

서로 다른 몰비의 Al/(Al+Ce)를 가진 Al-Ce 혼합산화물에 담지된 Pt 촉매 상에서의 일산화탄소 산화반응

박정현, 조경호, 김윤정, 신채호*

충북대학교 화학공학과
361-763 충북 청주시 흥덕구 성봉로 410

(2011년 4월 14일 접수; 2011년 5월 19일 수정본 접수; 2011년 5월 25일 채택)

CO Oxidation Over Pt Supported on Al-Ce Mixed Oxide Catalysts with Different Mole Ratios of Al/(Al+Ce)

Jung-Hyun Park, Kyung Ho Cho, Yun Jung Kim, and Chae-Ho Shin*

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 410 Seongbongro, Heungdukgu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

(Received for review April 14, 2011; Revision received May 19, 2011; Accepted May 25, 2011)

요 약

지지체의 구성비가 일산화탄소 산화반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 다양한 몰 비의 Al/(Al+Ce) 산화물을 공침법으로 제조하고 백금을 담지한 촉매를 함침법으로 제조하였다. 제조한 촉매의 물리·화학적 특성을 알아보고 반응 활성과 연관시키기 위하여 X-선 회절분석(XRD), 질소 흡착·탈착분석(N₂ sorption), 수소/일산화탄소-승온환원분석(H₂/CO-TPR) 등의 특성분석을 수행하였다. Pt/xAl-yCe 촉매에서 지지체의 몰 비에 따른 최적 활성을 조사한 결과, 건식 및 습식 반응조건에서 Pt/1Al-9Ce 촉매가 가장 좋은 활성을 나타냈으며, 이를 기준으로 화산형 형태의 반응 곡선을 나타냈다. 반응물에 5%의 수분이 존재 할 때, 50%의 전환율 온도가 건조 반응조건에서의 활성보다 약 30 °C 저온으로 이동하였다. CO-TPR 분석에서 Pt/1Al-9Ce 촉매 상의 일산화탄소 탈착피크가 가장 크게 관찰되었고, CO-TPR 결과는 반응결과와 잘 일치하였다. 이는 다른 촉매에 비해 Pt/1Al-9Ce 촉매의 표면 흡착점이 가장 많고 지지체로부터 산소공급이 용이함을 의미한다. 또한 ²⁷Al NMR 분석에서 오면체로 배위된 Al³⁺ 점의 양과 반응 활성이 비례관계에 있음을 확인하였다.

주제어 : CO 산화반응, Al-Ce 혼합산화물, H₂-TPR, CO-TPR, 수성가스전환반응

Abstract : The xAl-yCe oxide catalysts with different mol ratios of Al/(Al+Ce) were prepared by a co-precipitation method and Pt supported on xAl-yCe oxide catalysts were synthesized by an incipient wetness impregnation method. The catalysts were characterized by X-ray Diffraction (XRD), N₂ sorption, and H₂/CO-temperature programmed reduction (H₂/CO-TPR) to correlate with catalytic activities in CO oxidation. Among the catalysts studied here, Pt/1Al-9Ce oxide catalyst showed the highest activity in dry and wet reaction conditions and the catalytic activity showed a typical volcano-shape curve with respect to Al/(Al+Ce) mol ratio. When the presence of 5% water vapor in the feed, the temperature of T_{50%} was shifted ca. 30 °C to lower temperature region than that in dry condition. From CO-TPR, the desorption peak of CO₂ on Pt/1Al-9Ce oxide catalyst showed the highest value and well correlated the catalytic performance. It indicates that the Pt/1Al-9Ce oxide catalyst has a large amount of active sites which can be adsorbed by CO and easy to supplies the needed oxygen. In addition, the amount of penta-coordinated Al³⁺ sites obtained through ²⁷Al NMR analysis is well correlated the catalytic performance.

Keywords : CO oxidation, Al-Ce mixed oxide, H₂-TPR, CO-TPR, Water gas shift reaction

1. 서 론

자동차 배기가스의 삼원촉매 시스템은 일산화탄소, 탄화수소물질과 질소산화물류 등을 제거하기 위하여 오랫동안 연구되어 왔다. 삼원 촉매계는 백금과 로듐의 비율이 5 : 1일 때 가

장 우수한 활성을 보인다고 알려져 있으며[1], 주성분인 백금은 삼원촉매 외에 석유화학산업의 수소화 또는 탈수소화 공정, 납사개질 반응, 환경촉매 등 다양한 촉매분야에 널리 사용되고 있다. 그러나 백금의 낮은 기계적, 열적 특성 때문에 넓은 비표면적을 갖는 Al₂O₃, SiO₂, SiO₂-Al₂O₃, ZrO₂와 탄소 등의 지지체를 사용하여 함침법으로 제조하여 주로 사용된다 [2]. 백금을 활성물질로 하는 촉매의 반응활성은 백금의 분산

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: chshin@chungbuk.ac.kr

도에 의존한다. 백금 촉매를 제조함에 있어 백금전구체의 선택, 촉매합성방법, 지지체의 선택, 백금과 지지체간의 상호작용은 우수한 활성을 갖는 촉매 제조에 매우 중요한 변수이다[2].

Al_2O_3 는 넓은 비표면적과 우수한 기계적·열적 특성 때문에 지지체로 널리 사용되며 또한 Al_2O_3 의 약한 산성 특성 때문에 촉매자체로도 사용된다. 이러한 표면의 약한 산성특성은 촉매 반응 시, 산 촉매 부반응을 가속시켜 원하는 생성물의 선택도를 낮추는 역할을 하지만, 백금과 Al_2O_3 의 상호작용을 향상시켜 고 분산된 백금 촉매 제조를 용이하게 한다. 삼원 촉매계에 있어 CeO_2 는 산소저장능력(Oxygen Storage Capacity, OSC)에 의해 지지체로 널리 사용되고 있다. CeO_2 는 삼원 촉매상에서 Ce^{4+}/Ce^{3+} ($CeO_2 \leftrightarrow CeO_{2-x} + (x/2)O_2$)의 산화환원 특성으로, 산소를 제공 또는 방출하는 역할을 한다고 알려져 있다[3]. 또한 귀금속-CeO₂ 촉매 상에서 CeO_2 는 귀금속의 분산도를 높이고, Al_2O_3 담체에 첨가 시 담체의 고온 안정성 증진, 산소저장-방출(Oxygen Storage and Release) 특성 향상, 수성 가스전환 반응($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$)과 수증기 개질 반응을 증진시키는 역할을 한다[4]. 그러나 CeO_2 는 귀금속 담지 지지체로서의 우수한 특성을 갖지만 낮은 비표면적으로 인해 CeO_2 단독지지체로 사용함에는 제약이 따른다[4]. 따라서 많은 연구자들은 넓은 비표면적을 갖는 Al_2O_3 , SiO_2 또는 혼합산화물을 혼합하여 CeO_2 의 안정화에 관심을 가져왔다. 특히 Al_2O_3 와 CeO_2 의 혼합은 새로운 특성을 갖는 지지체의 합성이 가능하게 하며, Al_2O_3 - CeO_2 의 혼합지지체는 삼원촉매분야 뿐만 아니라 다른 산업촉매분야에서 귀금속의 지지체로도 사용될 수 있다. 종래에 많은 문헌에서 Al_2O_3 - CeO_2 담체에 대한 활발한 연구가 진행되었으며, Damyanova et al.[4]은 Al_2O_3 - CeO_2 계에서 6 wt% CeO_2 가 첨가되면 우수한 물리·조직적 특성이 나타나며 Al_2O_3 와 CeO_2 의 강한 상호작용으로 고온 소성 시에는 촉매 계면에 $CeAlO_3$ 상을 형성한다고 보고하였다. 또한 높은 열적 안정성과 뛰어난 환원특성은 개질 반응에서 백금 촉매의 적합한 지지체라고 제안하였다. Yu-Yao et al.[5]은 환원된 Pt/ CeO_2 - Al_2O_3 촉매가 환원되지 않은 PtOx/ Al_2O_3 또는 PtOx/ CeO_2 - Al_2O_3 촉매보다 일산화탄소 산화반응에 우수한 활성을 보인다고 보고하였다. 일산화탄소 산화반응 외에도 귀금속을 사용한 탄화수소 산화반응에 CeO_2 의 영향에 대한 결과도 보고된 바 있다[5]. 산화분위기에서 Pt/ CeO_2 - Al_2O_3 촉매의 알칸 산화반응은 환원된 Pt/ Al_2O_3 촉매보다 낮은 활성을 보였으며, 이 반응에서 CeO_2 가 표면의 백금 활성점의 산화를 촉진시키고, 탄화수소 산화반응에 필요한 큰 입자의 백금 형성을 막아 결과적으로 백금의 분산성을 향상시키기 때문이다[5]. 또한 Tiernan et al.[1]은 Pt/ Al_2O_3 촉매상에서 CeO_2 첨가는 이소-부탄의 산화반응에서 촉매의 비활성을 막는다고 보고하였다. 이들은 TPR 결과로부터 Pt/ CeO_2 - Al_2O_3 촉매에서 백금과 세륨 사이의 상호작용이 촉매 활성저하 억제와 촉매활성 증진과 관련있다고 정리하였다. 종래의 결과에서 나타났듯이, Pt- CeO_2 의 상호작용은 삼원 촉매계에서 촉매활성 증진에 매우 중요한 역할을 한다. 또한 귀금속을 사용한 촉매의 산화반응에서 CeO_2 는 전처리 조건과 반응조건의 영향을 받으며,

CeO_2 함량에 따라 촉매반응성이 달라진다.

일반적으로 산화 반응 촉매 상에 수분의 존재는 촉매의 빠른 비활성 및 선택도에 영향을 미친다고 알려져 있다[6,7]. Chen et al.[8]은 7 wt% CuO/ $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ - Al_2O_3 (20%) 촉매에서 수행한 수소 존재 하의 일산화탄소의 선택적 산화반응에서 수분 유무에 따른 이산화탄소의 선택도는 변하지 않지만, 일산화탄소의 전환율을 약 60 °C 고온영역으로 이동시킨다고 하였다. Avgourpopoulos et al.[10]도 수소가 과량으로 존재하는 반응조건에서 일산화탄소의 산화 반응에서 수분 존재 시 일산화탄소의 완전산화 온도가 수분이 없을 때 보다 80 °C 이상 고온으로 이동한다고 하였으며, 같은 수소 전환율에서 선택도가 30% 이상 차이가 난다고 보고하였다. 이와 같이 CuO 촉매가 활성상인 촉매에서 수분이 존재할 시에는 CO 산화반응에 억제제로 작용함을 알 수 있다.

이에 본 연구에서는 다양한 몰 비로 xAl-yCe 혼합산화물을 공침법으로 제조하고 백금 촉매의 지지체로 사용하였다. 백금을 담지한 xAl-yCe 산화물 촉매에서 수분 유무에 따른 활성변화를 일산화탄소 산화반응으로 검토하였고, 지지체의 구성비가 반응활성에 미치는 영향을 조사하였다. 제조한 촉매의 물리·화학적 특성을 알아보기 X-선 회절 분석(X-ray Diffraction, XRD), 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM), ²⁷Al 고체상태 핵자기공명분석(Nuclear Magnetic Resonance, NMR), 질소 흡·탈착 분석(N_2 sorption), 수소/일산화탄소-승온환원분석(H_2/CO -Temperature Programmed Reduction, H_2/CO -TPR) 등의 특성분석을 수행하였다. 또한 CO-TPR을 통하여 Pt/xAl-yCe 촉매의 표면산소 또는 하이드록실 그룹의 양을 통해 촉매활성과의 연관성을 규명하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조

본 연구에서 촉매 지지체로 사용된 xAl-yCe 산화물 촉매는 Al/(Al+Ce)의 몰 비를 각각 0.1, 0.3, 0.5로 달리한 산화물 촉매와 순수한 CeO_2 , Al_2O_3 를 공침법으로 제조하였다. Al-Ce 산화물 촉매 제조는 질산알루미늄수화물($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 98%, Aldrich), 질산세륨수화물($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99%, Aldrich)와 암모니아용액(NH_4OH , 28~30 vol%, Samchun)을 전구물질로 사용하였으며, 촉매제조방법은 다음과 같다. 각 몰 비로 계산된 양의 질산알루미늄을 400 mL의 증류수에 용해시킨 후, 질산세륨을 첨가하여 완전히 용해되도록 상온에서 30분 동안 교반시켰다. 암모니아용액으로 침전시키기 전에, 염이 녹아 있는 수용액과 과산화수소(H_2O_2 , 30 vol%, Samchun)를 용적 비로 3:1로 고정하여 5 °C에서 30분 동안 산화 처리하였다[6]. 과산화수소 처리 후 암모니아 용액으로 pH 10까지 조절하였고, 상온에서 24시간 동안 더 교반하였다. 숙성된 용액은 감압증류를 사용하여 과량의 수분을 제거하고 100 °C에서 24시간 건조 후에 2 °C·min⁻¹의 승온 속도로 500 °C에서 2시간 동안 공기를 흘려주면서 소성하여 촉매지지체로 사용하였다. 제조한 지지체는 각각의 몰 비에 따라 CeO_2 , 1Al-9Ce,

3Al-7Ce, 5Al-5Ce, Al₂O₃로 명명하였다. Pt/xAl-yCe 산화물 촉매는 질산백금암모늄(Pt(NH₃)₄ · (NO₃)₂, 99%, Aldrich) 전구체를 사용하여 백금의 양을 0.5 wt%로 고정하여 습식함침법으로 제조하였다. 백금 함침 후 상온에서 12시간 동안 건조하였고, 2 °C · min⁻¹의 승온 속도로 500 °C에서 2시간 공기를 흘려주면서 소성하여 일산화탄소 산화반응에 사용하였다.

2.2. 촉매 특성분석

제조한 촉매의 결정성을 살펴보기 위해 Siemens D-5005 기기를 사용하여 XRD 분석을 수행하였다. 이 때 사용한 전압과 전류는 50 kV, 30 mA이고, 0.12 degree · min⁻¹의 주사 속도, 2θ = 20~80°의 범위에서 측정하였다. 제조한 촉매의 비표면적 및 총 기공부피는 -196 °C의 액체질소 온도 하에서 Micromeritics 사의 ASAP 2020을 사용하여 질소흡착법으로 측정하였다. 촉매의 비표면적은 BET (Brunauer - Emmett - Teller)식을 이용하여 P/P₀ = 0.05-0.2범위 내에서 측정한 값으로 구하였고, 총 기공부피는 P/P₀ = 0.995에서의 흡착량으로 계산하였다. 백금종의 크기와 분산도를 알아보기 위하여 JEOL사의 JEM-2010를 사용하여 TEM 분석을 하였다. 또한 Pt/xAl-yCe 산화물촉매의 환원정도를 알아보기 위해 질량분석기(Pfeiffer, QMS 200)를 사용하여 H₂-TPR을 수행하였다. 50 mg의 촉매를 승온 속도 5 °C · min⁻¹으로 상온에서 200 °C까지 온도를 올린 후 헬륨으로 200 °C에서 1시간 동안 전처리하였다. 온도를 상온으로 내린 다음, 5% H₂/Ar을 50 cm³ · min⁻¹로 흘려주면서 상온에서 600 °C까지 10 °C · min⁻¹으로 승온시키며 수소 소모 정도를 측정하였다. 또한 촉매 표면에 결합되어 있는 산소 또는 하이드록실 그룹을 측정하기 위해 H₂-TPR에서 사용하였던 동일한 질량분석기를 사용하여 CO-TPR을 수행하였다. 50 mg의 촉매를 5 °C · min⁻¹으로 상온에서 200 °C까지 온도를 올린 후 헬륨으로 200 °C에서 1시간 동안 전처리하였다. 온도를 상온으로 내린 다음, 5% CO/N₂을 50 cm³ · min⁻¹으로 흘려주면서 상온에서 900 °C까지 10 °C · min⁻¹으로 승온시키며 탈착되는 이산화탄소와 수소의 양을 측정하였다.

알루미늄 종의 형태를 알아보기 위해 Bruker AVANCE 500 장치를 이용하여 ²⁷Al 고체 MAS (Magic Angle Spinning) NMR 분석을 수행하였다. 알루미늄 종의 스펙트럼은 4 mm 로터(rotor)에 시료를 충전하고 ²⁷Al의 공명진동수 130.325 MHz에서 10.0 kHz로 스핀하면서 측정하였고 이 때 공명선은 1.50 μs의 π/4 펄스를 사용하였고, 반복지연시간은 1.0 s로 하였다. ²⁷Al의 화학적 이동은 Al(H₂O)₆³⁺ 수용액의 화학적 이동값을 기준으로 측정하였다.

2.3. CO 산화 반응

CO 산화반응은 내부 직경 12 mm인 U자 모양의 석영 고정층 반응기로 상압 하에서 실시하였다. 반응 전에 제조한 Pt/xAl-yCe 산화물 촉매 100 mg을 석영 반응기에 충전시키고 수소 (200 cm³ · min⁻¹) 분위기 하에서 2 °C · min⁻¹의 승온 속도로 500 °C까지 상승시키고, 1시간 동안 유지한 후 5 °C · min⁻¹의 냉각속도로 반응온도까지 냉각하였다. 건조 반응조

건으로는 CO/O₂/He의 비를 1/4/95의 몰 비로 하여 일산화탄소의 농도를 1 vol.%로 고정하였고 총 유량 200 cm³ · min⁻¹로 유지하였다. 이때 기체 유량속도(Gas Hourly Space velocity, GHSV)는 120,000 cm³ · g cat.⁻¹ · h⁻¹으로 계산되었다. 또한 수분의 영향을 관찰하기 위해 물이 충전되어 있는 포화기를 사용하여 용적비로 5%의 수분을 반응기로 공급하였다. 일산화탄소, 산소와 헬륨은 유량 조절기(Mass Flow Controller, Brooks 5820 E MFC)를 이용하여 반응 장치에 주입하였고, 반응 후 일산화탄소의 농도는 IR시스템이 구축되어 있는 일산화탄소 분석기(Teledyne Model 7600)로 실시간 분석을 진행하였다. 일산화탄소 전환율은 반응된 일산화탄소 농도를 공급된 일산화탄소 농도로 나누어 계산하였다.

본 연구에서 사용한 촉매 상에서 수분의 영향을 알아보기 위하여 6 포트 밸브가 장착된 질량분석기(Pfeiffer, QMS200)를 사용하여 200 °C에서 일산화탄소와 수분을 9분 간격으로 펄스로 지속적으로 주입하였다. 각 펄스에 0.9 μL의 CO와 0.1 μL의 H₂O를 포함하고 있으며, H₂O는 미량주사기(micro-syringe)를 통하여 주입하였고 반응생성물로 수소(m/z = 2), 산소(16), 하이드록실(17), 물(18), 산소(32), 이산화탄소(44), 포름산염(formate, 45)을 검출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CO 산화반응

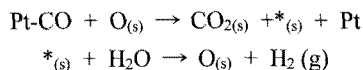
0.5 wt% Pt/xAl-yCe 산화물 촉매 상에서의 일산화탄소 산화반응을 1 vol% CO, 4 vol% O₂의 반응 조건으로 50~250 °C의 온도범위에서 수행하였고, 그 결과를 Figure 1과 Table 1에 나타내었다. 본 연구에서 사용된 백금촉매는 사용된 담체에 따라 활성 변화가 있었으며 1Al-9Ce > 3Al-9Ce ≅ 5Al-5Ce > CeO₂ > Al₂O₃의 순으로 반응 활성이 증가함을 확인하였다. 반응 활성은 Al/(Al+Ce) 몰 비에 따라 화산형 모양의 반응성을 나타냈으며, 1Al-9Ce, 3Al-9Ce, 5Al-5Ce, CeO₂ 그리고 Al₂O₃ 촉매 상에서 수행한 일산화탄소의 활성은 전환율 50%일 때의 온도를 기준으로 각각 100, 108, 110, 119, 194 °C로 1Al-9Ce 산화물 촉매를 담체로 사용했을 때 가장 좋은 활성을 얻었다.

수분에 대한 영향을 알아보기 위해 건조조건에 5%의 수분을 첨가하여 50~150 °C의 온도범위에서 반응 결과를 Figure 1(B)에 나타내었다. 수분이 존재하는 습식반응조건에서 백금촉매의 반응성은 1Al-9Ce > 5Al-5Ce > 3Al-7Ce ≅ CeO₂ > Al₂O₃의 순으로 건조조건에서의 반응경향과 비슷한 결과를 나타내었다. 가장 좋은 활성을 보인 Pt/1Al-9Ce 산화물촉매에서 50% 전환율 온도는 68 °C로 건조조건보다 약 30 °C 정도 저온 영역으로 내려갔으며 수분 존재 시 건조 조건보다도 활성이 증가함을 확인하였다. 다른 몰 비의 촉매 상에서도 Pt/1Al-9Ce 산화물촉매 반응 결과와 같은 경향으로 관찰되었다. 백금 촉매 상에서 수분의 존재는 앞서 언급한 일반적인 산화반응 촉매와 달리 반응성이 증가하는 경향을 보였다. 종래의 많은 문헌에서도 백금 촉매 상에서 수분의 존재는 반응활성을 증가

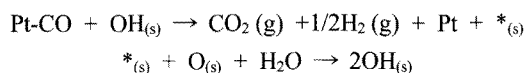
시킨다고 보고된 바 있다[11-13]. 수분의 존재는 반응활성화 에너지를 낮추거나, 일산화탄소와 수분의 반응, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 생성의 수성가스전환반응이 일어나 백금산화물

의 백금 금속으로 환원 ($\text{PtO}_x \rightarrow \text{Pt}^0$), 지지체에 담지한 백금 입자의 재배열이 일어나 백금 입자가 작아지는 등의 이유로 반응활성이 증가한다고 설명하였다.

Pt/CeO₂ 촉매상에서 수성가스전환반응은 크게 두 가지의 반응 메카니즘으로 이루어진다고 보고되었다[14,15]. 하나는 산화-환원 메카니즘(redox mechanism)으로 다음 반응식을 따른다.



금속에 흡착한 일산화탄소와 지지체의 계면에서 산소와 반응하여 이산화탄소가 형성되고, 수분이 첨가되어 재산화 가 일어나면서 수소가 발생한다. 또 다른 반응 메카니즘은 회합성 메카니즘(associative mechanism)으로 다음 반응식을 따른다.



촉매 지지체 위의 하이드록실 그룹과 일산화탄소가 반응하여 표면에 포름산염을 형성하고 포름산염은 반응물 중 존재하는 수분에 의해 분해된다. 이 과정이 반응 율속단계이며, 이 단계에서 촉매 표면에 하이드록실 그룹이 재생성 되는 반응 메카니즘이다.

수분 첨가에 따른 반응활성의 원인을 규명하기 위해 질량 분석기를 사용하여 일산화탄소와 수분의 수성가스전환반응에 따른 생성물 변화를 관찰하였다. 이에 Pt/1Al-9Ce 산화물 촉매 상에서 수분의 영향을 알아보기 위하여 질량분석기를 사용하여 200 °C의 등온에서 일산화탄소와 수분의 펄스 주입에 따라 생성되는 반응물에 대한 결과를 Figure 2에 나타냈다. 일산화탄소 펄스 주입 시에는 표면이 포화됨에 따라 일정한 크기의 일산화탄소($m/z = 28$) 피크가 관찰되었으며 이산화탄소 피크($m/z = 44$)는 관찰되지 않았다. 수분 펄스에서는 일산화탄소의 펄스에서와는 달리 많은 양의 이산화탄소가 생성되었고, 수분의 주입이 진행됨에 따라 감소하는 경향을 보였다. 수분의 주입에 따른 이산화탄소 피크가 크게 관찰되는 것은 회합성 메카니즘의 중간체로 알려져 있는 포름산염(-COOH)이 일산화탄소 주입에 따라 촉매 표면의 하이드록실 그룹과의 반응, $\text{Pt-CO} + \text{OH}_{(s)} \rightarrow \text{Pt-COOH}_{(s)}$ 으로 생성되고, 표면에서 형성된 -COOH는 수분 주입에 따라 다음의 반응, $\text{COOH}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{OH}_{(s)}$ 의 수성가스전환반응이 진행되어 이산화탄소의 피크가 크게 관찰 된다[15]. 또한 수분의 펄스가 진행됨에 따라 이산화탄소의 피크가 감소하는 것은 일산화탄소와 하이드록실 그룹에 의해 촉매 표면에 단층으로 생성된 -COOH가 주입된 수분과의 반응으로 탈착, 제거되면서 이산화탄소의 피크가 감소한다. Figure 2의 결과를 통해, Pt/xAl-yCe 산화물 촉매 상에서 수분이 존재할 때 촉매 활성이 증가한 것은 회합성 메카니즘에 따라 형성된 포름산

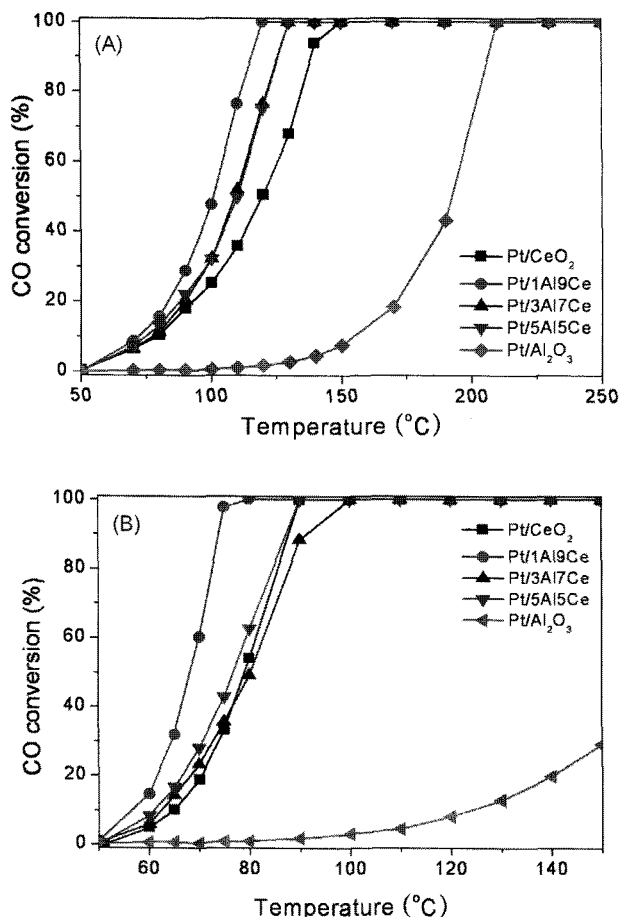


Figure 1. CO conversion profiles in dry (A) or wet (B) conditions as a function of reaction temperature over Pt/xAl-yCe oxide catalysts with different mol ratios of Al/(Al+Ce). Reaction conditions: 120,000 cm³ · g cat.⁻¹ · h⁻¹ GHSV, 1 vol% CO and 4 vol% O₂ in a balance of He and 5 vol% water vapor was repeatedly added in wet conditions.

Table 1. Temperature windows for T_{20%}, T_{50%}, and T_{90%} over 0.5 wt% Pt/xAl-yCe oxide catalysts with different mol ratios of Al/(Al+Ce)

Catalyst	Dry condition ^a			Wet condition ^b		
	T _{20%} ^c	T _{50%}	T _{90%}	T _{20%}	T _{50%}	T _{90%}
Pt/CeO ₂	83.3	119.4	126.3	70.2	79.2	85.4
Pt/1Al-9Ce	83.2	100.5	113.6	61.3	68.3	73.7
Pt/3Al-7Ce	89.0	107.9	122.0	68.0	80.1	90.3
Pt/5Al-5Ce	88.9	109.9	124.7	66.4	76.6	84.3
Pt/γ-Al ₂ O ₃	172.3	193.6	205.0	139.6	162.9	173.4

^a Dry conditions: 1 vol%CO + 4 vol%O₂ in He balance, Rxn. temp. = 50-250 °C.

^b Wet conditions: Dry conditions + 5 vol%H₂O, Rxn. temp. = 50-150 °C.

^c Temperature in celcius reached to 20, 50, and 90% conversions, respectively.

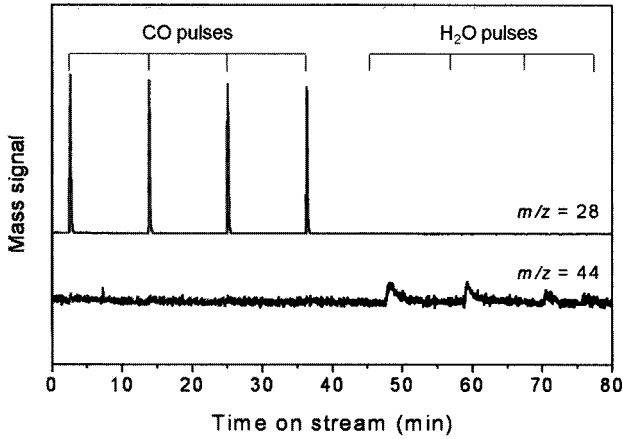


Figure 2. Typical mass spectroscopic response for CO and successive H₂O pulse experiment performed at 200 °C under flowing He (50 cm³ · min⁻¹) over Pt/1Al-9Ce oxide catalyst. CO pulses contained 0.9 μmol CO. H₂O (1.0 μL) was injected using a microsyringe into the reactor. CO pulses were repeated four times with a 9 min interval, and followed H₂O pulses.

염의 분해 및 하이드록실 그룹의 재생성에 의해 수성가스전 환반응이 진행되어 촉매표면을 활성화시켜 수분이 없는 건조 조건보다 반응활성이 증가하는 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서 수행된 Pt/xAl-yCe 산화물 촉매상에서 일산화탄소 산화반응은 회합성 메카니즘과 관련지을 수 있었다.

3.2. 특성분석

본 연구에서 사용한 Pt/xAl-yCe 촉매의 물리·화학적 특성을 알아보기 위해 XRD 분석, 질소 흡·탈착, 수소 승온환원, 일산화탄소 승온환원 분석을 수행하였다.

본 연구에서 사용한 Pt/xAl-yCe 산화물 촉매의 비표면적과 총 기공부피를 Table 2에 정리하였다. 흡·탈착 등은 곡선은 흡·탈착 곡선이 일치하지 않는 4 형태의 곡선을 보였으며, 제조한 촉매는 다양한 크기의 기공으로 존재하였다. Pt/xAl-yCe 산화물 촉매의 비표면적 및 기공 부피는 알루미늄의 함량이 많아질수록 증가하는 경향을 보이며, 순수한 Pt/CeO₂와 Pt/Al₂O₃의 비표면적은 각각 39 m² · g⁻¹, 259 m² · g⁻¹의 값을 보였다. 알루미늄 함량이 증가함에 따라 비표면적이 증가하는

Table 2. Textural properties of 0.5 wt% Pt/xAl-yCe oxide catalysts with different Al/(Al+Ce) mol ratios

Catalyst	SBET (m ² · g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ · g ⁻¹)	Crystallite size (nm) ^a
Pt/CeO ₂	39	0.027	8.6
Pt/1Al-9Ce	81	0.060	8.5
Pt/3Al-7Ce	89	0.253	6.2
Pt/5Al-5Ce	157	0.263	4.3
Pt/γ-Al ₂ O ₃	259	0.326	-

^a Determined by Scherrer equation referenced to 2θ = 28.8° using XRD

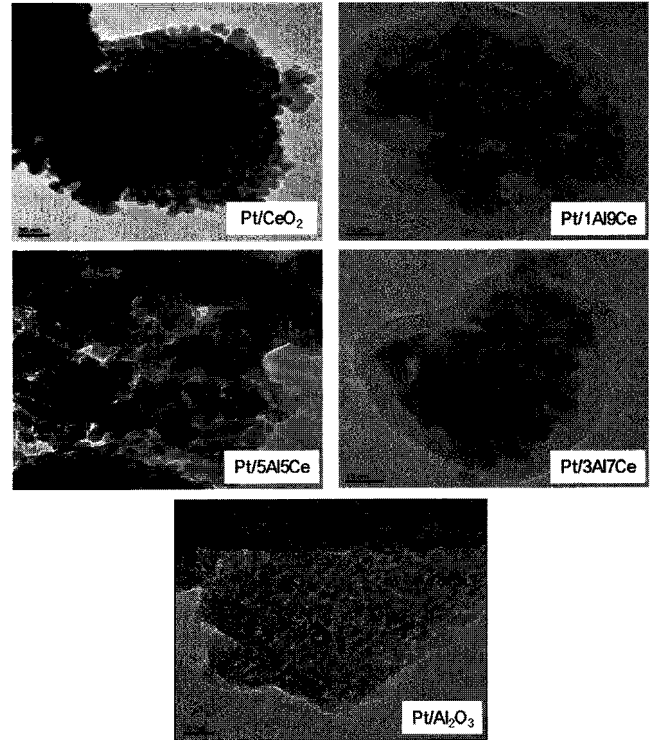


Figure 3. TEM images of Pt/xAl-yCe oxide catalysts.

것은 세륨의 격자 안으로 알루미늄이 삽입되면서 알루미늄의 넓은 비표면적을 공유하여 비표면적 및 세공부피가 증가한 것으로 여겨진다. Figure 3에 본 연구에서 사용한 촉매의 TEM 사진을 보였다. Pt/xAl-yCe 산화물 촉매에서 백금과 관련된 입자 관찰하기 매우 어려웠으며, 다른 방향으로 배향된 CeO₂의 격자만 관찰되었다. 본 연구에서 사용한 백금의 양은 0.5 wt%의 작은 양으로 xAl-yCe 담체에 잘 분산되어 백금 알갱이가 관찰되지 않은 것으로 판단된다.

xAl-yCe 산화물 담체와 Pt/xAl-yCe 산화물 촉매의 XRD 분석 결과를 Figure 4에 나타냈다. 제조한 xAl-yCe 산화물 담체는 모두 2θ = 28.5°, 33.3°, 47.6°, 57.4°에서 피크가 관찰되며, 이는 CeO₂의 입방형 형석(fluorite)구조의 XRD 패턴으로 알루미늄을 첨가하여도 별다른 피크 변화가 없었다[16]. 또한 알루미늄의 함량이 높아지면서 피크가 넓어지는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 피크의 넓이가 증가한다는 것은 입자의 크기가 작아짐을 의미하는 것으로 Table 2에서 확인할 수 있었다. Pt/xAl-yCe 산화물 촉매의 XRD 패턴은 담체의 XRD 패턴과 일치하였으며, 백금과 관련된 특성피크는 관찰되지 않았다. Pt/xAl-yCe 산화물 촉매에서 xAl-yCe 산화물의 격자상수 값은 0.540~0.541 nm로 순수한 CeO₂의 격자상수 값과 유사하였으며, 두 물질의 혼합과 백금 담체에 따른 피크의 움직임은 관찰되지 않았다. 알루미늄(3+)의 이온반경은 0.54 Å이고, 세륨(4+)의 이온반경은 0.87 Å로 알루미늄의 이온반경이 세륨보다 매우 작지만 세륨격자에 알루미늄 이온으로 대체되어 Al₂O₃ 결정상이 관찰되지 않았음을 확인할 수 있었다. TEM 분석과 XRD 분석으로부터 담지한 백금이 담체 위에 잘 분산되었을 것으로 유추할 수 있다.

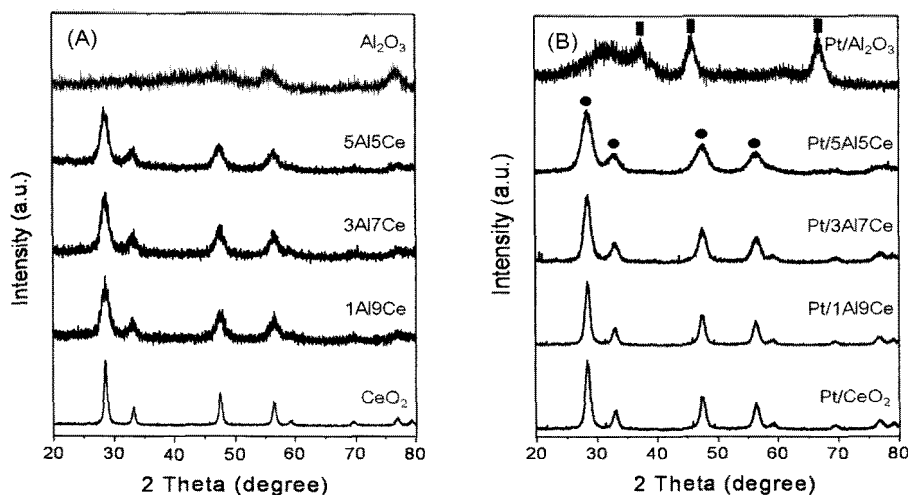


Figure 4. Powder XRD patterns of xAl-yCe oxide (A) and Pt/xAl-yCe oxide catalysts (B) with different mol ratios of Al/(Al+Ce). (■) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, and (●) CeO_2 . All samples were calcined at 500 °C for 2 h under air flow.

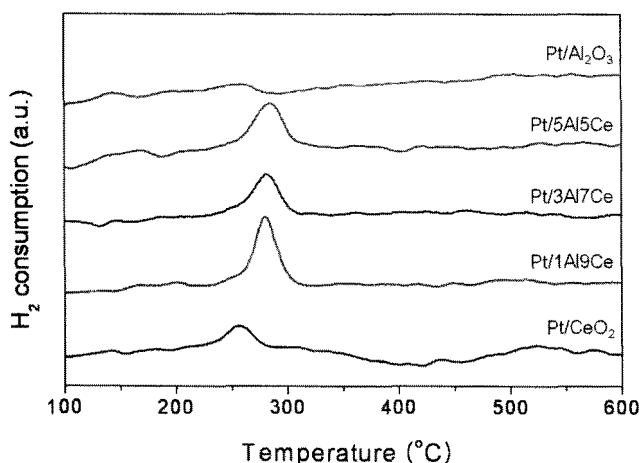


Figure 5. H₂-TPR profiles of Pt/xAl-yCe oxide catalysts with different mol ratios of Al/(Al+Ce).

Pt/xAl-yCe 산화물 촉매의 환원정도를 알아보기 위해 H₂-TPR을 수행하였고, 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 순수한 CeO_2 담체는 540 °C와 823 °C에서 두 개의 넓은 환원피크가 나타났다[17]. 540 °C에서 나타나는 피크는 CeO_2 표면에 존재하는 산소(O^{2-} 또는 O^-)의 환원에 기인하고, 823 °C 피크는 격자내의 O^{2-} 가 제거되면서 소모되는 수소 소모정도를 나타내는 것으로 산소원자의 방출에 따라 비화학양론적인 세륨산화물인 Ce_2O_3 가 형성되는 벌크 CeO_2 의 환원을 나타낸다[17]. Pt/ CeO_2 는 257 °C와 523 °C에서 두 개의 환원 피크가 관찰된다. 257 °C의 저온영역의 환원은 백금과 CeO_2 의 상호작용에 의한 PtO_2 의 환원에 기인한 피크이며, 고온영역의 환원은 CeO_2 표면에 존재하는 산소(O^{2-} 또는 O^-)의 환원에 기인하는 것이다[18]. Pt/ CeO_2 의 환원 피크는 순수한 CeO_2 의 환원 피크보다 저온에서 관찰된다. 이는 Pt와 CeO_2 의 상호작용으로 귀금속이 CeO_2 의 산소저장-방출 특성을 증진시켜 CeO_2 의 환원을 증진시키는 것으로 볼 수 있다[17,18]. 귀금속 그룹 금

속의 존재에 따른 환원 피크의 저온 이동에 관한 결과는 종래의 연구에서도 종종 보고되었으며, 이러한 현상은 백금 금속에서 발생하는 수소넘침현상(spillover)에 기인한다. Pt/ Al_2O_3 는 420 °C에서 넓은 환원 피크가 관찰되는데 이는 Al_2O_3 위에 고립된 PtOx 형태로 존재하는 백금의 환원에 기인하는 것으로 보고된 바 있으나[1], 본 연구에서 사용된 Pt 촉매는 그 양이 0.5 wt% 소량으로 환원정도를 나타내는 수소 소모 피크 관찰이 매우 어려웠다. 촉매의 환원 특성은 담지된 백금산화물 종과 지지체 사이의 상호작용에 따라 형태와 세기가 달라지게 된다. Pt/ CeO_2 촉매의 환원 피크는 Pt/ Al_2O_3 촉매와 xAl-yCe 산화물 담체에서 관찰된 환원온도보다 낮은 온도에서 관찰되었다. 그러나 환원 피크의 크기는 Pt/1Al-9Ce 산화물 촉매에서 가장 크게 관찰되며, CeO_2 의 함량이 작아질수록 작아지는 경향이 관찰되었다. 본 연구에서 Pt/xAl-yCe 산화물 촉매에서 Pt/ CeO_2 상의 환원 피크보다 저온에서 관찰되지 않았지만, Pt/1Al-9Ce 산화물 촉매의 피크세기가 가장 큰 것으로 보아 소량의 Al_2O_3 의 첨가는 CeO_2 의 산소저장-배출 특성을 증진시켜 백금산화물의 환원을 증진시키는 것으로 사료된다.

담체로 사용한 산화물 표면에 분포하는 산소 또는 하이드록실 그룹의 양을 알아보기 위해 CO-TPR을 수행하였고 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 반응물인 일산화탄소와 표면의 산소 또는 하이드록실 그룹에 의해 생성된 이산화탄소와 탈착되는 수소의 양을 질량분석기로 검출하였다. CeO_2 표면에는 약하게 흡착된 산소에서부터 격자 내에 갇혀있는 산소까지 다양한 종류의 산소가 존재한다[16-19]. 종래의 많은 문헌에서 금속-CeO₂의 상층 산화-환원 특성모델이 제시되었으며, 여기서, 금속은 일산화탄소의 흡착점을 제공하고, CeO_2 는 필요한 산소를 제공하게 된다[20,21]. Figure 6(A)에 흡착된 일산화탄소와 담체 표면에 존재하는 표면 산소와 반응하여 탈착되는 이산화탄소의 양을 나타냈다. Pt/ Al_2O_3 를 제외한 모두 촉매에서 100~200 °C, 250~450 °C, 그리고 700~800 °C에서 3개의 다른 특성 피크가 관찰되었다. Pt/ CeO_2 는 180 °C, 350

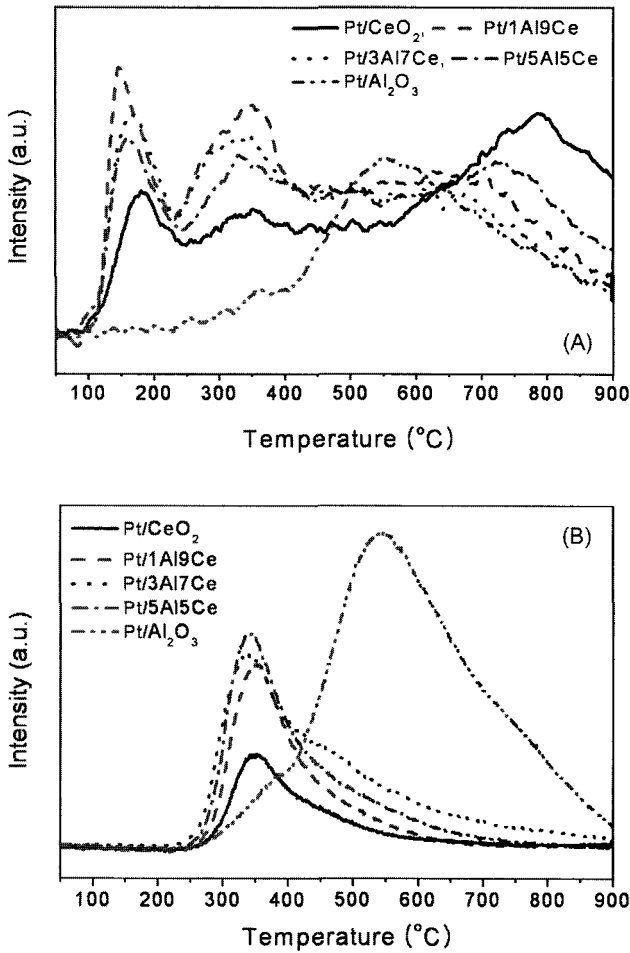


Figure 6. CO-TPR profiles of Pt/xAl-yCe oxide catalysts with different mol ratios of Al/(Al+Ce); (A) $m/z = 44$ ($\cdot\text{CO}_2$), (B) $m/z = 2$ ($\cdot\text{H}_2$).

℃, 790 ℃를 정점으로 하는 3개의 피크가 관찰되는데, 180 ℃와 350 ℃의 피크는 CeO₂ 표면에서 존재하는 산소에 관련된 피크이며(O_{sl}, O_{s2}), 790 ℃의 피크(O_b)는 벌크 형태의 CeO₂ 격자 내에 존재하는 산소와 관련된 피크이다. Pt/Al₂O₃는 200 ℃에서 시작하여 900 ℃까지의 넓은 온도 범위에서, 554 ℃를 정점으로 하는 큰 이산화탄소 탈착 피크가 관찰되었다. 알루미늄이 첨가된 1Al-9Ce, 3Al-7Ce, 5Al-5Ce의 O_{sl} 피크는 140~160 ℃의 온도범위로 CeO₂의 피크보다 저온에서 형성되었으며 CeO₂보다 큰 탈착피크가 관찰되며 Pt/1Al-9Ce 산화물 촉매가 가장 큰 탈착피크를 보였다. Pt가 존재할 시 O_{s2}와 O_b의 피크도 저온 쪽으로 움직이며, CeO₂ 피크 보다 크게 형성됨을 알 수 있다[22]. 이는 Pt/1Al-9Ce 산화물 촉매의 흡착점이 많고 산소제공능력이 다른 지지체 촉매보다 우수하다는 것을 의미한다. 즉, Pt/1Al-9Ce 산화물 촉매상의 백금이 가장 잘 분산되어 있고, 잘 분산되어 있는 백금의 활성점에 많은 양의 일산화탄소가 흡착하고, 1Al-9Ce 지지체에서의 산소제공의 상승작용으로 가장 큰 이산화탄소 탈착피크가 관찰된 것으로 생각된다. 이러한 CO-TPR 결과는 일산화탄소 산화반응의 결과와 잘 일치하였다.

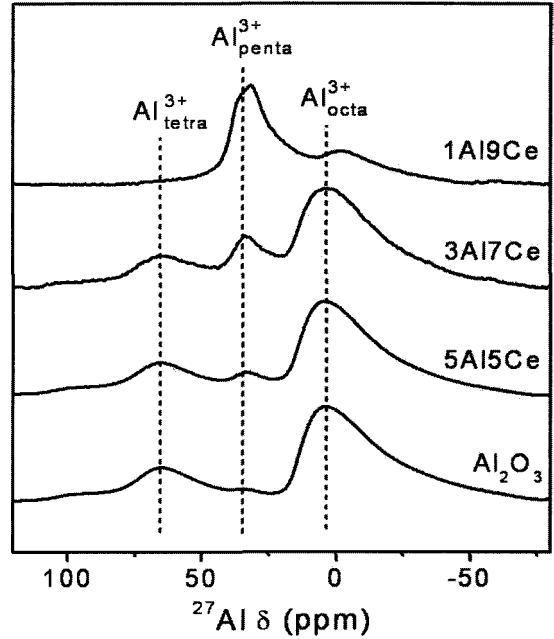


Figure 7. ²⁷Al MAS NMR spectra of xAl-yCe oxide catalysts with different mol ratios of Al/(Al+Ce).

CO-TPR 분석에 있어 이산화탄소의 탈착과 동시에 수소가 생성되는데, 이는 분석 전 헬륨을 흘려주면서 200 ℃의 처리 후에도 촉매에 남아있는 하이드록실 그룹과의 반응에 기인하는 것으로 볼 수 있다 ($2\text{CO} + 2\text{OH} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2$, Figure 6(B)). 생성되는 수소의 양은 200 ℃에서 시작하여 900 ℃의 온도범위까지 넓은 피크가 관찰된다. CeO₂가 포함되어 있는 Pt/CeO₂, Pt/1Al-9Ce, Pt/3Al-7Ce, 그리고 Pt/5Al-5Ce 산화물 촉매는 350 ℃를 정점으로 하는 피크가 관찰되며, 수소의 탈착피크는 Al₂O₃의 함량이 증가함에 따라 커지고 Pt/Al₂O₃에서는 가장 큰 수소 탈착피크가 관찰되었다. 이러한 수소 피크의 크기 증가는 Al₂O₃에 존재하는 -OH 그룹의 탈착에 기인하는 것이라 할 수 있다.

Figure 7에 xAl-yCe 산화물 담체와 Al₂O₃의 고체상태 ²⁷Al MAS NMR 분석결과를 나타내었다. NMR의 각 스펙트럼은 3.4, 34.6, 그리고 65.3 ppm으로 구성되어 있으며, 각 피크는 팔면체, 오면체, 그리고 사면체로 배위된 Al³⁺ 이온을 나타내는 것이다[23,24]. Kwak et al.[23]은 38 ppm의 부근의 오면체로 배위된 Al³⁺ 이온은 Al₂O₃ 산화물의 표면에 존재 가능하다고 보고하였다. 또한 바륨산화물(BaO) 또는 백금을 담지한 Al₂O₃에서 오면체로 배위된 Al³⁺ 자리에 활성물질인 바륨산화물 또는 백금이 자리하게 되며, 백금 함침량이 1 wt% 이하일 때(Pt/Al³⁺_{penta} = 1), 백금은 Al₂O₃ 담체 표면에 우선적으로 분산된다고 보고하였다[25]. NMR 스펙트럼에서 CeO₂의 함량이 증가함에 따라 오면체로 배위된 Al³⁺이온에 관련된 피크가 증가하는 것을 볼 수 있으며, 1Al-9Ce 산화물 촉매의 피크가 가장 큰 것을 알 수 있다. 1Al-9Ce 산화물 촉매에서 알루미늄은 세륨과 관련하여 오면체로 배위된 Al³⁺ 종과 백금-CeO₂의 강한 상호작용이 Pt/1Al-9Ce 산화물 촉매 상에서 백금을

가장 잘 분산시켰을 것이라고 판단된다. xAl-yCe 산화물의 ^{27}Al MAS NMR 결과는 CO-TPR, 일산화탄소의 산화반응에서의 활성과 밀접한 관계가 있음을 확인할 수 있었다. 앞으로 알루미늄을 포함하는 복합 산화물과 귀금속을 담지한 촉매의 ^{27}Al MAS NMR 분석을 통하여 오면체로 배위된 Al^{3+} 점과 귀금속의 분산성, 촉매의 반응활성을 연관짓기 위한 연구가 더 필요할 것으로 판단된다.

4. 결론

다양한 몰 비로 제조한 xAl-yCe 산화물 촉매를 지지체로 사용하여 백금을 담지하여 일산화탄소 산화반응을 수행하였다. 제조한 촉매 중 Pt/1Al-9Ce 산화물 촉매의 활성이 가장 높게 나타났으며, 이 촉매를 기준으로 담체 조성비에 따라 화산형 모양의 반응 활성을 보였다. 수분 존재 시 촉매 상에서 수성가스전환반응에 의해 건조조건의 활성보다 50%의 전환율 온도가 약 30 °C 정도 저온으로 이동하였다. CO-TPR 결과 Pt/1Al-9Ce 산화물 촉매의 이산화탄소의 탈착피크가 가장 크게 관찰되었으며, 이는 소량의 알루미늄 종이 CeO_2 표면에 고정, 포화되어 분포하면서 표면의 하이드록실 그룹이 증가하여 큰 탈착피크가 관찰된 것으로 생각된다. 또한 CO-TPR 분석 동안 표면의 하이드록실 그룹과의 반응에 의해 생성된 수소는 촉매의 비표면적이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 본 연구의 Pt/xAl-yCe 산화물 촉매 상에서의 반응활성은 CO-TPR의 이산화탄소 생성경향과 잘 일치하였다.

감사

이 논문은 2009학년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다. 연구비를 지원해 준 충북대학교 산학협력단에 감사드립니다.

참고문헌

- Tiernan, M. J., and Finlayson, O. E., "Effects of Ceria on the Combustion Activity and Surface Properties of Pt/ Al_2O_3 Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **19**(1), 23-35 (1998).
- Kim, M.-Y., Jung, S. B., Kim, M. G., You, Y. S., Park, J.-H., Shin, C.-H., and Seo, G., "Preparation of Highly Dispersive and Stable Platinum Catalysts Supported on Siliceous SBA-15 Mesoporous Material: Roles of Titania Layer Incorporation and Hydrogen Peroxide Treatment," *Catal. Lett.*, **129**(1-2), 194-206 (2009).
- Kim, J.-R., Myeong, W.-J., and Ihm, S.-K., "Characteristics of CeO_2 - ZrO_2 Mixed Oxide Prepared by Continuous Hydrothermal Synthesis in Supercritical Water as Support of Rh Catalyst for Catalytic Reduction of NO by CO," *J. Catal.*, **263**(1), 123-133 (2009).
- Damyanova, S., Perez, C., Schmal, A. M., and Bueno, J. M. C., "Characterization of Ceria-coated Alumina Carrier," *Appl. Catal. A: Gen.*, **234**(1-2), 271-282 (2002).
- Yao, Y.-F. Y., "The Oxidation of CO and Hydrocarbons over Noble Metal Catalysts," *J. Catal.*, **87**(1), 152-162 (1984).
- Lee, H. C., and Kim, D. H., "Kinetics of CO and H_2 Oxidation over CuO - CeO_2 Catalyst in H_2 Mixtures with CO_2 and H_2O ," *Catal. Today*, **132**(1-4), 109-116 (2008).
- Wu, Z., Zhu, H., Qin, Z., Wang, H., Ding, J., Huang, L., and Wang, J., "CO Preferential Oxidation in H_2 -rich Stream over a CuO/CeO_2 Catalyst with High H_2O and CO_2 Tolerance," *Fuel*. 2010 DOI:10.1016/j.fuel.2010.03.001
- Chen, Y.-Z., Liaw, B.-J., Chang, W.-C., and Huang, C.-T., "Selective Oxidation of CO in Excess Hydrogen over $\text{CuO}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ - Al_2O_3 Catalysts," *Inter. J. Hyd. Ener.*, **32**(17), 4550-4558 (2007).
- Avgouropoulos, G., and Ioannides, T., "Selective CO Oxidation over CuO - CeO_2 Catalysts Prepared via the Urea-nitrate Combustion Method," *Appl. Catal. A: Gen.*, **244**(1), 155-167 (2003).
- Şimşek, E., Özkara, Ş., Aksoylu, A. E., and Önsan, Z. I., "Preferential CO Oxidation over Activated Carbon Supported Catalysts in H_2 -rich Gas Streams Containing CO_2 and H_2O ," *Appl. Catal. A: Gen.*, **316**(2), 169-174 (2007).
- Trimm, D. L., "Minimization of Carbon Monoxide in a Hydrogen Stream for Fuel Cell Application," *Appl. Catal. A: Gen.*, **296**(1), 1-11 (2005).
- Manasilp, A., and Gulari, E., "Selective CO Oxidation over Pt/alumina Catalysts for Fuel Cell Applications," *Appl. Catal. B: Environ.*, **37**(1) 17-25 (2002).
- Goguet, A., Shekhtman, S. O., Burch, R., Hardacre, C., Meunier, F. C., and Yablonsky G. S., "Pulse-response TAP Studies of the Reverse Water-gas Shift Reaction over a Pt/ CeO_2 Catalyst," *J. Catal.*, **237**(1), 102-110 (2006).
- Azzam, K. G., Babich I. V., Seshan K., and Lefferts, L., "Bifunctional Catalysts for Single-stage Water-gas Shift Reaction in Fuel Cell Applications.: Part 1. Effect of the Support on the Reaction Sequence," *J. Catal.*, **251**(1), 153-162 (2007).
- Andreeva, D., Ivanov, I., Ileva, L., Sobczak, J. W., Avdeev, G., and Tabakova, T., "Nanosized Gold Catalysts Supported on Ceria and Ceria-alumina for WGS Reaction: Influence of the Preparation Method," *Appl. Catal. A: Gen.*, **333**, 153-160 (2007).
- Damyanova, S., and Bueno, J. M. C., "Effect of CeO_2 Loading on the Surface and Catalytic Behaviors of CeO_2 - Al_2O_3 -Supported Pt Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **253**(1), 135-150 (2003).
- Santos, A. C. S. F., Damyanova, S., Teixeira, G. N. R., Mattos, L. V., Noronha, F. B., Passos, F. B., and Bueno, J. M. C., "The Effect of Ceria Content on the Performance of Pt/ CeO_2 / Al_2O_3 Catalysts in the Partial Oxidation of Methane," *Appl. Catal. A: Gen.*, **290**(1-2), 123-132 (2005).
- Fu, Q., Saltsburg, H., and Flytzani-Stephanopoulos, M., "Active Nonmetallic Au and Pt Species on Ceria-based Water-gas Shift Catalysts," *Science*, **301**, 935-938 (2003).

20. Bunluesin, T., Gorte, R. J., and Graham, G. W., "Studies of the Water-gas-shift Reaction on Ceria-supported Pt, Pd, and Rh: Implications for Oxygen-storage Properties," *Appl. Catal. B: Environ.*, **15**(1-2) 107-114 (1998).
21. Li, Y., Fu, Q., and Flytzani-Stephanopoulos, M., "Low-temperature Water-gas Shift Reaction over Cu- and Ni-loaded Cerium Oxide Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **27**(3) 179-191 (2000).
22. Zhai, Y., Pierre, D., Si, R., Deng, W., Ferrin, P., Nilekar, A. U., Peng, G., Herron, J. A., Bell, D. C. Saltsburg, H., Mavrikakis, M., and Flytzani-Stephanopoulos, M., "Alkali-Stabilized Pt-OHx Species Catalyze Low-temperature Water-gas shift reactions," *Science*, **329**, 1633-1636 (2010).
23. Kwak, J. H., Hu, J. Z., Kim, D. H., Szanyi, J., Peden, C. H. F., "Penta-coordinated Al³⁺ Ions as Preferential Nucleation Sites for BaO on γ -Al₂O₃: An Ultra-high-magnetic Field ²⁷Al MAS NMR Study," *J. Catal.*, **251**(1), 189-194 (2007).
24. Kwak, J. H., Hu, J., Lukaski, A., Kim, D. H., Szanyi, J., and Peden, C. H. F., "Role of Pentacoordinated Al³⁺ Ions in the High Temperature Phase Transformation of γ -Al₂O₃," *J. Phys. Chem. C.*, **112**, 9486-9492 (2008).
25. Kwak, J. H., Hu, J., Mei, D., Yi, C.-W., Kim, D. H. Peden, C. H. F., Allard, L. F. and Szanyi, J., "Coordinatively Unsaturated Al³⁺ Centers as Binding Sites for Active Catalyst Phases of Platinum on γ -Al₂O₃," *Science*, **325**, 1670-1673 (2009).