

WGS 반응에서 Pt-Na/Ce_(1-x)Zr_(x)O₂ 촉매의 구조에 따른 Na 영향에 대한 연구

심재오 · 정대운 · 장원준 · 노현석[†]

연세대학교 환경공학과

A Study on Na effect of Pt-Na/Ce_(1-x)Zr_(x)O₂ Catalyst Structure for WGS Reaction

JAE-OH SHIM, DAE-WOON JEONG, WON-JUN JANG, HYUN-SEOG ROH[†]

Department of Environmental Engineering, Yonsei University, 1 Yonseidae-gil, Wonju Gangwon-do 220-710, S. Korea

Abstract >> The interest in water gas shift (WGS) reaction has grown significantly, as a result of the recent advances in fuel cell technology and the need to develop small-scale fuel processors. Recently, researchers have tried to overcome the disadvantages of the commercial WGS catalysts. As a consequence, supported Pt catalysts have attracted a lot of researchers due to high activity and stability for WGS at low temperatures. In this study, Pt-Na/Ce_(1-x)Zr_(x)O₂ catalysts with various Ce/Zr ratio have been applied to WGS at a gas hourly space velocity (GHSV) of 45,515 h⁻¹. According to TPR patterns of Pt-Na/Ce_(1-x)Zr_(x)O₂ catalysts, the reducibility increases with decreasing the ZrO₂ content. As a result, Cubic structure Pt-Na/Ce_(1-x)Zr_(x)O₂ catalysts exhibited higher CO conversion than tetragonal structure Pt-Na/Ce_(1-x)Zr_(x)O₂ catalysts. Especially, Pt-Na/CeO₂ exhibited the highest CO conversion as well as 100% selectivity to CO₂. Moreover, Pt-Na/CeO₂ catalyst showed relatively stable activity with time on stream. The high activity of cubic structure Pt-Na/CeO₂ catalyst was correlated to its higher oxygen storage capacity (OSC) of CeO₂ and easier reducibility of Pt/CeO₂.

Key words : Water gas shift reaction(수성가스전이반응), Pt-Na/Ce_(1-x)Zr_(x)O₂, Cubic structure(입방체), Oxygen storage capacity(산소 저장 능력), Reducibility(환원력)

1. 서 론

신에너지인 수소는 에너지원으로 사용 시 온실가스인 이산화탄소(CO₂) 및 공해물질을 배출하지 않고 물만을 배출하는 청정에너지이다. 따라서 온실가스 배출량에 대한 국제적 규제에 선제적으로 대응하기

위해서 경제적인 수소에너지 생산 기술에 대한 국제적 관심이 급증하고 있다. 더불어 화석연료의 고갈에 따른 에너지안보 측면에서도 수소생산시스템의 개발이 절실한 시점이다.

최근 수소경제사회의 진입을 위한 기술 개발의 핵심적 이슈는 연료전지의 효율적 이용을 위한 고순도 수소생산과 일체형 수소생산시스템 실현을 위한 콤팩트형 연료 개질기 개발에 있다. 그러나 공간제약에 따른 스케일-다운의 어려움과 시스템 소형화에 의한 열효율 저하로 인한 문제로 인해 상용화에 어려움을

[†] Corresponding author : hsroh@yonsei.ac.kr

[접수일 : 2012.11.5 수정일 : 2012.12.20 게재확정일 : 2012.12.31]

Copyright © 2012 KHNES

겪고 있다.

따라서 국제적으로 수소 공급 인프라의 핵심인 중 소형 수소생산시스템 개발이 IEA 실행프로그램을 통하여 진행되고 있으며 대안으로 운전용이성이 확보된 가스기기 수준의 통합형 수소생산시스템을 위한 새로운 열 및 시스템 통합엔지니어링 기술이 제시되고 있다.

천연가스로부터 수소를 생산하여 연료전지의 원료로 사용하기 위해서는 개질 반응 후 생산된 합성가스 내 일산화탄소(CO)를 제거하여 피독 작용으로 인한 촉매의 비활성화를 막는 것이 매우 중요하다. 따라서 합성가스(Synthesis Gas) 내 CO 농도를 0.5~1% 이하 까지 낮추기 위해 수성가스전이반응(WGS: Water Gas Shift Reaction)을 사용한다.

현재 대용량 수소생산공정에서 WGS반응 공정은 열역학적 평형을 고려하여 고온전이반응(HTS: high temperature shift; 350~400°C, 촉매: Fe₂O₃-Cr₂O₃)과 저온전이반응(LTS: low temperature shift; 200~250°C, 촉매: CuO-ZnO-Al₂O₃)으로 나뉘어 두 단계로 구성되어 있다. 각각의 WGS 반응에서 사용되는 Fe₂O₃-Cr₂O₃ 촉매와 CuO-ZnO-Al₂O₃ 촉매는 낮은 처리용량, 활성 영역의 제한성, 공정조건 민감성으로 인해 중소형 규모의 수소생산시스템에 적합하지 않다⁽¹⁻⁴⁾. 따라서 상기 문제점을 극복하고 부피를 최소화하기 위해서는 중소형 규모의 수소생산시스템을 개발하기 위해서는 HTS 와 LTS 를 동시에 수행할 수 있는 통합형 WGS 반응용 촉매의 개발이 필수적이다.

Roh 등의 보고에 따르면, Pt를 다양한 담체(CeO₂, ZrO₂, Al₂O₃, MgO, MgO-Al₂O₃)에 담지시킨 결과 CeO₂의 높은 산소저장능(OSC: Oxygen Storage Capacity) 및 우수한 산화환원능(Redox)에 의해 Pt/CeO₂ 촉매가 가장 높은 활성을 보인다고 보고하였다⁽¹⁾. 그러나 대부분의 Pt 촉매는 담체와 약한 상호작용을 하여 저온에서 낮은 활성을 보이며 Pt 입자의 소결로 인해 촉매 비활성화를 보이는 문제를 가지고 있다⁽¹⁾. 이러한 문제점을 극복하기 위해 CeO₂의 열적 안정성, 금속 분산도를 향상시킬 수 있다고 알려진 ZrO₂를 첨가한 Ce_{(1-x)Zr_(x)O₂ 담체에 대한 연구가 진행되고 있}

다. Pazmino 등의 보고에 따르면, Pt 촉매에 알칼리 금속(Li, Na, K)을 첨가하여 CO 산화능력을 향상시키고 소결을 억제하여 성능을 증진시킨 연구결과가 보고되고 있다^(2,5).

최근 Jeong 등은 저온에서 낮은 활성을 보이는 문제점을 극복하기 위해 Pt/CeO₂ 촉매에 Na를 첨가하여 활성을 증진시킨 연구결과를 보고하였다⁽⁴⁾. 또한 Jeong 등은 Pt/Ce_{(1-x)Zr_(x)O₂ 촉매의 Ce/Zr비를 조절하여 촉매의 결정 구조를 변화시켰으며 그에 따른 WGS 활성에 대해 연구한 결과를 보고하였다⁽⁴⁾.}

본 연구에서는 Ce_{(1-x)Zr_(x)O₂ 담체의 결정 구조가 Na이 첨가된 Pt 촉매의 성능에 미치는 영향과 그 원인을 분석하였다.}

2. 실험방법

2.1 촉매제조방법

Ce_{(1-x)Zr_(x)O₂ 담체는 CeO₂/ZrO₂ 비에 따라 Cerium nitrate(99%, Aldrich)와 Zirconyl nitrate(20wt% ZrO₂ basis, MEL Chemicals)전구체를 정량하여 증류수에 녹인 후 80°C까지 가열한 후 항온상태에서 침전제인 15% KOH 를 넣어 pH 10.5 까지 조절하였다. 제조된 용액은 3일간 숙성시킨 후 남아있는 K⁺ 이온을 제거하기 위해 수차례 증류수로 세척하였다. 제조된 Ce_{(1-x)Zr_(x)O₂ 담체는 500°C에서 6시간 소성하여 준비하였다. 순수한 CeO₂와 ZrO₂담체도 같은 방법에 의해 제조되었다. 제조된 담체에 Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ (99%, Aldrich)와 NaNO₃ (99%, Duksan)를 함침법으로 담지하였다.}}

Pt와 Na의 양은 각각 1wt%와 2wt%로 고정하였으며, 제조된 1wt%Pt-2wt%Na/CeO₂ (PNC), 1wt%Pt-2wt%Na/ZrO₂ (PNZ), 1wt%Pt-2wt%Na/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ (PNCZ80), 1wt%Pt-2wt%Na/Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ (PNCZ20) 촉매는 500°C에서 6시간 소성하여 준비하였다. 제조된 촉매의 성능을 비교하기 위해 상업용 HTS 촉매 (Fe₂O₃/Cr₂O₃)를 사용하였다.

2.2 특성분석

BET 표면적 분석은 Micromeritics(ASAP 2000)으로 -196°C 에서 질소 흡착정도를 측정하여 수행하였다. X-선 회절 분석(XRD: X-ray diffraction)은 Rigaku D/MAX-IIIC diffractometer(Ni filtered Cu-K radiation, 40kV, 50mA) 장치를 사용하여 측정하였다. CO 화학흡착분석은 BEL-METAL-3(BEL JAPAN INC.) 장치를 사용하여 20% H_2/Ar 분위기(400°C)에서 1시간 동안 환원시킨 후 수행하였다. TPR 분석(Temperature Programed Reduction)은 BEL-CAT(BEL JAPAN INC.) 장비를 이용하여 10% H_2/Ar 분위기에서 승온율 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 20°C 에서 600°C 까지 측정하였다.

2.3 반응실험

촉매 반응실험은 온도범위 200°C 에서 360°C 까지 고정층 촉매 반응기를 이용하여 수행하였다. 촉매는 47mg 주입하였고 thermocouple를 촉매 층에 설치하여 실제 반응온도를 측정할 수 있도록 하였다. 촉매는 WGS 반응을 수행하기 전에 5% H_2/N_2 분위기에서 400°C 까지 온도를 올려주어 환원 과정을 거쳤다. 환원이 끝난 뒤, 200°C 까지 온도를 낮추고 모사가스(H_2 : 60.2%, N_2 : 19.8%, CH_4 : 1.0%, CO : 9.0%, CO_2 : 10.0%)를 흘려주어 WGS 반응을 수행하였다. 반응 가스의 $\text{H}_2\text{O}/(\text{CH}_4 + \text{CO} + \text{CO}_2)$ 비는 2.0으로 고정하고 기체공간속도(GHSV: Gas Hourly Space Velocity)는 $45,515 \text{ h}^{-1}$ 로 수행하였다. 반응 후 가스는 냉각장치를 이용하여 수분을 제거하였다. 최종적으로 수분이 제거된 반응 후 가스는 On-line micro-gas chromatograph(Agilent 3000)를 이용하여 분석하였다. 촉매 안정도 테스트는 반응 온도 320°C 에서 15시간 동안 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 특성분석

Table 1에서는 PNC, PNZ, PNCZ80, PNCZ20 촉

Table 1 Characteristics of PNC, PNZ, PNCZ80, PNCZ20 catalysts

Catalyst	BET S.A. ^a (m^2/g)	Dispersion ^b (%)	Pt S.A. ^b (m^2/g)	Pt Size ^b (nm)
PNC	108	51.7	1.28	2.19
PNCZ80	122	57.8	1.43	1.96
PNCZ20	187	53.1	1.31	2.13
PNZ	262	42.3	1.04	2.68

^aEstimated from N_2 adsorption at -196°C .

^bEstimated from CO-chemisorption at 50°C .

매의 특성분석 결과를 나타내었다. CeO_2 함량이 감소함에 따라 BET 표면적이 증가하는 경향을 보였다. PNZ 촉매는 가장 높은 표면적($262 \text{ m}^2/\text{g}$)을 나타내었다. Pt 결정 크기는 PNCZ80 촉매가 가장 작게 나타났으며 가장 높은 분산도를 나타내었다.

Fig. 1은 PNC, PNZ, PNCZ80, PNCZ20 촉매의 XRD 패턴을 나타내었다. 모든 촉매에서 Pt 특성 피크는 관찰되지 않았으며 매우 적은 양이 담겨되어 나타난 결과이다. XRD 분석 결과, PNC, PNCZ80 촉매는 형석형 구조(Fluorite structure)를 나타내었으며, 입방체(Cubic phase) 구조를 형성하고 있음을 확인하였다. 이와 달리, PNCZ20 촉매는 정방정계(Tetragonal phase) 구조를 형성하고 있었다. 이 결과는 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 비에 따라 $\text{Pt}/\text{Ce}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 촉매가 구조적으로 차이를 가지는 것을 나타낸다. PNZ 촉매는 무정형(Amorphous

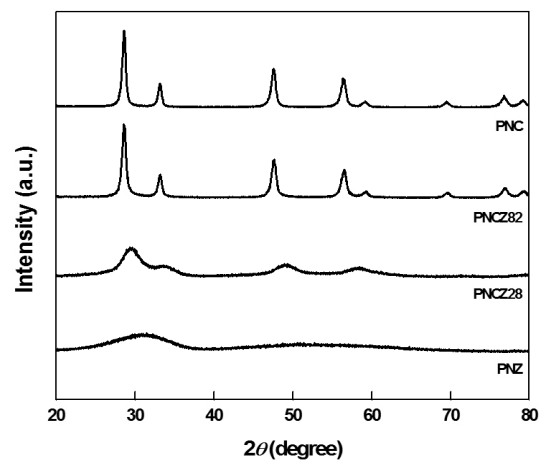


Fig. 1 XRD patterns of PNC, PNZ, PNCZ80, PNCZ20 catalysts

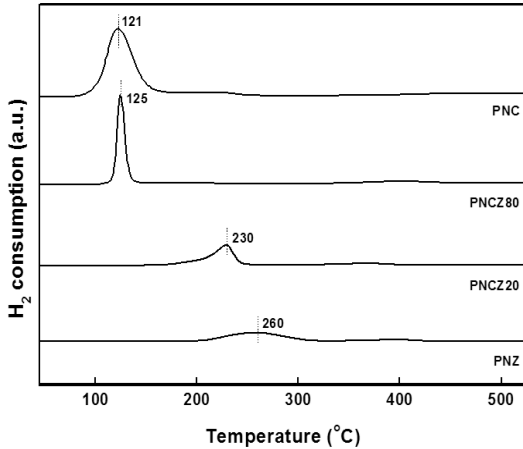


Fig. 2 TPR patterns of PNC, PNZ, PNCZ80, PNCZ20 catalysts

phase)구조를 나타내었다. 선행 연구 결과, Ce_(1-x)Zr_(x)O₂ 담체의 구조적 차이에 따라 촉매의 WGS 활성이 큰 차이를 보이는 것을 확인하였으며 입방체의 담체가 정방정계의 담체보다 높은 활성을 나타내었다³⁾. 따라서, PNC, PNCZ80 촉매가 PNCZ20, PNZ 촉매보다 높은 활성을 나타낼 것으로 예상된다.

Fig. 2는 제조된 모든 촉매에 대한 TPR 패턴을 나타내었다. PNC 촉매와 PNCZ80 촉매는 주요 피크가 각각 121°C 및 125°C에서 관찰되었다. Jeong 등의 보고에 따르면, metallic Pt⁰ 종의 환원, 순수한 PtO_x 종의 환원, 그리고 담체와 결합된 PtO_x 종의 환원이 온도영역 65°C, 150°C, 그리고 250°C에서 각각 나타난다고 보고하였다⁴⁾.

TPR 분석 결과에 따르면, CeO₂ 담체의 함량이 증가함에 따라 WGS 반응에서 활성 종으로 알려진 PtO_x 종의 환원이 낮은 온도에서 강하게 나타났다^{4,6)}. 그 결과, 입방체 구조의 PNC 촉매가 가장 낮은 온도에서 순수한 PtO_x 종의 환원이 나타났다. PNCZ 촉매의 경우, 입방체 구조에서 정방정계 구조로 변화됨에 따라 PtO_x 종의 환원이 담체와 결합된 PtO_x 종의 환원으로 전환되는 것을 확인하였다. 이것은 촉매의 구조적 차이가 Pt 종의 환원 특성과 밀접한 상관성을 가지는 것을 의미한다. PNZ 촉매는 가장 높은 온도

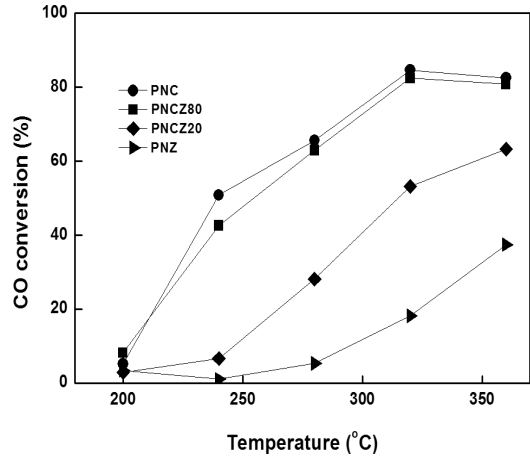


Fig. 3 CO conversion with reaction temperature over PNC, PNZ, PNCZ80, PNCZ20 catalysts (H₂O/(CH₄ + CO + CO₂) = 2.0; GHSV = 45,515 h⁻¹)

에서 담체와 결합된 PtO_x 종의 환원을 나타내었다. 이것은 ZrO₂의 비환원성 특성 때문에 발생한 결과이다⁷⁾. 결과적으로, 입방체 구조의 PNC 촉매가 가장 낮은 온도에서 PtO_x 종의 환원피크를 나타내어 제조된 모든 촉매 중 가장 쉽게 환원될 수 있는 능력을 가진 것을 나타낸다. 또한, 제조된 모든 촉매에서 metallic Pt⁰ 종의 환원이 관찰되지 않아 Na 첨가가 metallic Pt⁰ 종을 PtO_x 종으로 전환한다는 선행 연구 결과와 일치한 결과를 나타내었다⁴⁾. TPR 분석 결과와 XRD 분석 결과를 종합해 보면, 입방체 구조의 PNC 촉매와 PNCZ80 촉매는 정방정계 구조의 PNCZ20 촉매와 PNZ 촉매에 비하여 상대적으로 높은 산소이동 및 저장능과 높은 환원능력을 가지며 이로 인해 WGS 반응에 높은 활성을 보여줄 것으로 예상된다.

3.2 반응 결과

본 연구에서는 상용 WGS 공정의 GHSV 보다 약 15배 높은 45,515 h⁻¹에서 WGS 반응을 수행하였다.

Fig. 3은 반응 온도에 따른 CO 전환율을 나타내었다. 반응온도 200°C에서는 제조된 모든 촉매가 낮은 활성을 나타내었다. 반면, 반응온도가 240°C까지 상승하면서 PNC 촉매와 PNCZ80 촉매의 CO 전환율이

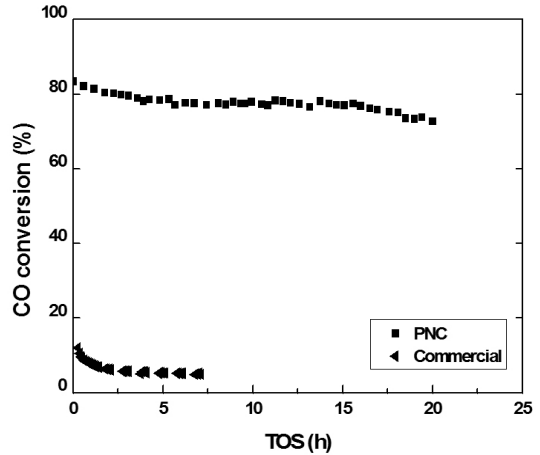
Table 2 Turnover frequency and reaction rate of PNC, PNZ, PNCZ80, PNCZ20 catalysts.

Catalyst	Reaction Temperature (°C)				
	200	240	280	320	360
PNC	0.07 ^a , 1.89 ^b	0.70 ^a , 18.47 ^b	0.90 ^a , 23.82 ^b	1.16 ^a , 30.72 ^b	1.13 ^a , 29.95 ^b
	PNCZ80	0.10 ^a , 3.00 ^b	0.52 ^a , 15.48 ^b	0.77 ^a , 22.83 ^b	1.01 ^a , 29.92 ^b
PNCZ20		0.04 ^a , 1.07 ^b	0.09 ^a , 2.42 ^b	0.38 ^a , 10.22 ^b	0.71 ^a , 19.29 ^b
	PNZ	0.06 ^a , 1.26 ^b	0.02 ^a , 0.39 ^b	0.09 ^a , 1.93 ^b	0.31 ^a , 6.61 ^b

^a Turnover frequency (s⁻¹).^b Reaction rate (μmol_{CO}/g_{cat}·s).

약 51%와 43%로 급격히 상승하여 기존 Pt/CeO₂ 촉매와 달리 저온 영역에서 매우 높은 CO 전환율을 나타내었다¹⁾. 이것은 입방체 구조의 Pt 촉매가 상대적으로 PtO_x 종의 환원이 쉽게 일어나 WGS 활성을 증진시킨 결과이다. 마찬가지로 240°C 이상의 반응 온도 영역에서도 입방체 구조의 PNC 촉매와 PNCZ80 촉매가 정방정계 구조의 PNCZ20, PNZ 촉매보다 높은 CO 전환율을 나타내어 TPR 분석결과와 잘 일치하는 것을 알 수 있었다. 한편, 입방체 구조의 두 촉매 중 PNC 촉매가 다소 높은 CO 전환율을 나타내어 가장 높은 활성을 가진 것으로 나타났다. Table 2에서는 CO 전환율을 이용하여 반응온도에 따른 전환 빈도(TOF: Turnover frequency)와 반응 속도(Reaction rate)를 계산한 결과를 나타내었다. CO 전환율과 마찬가지로 반응온도 200°C에서는 모든 촉매가 매우 낮은 TOF와 reaction rate 값을 나타내었다. 그러나 반응온도가 상승함에 따라 입방체 구조의 PNC, PNCZ80 촉매가 정방정계 구조의 PNCZ20 촉매에 비하여 매우 높은 TOF 및 reaction rate 값을 나타내었다. 그 결과, 240°C 이상의 모든 온도 영역에서 PNC 촉매가 가장 높은 TOF와 Reaction rate 값을 나타내었으며 PNC > PNCZ80 > PNCZ20 > PNZ 순서로 나타났다.

본 연구에서 도출된 WGS 반응 결과와 촉매 특성 분석 결과는 매우 높은 연관성을 나타내었다. 첫 번째, 가장 낮은 온도에서 PtO_x 종의 환원 피크를 나타내어 PtO_x 종의 환원이 쉽게 일어나는 PNC 촉매가

**Fig. 4** CO conversion with time on stream over PNC and commercial catalysts ($T = 320^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}/(\text{CH}_4 + \text{CO} + \text{CO}_2) = 2.0$; $\text{GHSV} = 45,515 \text{ h}^{-1}$)

가장 높은 CO 전환율을 나타내어 촉매의 환원도가 WGS 촉매 성능에 강력히 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 두 번째, 입방체 구조를 가진 PNC 및 PNCZ80 촉매는 정방정계 구조를 가진 PNCZ20 및 PNCZ80 촉매와 달리 PtO_x 종의 환원피크를 나타내었으며 WGS 반응에서 담체와 상호작용하고 있는 PtO_x 종의 환원 보다 PtO_x 종의 환원이 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 세 번째, PNC 촉매와 PNCZ80 촉매가 유사한 환원도를 보이고 있지만 CeO₂의 높은 OSC로 인해 PNC 촉매가 다소 높은 CO 전환율을 나타낸 것으로 판단된다. 결과적으로 PNC 촉매의 높은 WGS 활성은 쉬운 환원능력과 CeO₂의 높은 OSC로 인해 나타난 것으로 판단된다. 따라서, PNC 촉매는 낮은 온도에서도 우수한 WGS 활성을 나타내어 기존 상업용 WGS 촉매가 가진 문제점인 활성 온도영역의 제한성을 극복할 수 있는 유망한 촉매임을 확인하였다.

Fig. 4에서는 PNC 촉매 안정성을 테스트를 수행한 후 결과를 나타내었다. 비교 촉매로 상업용 WGS 촉매를 사용하였다. 반응온도 320°C에서 15시간 동안 WGS 반응을 수행한 결과, PNC 촉매는 15시간 후에도 약 80%의 CO 전환율을 나타내어 촉매 비활성화가 거의 일어나지 않았다. 이것은 Na 첨가에 따라 Pt와 NaO_x 간의 강한 상호작용에 의해서 Pt 입자

의 소결을 억제한 결과이다^{4,8)}. 이 결과는, 입방체 구조에서 Na 첨가에 따른 효과가 반응 활성 외에도 안정성 증진에도 영향을 미침을 확인하는 결과이다. 그러나 상업용 WGS 촉매는 PNC 촉매와 비교하여 매우 낮은 활성을 나타내어 가혹한 조건 (GHSV = 45,515 h⁻¹)에 적합하지 않았다.

결과적으로 입방체 구조의 PNC 촉매는 제조된 모든 촉매 중 가장 높은 활성과 안정성을 나타내었다. 이것은 PNC 촉매 구조적 장점에 따른 높은 산소저장능력 및 환원능력과 Na 첨가에 따른 Pt 입자의 소결 억제 효과가 시너지를 일으켜 나타난 결과이다.

4. 결 론

본 연구에서는 Pt-Na/Ce_(1-x)Zr_(x)O₂ 촉매를 제조하여 WGS 반응에 적용시켰으며 ZrO₂ 함량을 조절하여 촉매 구조를 변화시켜 WGS 반응을 수행하였다. WGS 반응 결과, 입방체 구조의 PNC 촉매는 저온 영역에서도 높은 활성 및 안정성을 나타내었다. 이것은 CeO₂의 높은 산소저장능, PNC 촉매의 쉬운 환원 능력, 그리고 Na 첨가를 통한 Pt 입자의 소결 억제력이 주원인이다.

후 기

본 연구는 2011년도 지식경제부 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 신재생에너지융합원천기술개발사업 연구 과제입니다(2011 T100200273). 이 논문은 환경부의 폐기물에너지화·자원화 전문인력양성사업으로 지원되었습니다. 이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로

한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다(2010-0002521).

참 고 문 헌

1. H.-S. Roh, D.-W. Jeong, K.-S. Kim, I.-H. Eum, K. Y. Koo, and W. L. Yoon, "Single stage water-gas shift reaction over supported Pt catalysts", *Catal. Lett.*, Vol. 141, 2011, pp. 95-99.
2. X. Zhu, T. Hoang, L.L. Lobban, R.G. Mallinson, "Significant improvement in activity and stability of Pt/TiO₂ catalysts for water gas shift reaction via controlling the amount of Na addition" *Catal. Lett.*, Vol. 129, 2009, pp. 135-141.
3. D.-W. Jeong, H. S. Potdar, H.-S. Roh, "Comparative Study on Nano-Sized 1 wt% Pt/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ and Pt/Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ Catalysts for a Single Stage Water Gas Shift Reaction", *Catal. Lett.*, Vol. 142, 2012, pp. 212-216.
4. D.-W. Jeong, J.-O. Shim, W.-J. Jang, H.-S. Roh, "A Study on Pt-Na/CeO₂ Catalysts for Single Stage Water Gas Shift Reaction", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 23, 2012, pp. 111-116.
5. J. H. Pazmino, M. Shekhar, W. Damion Williams, M. Cem Akatay, J. T. Miller, W. Nicholas Delgass, and F. H. Ribeiro, "Metallic Pt as active sites for the water-gas shift reaction on alkali-promoted supported catalysts", *J. Catal.*, Vol. 286, 2012, pp. 279-286.
6. P. Panagiotopoulou, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, and D. I. Kondarides, "Water-gas shift activity of doped Pt/CeO₂ catalysts", *Chem. Eng. J.*, Vol. 134, 2007, pp. 16-22.
7. A. Kambolis, H. Matralis, A. Trovarelli, and Ch. Papadopoulou, "Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts for the dry reforming of methane", *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 377, 2010, pp. 16-26.
8. X. Zhu, M. Shen, L.L. Lobban, R.G. Mallinson, "Structural effects of Na promotion for high water gas shift activity on Pt-Na/TiO₂", *J. Catal.*, Vol. 278, 2011, pp. 123-132.