대학교 정밀응용화학과

Effect of Support in HI Decomposition Reaction using Pt Catalyst

YUNKI KO^{***}, CHUSIK PARK[†], KYOUNGSOO KANG^{*}, KIKWANG BAE^{*}, YOUNGHO KIM^{**}

**Hydrogen Energy Research Group, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong
Yuseong-gu Daejeon 305-343, Korea*

***Department of Fine Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University,
220 Gung-dong Yuseong-gu Daejeon 305-764, Korea*

ABSTRACT

HI decomposition step certainly demand catalytic reaction for efficient production of hydrogen in SI process. Platinum catalyst can apply to HI decomposition reaction as well as hydrogenation or dehydrogenation. Generally, noble metal is used as catalyst which is loaded form for getting high dispersion and wide active area. In this study, Pt was loaded onto zirconia, ceria, alumina, and silica by impregnation method. HI decomposition reaction was carried out under the condition of 450°C, 1atm, and 167.76h⁻¹ (WHSV) in a fixed bed reactor for measuring catalytic activity. And property of a catalyst was observed by BET, TEM, XRD and chemisoption analysis. On the basis of experimental results, we discussed about conversion of HI according to physical properties of the loaded Pt catalyst onto each support.

KEY WORDS : HI decomposition(HI분해), Platinum catalyst(백금촉매), Supported catalyst(담지촉매), Zirconia(산화 지르코늄), Ceria(산화 세륨), Alumina(산화 알루미늄), Silica(이산화규소)

1. 서 론

현 산업시대에는 화석연료 가체량의 감소로 국가 간의 분쟁이 발생되고 있고, 산업 배출가스로서의 환경오염문제가 대두됨으로써 이에 따른 막대한 양의 처리비용이 발생되고 있다. 따라서 친환경 신

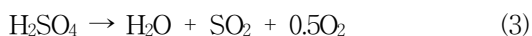
재생 에너지의 개발이 요구되고 있다. 여러 신재생 에너지 분야 중 오랜 시간 동안 주목 받고 있는 것이 수소에너지이다. 이에 따라 수소에너지의 다각적인 이용과 개발이 이루어지고 있고, 수소의 산업적 대량생산이 불가피하다^{1,2)}.

수소의 대량생산을 위해 제시되고 있는 것이 열화학 공정을 통한 수소제조 방법이다. 수소 제조를 위한 열화학 공정 중 SI(sulfur-iodine, 황-요오드)공

[†]Corresponding author : cspark@kier.re.kr

[접수일 : 2011.6.23 수정일 : 2011.8.3 게재확정일 : 2011.8.22]

정은 미국 GA(general atomic, GA)의 Russell 등^{3,4)}이 제안하였다. SI공정은 고온가스냉각로(very high temperature reactor, VHTR)를 이용한 열화학적 물분해 사이클로써, 대량의 수소생산을 위한 공정이다. SI공정은 다음과 같이 분젠(bunsen)반응, HI(hydrogen iodide, 요오드화수소)분해반응, 황산분해반응의 3단계로 나뉜다.



여기서 식 (2)의 HI분해반응은 직접 수소가 생산되는 주요반응으로, 2 mole의 HI가 열분해되어 각각 1 mole의 수소와 요오드를 생성한다.

전체 SI공정에서 열효율과 반응기의 재료적 관점을 고려하면, HI분해반응은 700 K이하에서 진행되는 것이 적절하다⁵⁾. 그러나 HI의 기상반응은 700 K이하에서 낮은 전환율을 갖기 때문에 촉매의 이용이 불가피하다. 이에 따라, 불균일계촉매를 이용한 HI분해반응의 선행연구가 보고되고 있다. 특히, hinshelwood와 burk는 백금선을 이용하여 712 K와 934 K의 온도범위에서 HI분해를 수행하였으며, Iida와 Oosawa, Shindo 등은 각각 Teflon과 active carbon, γ -alumina에 백금을 담지한 촉매를 사용하여 HI분해 실험을 수행하였다⁵⁻⁸⁾. Oosawa 등은 Pt/C 촉매를 이용한 반응에서 HI의 높은 전환율을 얻을 수 있었으나, HI 용액에 포함된 H_2O 와 지지체인 carbon과의 수성가스화반응(water-gas reaction)의 문제점을 지적하였다. Shindo 등은 Pt/ γ -alumina를 이용한 HI분해 실험에서 I_2 첨가에 따른 HI전환율의 저하를 보고하였고, 반응속도론에 대하여 다루었다. 최근 연구는 Italia의 Favuzza 등⁹⁾과 중국의 Zhang 등¹⁰⁾에 의해 보고되고 있다. Favuzza 등은 지지체로써 γ -alumina와 활성금속으로 니켈(nickel)을 사용하여 HI분해반응을 수행하였다. 그들은 니켈 촉매의 제법에 따른 반응 특성과 환원된 NiAl_2O_4 의 상승효과(synergy effect)를 확인하였고, 장시간 반응에 의한 NiI_2 형성

으로 니켈 촉매의 비활성화를 제시하였다. 그리고 Zhang 등은 1g의 Pt/ CeO_2 를 이용하여 300~500°C에서 HI분해반응을 진행하였다. 이 실험에서 그들은 450°C에서 CeO_2 만으로도 HI에 대한 활성이 있음을 보고하였고, 백금을 첨가하여 CeO_2 와 백금(Pt-Ce-O)의 상승효과를 확인하였다.

위와 같이 여러 종류의 지지체와 활성금속에 따른 HI분해반응 특성 연구가 진행되고 있다. 따라서 본 연구는 선행연구들을 토대로 좀 더 다양한 지지체들을 사용하여 HI분해반응에 미치는 영향에 대해 고찰하였고, 각 촉매들의 특성 분석을 통해 HI분해반응을 위한 효과적인 촉매를 분별하고자 하였다.

2. 실험

2.1 Pt 촉매의 제조

HI분해를 위한 촉매는 준비된 각 지지체에 백금을 담지시켜 제조되었다. 백금을 담지시키기 위한 지지체로 zirconia(ZrO_2 , Aldrich, 99%), ceria(CeO_2 , Aldrich, 99%), alumina(Al_2O_3 , Alfa-aesar, 99%), 그리고 silica(SiO_2 , Alfa-aesar, 99%)를 사용하였다. 펠릿(Pellet)형태의 지지체들은 분쇄와 체분리를 통해 입자크기를 300~450 μm (40~50mesh)로 선별하였다. 걸러진 지지체들은 공기 분위기(21wt% O_2/N_2)에서 700°C로 약 10시간 동안 소성시켰다.

백금을 각 지지체에 담지시키기 위해 함침법(impregnation method)를 이용하였다. 함침을 위해 각 지지체를 정량하여 둥근 플라스크에 넣은 후, 플라스크를 회전진공증발기(R-210, BÜCHI)와 연결하여 증발기 내부 압력을 0.09MPa, 항온조의 온도를 60°C로 유지하였다. 위의 조건을 1시간 동안 유지하는 사이에 담지될 백금 전구체를 준비하였다. 백금 전구체로 tetraammine platinum chloride hydrate (Aldrich, 99%)를 사용하였다. 백금 전구체의 담지량이 0.5wt%가 되도록 정량하여 탈이온수(deionized water) 300g과 섞은 후 1시간동안 초음파처리 하였다. 제조된 백금 전구체 수용액은 저압으로 유지시킨 회전진공증발기에 주입시켰다. 백금 전구체 수

Table 1 Pretreatment condition of CO chemisorption

STEP	Gas	Time (min)	Temperature (°C)
1	He	20	400
2	He	15	400
3	O ₂	15	400
4	He	15	400
5	H ₂	30	400
6	He	15	400
7	He	1	50
8	He	10	50

용액이 지지체가 담긴 플라스크에 주입되기 시작할 때, 회전진공증발기의 회전속도를 40 RPM으로 조정하였다. 약 3시간 동안 용액의 수분을 모두 제거시키고 플라스크를 분리시켜 100°C 오븐에서 24시간 건조시킨 후 H₂ 분위기(5wt% H₂/Ar)에서 환원시켰다. 환원반응은 700°C에서 6시간 동안 유지되었으며, 이 때 승온속도는 5°C/min이다. 환원을 마친 촉매는 한 번 더 체분리하여 300~450µm의 입자들을 골라 HI분해반응에 사용하였다.

2.2 촉매 특성 분석

각 지지체에 담지된 백금 촉매의 특성은 BET (Brunauer-Emmett-Teller), XRD(X-ray diffraction analysis), TEM(transmission electron microscope), 그리고 chemisorption을 통해 평가되었다.

촉매의 표면 특성을 관찰하기 위해 BET analysis와 TEM analysis를 수행하였다. 비표면적 및 pore size distribution은 BEL사의 BEL-sorpmimi 장치를 이용하여 측정되었다. 분석에 사용될 시료는 120°C에서 3시간 동안 탈기하여 시료 내 흡착된 수분 및 불순물을 모두 제거하였다. BET분석은 77 K에서 N₂(99.999%) 가스를 흡착시켜 측정되었으며, 비표면적은 상대압력 0~0.5kPa에서 계산되었다. 또한 BJH method를 통해 각 촉매의 pore size distribution을 결정하였다.

촉매의 HI분해반응 전, 후의 결정상 변화는 XRD분석을 통해 파악하였다. 분석기는 Rigaku 社の DMAX-

2500을 사용하였으며, 전압과 전류를 각각 40kV, 100mA의 조건으로 가동하였다. 데이터는 2°/min의 주사속도(scanning speed)로 10°≤2θ≤90°의 범위에서 얻어졌다.

Metal surface area는 BEL사의 BEL-cat을 이용하여 측정되었다. 흡착가스는 CO(10wt% CO/He) 가스를 사용하였으며, 40°C에서 흡착시켰다. 이 때, CO 가스를 흡착시키기 전에 시료의 전처리기가 필요하다. 시료의 전처리는 O₂(99.999%) 가스와 H₂(99.999%) 가스를 통해 활성금속의 표면을 산화 및 환원처리한다. 전처리 조건은 Table 1에 나타내었으며, 전처리 시 모든 가스의 유속은 50ml/min으로 동일하다.

2.3 HI분해반응

HI분해 반응기의 형태는 고정층반응기(fixed bed reactor)이며, 내경이 9mm, 길이가 350mm인 석영관을 사용하였다. 반응기의 촉매 층은 12mm이며, HI분해반응 온도는 723 K(450°C)로 유지하였다. 반응기 내부의 온도를 측정하기 위하여 촉매 층 상하부에 열전대(thermocouple)를 장착하였으며, 압력강하(pressure drop)의 여부를 확인하기위해 반응기 상, 하부에 압력계를 장착하였다. 반응기를 제외한 나머지 부분은 내산성이 강한 hastelloy와 tantalum을 사용하였으며, hastelloy 및 tantalum tube에 I₂가 쌓여 관이 막히는 것을 방지하기 위해 전열복대(heating band)를 촘촘히 감아 200°C로 유지하였다. 반응 후 생성 기체는 첫 번째 I₂ trap(quenching)을 거쳐 HI trap(potassium iodide aqueous solution, 1M)과 H₂O trap(silica gel)을 통해 순수한 H₂로 분리되고, 분리된 기체는 GC분석을 수행하여 HI의 전환율을 계산하였다. 전체적인 HI분해 반응기는 Fig. 1에 나타났다.

HI 산 용액(55-58wt% HI solution, Kanto)은 실린지펌프(HARVARD)를 통해 200°C로 유지시킨 증발기에 0.2ml/min의 유속으로 주입되며, HI증기에 대한 WHSV(weight hourly space velocity)는 28.56h⁻¹이다. 운반기체로 Ar(99.999%)을 사용하였으며, 50ml/min의 유속으로 기화된 HI기체를 반응

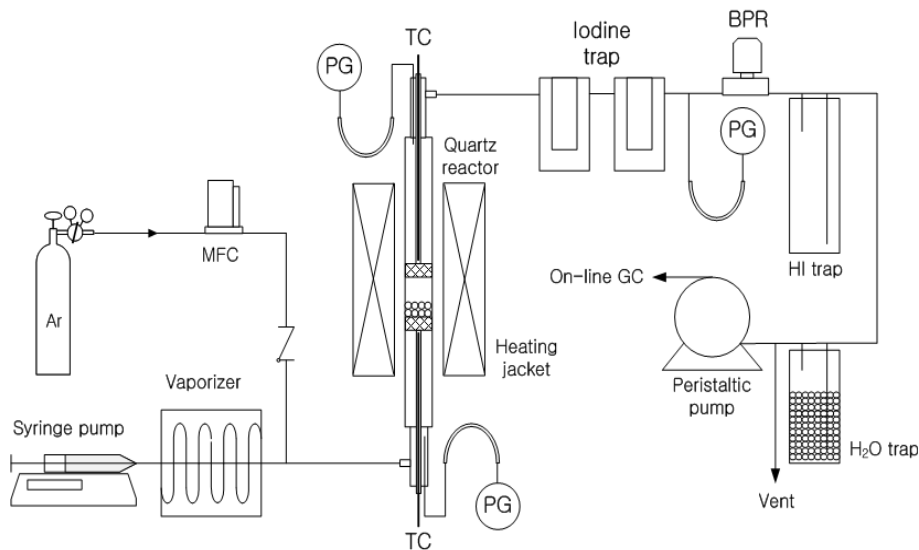


Fig. 1 Schematic diagram for catalytic HI decomposition apparatus

기에 혼입시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1 HI 분해반응

각 지지체별 Pt 촉매의 HI분해 특성은 배출가스 인 H₂로부터 HI의 전환율을 계산하여 평가되었다.

각각의 지지체와 지지체에 담지된 Pt촉매의 시간에 따른 전환율은 각각 Fig. 2와 Fig. 3에 나타났다. Fig. 2를 보면 각 지지체에 따른 전환율은 다소 차이가 있었으나 모두 1%에 못 미치는 결과를 보였다. 이는 blank test 결과와 비슷한 결과로 HI의 단순 열분해에 의한 것으로 보인다. Zhang 등¹⁰⁾이 발표한 보고에 따르면 상용 CeO₂ 1g의 전환율이 450°C에서

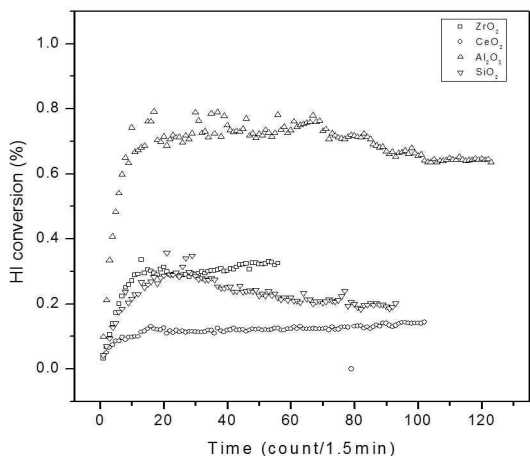


Fig. 2 Conversion of HI decomposition using each supports

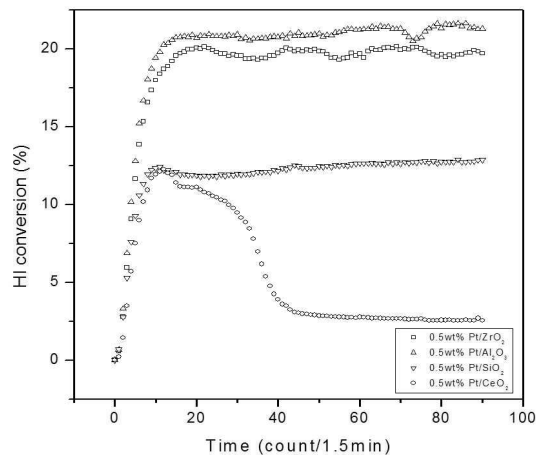


Fig. 3 Conversion of HI decomposition using Pt catalysts



Fig. 4 Collected 0.5wt%Pt/CeO₂ after reaction

약 9%가량 도달한다는 결과와 달리, 본 연구에서는 CeO₂가 HI에 대해 전혀 활성을 갖지 않는 것으로 나타났다. 따라서, 각 지지체들만으로는 450°C에서 HI를 분해시키지 못하는 것으로 판단되었다. Fig. 3을 보면 촉매에 따른 전환율의 차이를 확인할 수 있는데, 반응시작 70분 후부터 각 촉매의 전환율은 Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂, Pt/SiO₂, Pt/CeO₂ 순으로 높았으며, 각각 21.4%, 19.5%, 12.8%, 2.7%의 전환율을 보였다. Pt/Al₂O₃는 열역학적 평형전환율에 거의 근접한 전환율을 보여 HI에 대한 가장 좋은 전환율을 보였다. 반면에 Pt/CeO₂와 같은 경우 반응 초기에 약 12%의 전환율을 보이다 반응시작 후 26분 부터 전환율이 급격히 감소한다. 70분 후부터는 약 2.7%의 전환율을 유지하였다. 이는 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 반응이 진행되는 동안 촉매가 응집(agglomeration) 현상을 일으켰기 때문으로 판단된다. 이에 대해 Craciun 등¹¹⁾은 450~550°C의 온도에서 환원된 CeO₂는 re-crystallization을 통해 amorphous CeO₂로 변화한다고 밝혔다. 본 실험은 450°C에서 진행되면서 HI분해 후 생성된 H₂에 의해 CeO₂는 환원되어 촉매 입자들은 re-crystallization되고, 이로 인해 서로 뭉쳐 하나의 펠릿처럼 변하였다고 사료된다. 그리고 이를 통과하는 반응기체는 흐름을 유지하기 위해 channeling 현상을 보였고, 이런 channeling 현상으로 인해 반

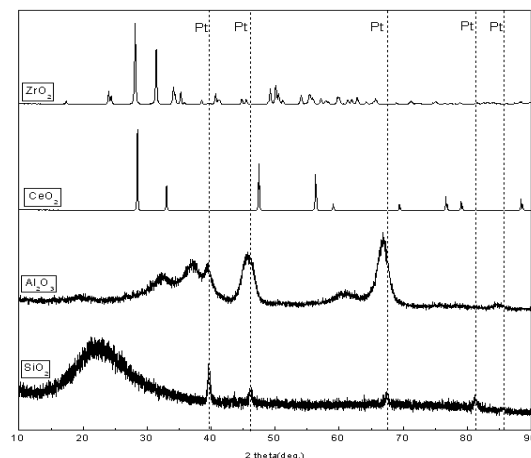


Fig. 5 XED pattern of each catalyst before reaction

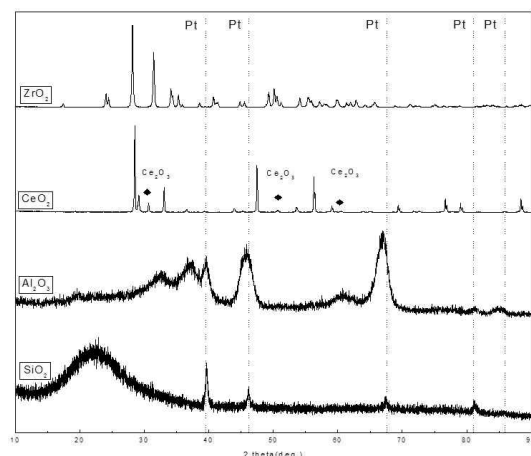


Fig. 6 XED pattern of each catalyst after reaction

응기체와 촉매의 접촉이 제한되어 2.7%의 전환율을 보이는 것으로 판단된다.

3.2 XRD분석 결과

촉매의 반응 전, 후의 구조적 변화에 대해 알아보기 위해 XRD분석을 실행하였다. 각 촉매의 HI분해 반응 전 XRD분석 결과는 Fig. 5이며, 반응 후 촉매의 분석 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 각 분석 결과를 보면 Pt/ZrO₂와 Pt/Al₂O₃, 그리고 Pt/SiO₂는 반응 전, 후의 구조적변화를 볼 수 없었으나, Pt/CeO₂의

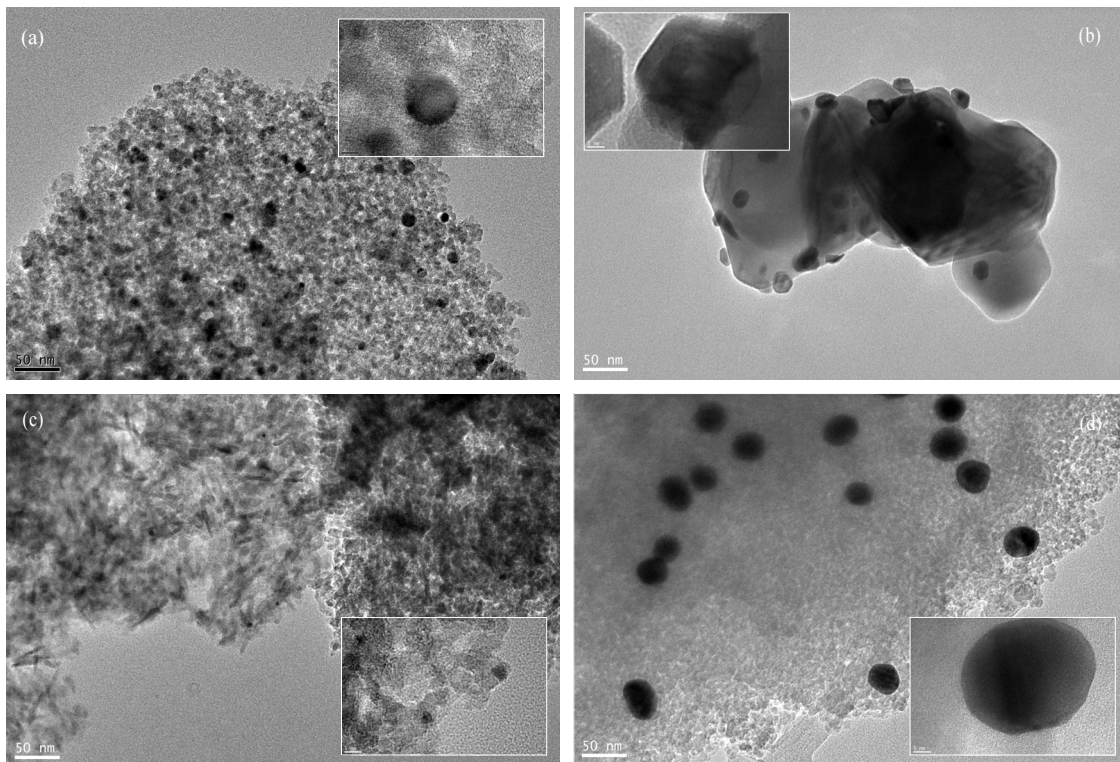
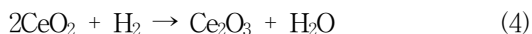


Fig. 7 TEM photograph; (a) 0.5wt% Pt/ZrO₂, (b) 0.5wt% Pt/CeO₂, (c) 0.5wt% Pt/Al₂O₃, (d) 0.5wt% Pt/SiO₂

경우 HI분해반응 전, 후 구조적변화를 볼 수 있었다. 반응 전 XRD pattern을 보면 Pt와 CeO₂만을 볼 수 있었으나, 반응 후 XRD pattern에서는 CeO₂ 이외에 Ce₂O₃의 피크도 관찰되었다. 이에 대해 Murota 등¹²⁾은 식 (4)와 같이 CeO₂와 H₂ gas가 반응하여 Ce₂O₃의 구조를 이루고 H₂O를 내는 반응이 이루어진다고 보고하였다.



본 실험에서 HI분해로 생산된 H₂ 기체는 CeO₂를 환원시켜 Ce₂O₃ 구조로 전환되고, 이러한 환원과정 때문에 Pt/CeO₂의 응집 현상을 유발하는 것으로 사료된다. 따라서 Pt/CeO₂를 이용한 HI분해반응에서 CeO₂의 환원과정에 의한 Ce₂O₃의 형성과 지지체의 응집 현상은 지지체의 구조붕괴와 channeling 현상을 야기하여 HI에 대한 낮은 전환율을 나타내기 때

문에, CeO₂는 HI분해반응을 위한 촉매의 지지체로서 적절하지 못함을 알 수 있었다.

3.3 표면 특성 분석 결과

Fig. 3의 결과를 토대로 HI의 전환율이 각 촉매에 따라 달라지는 이유를 알아보기 위해, 촉매표면에 대한 특성분석을 수행하였다. 특성분석은 질소 흡탈착 분석과 CO 화학흡착을 통해 이루어졌으며, Table 1에 각 촉매의 비표면적 및 pore size distribution, metal dispersion, metal surface area를 나타냈다. 각 지지체의 비표면적 및 세공크기는 Pt를 담지 했을 때와 차이가 미미한 것으로 분석되었다. CO chemisorption을 통한 Pt의 metal dispersion과 metal surface area의 측정 결과는 각 촉매마다 상이한 결과를 보였다. metal의 dispersion과 surface area의 크기는 Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂, Pt/SiO₂, Pt/CeO₂ 순으로

Table 2 Surface characteristics of each catalyst

Sample name	BET-plot	BJH-plot	Chemisorption	
	Surface area (m ² /g)	Pore size (nm)	Metal dispersion (%)	Metal surface area (m ² /g)
ZrO ₂	5.41	•	•	•
CeO ₂	2.08	•	•	•
Al ₂ O ₃	152.41	15.97	•	•
SiO ₂	446.37	2.01	•	•
0.5wt%Pt/ZrO ₂	4.32	•	2.84	7.01
0.5wt%Pt/CeO ₂	2.16	•	0.93	2.29
0.5wt%Pt/Al ₂ O ₃	156.93	15.97	5.64	13.92
0.5wt%Pt/SiO ₂	443.19	2.01	1.51	3.73

나타났으며, 이런 결과는 Fig. 7의 TEM image를 통해서도 확인할 수 있다. TEM image는 20만배율과 45만 배율에서 촬영되었으며 각 촉매에서 Pt 입자의 일반적인 크기는 Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂, Pt/SiO₂ 순으로 관찰되었다. 각각의 지지체에 담지된 Pt는 입자 크기와 metal dispersion, metal surface area가 유사한 경향으로 차이를 보였다. Fig. 3과 Fig. 7, Table 2에 나타난 결과를 비교해 볼 때, 각 지지체 별로 보여주는 Pt의 분산 특성과 HI분해 특성 간의 상관성이 높은 것으로 판단된다. 따라서 HI에 대한 좋은 전환율을 갖기 위해서 활성물질은 높은 분산도와 넓은 비표면적이 요구되며, 본 연구에서 수행한 실험 중 Pt/Al₂O₃가 위의 실험결과를 모두 충족시키는 것으로 나타났다. 이런 사실을 토대로 Pt/Al₂O₃ 촉매는 다른 촉매들(Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂, Pt/SiO₂)과 달리 활성 금속과 지지체 사이에 특별한 상호작용(interaction)이 존재한다고 판단된다. 이에 대해 Koningsberger 등¹³⁾은 Pt와 Al₂O₃ 사이의 상호작용에 관해 보고하였다. Koningsberger 등은 EXAFS(extended X-ray absorption fine structure)분석을 통해 γ -Al₂O₃에 담지된 Pt 입자의 morphology변화를 관찰하였고, γ -Al₂O₃의 defect site와 Pt cluster사이의 특별한 상호작용이 활성금속의 높은 분산도와 열적 안정성에 핵심적인 역할을 한다고 보고하였다. 또한 Kwak 등¹⁴⁾이 defect site에 대해 보고하였는데 이런 defect site는 γ -Al₂O₃가 dehydration과 dehydroxylation에

의해 Al 원자의 pentacoordinate site(Al³⁺_{penta})를 형성함으로써 나타난다고 보고하였다. 또한 Al³⁺_{penta} site는 활성금속인 Pt와 강한 상호작용(strong metal-support interaction ; SMSI)을 이루며, 이런 SMSI는 고온, 고압 하의 반응 운전조건을 위해 촉매가 갖추어야 할 요건으로 보고 있다. 따라서 본 연구에서 사용된 Pt/Al₂O₃ 촉매는 Pt와 Al₂O₃의 SMSI관계로 높은 분산도와 활성면적을 형성하며, 이로 인해 HI에 대한 높은 반응성을 보였다고 판단된다.

4. 결 론

HI 반응에서 각 지지체에 담지된 Pt촉매의 반응 특성을 알아보기 위해 HI분해반응특성과 제조된 각 촉매의 물리적 특성에 대해 알아보았다. 촉매의 물리적 특성은 질소흡탈착분석, CO chemisorption, XRD 분석 등을 수행하여 알아보았으며, HI분해반응과 각 특성분석에 따른 결론은 다음과 같다.

- 1) 각 지지체만을 사용한 HI분해반응에서 HI에 대한 각 지지체의 활성은 확인할 수 없었다. 반면에, 각 지지체에 Pt를 담지한 촉매의 HI분해반응에서 각 촉매의 HI에 대한 활성을 보였는데, 촉매에 따라 HI전환율이 상이하였으며 Pt/Al₂O₃가 가장 좋은 활성을 보였다.
- 2) Pt 촉매들의 반응 전, 후 구조를 파악하기 위해

XRD분석을 시행하였다. Pt/ZrO₂, Pt/Al₂O₃, Pt/SiO₂는 반응 전, 후의 구조변화를 관찰할 수 없었으나, Pt/CeO₂ 촉매는 구조의 변화를 관찰할 수 있었다. HI분해반응 후, CeO₂는 환원 상태인 Ce₂O₃의 피크를 관찰하였고, 이로 인해 촉매의 활성을 저하시키는 응집 현상과 channeling 현상을 야기하였다.

- 3) 촉매표면의 특성분석을 수행한 결과, Pt입자의 크기는 Pt/SiO₂ ≈ Pt/CeO₂ > Pt/ZrO₂ > Pt/Al₂O₃ 순으로 나타났다. 활성금속 Pt의 dispersion 및 surface area는 Pt/Al₂O₃ > Pt/ZrO₂ > Pt/SiO₂ > Pt/CeO₂ 순으로 나타났으며, 이는 각 촉매의 HI에 대한 반응성과 상관성을 보였다.

후 기

본 연구는 “원자력수소 핵심기술개발사업”의 일환으로 추진된 것이며 교육과학기술부의 재정지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) 김종원, “수소에너지 배경과 과제”, 설비저널, Vol. 36, No. 9, 2007, pp. 4-13.
- 2) 강석훈, 최상진, 김종욱, “국제에너지 현황 및 수소에너지 연구개발 동향”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 18, No. 2, 2007, pp. 216-223.
- 3) D. O’Keefe, C. Allen, G. Besenbruch, L. Brown, J. Norman, and R. sharp, “Preliminary results from bench-scale testing of a sulfur-iodine thermochemical water-splitting cycle”, Int. J. Hydrogen Energy, 7, 1982, p. 381.
- 4) J. L. Russell, K. H. McCorkle, J. H. Norman, J. T. Porter, T. S. Roemer, J. R. Schuster, R. S. Sharp, “Water splitting-A progress report”, World Hydrogen Energy Conference, Vol. 1, 1976, pp. 1A105-1A124.
- 5) Y. Shindo, N. Ito, K. Haraya, T. Hakuta and H. Yoshitome, “Kinetics of the catalytic decomposition of hydrogen iodide in the thermochemical hydrogen production”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 9, No. 8, 1984, pp. 695-700.
- 6) C. N. Hinshelwood and R. E. Burk, “The relation of homogeneous to catalysed reactions. The catalytic decomposition of hydrogen iodide on the surface of platinum”, J. Chem. Soc., Vol. 127, 1925, pp. 2896-2900.
- 7) I. Iida, “The kinetic behaviour of the decomposition of hydrogen iodide on the surface of platinum”, Z. phys. Chem. N. F., Vol. 109, 1978, pp. 221-242.
- 8) Y. Oosawa, T. Kumagai, S. Mizuta, W. Kondo, Y. Takemori and K. Fujii, “Kinetics of the catalytic decomposition of hydrogen iodide in the magnesium-iodine thermochemical cycle”, Bull. Chem. Soc. J., Vol. 54, 1981, pp. 742-748.
- 9) P. Favuzza, C. Felici, M. Lanchi, R. Liberatore, C.V. Mazzocchia, A. Spadoni, P. Tarquini, A.C. Tito, “Decomposition of hydrogen iodide in the S-I thermochemical cycle over Ni catalyst systems”, INT. J. Hydrogen Energy. Vol. 34, 2009, pp. 4049-4056.
- 10) Yanwei Zhang, Zhihua Wang, Junhu Zhou, Jianzhong Liu, Kefa Cen, “Effect of preparation method on platinum-ceria catalysts for hydrogen iodide decomposition in sulfur-iodine cycle”, INT. J. Hydrogen Energy. Vol. 33, 2008, pp. 602-607.
- 11) Radu Craciun, Wayne Daniell, Helmut Knözinger, “The effect of CeO₂ structure on the activity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming”, Applied Catalysis A. General, Vol. 230, 2002, pp. 153-168.
- 12) T. Murota, T. Hasegawa and S. Aozasa, H. Matsui and M. Motoyama, “Production method of cerium oxide with high storage capacity of oxygen and its mechanism”, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 193, 1993, pp. 298-299.

- 13) Marius Vaarkamp, Jeffrey T. Millerb, Frank S. Modica, Diek C. Koningsbergerc, “On the Relation between Particle Morphology, Structure of the Metal-Support Interface, and Catalytic Properties of Pt/ γ -Al₂O₃”, *Journal of Catalysis*, Vol. 163, No. 2, 1996, pp. 294-305.
- 14) Ja Hun Kwak, Jianzhi Hu¹, Donghai Mei, Cheol Woo Yi, Do Heui Kim, Charles H. F. Peden¹, Lawrence F. Allard, Janos Szanyi, “Coordinatively Unsaturated Al³⁺ Centers as Binding Sites for Active Catalyst Phases of Platinum on γ -Al₂O₃”, *Science*, Vol. 325, No. 5948, 2009, pp. 1670-1673.