

# Ln(1)-Ni(5)/SBA-15 (Ln = Dy, Eu, Pr, Tb) 촉매상에서 수소제조를 위한 메탄의 부분 산화 반응에서 Eu의 효과

서호준<sup>†</sup>

전남대학교 화공생명공학과  
(2021년 5월 3일 접수, 2021년 5월 26일 수정, 2021년 5월 27일 채택)

## Effect of Eu in Partial Oxidation of Methane to Hydrogen over Ln(1)-Ni(5)/SBA-15 (Ln = Dy, Eu, Pr, and Tb) Catalysts

Ho Joon Seo<sup>†</sup>

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Chonnam National University, Yosu 59626, Republic of Korea  
(Received May 3, 2021; Revised May 26, 2021; Accepted May 27, 2021)

### 초 록

고정층 상압 유통식 반응기를 사용하여 Ln(1)-Ni(5)/SBA-15 (Ln = Dy, Eu, Pr, Tb) 촉매상에서 메탄의 부분 산화 반응을 수행하여 수소의 수율을 조사하였다. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 분석으로 Ni(5)/SBA-15 촉매에 1 wt%의 Eu를 첨가함으로써 Eu(1)-Ni(5)/SBA-15의 O1s와 Si2p의 핵심 전자 수준의 화학적 이동이 있었으며, O1s, Ni2p<sub>3/2</sub>, Si2p의 원자의 비가 1.284, 1.298, 1.058로 증가하였다. 촉매 표면에 O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>의 산소와 Eu<sup>3+</sup>, Ni<sup>0</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Si<sup>4+</sup>의 이온이 존재함을 알 수 있었다. Eu(1)-Ni(5)/SBA-15 촉매상에서 수소의 수율은 57.2%이었으며, Ln(1)-Ni(5)/SBA-15 (Ln = Dy, Pr, Tb)보다 우수한 수소 수율을 보여주었고 25 h의 반응에서 안정된 촉매 활성을 유지하였다. Eu를 Ni(5)/SBA-15에 1wt%를 첨가함으로써 금속과 담체 간에 강한 상호 작용에 의한 SMSI 효과로 산소 빈자리를 만들고 촉매 표면에 Ni<sup>0</sup>, Ni<sup>2+</sup>의 나노 입자의 분산을 증가시켜 촉매 활성을 유지시켰다.

### Abstract

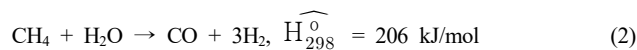
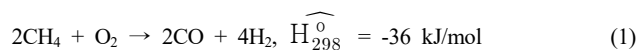
The catalytic yields of partial oxidation of methane (POM) to hydrogen over Ln(1)-Ni(5)/SBA-15 (Ln = Dy, Eu, Pr, and Tb) were investigated in a fixed bed flow reactor under atmosphere. As 1 wt% of Eu was added to Ni(5)/SBA-15 catalyst, the O1s and Si2p core electron levels of Eu(1)-Ni(5)/SBA-15 showed the chemical shift by XPS. XPS analysis also demonstrated that the atomic ratio of O1s, Ni2p<sub>3/2</sub>, and Si2p increased to 1.284, 1.298, and 1.058, respectively, and exhibited O<sup>-</sup>, and O<sup>2-</sup> oxygen and metal ions such as Eu<sup>3+</sup>, Ni<sup>0</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Si<sup>4+</sup> on the catalyst surface. The yield of hydrogen on the Eu(1)-Ni(5)/SBA-15 was 57.2%, which was better than that of Ln(1)-Ni(5)/SBA-15 (Ln = Dy, Pr, and Tb), the catalytic activity was kept steady even 25 h. As 1 wt% of Eu was added to Ni(5)/SBA-15, the oxygen vacancies caused by strong metal-support interaction (SMSI) effect due to the strong interaction between metals and carrier are made. They are resulted in increasing the dispersion of Ni<sup>0</sup>, and Ni<sup>2+</sup> nano particles on the surface of catalyst, and are kept catalytic activity.

**Keywords:** Eu, Hydrogen, Methane, Partial oxidation, SBA-15

## 1. 서 론

메탄의 부분 산화 반응은 전 세계적으로 수소에너지의 수요가 증가하고 지구 온난화로 인한 환경문제 때문에 중요한 관심을 가지고 있다[1]. 천연가스의 주성분인 메탄은 연료와 화학물질을 합성하는데 중

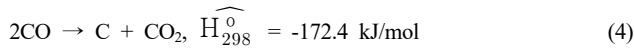
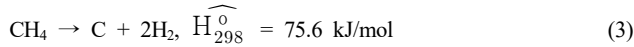
요한 탄화수소의 공급원료이다. 그러나 메탄의 C-H 결합 에너지가 413 kJmol<sup>-1</sup>으로 화학반응에서 메탄을 활성화하는데 많은 에너지가 필요하다. 메탄의 부분 산화 반응은 발열반응이어서 수소를 생산하는데 흡열반응인 수증기 개질 반응보다 매우 경제적인 반응이다.



이 반응에서 메탄을 활성화 하는데 귀금속 촉매(Rh, Pd, Ru, Ir)가 좋

<sup>†</sup> Corresponding Author: Chonnam National University,  
Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yosu 59626, Republic of Korea  
Tel: +82-61-659-7294 e-mail: hjseo@jnu.ac.kr

은 촉매이지만 비용이 많이 들고 양이 적기 때문에 비 귀금속 촉매를 개발하여야 한다. 전이금속인 Fe, Co, Ni이 메탄의 수소화 반응에 촉매의 활성이 좋고 가격이 저렴하므로 메탄의 활성화 연구를 하는 데 많이 사용되고 있다. 특히, Ni 촉매가 메탄으로부터 수소를 제조하는데 수소의 수율을 높이는 촉매로 알려져 있다. 그러나 Ni 촉매는 반응 중 촉매상에 많은 탄소 침적과 촉매의 소결 현상으로 반응 시간에 따른 촉매의 활성도를 감소시켜 촉매의 안정도에 심각한 영향을 미치게 된다.



그러므로 메탄의 부분 산화 반응을 위한 Ni 촉매의 활성도와 안정도를 증진시키기 위해서는 촉매 담체와 조촉매를 선정하는 것이 매우 중요하다. 지금까지 연구해 왔던 Ni 촉매의 조촉매로는 알칼리금속, 알칼리 토금속, 전이금속, 희토류 금속 산화물 등이 있다. 이 중에서 희토류 금속인 란타늄 산화물은 f 오비탈의 전자 배치가 염기성의 강도에 영향을 미친다고 알려져 있다[2]. 란타늄 조촉매는 SMSI 효과[3,4]로 담체와 Ni 간의 화학적 결합을 감소시킨다는 연구 결과도 있다. 이러한 란타늄 금속은 메탄의 부분 산화 반응의 Ni 촉매의 조촉매로서 역할을 잘할 수 있는 화학적 성질을 가지고 있다고 사료된다. 그러나 메탄의 부분 산화 반응에서 희토류 금속 중 Dy, Eu, Pr, Tb 등의 조촉매의 역할에 대해서 보고된 연구 결과가 없다. 촉매의 담체로는 고온에서 열 안정성이 우수하고 중기공성을 가진 표면적이 넓은 SBA-15[5]를 선정하고자 한다. 따라서 본 연구에서는 구연산을 사용하여 SBA-15 담체에 활성물질인 Ni와 Dy, Eu, Pr, Tb 등의 란타늄 조촉매를 담지하여 촉매를 제조한다. 고정층 흐름 반응기에 촉매를 충전하고 상압에서 메탄의 부분 산화 반응을 수행하여 수소 제조의 촉매 활성도를 평가한 후 XPS 분석으로 Eu의 촉매 활성점을 규명하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 촉매 제조

Ln(1)-Ni(5)/SBA-15 (Ln = Dy, Eu, Pr, Tb) 촉매는 담지법을 사용하여 다음과 같이 제조하였다. 괄호 안의 숫자는 담지된 무게를 나타낸다. Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (0.025 g), Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (0.003 g), Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (0.003 g), Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (0.003 g), Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (0.003 g)와 착화제인 구연산(M + Ni) = 1.5 M을 에탄올에 용해시킨 후 SBA-15 (Aldrich) 담체 0.1 g을 반응기에 넣고 5 h 동안 교반기로 균일하게 혼합하였다. 얻어진 침전물은 여과 후 100 °C의 건조기에 넣어서 24 h 동안 건조시켰다. 건조된 샘플을 전기로(Eyela, TMF-1000)의 773K에서 5 h 소성의 공정 과정을 거쳐 Ln(1)-Ni(5)/SBA-15 (Ln = Dy, Eu, Pr, Tb) 촉매를 만든 후 150에서 200 메시로 분쇄하여 사용하였다.

### 2.2. 촉매 특성화

XPS 스펙트리는 HP-X선 광전자분광분석기(Thermo Scientific K-Alpha+)를 사용하여 1 × 10<sup>-9</sup> mbar와 1.75 keV의 운전조건에서 Alk α X-선으로 얻었다.

**Table 1. Atomic Ratio of Core Electron Levels for Reduced Eu(1)-Ni(5)/SAB-15 to Ni(5)/SBA-15 before Reaction by XPS Analysis**

Name of core electron levels	Atomic ratio of Eu(1)-Ni(5)/SAB-15 to Ni(5)/SAB-15
O1s	1.284
Si2p	1.298
Ni2p <sub>1/2</sub>	0
Ni2p <sub>3/2</sub>	1.058

**Table 2. Atomic % of Core Electron Levels for Reduced Eu(1)-Ni(5)/SAB-15 and Ni(5)/SBA-15 before Reaction by XPS Analysis**

Name of core electron levels	Atomic % of Eu(1)-Ni(5)/SAB-15	Atomic % of Ni(5)/SAB-15
O1s	66.39	66.67
Si2p	33.44	33.21
Ni2p <sub>1/2</sub>	0	0
Ni2p <sub>3/2</sub>	0.15	0.12
Eu3d <sub>3/2</sub>	0	-
Eu3d <sub>5/2</sub>	0.02	-

### 2.3. 촉매 활성도 실험

촉매 반응은 고정층 흐름 반응기를 사용하여 상압에서 수행한다. 내경이 10 mm인 석영반응기를 사용하여 반응기 내의 석영층 위에 0.05 g의 분말 촉매를 넣는다. 공정변수인 반응온도, 압력, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> 몰비, GHSV는 각각 973 K, 1 atm, 2, 1.08 × 10<sup>5</sup> ml/g<sub>Cat</sub> · h 이었다. 반응기의 온도는 K형 열전대를 반응기 내의 촉매상에 위치시키고 PID 제어기를 사용하여 원하는 온도를 ± 1 K의 범위 내에서 제어한다. 반응물의 조성은 각각의 실린더에 부착된 압력계를 사용하여 반응물을 퍼지한 후 질량유량계를 사용하여 제어한다. 생성물은 molecular sieve 5A의 컬럼을 사용하여 GC (Shimadzu Co., Model 14B, 일본)의 TCD로 분석한다. 촉매는 반응하기 전에 수소를 773 K에서 5 h 동안 20 ml/min의 유속으로 보내 환원시킨 후 283 K/min의 속도로 반응온도를 증가시켜 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 촉매의 특성화

Table 1은 Ni(5)/SBA-15 촉매에 대한 Eu(1)-Ni(5)/SBA-15 촉매의 O1s, Si2p, Ni2p<sub>3/2</sub>의 핵심 원자의 비가 각각 1.284, 1.298, 1.058임을 보여주고 있다. Table 2는 Ni(5)/SBA-15 촉매에 Eu를 1 wt% 첨가하면 Ni2p<sub>3/2</sub>의 원자가 0.12%에서 0.15%로 증가함을 보여준다. 이러한 현상은 SiO<sub>2</sub>의 일부의 Si<sup>4+</sup> 이온이 Ni<sup>2+</sup> 또는 Eu<sup>3+</sup> 이온과 치환됨으로써 격자에 산소 빈자리[6,7]를 만들어 Ni2p<sub>3/2</sub>의 원자의 분산을 증가시킨 것으로 사료된다.

Figure 1은 Ni(5)/SBA-15 촉매에 Eu를 1 wt% 첨가하여 제조한 Eu(1)-Ni(5)/SBA-15 촉매와 Ni(5)/SBA-15 촉매의 O1s과 Si2p의 결합 에너지에 대해서 핵심 전자 수준의 화학적 이동을 나타낸 그림이다. Eu(1)-Ni(5)/SBA-15 촉매의 O1s와 Si2p의 핵심 전자 수준의 특성피크가 Ni(5)/SBA-15 촉매보다 낮은 결합에너지 쪽으로 각각 533.3 eV에서 533.1 eV과 104.5 eV에서 104.0 eV로 화학적 이동을 하였다.

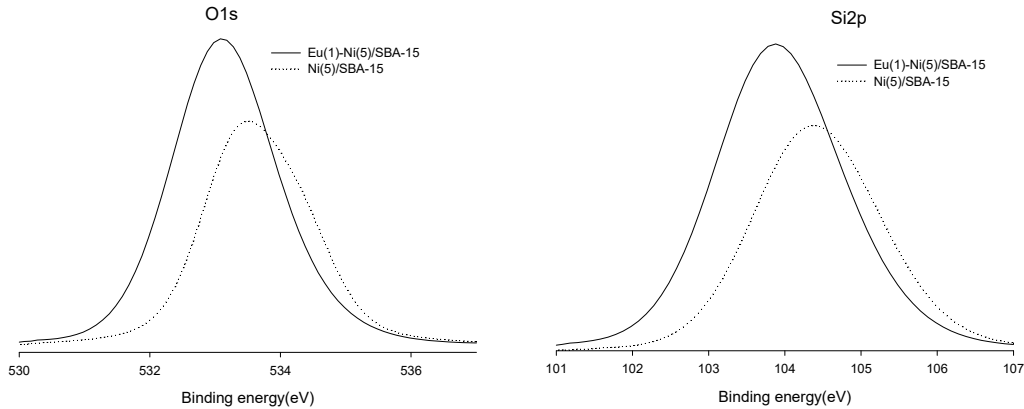


Figure 1. Chemical shift of core electron levels O1s and Si2p of reduced Eu(1)-Ni(5)/SAB-15 due to adding to Eu on reduced Ni(5)/SAB-15 before reaction.

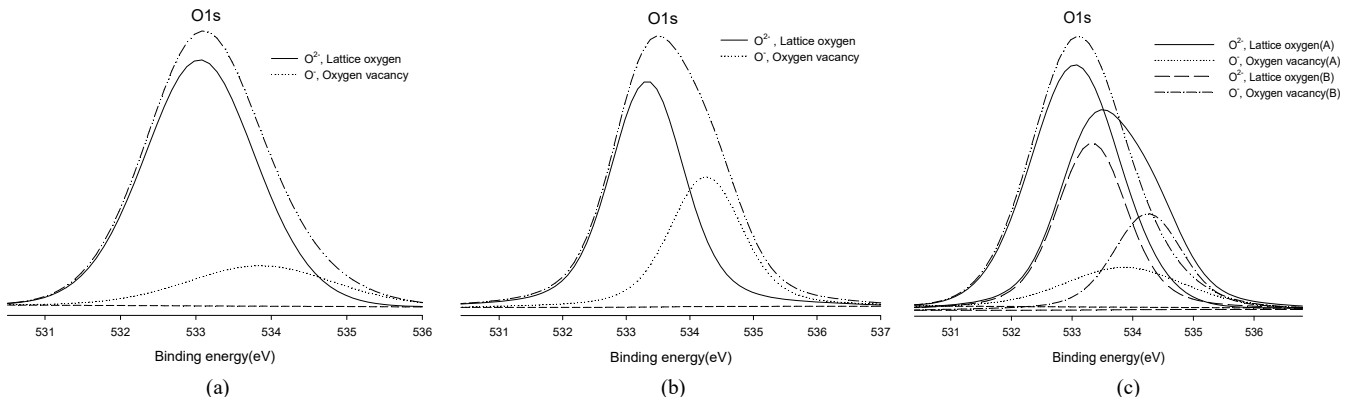


Figure 2. XPS spectra of O1s core electron levels for reduced (a) Eu(1)-Ni(5)/SAB-15, (b) Ni(5)/SBA-15 (c) Eu(1)-Ni(5)/SAB-15(A) and Ni(5)/SAB-15(B) before reaction.

Figure 2는 Eu(1)-Ni(5)/SBA-15 촉매와 Ni(5)/SBA-15 촉매의 O1s 핵심 전자 수준의 XPS 스펙트라이다. O1s의 특성피크가 Eu(1)-Ni(5)/SBA-15 촉매에서는 533.1, 533.9 eV에서 나타났고 Ni(5)/SBA-15 촉매에서는 533.3, 534.3 eV에서 나타났다. 이 특성피크는 각각 격자산소(O<sup>2-</sup>), 산소 빈자리(O·)이었다. Eu(1)-Ni(5)/SBA15 촉매의 격자산소와 산소 빈 자리를 포함한 산소 원자수가 Ni(5)/SBA-15 촉매보다 1.32배 많았으며, 533.3 eV에서 533.1 eV으로 낮은 결합에너지 쪽으로 화학적 이동이 일어나고 있음을 알 수 있었다. 이러한 낮은 결합에너지 쪽으로 화학적 이동과 산소종량의 변화는 이온 반경이 다른 Eu<sup>3+</sup> (185 pm), Ni<sup>2+</sup> (135 pm), Si<sup>4+</sup> (110 pm) 등의 상호 치환으로 생긴 격자상수의 변화로 사료된다. Figure 3는 Eu3d, Ni2p, O1s, Si3d 핵심 전자 수준의 XPS 스펙트라이다. Eu3d<sub>3/2</sub>의 특성피크가 1165.2 eV에서 나타났고 Eu3d<sub>5/2</sub>의 특성피크가 1133.6 eV에서 나타났다. 이 특성피크는 Eu<sup>3+</sup>이었다. Ni2p<sub>3/2</sub>의 특성피크는 855.0, 857.1, 860.6 eV에서 나타났고 이 특성피크는 Ni<sup>0</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Ni 위성이었다. Ni2p<sub>1/2</sub>의 특성피크는 872.4, 874.3, 877.4 eV에서 나타났고. 이 특성피크는 Ni<sup>0</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Ni 위성이었다. Si2p<sub>1/2</sub>와 Si2p<sub>3/2</sub>의 특성피크는 104.5 eV와 103.8 eV에서 각각 나타났다. 이러한 현상은 이온 반경이 다른 Ni<sup>2+</sup> (135 pm)와 Eu<sup>3+</sup> (185 pm) 이온 간의 산화-환원 반응의 결과로 산화수가 다른 Ni<sup>0</sup>와 Ni<sup>2+</sup>이 만들어지고 Eu<sup>3+</sup>이온을 가진 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 격자안으로 Ni<sup>2+</sup>를 도입함으로써 격자 상수를 변화시켜 산소빈자리[6,7]를 만들어 산소의 이동도의 증가로 촉매 표면에 Ni<sup>0</sup>, Ni<sup>2+</sup>의 나노 입자의 분산을 증가시켜 촉매의 활성을 향상시킨 것으로 판

단된다. 또한, Eu<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>과 SBA-15 담체 간의 SMSI 효과[3,4]로 Ni 입자의 신터링을 예방하여 촉매의 안정성을 유지시킨다고 사료된다.

3.2. 촉매의 활성도

Figure 4는 반응조건 P = 1 atm, T = 700 °C, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 2, GHSV = 1.08 × 10<sup>5</sup> mLg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>에서 Ln(1)-Ni(5)/SBA-15 (Ln = Dy, Eu, Pr, Tb) 촉매의 반응시간에 대한 메탄의 전환율을 나타내고 있다. Ln(1)-Ni(5)/SBA-15 (Ln = Dy, Eu, Pr, Tb) 촉매의 초기 메탄의 전환율은 60~80%를 나타내고 있다. 반응시간 25 h까지도 일정한 활성도를 유지하고 있었다. 반면에 Ni(5)/SBA-15 촉매는 반응시간 12 h 이후에는 급격히 불활성화가 진행되고 있음을 알 수 있었다. Figure 5는 반응조건 P = 1 atm, T = 700 °C, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 2, GHSV = 1.08 × 10<sup>5</sup> mLg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>에서 Ln(1)-Ni(5)/SBA-15 (Ln = Dy, Eu, Pr, Tb) 촉매의 반응시간에 대한 수소의 수율을 나타내고 있다. 반응시간 25 h에서 Eu(1)-Ni(5)/SBA-15 촉매의 수소 수율은 57.2%로서 Dy(1)-Ni(5)/SBA-15 (49%, 14 h), Pr(1)-Ni(5)/SBA-15 (43.1%, 29 h)과 Tb(1)-Ni(5)/SBA-15 (42.8%, 25 h) 촉매보다 높음을 알 수 있었다. 상용 촉매인 Rh(5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aldrich)와 비슷한 수소 수율을 보여주고 있으며 25 h의 반응에도 일정하고 안정된 수소 수율을 나타내고 있다. 이러한 현상은 Ni(5)/SBA-15 촉매 표 면상에서는 12 h 이후에 메탄의 분해, CO의 불균화반응 등으로 많은 탄소 침적[8]과 낮은 Tammann 온도에 의한 니켈 입자들의 신터링[9]으로 촉매의 빠른 불활성화가 일어나고 있다고 판단된다. 반면에 Ni(5)/

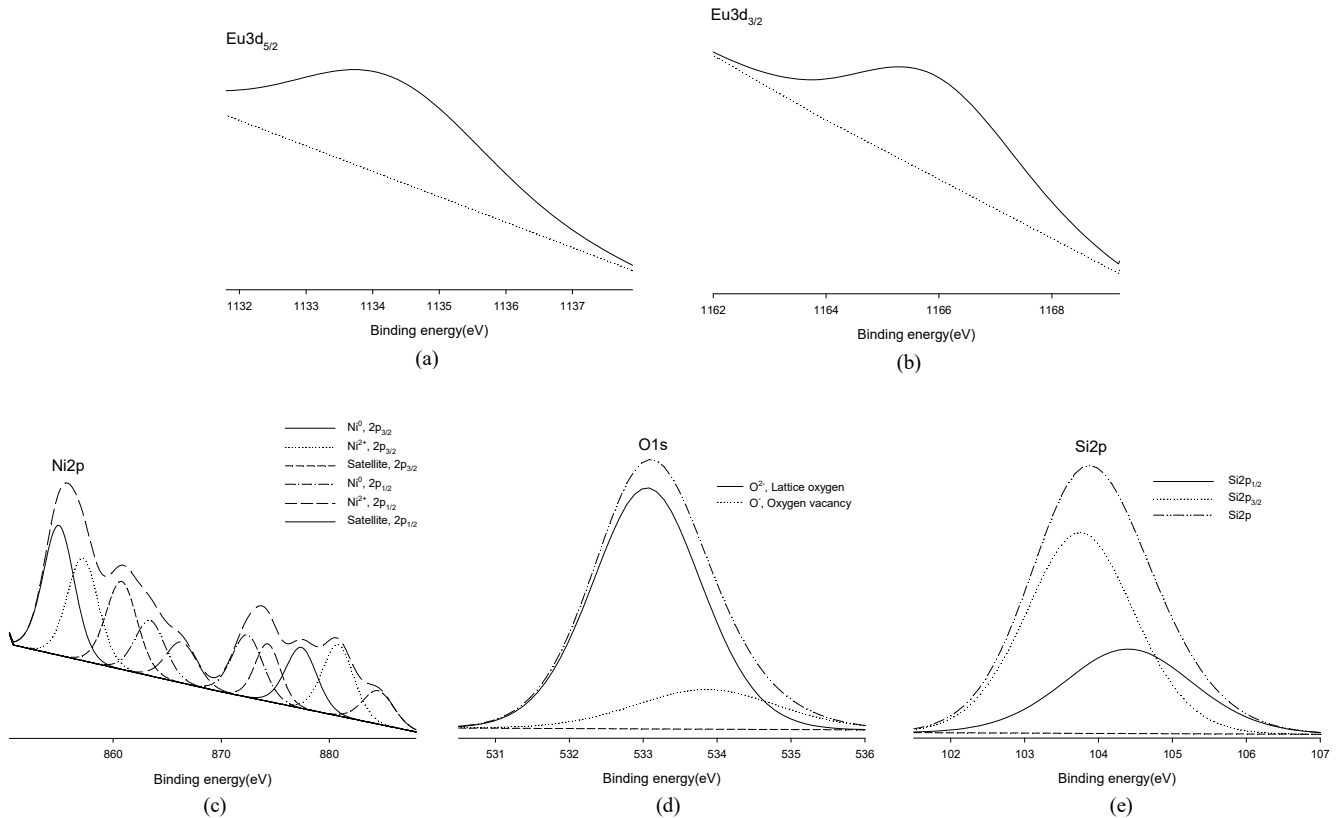


Figure 3. XPS spectra of (a)  $\text{Eu}3d_{5/2}$ , (b)  $\text{Eu}3d_{3/2}$ , (c)  $\text{Ni}2p$ , (d)  $\text{O}1s$ , (e)  $\text{Si}2p$  core electron levels for reduced  $\text{Eu}(1)\text{-Ni}(5)/\text{SBA-15}$  before reaction.

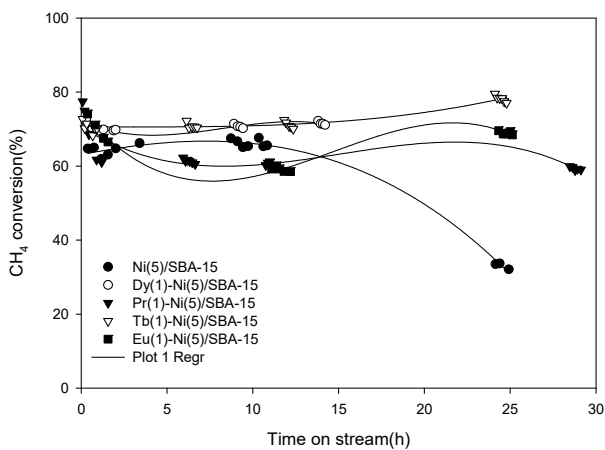


Figure 4. Conversion of  $\text{CH}_4$  obtained in the partial oxidation of methane over  $\text{Ln}(1)\text{-Ni}(5)/\text{SBA-15}$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Eu}, \text{Pr}, \text{Tb}$ ) catalysts in the packed bed reactor:  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$ , and  $\text{GHSV} = 1.08 \times 10^5 \text{ mLg}^{-1}\text{h}^{-1}$ .

SBA-15 촉매에 Eu의 조촉매를 1 wt% 첨가했을 때 촉매 표면에 염기 도[2]를 증가시키고 Ni, Eu과 담체 SBA-15 간에 SMSI 효과[3,4]에 의해서 촉매 표면에  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ 의 나노 촉매 입자를 균일하게 분산시켜 안정된 메탄의 전환율과 수소의 수율을 나타낸 것으로 사료된다.

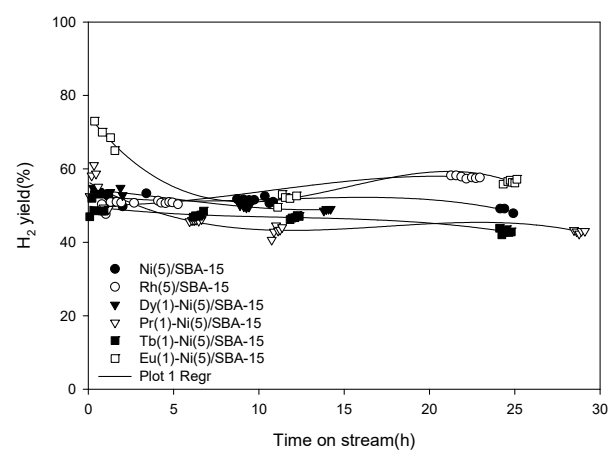


Figure 5. Yield of  $\text{H}_2$  obtained in the partial oxidation of methane over  $\text{Ln}(1)\text{-Ni}(5)/\text{SBA-15}$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Eu}, \text{Pr}, \text{Tb}$ ) catalysts in the packed bed reactor:  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$ , and  $\text{GHSV} = 1.08 \times 10^5 \text{ mLg}^{-1}\text{h}^{-1}$ .

#### 4. 결 론

$\text{Ln}(1)\text{-Ni}(5)/\text{SBA-15}$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Eu}, \text{Pr}, \text{Tb}$ ) 촉매상에서 수소제조를 위한 메탄의 부분 산화 반응으로부터 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1)  $\text{Ni}(5)/\text{SBA-15}$  촉매는 반응시간 12 h 이후에는 촉매의 불활성화가 급격히 진행되었으나  $\text{Ln}(1)\text{-Ni}(5)/\text{SBA-15}$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Eu}, \text{Pr}, \text{Tb}$ ) 촉매는 일정하고 안정된 촉매의 활성을 나타내었다.

- 2) Eu(1)-Ni(5)/SBA-15 촉매의 수소의 수율은 반응시간 25 h에서 57.2%로 Ln(1)-Ni(5)/SBA-15 (Ln = Dy, Pr, Tb)보다 높았다.
- 3) Ni(5)/SBA-15 촉매에 Eu를 1 wt% 첨가하면 Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>의 원자가 0.12%에서 0.15%로 증가하였다.
- 4) Ni(5)/SBA-15 촉매에 Eu를 1 wt% 첨가하면 O1s와 Si2p의 핵심 전자 수준의 특성피크가 낮은 결합에너지 쪽으로 화학적 이동을 하였으며, 격자산소와 산소 빈자리를 포함한 산소 원지수가 Ni(5)/SBA-15 촉매보다 1.32배 많았다.

## References

1. C. Pan, Z. Guo, H. Dai, R. Ren, and W. Chu, Anti-sintering mesoporous Ni-Pd bimetallic catalysts for hydrogen production via dry-reforming of methane, *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 16133-16143 (2020).
2. S. Sato, R. Takahashi, M. Kobune, and H. Gotoh, Basic properties of rare earth oxides, *Appl. Catal. A: Gen.*, **356**, 57-63 (2009).
3. H. J. Seo, Effect of La in partial oxidation of methane to hydrogen over M(1)-Ni(5)/AlCeO<sub>3</sub> (M = La, Ce, Y) catalysts, *Appl. Chem. Eng.*, **30**, 757-761 (2019).
4. D. Liu, X. Y. Quek, W. N. E. Cheo, R. Lau, A. Borgna, and Y. Yang, MCM-41 supported nickel-based bimetallic catalysts with superior stability during carbon dioxide reforming of methane: Effect of strong metal-support interaction, *J. Catal.*, **266**, 380-390 (2009).
5. H. Liu, H. Wang, J. Shen, Y. Sun, and Z. Liu, Preparation, characterization and activities of the nano-sized Ni/SBA-15 catalyst for producing CO<sub>x</sub>-free hydrogen free ammonia, *Appl. Catal. A: Gen.*, **337**, 138-147 (2008).
6. J. M. López, A. L. Gilbank, T. García, B. Solsona, S. Agouram, and L. Torrente Murciano, The prevalence of surface oxygen vacancies over the mobility of bulk oxygen in nanostructured ceria for the total toluene oxidation, *Appl. Catal. B: Environ.*, **174-175**, 403-412 (2015).
7. M. D. Krcha, A. D. Mayernick, and M. J. Janik, Periodic trends of oxygen vacancy formation and C-H bond activation over transition metal-doped CeO<sub>2</sub>(111) surfaces, *J. Catal.*, **293**, 103-115 (2012).
8. J. Newnham, K. Mantri, M. H. Amin, J. Tardio, and S. K. Bhargava, Highly stable and active Ni-mesoporous alumina catalysts for dry reforming of methane, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 1454-1464 (2012).
9. Ch. Anjaneyulu, S. N. Kumar, V. V. Kumar, G. Naresh, S. K. Bhargava, K. V. R. Chary, and A. Venugopal, Influence of La on reduction behaviour and Ni metal surface area of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO<sub>x</sub> free H<sub>2</sub> by catalytic decomposition of methane, *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**, 3633-3641 (2015).

## Authors

Ho Joon Seo; Ph.D., Professor, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Chonnam National University, Yosu 59626, Republic of Korea; hjseo@jnu.ac.kr