Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society(2014. 6), Vol. 25, No. 3, pp. 219~226
DOI: http://dx.doi.org/10.7316/KHNES.2014.25.3.219
ISSN 1738-7264
eISSN 2288-7407

공기 및 수소 분위기에서 열처리 된 Pt/Al_2O_3 촉매의 HI분해반응 특성

박은정[1,2] · 고윤기[1] · 박주식[1†] · 김창희[1] · 강경수[1] · 조원철[1] · 정성욱[1] · 배기광[1] · 김영호[2]
[1]한국에너지기술연구원, [2]충남대학교 공업화학과

The Characteristics of HI Decomposition using Pt/Al_2O_3 Catalyst Heat Treated in Air and Hydrogen Atmosphere

EUN JUNG PARK[1,2], YUN KI KO[1], CHU SIK PARK[1†], CHANG HEE KIM[1], KYOUNG SOO KANG[1], WON CHUL CHO[1], SEONG UK JEONG[1], KI KWANG BAE[1], YOUNG HO KIM[2]
[1]Hydrogen and Fuel Cell Department, Korea Institute of Energy Research 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Deajeon 305-343, Korea
[2]Department of Industrial Chemistry Chung-nam university Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

Abstract >> In HI decomposition, Pt/Al_2O_3 has been studied by several researchers. However, after HI decomposition, it could be seen that metal dispersion of Pt/Al_2O_3 was greatly decreased. This reason was expected of platinum loss and sintering, which platinum was aggregated. Also, this decrease of metal dispersion caused catalytic deactivation. This study was conducted to find the condition to minimize platinum sintering and loss. In particular, heat treatment atmosphere and temperature were examined to improve the activity of HI decomposition reaction. First of all, although Pt/Al_2O_3 treated in hydrogen atmosphere had low platinum dispersion between 13 and 18%, it was shown to suitable platinum form that played an important role in improving HI decomposition reaction. Oxygen in the air atmosphere made Pt/Al_2O_3 have high platinum dispersion even 61.52% at 500°C. Therefore, in order to get high platinum dispersion and suitable platinum form in HI decomposition reaction, air heat treatment at 500°C was needed to add before hydrogen heat treatment. In case of 5A3H, it had 51.13% platinum dispersion and improved HI decomposition reaction activity. Also, after HI decomposition reaction it had considerable platinum dispersion of 23.89%.

Key words : HI decomposition(HI 분해반응), Platinum catalyst(백금촉매), Alumina(알루미나), Heat treatment(열처리), Air atmosphere(공기분위기), Hydrogen atmosphere(수소분위기)

1. 서 론

화석연료를 에너지원으로 사용하면 온실가스가 배출되어 지구 온난화를 초래하지만, 수소의 경우 공해물질 없이 물만 배출된다. 물을 이용하여 수소를 제조하는 방법에는 전기분해, 열화학, 광화학적 방법이 있다. 물은 약 4300K에서 열분해가 가능하나, 고온 공정소재의 부재와 실현성에 문제가 있다[1)]. 이에 따라 여러 화학반응을 조합한 열화학 수소제조 방법이

†Corresponding author : cspark@kier.re.kr
[접수일 : 2014.3.18 수정일 : 2014.5.15 게재확정일 : 2014.6.30]
Copyright ⓒ 2014 KHNES

등장하였다. 그 중 SI 공정은 General Atomic사에서 선정한 유망한 기술 중 하나이다[2]. SI 공정은 분젠반응, HI 분해 반응, 황산 분해 반응으로 구성되어 있다. 여기서 HI 분해반응은 직접 수소가 생산되는 주요반응이며, 여기에 사용되는 촉매는 여러 가지가 있다. 그 중, Pt/Al_2O_3 촉매는 HI 분해 반응에 뛰어난 효과를 보이기 때문에 많은 연구가 이루어져왔다. O'Keefe 등[3]은 NCLI (Natianal Chemical Laboratory for Industry)가 HI분해에서 촉매 기능을 하는 여러 가지 금속과 지지체에 대해 조사한 결과를 보여주었다. 여기서, 백금은 알루미나, 테프론, 카본 등과 결합하였을 때 촉매로써의 기능을 보인다고 하였다. Shindo 등[4]은 Pt/Al_2O_3를 사용한 반응속도식에 대해 연구하였다. 또한 Wang 등[5]은 Pt/Al_2O_3를 제조하는 세 가지 프로세스를 비교하였고, Ko 등[6]은 SiO_2, ZrO_2, Al_2O_3, CeO_2에 각각 백금을 담지한 후, HI 분해 반응특성을 연구하였다. 그는 Al_2O_3 지지체를 사용할 경우, 백금 분산도와 HI 전환율이 가장 높다고 보고하였다.

하지만 HI 분해 반응 후 Pt/Al_2O_3 촉매의 백금 분산도가 현저히 줄어드는 현상이 발생하였다. 이것은 백금이 응집되는 소결현상(sintering)과 백금 소실(loss) 때문에 발생되는 것이라 예상되며, 결과적으로 촉매의 활성 저하를 야기 시킨다. 금속의 응집 속도는 온도에 의한 영향이 큰 것으로 알려져 있고[7,8], 백금은 산소와 결합해 휘발성 화합물이 형성되기도 한다[9]. 그러므로 HI 분해 반응 중 발생하는 백금의 응집 및 소실을 줄여 촉매의 활성저하를 최소화하는 조건을 찾고, 그에 따른 백금 분산도와 촉매의 활성을 비교할 필요가 있다.

Fiedorow 등[10,11]과 Andrew 등[12]은 Pt/Al_2O_3의 열처리 분위기와 온도 및 시간에 따른 백금 분산도를 살펴보았다. 그 결과, 산소분위기에서 열처리 했을 때 백금 분산도는 500~550°C에서 가장 크게 나타났고, 그 이상의 온도에서는 열처리 시간이 길어질수록 백금 분산도가 현저히 줄어든다고 하였다. 또한, 수소분위기에서는 열처리 온도와 열처리 시간이 증가할수록 백금 분산도가 감소하는 것을 확인하였다.

본 실험은 HI 분해 반응 중 발생하는 Pt/Al_2O_3 촉매의 백금원자들이 응집되는 소결현상(sintering)과 백금 소실(loss)을 최소화하는 조건에 대하여 연구하였다. 특히, HI 분해 반응 활성을 향상시킬 수 있는 최적의 열처리 분위기와 열처리 온도를 찾아보았다.

2. 실 험

2.1 촉매 제조

본 연구에서 제조된 촉매는 함침법(impregnation method)에 의해 제조되었으며, 상용 Al_2O_3에 0.5wt% 백금을 담지하였다. 먼저, 펠렛 형태의 상용 Al_2O_3 (Alfa-Aesar, 99%)를 분쇄한 후 체분리를 하여 입자크기 300~450μm (40~50mesh)로 선별하였다. 이것을 700°C에서 10시간동안 Air 분위기에서 소성하여 지지체로 사용하였다. 소성된 지지체를 정량하여 둥근 플라스크에 넣고, 회전진공증발기(R-210, BÜCHI)에 고정하였다. 그 후, 약 20 분간 0.08 MPa로 감압하여 지지체 기공 안에 불순물을 제거하였다. 그리고 탈이

Table 1 The list of prepared catalyst sample names and their heat treatment conditions

Sample Name	Air heat treatment	Hydrogen heat treatment
3H	-	300°C, 6h
5H	-	500°C, 6h
7H	-	700°C, 6h
9H		900°C, 6h
3A	300°C, 6h	-
5A	500°C, 2h	-
7A	700°C, 6h	-
9A	900°C, 6h	-
5A3H	500°C, 2h	300°C, 6h
5A5H	500°C, 2h	500°C, 6h
5A7H	500°C, 2h	700°C, 6h
5A9H	500°C, 2h	900°C, 6h

온수(deionized water)에 백금 전구체(Tetraamine platinum chloride hydrate, Aldrich, $Pt(NH_3)_4Cl$, 99%)를 넣어 1시간동안 초음파처리를 하여 분산시켰다.

회전진공증발기의 내부 압력을 0.09MPa, 회전속도를 20rpm으로 유지하며 백금을 분산시킨 용액을 주입하였다. 약 4시간동안 수분을 증발시킨 후, 백금이 함침된 촉매를 100°C 오븐에서 24시간 건조하였다. 건조 후 촉매의 열처리는 Table 1과 같이 수행되었고, 열처리 분위기와 온도에 따라 촉매의 이름을 표기하였다. 이 때 사용된 기체는 21vol% O_2/N_2(공기분위기 가스)와 5vol% H_2/Ar(수소분위기 가스)이다.

2.2 HI 분해 실험 및 촉매 특성 분석

HI 분해 반응기는 고정층 반응기(fixed bed reactor)이며, 내경이 9mm, 길이가 200mm인 석영관이 사용되었다. 촉매 0.4g을 약 10mm높이로 쌓았다. quartz wool을 이용하여 촉매 층을 고정하였고, 촉매 층 상부에 열전대(thermocouple)를 장착하여 반응기 내부의 온도를 측정하였다. 반응온도는 heating jacket을 이용하여 450°C로 유지하였다. HI 용액(hydriodic acid, 56wt%, Kanto)은 Peristaltic pump (Cole-Parmer, Masterflex L/S)를 통해 0.2ml/min의 유속으로 공급하였고, 160°C로 유지된 증발기를 거쳐 기화되었다. 운반기체로는 Ar (99.999%)을 사용하였고, 50ml/min의 유속으로 기화된 HI 기체를 반응기에 혼입시켰다. 반응 후 생성된 기체는 응축과정을 거친 후, 미반응 물질과 수분을 제거하기 위해 KI solution (potassium iodide aqueous solution, 2 M)과 실리카겔에 통과시켰다. 순수하게 분리된 H_2와 Ar는 Peristaltic pump (Cole-Parmer, Masterflex L/S)를 통해 30ml/min의 유속으로 GC (7890A, Agilent technologies)에 공급되었다.

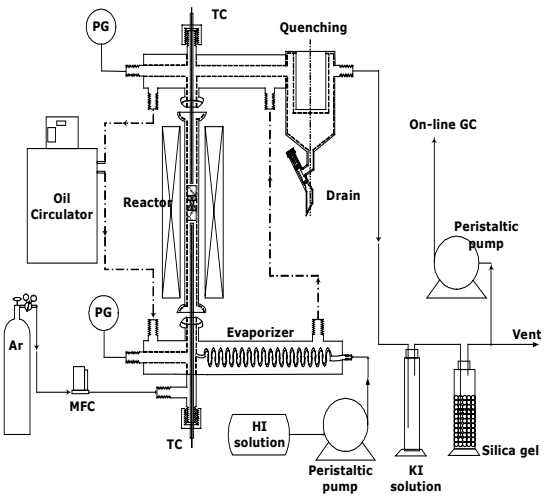

Fig. 1 Schematic diagram for catalytic HI decomposition apparatus

제조된 촉매의 특성을 알아보기 위해 CO-chemisorption (BEL, BEL-cat)와 열중량 분석(TGA 92, SETARAM)을 실시하였다. CO-chemisorption의 전처리는 400°C에서 O_2 (99.999%)와 H_2 (99.999%)를 사용하였고, reference gas로 He (99.999%)를, sample gas로 10% CO/He를 사용하였다. TG 분석 장비에 촉매를 약 20mg 정도 장착한 후 반응기체로 공기분위기 가스와 수소분위기 가스를 50ml/min의 유속으로 공급하면서, 5°C/min의 속도로 1000°C까지 승온시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1 단일 분위기에서 열처리된 Pt/Al_2O_3

수소분위기에서 열처리 된 Pt/Al_2O_3 촉매와 공기분위기에서 열처리 된 Pt/Al_2O_3 촉매의 백금 분산도 및 HI 분해 반응 특성을 비교하였다. 먼저, Fig. 2에서, 7H는 반응초기부터 약 400분까지 HI 전환율이 서서히 줄어들지만, 7A는 반응초기부터 약 100분 이내로 HI 전환율이 급격하게 줄어든 후 일정하게 유지 되는 것을 볼 수 있다. 하지만 Table 2에서, 이들의 분산도는 각각 14.19%, 10.15%로 차이가 크지 않았다. 또한, 5H와 5A는 초기 최대 HI 전환율이 각각 18.80%와 17.67%로 비슷하지만, 백금 분산도는 15.14%와 61.52%로 약 45%정도의 차이를 보인다. 즉, 백금 분산도 차이가 크지 않을 때 수소분위기에서 열처리

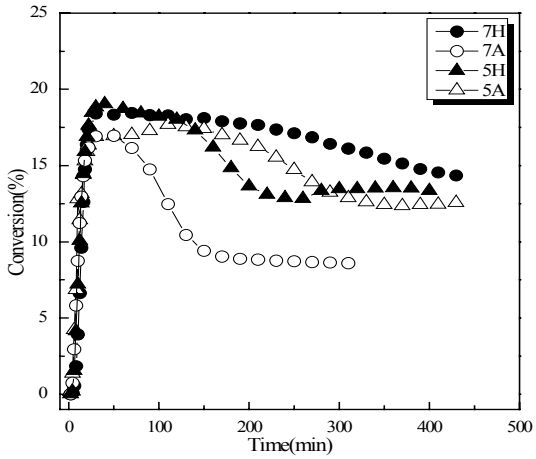

Fig. 2 HI conversion(%) of various Pt/Al_2O_3 catalysts with respect to time at 450°C; (●) 7H, (○) 7A, (▲) 5H, and (△) 5A

Table 2 Platinum dispersion of prepared catalysts with before and after HI decomposition

Sample Name	Metal dispersion (%)[a]	
	Before	After
5H	15.14	1.71
7H	14.19	2.24
5A	61.52	27.04
7A	10.15	1.44
5A3H	51.13	23.89
5A7H	41.96	3.66
5A9H	28.21	2.28

[a] CO-chemisorption

된 Pt/Al_2O_3 촉매가 비교적 안정한 HI 분해 반응 특성을 보이며, HI 분해 반응 특성이 비슷하더라도 수소분위기에서 열처리 된 Pt/Al_2O_3 촉매가 작은 백금 분산도 가진다. 이와 같은 결과로 미루어 볼 때, Pt/Al_2O_3 촉매를 수소분위기에서 열처리 하게 될 경우, 비록 백금 분산도가 높지 않더라도, 상대적으로 HI 분해 반응 향상에 주요한 역할을 하는 백금의 형태가 만들어 진다고 예상된다.

Fig. 3은 Rothschild 등[9]의 논문에서 발췌한 TEM 분석결과로, A는 공기분위기에서 750°C, 5시간 동안 열처리 된 Pt/Al_2O_3이며, B는 수소분위기에서 동일한

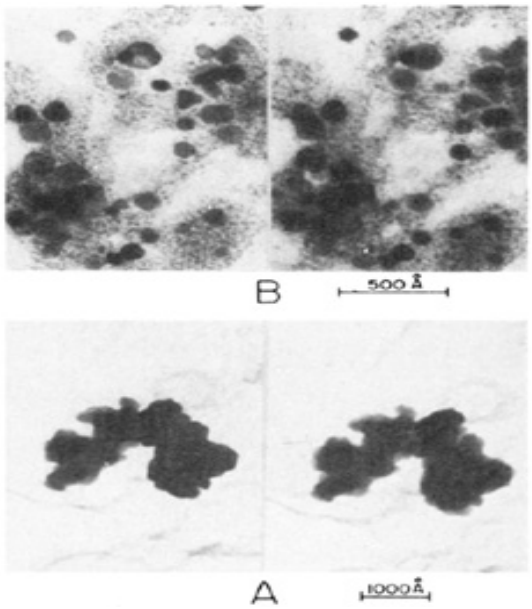

Fig. 3 Stereo transmission electron micrographs of the habit of Pt of a 12.3μmol/m^2 (BET) Pt/γ-Al_2O_3 sample:(A) heated in air at 750°C for 5h; (B) heated in H_2 at 750°C for 5h[9]

조건으로 열처리 된 Pt/Al_2O_3이다. Rothschild 등은, A는 삼차원구조의 더미(pile)이고, 평균 지름 300Å이며 큰 것은 2000Å에 해당하는 넓은 크기분포를 갖는다고 하였다. 또한, B는 변형된 육각형의 모양이고, 평균 지름이 150Å정도인 좁은 크기 분포를 갖는다고 하였다. 이처럼 같은 온도에서 Pt/Al_2O_3를 열처리해도 분위기에 따라 모양이 매우 상이한 것을 볼 수 있다. 여기서, 수소처리를 통해 만들어지는 B의 형태가 A보다 응집의 정도가 약하고 백금의 크기가 작아 HI 분해반응에 안정한 모양이라고 사료된다.

한편, Fiedorow 등[10]은 Al_2O_3에 담지 된 백금의 경우, 산소처리를 통해 금속산화물들과 지지체 간에 상호작용(interaction)이 발생한다고 하였다. Table 2와 Fig. 2에서 5A는 61.52%의 백금분산도를 가지며, HI 분해 반응 특성 역시 안정한 형태를 보인다. 반면에, 7A의 백금분산도는 10.15%이며, HI 분해 반응 특성은 불안정한 형태를 보인다. 이처럼, 공기 중에 산소는 500°C에서는 지지체와 금속산화물 간에 상호작

용(interaction)을 강화시키지만, 7A처럼 높은 온도일 경우 낮은 백금분산도를 가질 뿐만 아니라, Fig. 3의 A처럼 응집의 정도가 강할 것이라 판단된다. 또한, 이러한 모양은 HI분해 반응 활성 저하에 영향을 미친다고 사료된다. 결론적으로, 500°C 이상의 공기분위기에서 Pt/Al_2O_3를 열처리하면, 온도가 증가함에 따라 공기 안의 산소가 백금분산도를 감소시키고, 이것은 HI 전환율 감소에 영향을 미친다고 사료된다.

3.2 산소와 수소분위기 열처리가 Pt/Al_2O_3에 미치는 영향

앞서 수소분위기 열처리는 HI 분해 반응 향상에 주요한 역할을 하는 백금의 형태를 만들고 공기분위기 열처리는 백금분산도에 큰 영향을 미친다고 예상했다. 이와 같은 예상을 확인하기 위해 XRD, XPS, TG 분석을 실시하였다.

먼저, 각 분위기에서 생성되는 백금의 형태를 관찰하고자 하였다. 수소와 산소 열처리를 통해 각각 백금금속(Pt)과 백금 산화물(PtO_x)형태가 만들어 질 것이라 예상 하여 Fig. 4와 같이 XRD분석을 수행 하였으나, Pt peak외에 PtO_2, Pt_3O_4와 같은 백금 산화물의 형태는 찾아 볼 수 없었다. 그렇기 때문에 결정을 이루는 백금의 형태가 아닌 백금의 전자이동으로 생기는 산화수에 초점을 두었고, Fig. 5와 같이 XPS분석을 실시하였다. 그 결과, (a)의 Pt $4f_{5/2}$를 기준으로 (b)와 (C)의 $4f_{5/2}$ binding energy가 증가한 것으로 보

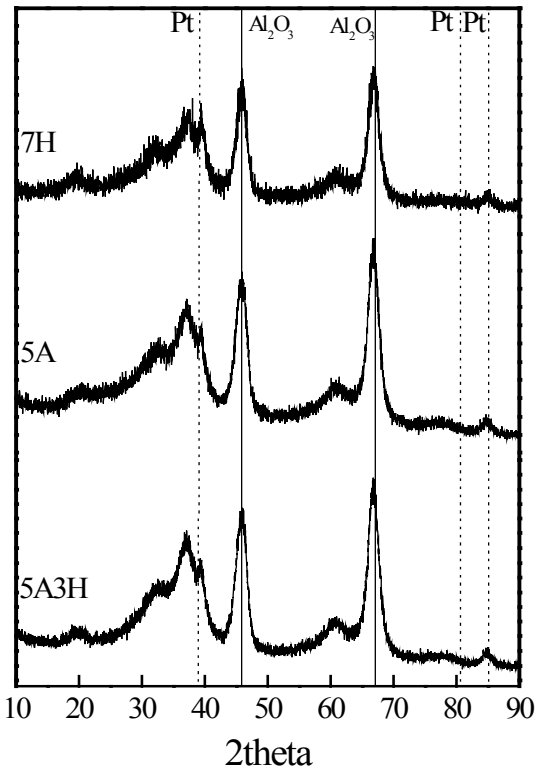

Fig. 4 XRD patterns of 7H, 5A, and 5A3H

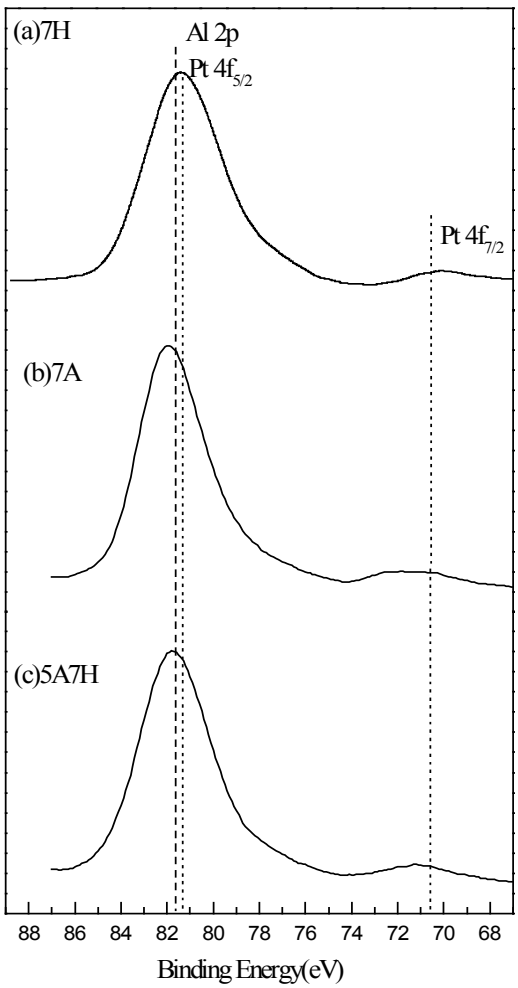

Fig. 5 XPS patterns of heated Pt/Al_2O_3 catalysts; 7H, 7A and 5A7H

아, 산소분위기에 의한 Pt의 산화수 증가를 기대할 수 있으나, Al 2p의 peak의 영향을 받아 정확한 분석이 어려웠다. 또한, 이차적으로 Pt $4d_{5/2}$ peak는 백금 함량이 0.5wt%으로 적어 발견할 수 없었다[13].

한편, 본 실험의 분석결과와 동일하게 Lieske 등[14]은 H_2-chemisorption을 통해 600°C부터 800°C에서 Pt/Al_2O_3를 열처리하게 될 경우 백금 분산도가 급격히 감소해 백금결정(crystal)이 형성된다고 언급하였다. 하지만, Rothschild 등[9]은 열처리 온도에 따라 Pt와 PtO_2의 상태를 설명하여, 500°C에서는 Pt와 PtO_2가 평형으로 존재하고, 600°C에서는 표면에서 평형을 이루고 있던 PtO_2의 분해가 일어난다고 하였으며, 750°C에서는 소결된 일부의 PtO_2의 휘발이 발생한다고 하였다. 즉, 온도가 증가하며 나타나는 백금의 분산도 감소는 백금의 응집뿐만 아니라 백금의 소실 또한 고려되어야 한다. 이것을 확인하기 위해 TG 분석을 실시하여 수소분위기와 공기분위기일 때의 무게소실을 비교해 Fig. 6에 나타내었다.

TG 분석에 사용된 촉매는 백금에 대한 무게변화를 관찰하고자 2 wt% Pt/Al_2O_3를 사용하였다. Al_2O_3 지지체는 분위기에 관계없이 비슷한 무게 감량을 보이는 것을 알 수 있다. 열처리 전 건조까지 이루어진

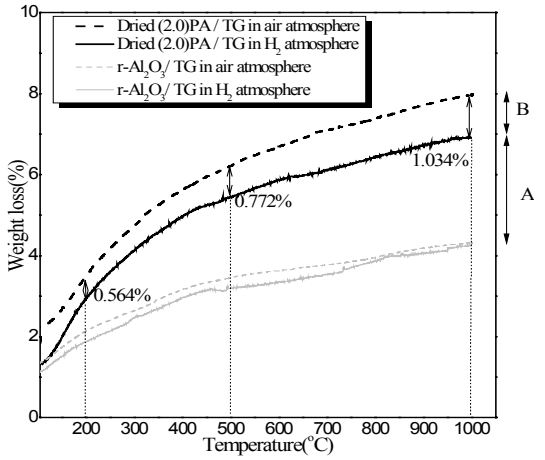

Fig. 6 TG analysis of dried 2.0wt% Pt/Al_2O_3 and ɣ-Al_2O_3 at air and hydrogen atmosphere

촉매를 TG 분석기에 장착하여 각 분위기 별로 승온시켰다. Fig. 6의 A는 알루미나와 Pt/Al_2O_3촉매의 무게소실 차이이고, 이것은 백금 전구체 안에 Cl, N, 그리고 H, 가 휘발되며 발생하는 무게소실로 볼 수 있다. B는 수소분위기와 산소분위기의 열처리가 백금에 무게변화에 영향을 미치는 결과이다. 여기서, 온도가 증가함에 따라 각 분위기에서 소실된 무게의 차이가 커지고 이것은 앞서 언급했던 백금의 소실과 연관이 있다고 사료된다. 백금을 2wt% 함침한 것을 고려한다면, 1000°C에서 나타난 1.034%의 차이는 담지 된 백금의 절반에 해당되는 양이다. 즉, 공기 분위기는 수소분위기보다 백금의 소실에 영향을 미치며, 특히 고온으로 갈수록 Al_2O_3에 담지된 백금이 산소와의 결합을 통해 휘발성을 띄는 물질이 생성되어 HI 분해반응에도 영향을 준다. 결과적으로, 이러한 고온의 산소분위기는 백금과 알루미나 사이에 안정한 결합을 형성하지 못해 Fig. 2의 7A처럼 초반에 반응성이 저하되는 HI 분해 반응 특성을 나타낸다고 생각된다.

3.3 공기 후 수소분위기 열처리된 Pt/Al_2O_3

공기분위기에서 온도에 따른 영향을 알아보기 위해 300°C, 500°C, 700°C, 그리고 900°C에서 열처리를 진행하였다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 백금분산도는 500°C에서 61.52%로 가장 크게 나타났고, 그 이후로 급격히 감소된다. 본 실험뿐만 아니라 Fiedorow 등[10]과 Andrew 등[12] 역시 500°C 산소분위기에서 열처리를 하면 가장 높은 백금분산도를 얻을 수 있다고 하였다.

앞서 수소분위기에서 열처리한 Pt/Al_2O_3 촉매는 HI 분해 반응 향상에 기인하는 백금의 형태가 만들어진다고 하였으나, Fig. 7에서 볼 수 있듯이 약 13~18%의 비교적 낮은 백금분산도를 갖는다. 그러므로 높은 백금 분산도와 HI 분해 반응에 안정한 백금의 형태

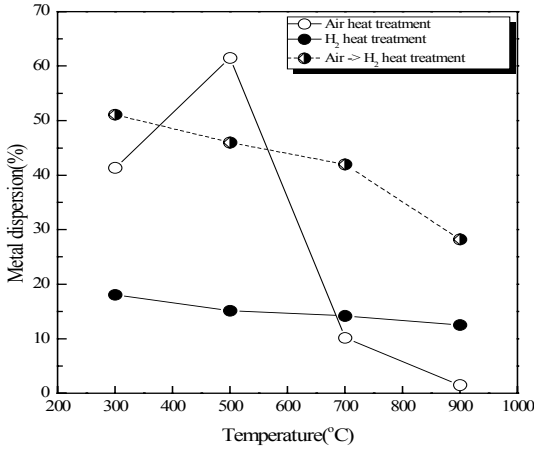

Fig. 7 Platinum dispersion by heat treatment temperature in each atmosphere

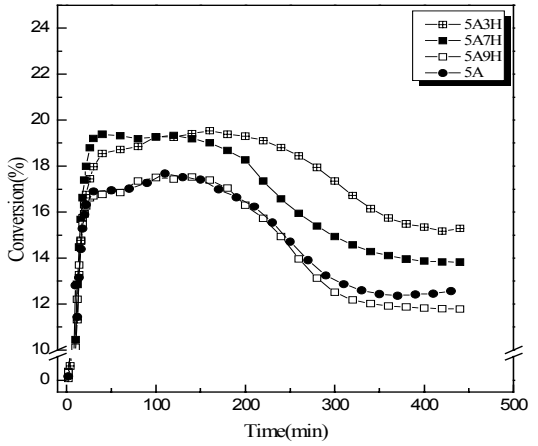

Fig. 8 Catalytic activities of Pt/Al_2O_3 for heat treatment temperature

를 얻기 위해 500°C 공기분위기에서 열처리를 진행한 후, 수소분위기에서 열처리를 진행하였다. 이 때 수소분위기 열처리 온도에 따른 백금분산도와 HI 분해 활성 특성을 확인하기 위해 300°C, 500°C, 700°C, 그리고 900°C로 열처리 온도를 설정하였고, 그 결과를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타냈다. 먼저, 5A3H, 5A5H, 5A7H, 5A9H의 백금 분산도는 각각 51.13%, 45.98%, 41.96%, 28.21%로 나타나, 공기분위기 열처리 과정을 추가함으로써, 약 20~30% 증가된 백금 분산도를 얻을 수 있었다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이, 5A보다 수소분위기에서 열처리 한 5A3H, 5A7H에서 촉매 활성이 향상된 것을 볼 수 있다. 특히, 5A3H의 경우, 500°C 공기분위기에서 열처리 한 후 300°C의 비교적 낮은 온도에서 수소처리를 해도 HI 분해 활성이 향상되는 것을 관찰 할 수 있었다. 또한, Table 2에서, 5A3H의 실험 후 백금분산도 역시 23.89%의 비교적 높은 값을 갖는 것을 확인 할 수 있어, HI 분해 반응 활성을 향상시킬 수 있는 최적의 열처리 조건이라고 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 HI 분해 반응 중 발생하는 Pt/Al_2O_3 촉매의 백금원자들이 응집되는 소결현상(sintering)과 백금소실(loss)을 최소화하는 조건을 찾기 위해 실시되었다. 특히, HI 분해 반응 활성을 향상시킬 수 있는 최적의 열처리 분위기와 열처리 온도를 찾아보았다.

1) Pt/Al_2O_3 촉매를 수소분위기에서 열처리 하게 될 경우, 13~18%의 낮은 백금 분산도를 갖지만, HI 분해 반응 향상에 주요한 역할을 하는 백금의 형태가 만들어 진다고 사료된다.
2) 공기분위기에서 Pt/Al_2O_3를 열처리하면, 공기 안의 산소가 백금분산도에 큰 영향을 미친다. 특히, 500°C에서 백금분산도는 61.52%로 가장 크게 나타났다.
3) 높은 백금 분산도와 HI 분해 반응에 안정한 백금의 형태를 얻기 위해 500°C 공기분위기 열처리 후, 수소분위기에서 열처리를 진행한 결과 약 20~30% 백금 분산도가 증가한 것을 확인하였다.
4) 5A3H의 경우, 51.13%의 높은 백금 분산도를 가질 뿐만 아니라, HI 분해 활성 역시 안정하였다. 실험 후에도 23.89%의 비교적 높은 백금분산도를 나타내 가장 적합한 열처리 방법이라 판단된다.

후 기

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업으로 수행한 결과이며(B4-2423-03), 2012년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었습니다(미래형원자로시스템, 2012M2A8A2025688).

References

1. G. J. Hwang, H. S. Choi, A. S. Kang, J. W. Kim, and K. Onuki, “Thermochemical Water-splitting IS (iodine-sulfur) Process for Hydrogen Production”, Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 13, No. 6, 2008, pp. 600-605.
2. K. D. Jung, “Thermochemical Cycle for Hydrogen Production”, Prospectives of Industrial Chemistry, Vol. 9, No. 4, 2006, pp. 15-22.
3. D. R. O'keefe, J. H. Norman, and D. G. Williamson, “Catalysis Research in Thermochemical Water-Splitting Processes”, Catalysis Reviews, Vol. 22, No. 3, 1980, pp. 325-369.
4. Y. shindo, “Kinetics of the Catalytic Decomposition of Hydrogen Iodide in the Thermochemical Hydrogen Production”, Hydrogen Energy, Vol. 9, No 8, 1984, pp. 695-700.
5. Z. C. Wang, L. J. Wang, P. Zhang, S. Z. Chen, J. M. Xu, and J. Chen, “Effect of Preparation Methods on Pt/alumina Catalysts for the Hydrogen Iodide Catalytic Decomposition”, Chinese Chemical Letters, Vol. 20, No. 1, 2009 pp. 102-105.
6. Y. K. Ko, C. S. Park, K. S. Kang, K. K. Bae, and Y. h. Kim, “Effect of Support in HI Decomposition Reaction using Pt Catalyst”, Trans. of the Korea Hydrogen and New Energy Society, Vol. 22, No. 4, 2011, pp. 415-423.
7. C. H. Bartholomew, “Mechanisms of Catalyst Deactivation”, Applied Catalysis A, Vol. 212, 2001, pp. 17-60.
8. P. Forzatti, and L. Lietti, “Catalyst Deactivation”, Catalysis Today, Vol. 52, 1999, pp. 165-181.
9. W. G. Rothschild, H. C. Yao, and H. K. Plummer, “Surface Interaction in the Platinum-.gamma.-alumina system. V. Effects of Atmosphere and Fractal Topology on the Sintering of Platinum”, Langmuir, Vol. 2, Mo. 5, 1986. pp. 588-593.
10. R. M. J. Fiedorow, and S. E. Wanke, “The Sinering of Supported Metal Catalysts, Ⅰ. Redispersion of Supported platinum in Oxygen”, Journal of Catalysis, Vol. 43, 1976, pp. 34-42.
11. R. M. J. Fiedorow, B. S. Chahar, and S. E. Wanke, “The Sintering of Supported Metal Catalysts, Ⅱ. Comparison of Sintering Rates of Supported Pt, Ir, and Rh Catalysts in Hydrogen and Oxygen”, Journal of Catalysis, Vol. 51, No. 2, 1978, pp. 193-202.
12. A. G. Graham, and S. E. Wanke, “The Sintering of Supported Metal Catalysts, Ⅲ. The Thermal Stability of Bimetallic Pt-Ir Catalysts Supported on Alumina”, Journal of Catalysis, Vol. 68, No. 1, 1981, pp. 1-8.
13. J. Z. Shyu, and K. Otto, “Identification of Platinum Phases on γ-alumina by XPS”, Applied surface science, Vol. 32, 1988, pp. 246-252.
14. H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler, and J. Völter, “Reaction of Platinum in Oxygen-and Hydrogen-Treated $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$ Catalysts”, Journal of catalysis, Vol. 81, No. 1, 1983, pp. 8-16.