티타니아, 바나디아, 지르코니아, 세리아를 고정한 실리카에 담지된 백금 촉매의 분산성과 안정성

김미영 · 서 곤[†] · 박정현* · 신재호* · 김은석**

전남대학교 응용화학공학부, 전남대학교 촉매연구소

500-757 광주광역시 북구 용봉동 300

*충북대학교 화학공학과

361-763 충북 청주시 흥덕구 성봉로 410

**희성촉매주식회사

429-450 경기도 시흥시 정왕동 1251-6

(2010년 7월 9일 접수, 2010년 7월 23일 채택)

Dispersion and Stability of Platinum Catalysts Supported on Titania-, Vanadia-, Zirconia- and Ceria-Incorporated Silicas

Mi-Young Kim, Gon Seo[†], Jung-Hyun Park*, Chae-Ho Shin* and Eun Seok Kim**

School of Applied Chemical Engineering and The Research Institute for Catalysis, Chonnam National University,

300 Yongbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea

**Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,*

410 Seongbong-ro, Heungduk-gu, Cheongju-si, Chungbuk 361-763, Korea

***Heesung Catalysts Corp., 1251-6 Jeongwang-dong, Shihung-si, Geonggi 429-450, Korea*

(Received 9 July 2010; accepted 23 July 2010)

요 약

티타니아, 바나디아, 지르코니아, 세리아를 고정한 실리카에 백금을 담지한 후 과산화수소로 처리하여 제조한 백금 촉매에서 산화물 고정과 과산화수소 처리가 백금의 분산 상태 및 일산화탄소 산화반응에서 이들의 촉매 활성에 미치는 영향을 조사하였다. 산화물을 고정하고 과산화수소로 처리하면 실리카에도 백금이 잘 분산될 수 있음을 XRD, TEM, EXAFS, XPS, 일산화탄소 화학흡착 방법으로 검증하였다. 그러나 일산화탄소의 흡착성질과 일산화탄소 산화반응에서 촉매 활성은 고정한 산화물 종류에 따라 상당히 달랐다. 티타니아, 지르코니아, 세리아를 실리카에 고정하고 과산화수소로 처리하여 제조한 백금 촉매에서는 백금의 분산도가 높아져서 일산화탄소 산화반응에서 활성이 증진되었다. Pt-O-Zr 결합이 생성되어 백금의 분산도가 크게 향상된 지르코니아 고정 백금 촉매에서 산화물 고정과 과산화수소 처리로 인한 활성 증진 효과가 가장 컸다.

Abstract – Platinum catalysts were prepared by impregnating platinum precursor on titania-, vanadia-, zirconia- and ceria-incorporated silicas followed by hydrogen peroxide treatment. The effects of the oxide incorporation and the hydrogen peroxide treatment in the preparation of the platinum catalysts on their platinum dispersion and catalytic activity in carbon monoxide oxidation were investigated. XRD, TEM, EXAFS, XPS and carbon monoxide chemisorption studies confirmed the high dispersion of platinum even on silica by the oxide incorporation and hydrogen peroxide treatment. However, the type of oxides incorporated on silica caused considerable variances in the adsorption and the catalytic activity in the oxidation of carbon monoxide on them. The incorporation of titania, zirconia and ceria on silica and further hydrogen peroxide treatment enhanced the platinum dispersion, resulting in the improved catalytic activities. Among the catalysts supported on the oxide-incorporated silicas, the platinum catalyst supported on zirconia-incorporated silica exhibited the highest activity because of the highest platinum dispersion due to the formation of Pt-O-Zr bonds.

Key words: Platinum Dispersion, Silica, Oxide Incorporation, Hydrogen Peroxide Treatment, Carbon Monoxide Oxidation

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: gseo@chonnam.ac.kr

[‡]이 논문은 충남대학교 유승곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

1. 서 론

석유화학공업과 자동차 배기가스 정화 촉매의 활성물질로 널리 사용되는 백금은 비싸며 열적·기계적 안정성이 낮기 때문에, 백금 촉매 대부분은 표면적이 넓고 열적으로 안정하며 기계적 강도가 높은 지지체에 담지하여 제조한다. γ -알루미나는 백금과 상호작용이 강하여 백금의 분산도가 좋고 열적 안정성이 우수하여 지지체로 많이 사용하지만, 알루미나 자체의 산성에 기인한 부반응이 같이 진행되는 단점이 있다. 황 화합물이 들어 있는 반응물에서는 황산알루미늄이 생성되어 촉매에 침적되므로 활성이 저하되기도 한다[1,2]. 실리카는 중성이고 화학적으로 안정하며, 가공하기 편하면서도 열적 안정성이 높아 지지체로서 장점이 많다. 그러나 백금과 상호작용이 약하여 고온에 노출되면 백금이 쉽게 덩어리짐으로 지지체로 사용하는 데 제한이 많다[3-5]. 이로 인해 백금 전구체의 선정, 담지 용액의 pH 조절, 실리카의 표면에 산화물의 고정, 소성 및 환원 온도의 조절 등 여러 방법으로 실리카에 담지된 백금의 분산도를 높이려는 시도가 이어지고 있다[6,7].

TiO_2 , V_2O_5 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 등의 환원성 산화물에 담지된 백금은 이들과 강하게 상호작용(Strong Metal Support Interaction: SMSI)한다[8-10]. 실리카에 이들 산화물을 고정하고 백금을 담지하면 산화물과 담지된 백금 사이의 SMSI로 인해 높은 온도에 노출되어도 백금이 덩어리지지 않고 잘 분산되어 있다[11-14]. 티타니아를 고정한 실리카에는 백금이 아주 작은 알갱이로 잘 분산되어 있으나 SMSI로 인해 수소의 흡착량이 매우 작아 올레핀의 수소화반응에는 활성이 없다. 그러나 SMSI가 나타나지 않는 산화 분위기에서 진행되는 메탄과 일산화탄소의 완전 산화반응에서는 촉매 활성이 높다. 티타니아 대신 지르코니아를 고정한 실리카에 담지하면 백금의 분산도와 열적 안정성이 더 향상되며, 수소와 일산화탄소도 상당히 많이 흡착한다. 지르코니아 고정 실리카에 담지한 백금 촉매는 프로판의 완전 산화반응에서 활성이 높고, 800 °C에서 50시간 열화처리한 후에도 활성이 유지될 정도로 안정성이 우수하다[14]. 이처럼 산화물이 고정된 실리카에 담지하여 제조한 백금 촉매에서는 산화물의 종류에 따라 백금의 분산도와 화학적 상태 및 촉매반응에서 활성과 안정성이 상당히 다르다.

전이금속 산화물과 백금의 SMSI는 이들 사이의 전자 이동이나 지지체의 산성에 기인한 금속-양성자 결합물의 생성으로 설명한다[15]. 상호작용이 아주 강하면 환원 분위기에서는 산화물이 귀금속 표면을 덮어서 흡착 및 촉매 성질이 크게 달라지기도 한다[16,17]. 소성과 환원과정에서 백금과 산화물이 반응하여 계면에서 Pt-O-M(M: Ti, Zr, Ce) 결합이 생성되면 고온에서도 백금이 덩어리지지 않고 잘 분산되어 있다[11-14,18]. 실리카에 직접 담지된 백금을 400 °C에서 환원하면 쉽게 덩어리지만, 실리카에 전이금속 산화물을 고정하여 SMSI를 유발하거나 백금 알갱이와 산화물을 Pt-O-M 결합으로 이어주면 백금의 분산도와 안정성을 크게 높일 수 있다. 산화물이 고정된 실리카에 담지된 백금 전구체를 과산화수소로 처리할 때 백금 알갱이 주변에 생성되는 O_2 과산화(peroxy) 이온은 SMSI를 강화시키거나 Pt-O-M 결합의 생성을 촉진하는 데 효과적이다[19].

이 연구에서는 과산화수소와 반응하여 과산화 이온을 생성할 수 있는 티타니아, 바나디아, 지르코니아, 세리아 등 산화물[20-23]을 실리카에 고정하고 이에 백금 전구체를 담지한 후 과산화수소로 처리하여 백금 촉매를 제조하였다. XRD, TEM, EXAFS, XPS, 일산화탄

소의 화학흡착 방법으로 백금의 분산 및 화학적 상태를 조사하였고, 일산화탄소의 산화반응에서 이들의 촉매 활성을 측정하여 산화물의 고정과 과산화수소 처리가 백금 촉매의 상태와 기능에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실 험

2-1. 촉매 제조

티타늄 부톡사이드(99%, Johnson Matthey Co.), 암모늄 메타바나데이트(99.99%, Aldrich), 지르코늄 프로폭사이드(99.99%, Aldrich), 질산 세륨 옥수화물(99.99%, Aldrich)을 전구체로 사용하여 무정형 실리카(Rhodia 175C)에 티타니아, 바나디아, 지르코니아, 세리아를 고정하였다. 우리 논문에서 기술되어 있는 졸-겔 방법에 따라 티타니아와 지르코니아를 실리카에 고정하였으며[11-14], 세리아와 바나디아는 함침법으로 고정하였다.

함침법으로 질산 테트라아민백금(II)(99%, Aldrich)을 산화물이 고정된 실리카에 담지하여 백금 촉매를 만들었다. 100 °C 건조기에서 하룻밤 건조한 후, 60 °C에서 과산화수소(30%, 대정)로 처리하였다. 100 °C 건조기에서 다시 건조한 후, 400 °C에서 2시간 동안 100 ml min⁻¹의 수소($\text{H}_2/\text{N}_2=50/50$, as vol%, 한국특수가스) 기류를 흘려 촉매를 환원하였다.

티타니아, 바나디아, 지르코니아, 세리아 등의 산화물이 고정된 실리카를 Ti-Si, V-Si, Zr-Si, Ce-Si로 적었고, 백금 담지 촉매는 이들 앞에 Pt를 붙여 Pt/Ti-Si 형식으로, 과산화수소로 처리하여 제조한 촉매는 끝에 -HT를 붙여 Pt/Ti-Si-HT 형식으로 적었다. 실리카에 백금 전구체를 바로 담지하여 제조한 촉매(Pt/Si)도 만들었으며, 600 °C와 800 °C에서 환원한 촉매는 이름 끝에 -R600과 -R800을 붙여 구분하였다.

2-2. 촉매의 특성 조사

제조한 촉매의 백금과 티타니아 함량을 EDX/SEM(Hitachi, S-4700/Horiba, EX-200)으로 결정하였다. 400 °C에서 환원한 백금 촉매의 구조와 분산 상태는 XRD, TEM, EXAFS, XPS로 조사하였으며, 이들 실험 방법은 앞서 발표한 우리 논문에서 자세히 기술되어 있다[11-14]. 600 °C와 800 °C에서 환원한 촉매의 회절 패턴은 *in-situ* 가열이 가능한 X-선 회절분석기(Philips, X'pert pro)로 그렸다. 백금 원자의 *in-situ* EXAFS 스펙트럼은 포항가속기연구소의 3C1 빔라인에서 그렸다. 상온에서 질소(99.9%, 한국특수가스)를 흘리면서 건조한 후 백금 촉매의 EXAFS 스펙트럼을 그렸고, 이어 100 ml min⁻¹의 수소($\text{H}_2/\text{N}_2=50/50$, as vol%, 한국특수가스)를 흘리며 200 °C와 400 °C에서 1시간씩 환원한 후 다시 EXAFS 스펙트럼을 그렸다.

일산화탄소의 흡착은 화학흡착장치(BEL, BEL-CAT)로 조사하였다. 400 °C에서 1시간 동안 수소($\text{H}_2/\text{He}=5/95$, as vol%, 한국특수가스) 기류를 흘려 촉매를 활성화한 후 50 °C로 냉각하였다. 헬륨에 희석된 일산화탄소($\text{CO}/\text{He}=5/95$, as vol%, 한국특수가스)를 펄스 형태로 촉매에 주입하면서 포화될 때까지 일산화탄소의 흡착량을 측정하였다.

2-3. 일산화탄소의 산화반응

일산화탄소의 산화반응은 상압 유통식 반응기로 조사하였다. 외경이 12 mm인 석영관에 촉매 0.05 g과 탄화규소(200-400 mesh,

Aldrich) 1 g을 충전한 후, 헬륨(99.999%, 덕양에너지)을 흘리면서 400 °C에서 1시간 동안 촉매를 활성화하였다. 반응 시작온도인 50 °C 까지 냉각한 후 일산화탄소 혼합기체(1% CO, 4% O₂, He balance, 대성가스)를 200 cm³ min⁻¹ 유속으로 흘려주었다. 2 °C min⁻¹ 속도로 50 °C에서 250 °C까지 온도를 올리면서 일산화탄소의 소모량을 CH₄/CO IR analyzer(Teledyne Analytical Instruments, Model 7600)로 측정하였다. 반응으로 소모된 일산화탄소의 백분율을 전환율로 정의하여 반응의 진행 정도를 나타내었다.

일산화탄소 산화반응에서 촉매의 안정성은 165 °C에서 조사하였다. 일산화탄소 혼합기체를 흘리면서 4시간 동안 반응시킨 후 일산화탄소 혼합가스의 3 vol%가 되도록 가습기로 물을 넣어주었다. 4시간 동안 물을 넣어가며 반응을 조사한 후 물의 공급을 중단하였으며, 중단 후 촉매의 활성 변화를 4시간 동안 더 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 백금 촉매의 물리화학적 성질

함침법으로 촉매를 제조하였으므로 모든 촉매의 백금 함량은 4 wt%이다. 그러나 산화물의 고정량은 Table 1에 정리한 대로 산화물 종류에 따라 달랐다. 졸-겔법으로 고정된 티타니아와 지르코니아의 고정량은 3.4 wt%와 2.5 wt%로서, 티타니아에 비해 지르코니아의 고정량이 조금 적었다. 함침법으로 고정된 바나디아와 세리아의 함량은 3.2 wt%와 3.1 wt%로, 첨가한 산화물이 거의 모두 담지되어 있었다.

백금이 크게 덩어리지면 XRD 회절 패턴에서 백금의 회절 피크가 나타난다. Fig. 1에 전이금속 산화물을 고정한 실리카에 담지한 백금 촉매의 XRD 회절 패턴을 보였다. 어느 촉매에서나 20=22°에서 실리카 골격에 기인한 폭이 넓은 회절 피크가 관찰된다[24]. 세리아를 고정한 촉매에서는 20=28.4°, 32.9°, 47.4°, 56.0°에서 결정성 세리아의 회절 피크가 나타났다[23]. 그러나 티타니아, 바나디아, 지르코니아 층을 고정한 촉매에서는 산화물의 회절 피크가 관찰되지 않아서 산화물이 크게 덩어리지지 않았다고 판단된다.

Pt/Si에서는 20=39.6°, 46.2°, 67.4°에서 금속 상태 백금에 기인한 회절 피크가 뚜렷하게 나타나 백금이 크게 덩어리져 있음을 보여준다[25]. Pt/Ti-Si에서도 백금의 회절 피크가 나타나, Pt/Si에 비해 작아서 티타니아 고정 촉매에서 백금의 분산도가 높았다. 과산화수소로 처리한 Pt/Ti-Si-HT에서는 백금의 회절 피크가 거의 나타나지 않아 덩어리진 백금이 없었다. 바나디아, 지르코니아, 세리아를 고정한 실리카에 백금을 담지한 촉매에서는 백금에 기인한 회절 피크가 Pt/Si에 비해 작지만, 백금 전구체를 담지한 후 과산화수소로 처리하여 제조한 촉매에서는 백금 회절 피크가 더 작거나 나타나지 않아서, 고정 산화물 종류에 무관하게 과산화수소로 처리하면 백금의 분산도

Fig. 1. XRD patterns of platinum catalysts supported on oxide-incorporated silicas; (1)Pt/Si, (2)Pt/Ti-Si, (3)Pt/Ti-HT (4)Pt/V-Si, (5) Pt/V-Si-HT, (6)Pt/Zr-Si, (7)Pt/Zr-Si-HT, (8)Pt/Ce-Si and (9) Pt/Ce-Si-HT catalysts.

가 향상되었다. 과산화수소 처리로 인한 백금 분산도 향상 효과는 세리아 고정 촉매에 비해 티타니아와 지르코니아 고정 촉매에서 뚜렷하였다.

Fig. 2에 백금 촉매의 TEM 사진을 보였다. Pt/Ti-Si에 담지된 백금 알갱이는 2~20 nm로 크고 크기 폭이 넓으나, Ti-Si에 백금 전구체를 담지한 후 과산화수소로 처리하여 제조한 Pt/Ti-Si-HT에서는 백금 알갱이가 1~3 nm로 작고 크기도 아주 균일하였다. Pt/V-Si에서는 백금이 10~20 nm로 크게 덩어리져 있으나, Pt/V-Si-HT에서는 백금 알갱이가 2~3 nm로 작았다. Pt/Zr-Si에서는 백금 알갱이가 10~20 nm로 크지만, Pt/Zr-Si-HT에서는 백금 알갱이가 1~2 nm로 아주 작고 균일하였다. Pt/Ce-Si-HT에서는 백금 알갱이가 크고 크기 분포도 1~4 nm로 넓어 과산화수소 처리로 인한 백금의 분산도 향상 효과가 다른 산화물을 고정한 촉매에 비해 작았다.

백금 촉매에 대한 일산화탄소의 흡착량을 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Contents of incorporated oxide and carbon monoxide adsorption on platinum catalysts

Catalyst	Content of oxide (wt%) ^a	Amount of CO adsorbed (cm ³ /g) ^b	Catalyst	Content of oxide (wt%) ^a	Amount of CO adsorbed (cm ³ /g) ^b
Pt/Si		0.25	Pt/Zr-Si	2.5	0.68
Pt/Ti-Si	3.4	0.24	Pt/Zr-Si-HT	2.5	1.43
Pt/Ti-Si-HT	3.4	0.46	Pt/Ce-Si	3.1	0.45
Pt/V-Si	3.2	0.21	Pt/Ce-Si-HT	3.1	0.78
Pt/V-Si-HT	3.2	0.02			

^aMeasured by EDX.

^bMeasured by chemisorption at 50 °C.

Fig. 2. TEM photos of platinum catalysts supported on (A) titania-, (B) vanadia-, (C) zirconia- and (D) ceria-incorporated silicas with (upper) and without (lower) hydrogen peroxide treatment.

Fig. 3. EXAFS spectra of platinum dispersed on (A) Pt/Si, (B) Pt/V-Si-HT, and (C) Pt/Zr-Si-HT; (1) dried at 100 °C, (2) reduced at 200 °C and (3) reduced at 400 °C for 1 h in an *in-situ* cell.

백금을 담지하지 않은 지지체에는 산화물의 고정이나 환원처리에 무관하게 이 조건에서 일산화탄소가 흡착하지 않았다. 백금이 담지된 Pt/Ti-Si와 Pt/Ti-Si-HT에는 일산화탄소가 각각 0.24와 0.46 cm³/g 흡착되어, 과산화수소로 처리하여 제조한 촉매에 일산화탄소가 더 많이 흡착되었다. 그러나 Pt/V-Si와 Pt/V-Si-HT에 대한 일산화탄소의 흡착량은 각각 0.21와 0.02 cm³/g으로서, 과산화수소 처리로 흡착량이 크게 작아졌다. 지르코니아와 세리아를 고정된 실리카에 담지한

백금 촉매에서도 과산화수소 처리로 일산화탄소의 흡착량이 많아졌다. 티타니아, 지르코니아, 세리아를 고정된 실리카에 담지된 백금 촉매에서는 과산화수소 처리로 일산화탄소의 흡착량이 많아졌으나, 바나디아를 고정된 촉매에서는 도리어 작아졌다.

In-situ EXAFS 반응셀 내에서 수소로 환원한 후 그린 Pt/Si, Pt/V-Si-HT, Pt/Zr-Si-HT의 Pt L_{III}-edge EXAFS 스펙트럼을 Fig. 3에 보였다. 과산화수소 처리로 일산화탄소의 흡착량이 줄어드는 Pt/V-Si-HT

와 흡착량이 많아지는 Pt/Zr-Si-HT의 EXAFS 스펙트럼을 실리카에 직접 백금을 담지한 Pt/Si의 스펙트럼과 비교하였다. 건조한 Pt/Si에서는 $R=2.0 \text{ \AA}$ 근처에서 Pt-O 원자쌍의 피크만 나타나지만, 200°C 에서 환원하면 Pt-O 원자쌍 피크는 거의 없어지고 $R=2.7 \text{ \AA}$ 근처에서 Pt-Pt 원자쌍 피크가 나타난다. 400°C 에서 환원하면 Pt-Pt 원자쌍 피크가 더 커졌다. 건조 상태에서는 Pt-O 원자쌍 피크만 나타나서 백금이 산화물 상태로 담지되어 있다. 200°C 에서 환원하면 백금이 금속 상태가 되면서 Pt-Pt 원자쌍 피크가 나타나며, 400°C 에서 환원하면 환원된 금속 상태 백금이 크게 덩어리져서 Pt-Pt 원자쌍 피크가 더 커졌다.

Pt/V-Si-HT의 건조-환원 과정에서 그런 EXAFS 스펙트럼도 Pt/Si의 스펙트럼과 비슷하다. 건조 상태에서는 Pt-O 원자쌍 피크만 나타나지만 환원하면 Pt-Pt 원자쌍 피크가 나타난다. Pt/Si와 달리 400°C 에서 환원한 후에도 Pt-O 원자쌍 피크가 남아 있으며, Pt-Pt 원자쌍 피크는 상대적으로 작았다. Pt/Zr-Si-HT에서도 건조 상태에서는 Pt-O 원자쌍 피크만 크게 나타나지만, 200°C 에서 수소로 환원한 후에는 Pt-O 원자쌍 피크와 Pt-Pt 원자쌍 피크가 같이 나타난다. 400°C 에서 환원하여도 Pt-Pt 원자쌍 피크가 더 커지지 않았다. 바나디아나 지르코니아를 고정한 실리카에 백금 전구체를 담지하고 과산화수소로 처리하여 제조한 백금 촉매에서는 실리카에 그냥 백금을 담지한 촉매에 비해 백금이 덩어리지지 않고 잘 분산되어 있었다. 뿐만 아니라 환원 후에도 Pt-O 원자쌍 피크가 상당히 남아 있어 금속과 산화물 상태의 백금이 같이 존재하였다. 특히 지르코니아를 고정한 Pt/Zr-Si-HT에서는 400°C 에서 환원한 후에도 산화물 상태의 백금이 상당히 많이 남아 있었다.

Pt L_{III} -edge의 EXAFS 스펙트럼에서 도출한 백금의 구조 매개변수(structure parameter)를 Table 2에 정리하였다. 최종밀 상태로 덩어리진 금속 백금에서 Pt-Pt 원자쌍의 배위수(coordination number: CN)는 12이며, 백금 알갱이가 작아지면 CN 값이 작아진다[26]. 200°C 에서 환원한 Pt/Si에서 $R=2.17 \text{ \AA}$ 의 Pt-O 원자쌍의 CN 값은 0.6으로 작고, $R=2.76 \text{ \AA}$ 의 Pt-Pt 원자쌍의 CN 값은 8.4로 높아서 대부분이

금속 상태이며 백금 알갱이는 환원 전에 비해 조금 커졌다. 400°C 에서 환원하면 Pt-O 원자쌍 피크는 아주 사라지고, Pt-Pt 원자쌍의 CN 값은 9.8로 커져서 금속 상태 백금이 더 크게 덩어리졌다.

Pt/V-Si-HT를 200°C 와 400°C 에서 환원하면 Pt-O 원자쌍의 CN 값이 1.6과 0.5로 작아지고, Pt-Pt 원자쌍의 CN 값은 5.6과 8.5로 커진다. 백금이 환원되면서 덩어리짐으로 Pt-Pt 원자쌍의 CN 값이 커졌으나, Pt/Si에 비해서는 백금의 환원 정도가 낮고 CN 값이 적었다. Pt/Zr-Si-HT에서는 200°C 에서 환원하여도 Pt-O 원자쌍 피크가 상당량 남아 있으며, Pt-Pt 원자쌍의 CN 값은 0.4로 매우 작았다. 400°C 에서 환원하여도 Pt-Pt 원자쌍의 CN 값이 더 커지지 않아서, 백금의 분산도가 높게 유지되고 있었다. 환원한 촉매에서는 $R=2.54 \text{ \AA}$ 에서 Pt-O-Zr 결합에 기인하는 Pt-O 원자쌍이 나타난다[18,27]. 열적으로 아주 안정한 지르코니아에 백금 원자가 결합되어 있어서 400°C 에서 환원하여도 백금이 덩어리지지 않았다.

바나디아와 지르코니아를 고정된 실리카에 담지된 백금 촉매의 Pt 4f XPS 스펙트럼을 Fig. 4에 보였다. 백금에서는 Pt $4f_{7/2}$ 과 $4f_{5/2}$ 피크가 쌍으로 나타나며, 산화 상태에 따라 결합에너지가 다르다[28,29]. 금속 상태인 Pt^0 에서는 Pt $4f_{7/2}$ 피크가 70.5 eV 에서, 산화된 Pt^{2+} 에서는 72.2 eV 에서 나타난다. 더 산화된 Pt^{4+} 에서는 74.5 eV 에서 피크가 나타나서 산화 상태가 높아질수록 Pt $4f_{7/2}$ 피크의 결합에너지가 커진다. Pt/V-Si와 Pt/Zr-Si의 Pt 4f 피크는 모두 금속과 산화물 상태의 백금 피크로 나눌 수 있으며, 금속 상태가 산화물 상태보다 약간 많다. Pt/V-Si의 피크에서는 결합에너지가 68.8 eV 인 곳에서 V 3s 피크가 나타난다.

Pt/V-Si-HT와 Pt/Zr-Si-HT의 Pt 4f 피크는 과산화수소로 처리하지 않고 제조한 촉매의 피크와 크게 다르다. 바나디아를 고정한 촉매에서는 과산화수소 처리로 Pt 4f 피크가 아주 작아지나, 지르코니아를 고정한 촉매에서는 과산화수소 처리로 아주 커졌다. 실리카에 고정된 산화물 종류에 따라 백금 피크의 크기가 크게 달라졌으나, 분할한 각 피크의 결합에너지는 별로 달라지지 않았다. 과산화수소로 처리하여 제조한 Pt/V-Si-HT에서는 백금과 바나듐 피크가 모두 줄어들

Table 2. Structural parameters of platinum catalysts supported on silica, vanadia- and zirconia-incorporated silicas^a

Catalyst	State	Temperature ($^\circ\text{C}$)	Atomic pair	R ($\text{\AA}$)	CN	$\sigma^2 (\text{\AA}^2)$
Pt/Si	dried	100	Pt-O	2.02	3.5	0.003
	reduced ^b	200	Pt-O	2.17	0.6	0.003
			Pt-Pt	2.76	8.4	0.005
Pt/V-Si-HT	reduced	400	Pt-Pt	2.76	9.8	0.005
	dried	100	Pt-O	2.01	5.4	0.003
	reduced	200	Pt-O	2.01	1.6	0.004
			Pt-Pt	2.75	5.6	0.006
		400	Pt-O	2.18	0.5	0.003
Pt/Zr-Si-HT	reduced	400	Pt-Pt	2.75	8.5	0.007
	dried	100	Pt-O	2.01	5.9	0.003
	reduced	200	Pt-O	2.03	1.8	0.006
			Pt-O	2.54	0.5	0.003
			Pt-Pt	2.75	0.4	0.010
			Pt-O	2.06	1.3	0.005
			Pt-O	2.52	0.4	0.003
			Pt-Pt	2.73	0.5	0.010

R space fit: $\Delta k=2-12 \text{ \AA}^{-1}$, $\Delta R=1.0-3.0 \text{ \AA}$, k^3 weighted.

^aDetermined from the fitted EXAFS spectra of the platinum catalysts at Pt L_{III} -edge.

^bFor 1 h.

Fig. 4. Pt 4f XPS spectra of (1) Pt/V-Si, (2) Pt/V-Si-HT, (3) Pt/Zr-Si and (4) Pt/Zr-Si-HT. The binding energies (as eV) of deconvoluted Pt 4f_{7/2} were written below their peak maxima.

Fig. 5. XPS spectra of platinum catalysts supported on (A) vanadia- and (B) zirconia- incorporated silicas; (1) Pt/V-Si, (2) Pt/V-Si-HT, (3) Pt/Zr-Si and (4) Pt/Zr-Si-HT.

었다. V 3s 피크가 도리어 작아진다는 점에서 바나디아가 백금을 덮었다고 보기 어려워 백금과 바나디아가 모두 덮어리졌다고 보아야 한다. 금속 상태 백금의 분할 피크는 크게 줄어든 반면, 산화물 상태의 백금 피크는 어느 정도 남아 있는 점이 특이하다. Pt/Zr-Si-HT의 백금 피크는 과산화수소 처리로 상당히 커져서 백금의 분산도가 향상되었으며, Pt-O-Zr 결합에 기인한 피크도 같이 커져서 표면에 금속 상태의 백금뿐 아니라 산화물 상태의 백금도 많아졌다.

바나디아와 지르코니아를 고정한 실리카에 담지된 백금 촉매의 XPS 스펙트럼(Fig. 5)에서도 과산화수소의 처리 효과를 확인할 수 있다. 과산화수소로 처리한 Pt/V-Si-HT에서 바나듐과 산소의 결합 에너지는 Pt/V-Si에 비해 0.6~0.7 eV 낮았다. 지르코늄과 산소의 결합 에너지도 Pt/Zr-Si에 비해 Pt/Zr-Si-HT에서 1.1 eV 낮았다. 과산화수소 처리로 산화물의 전자 농도가 모두 높아졌다. Pt/Zr-Si-HT에서는

Fig. 6. XRD patterns of platinum catalysts reduced at 600 °C and 800 °C: (1) Pt/Si-R600, (2) Pt/Si-R800, (3) Pt/V-Si-HT-R600, (4) Pt/V-Si-HT-R800, (5) Pt/Zr-Si-HT-R600 and (6) Pt/Zr-Si-HT-R800.

산화물 상태의 백금이 많아져서 Pt-O-Zr 결합을 통해 전자가 옮겨오므로 지르코늄과 산소 원자의 전자 농도가 높아져 결합에너지가 낮아진다. Pt/V-Si-HT에서도 바나듐과 산소 원자의 전자 농도에 영향을 미치는 산화물 상태의 백금이 남아 있다. Pt/V-Si-HT에 비해 산화물 상태 백금의 농도가 낮아 바나듐과 산소의 결합에너지 이동 폭이 작았다.

전이금속 산화물을 고정한 실리카에 담지된 백금 촉매를 600 °C와 800 °C에서 환원한 후 그린 XRD 패턴을 Fig. 6에 보였다. Pt/Si에서는 600 °C에서 환원한 후에 백금이 크게 덩어리져서 금속 상태 백금의 회절 피크가 아주 커졌다. Pt/V-Si-HT도 600 °C에서 환원하면 백금 피크가 나타나고 800 °C에서 환원하면 더 커진다. 지르코니아를 고정한 실리카에 담지한 백금 촉매에서도 600 °C에서 환원하면 백금 피크가 나타나지만 다른 촉매에 비해 작았으며, 800 °C에서 환원해도 더 커지지 않았다. 지르코니아 고정으로 실리카에 담지한 백금 촉매의 열적 안정성이 크게 향상되었으나, 바나디아의 고정 효과는 상대적으로 작았다.

600 °C에서 환원한 Pt/V-Si-HT-R600에서는 $2\theta=12.0^\circ, 15.2^\circ, 20.2^\circ, 26.1^\circ, 30.9^\circ, 50.4^\circ$ 에서 수소가 흡착된 오산화바나듐($H_xV_2O_5$, PDF#45-0429)의 회절 피크가 백금의 피크와 함께 나타난다. 800 °C로 온도를 높여 환원하면 오산화바나듐의 피크는 사라지고, $2\theta=24.3^\circ, 33.0^\circ, 36.2^\circ, 49.7^\circ, 53.9^\circ, 63.1^\circ, 65.2^\circ$ 에서 삼산화바나듐(V_2O_3 , PDF#34-0187)의 회절 피크가 새롭게 나타난다. 환원 과정에서 덩어리지면서 결정성 바나디아가 생성되므로 Fig. 4의 XPS 스펙트럼에서 백금과 바나듐의 신호가 모두 작아진다.

3-2. 백금 촉매에서 일산화탄소의 산화반응

바나디아, 지르코니아, 세리아를 고정한 실리카에 담지한 백금 촉

Fig. 7. Catalytic oxidation of carbon monoxide on (1) Pt/Si, (2) Pt/V-Si, (3) Pt/V-Si-HT, (4) Pt/Zr-Si, (5) Pt/Zr-Si-HT, (6) Pt/Ce-Si and (7) Pt/Ce-Si-HT.

매에서 온도를 높여가며 조사한 일산화탄소 산화반응의 전환율 곡선을 Fig. 7에 보였다. Pt/Si에서는 150 °C에서 연소반응이 시작되어 200 °C에서부터 전환율이 급격히 증가한다. 산화물이 고정된 백금 촉매에서는 고정된 산화물 종류에 따라 촉매 활성이 상당히 달라서, 일산화탄소의 산화반응에서 백금 촉매의 활성은 Pt/Si < Pt/Ce-Si < Pt/V-Si < Pt/Zr-Si 순으로 높아졌다. 실리카에 세리아와 바나디아를 고정하여도 백금 촉매의 활성이 향상되었지만, 지르코니아를 고정한 촉매에서 활성이 크게 증가하였다.

세리아와 지르코니아를 고정한 실리카에 백금 전구체를 담지한 후 과산화수소로 처리하여 제조한 백금 촉매에서는 과산화수소를 처리하지 않은 촉매에 비해 활성이 크게 높아졌다. 반면 바나디아 고정 백금 촉매에서는 과산화수소 처리로 활성이 도리어 낮아졌다. 전환율이 10%가 되는 온도로 정의하는 연소개시 온도가 Pt/Si에서는 180 °C 였으나, Pt/Zr-Si-HT에서는 147 °C로 상당히 낮아졌다. 그러나 Pt/V-Si-HT에서는 225 °C로 높아서 고정된 산화물 종류에 따라 과산화수소 처리 효과가 크게 달라졌다.

지르코니아가 고정된 실리카에 백금을 담지한 촉매에서 반응시간에 따른 일산화탄소 산화반응의 전환율 측정 결과를 Fig. 8에 정리하였다. Pt/Si, Pt/Zr-Si, Pt/Zr-Si-HT에서 165 °C 전환율은 각각 5%, 14%, 25%로, 지르코니아 고정과 과산화수소 처리로 촉매 활성이 높아졌으며, 4시간 동안 계속 사용하더라도 촉매의 활성이 아주 조금 저하되었다. 반응물에 물을 넣어주면 Pt/Si에서는 전환율이 5%에서 20%로, Pt/Zr-Si와 Pt/Zr-Si-HT에서는 전환율이 14%와 25%에서 모두 100%로 크게 높아진다. 물의 공급에 따른 전환율 증진 효과는 지르코니아를 고정하거나 과산화수소로 처리하여 제조한 촉매에서 뚜렷하였다. 4시간 반응 경과 후 물의 공급을 중단하면 Pt/Si와 Pt/Zr-Si에서는 전환율이 5%와 13%로 다시 낮아지지만, Pt/Zr-Si-HT 촉매에서는 전환율이 100%로 4시간 동안 유지되어 물의 공급으로 향상된 촉매 활성을 그대로 유지하였다.

Fig. 8. Conversion profiles of carbon monoxide as a function of time on (1) Pt/Si, (2) Pt/Zr-Si and (3) Pt/Zr-Si-HT catalysts at 165 °C. D denoted a dried reactant (1% CO + 4% O₂ + He balance) and W a wet reactant (1% CO + 4% O₂ + 3% H₂O + He balance).

3-3. 실리카에 담지한 백금 촉매에서 산화물의 고정 및 과산화수소의 처리 효과

실리카에 백금을 바로 담지한 촉매에 비해 티타니아, 바나디아, 지르코니아, 세리아를 고정한 실리카에 백금을 담지하여 제조한 촉매에서 백금의 알갱이가 작아지는 현상을 XRD, TEM, EXAFS, 일산화탄소의 화학흡착 방법으로 확인할 수 있었다. 일산화탄소는 백금에 선형으로 단분자층을 이루며 흡착되지만, SMSI 현상이 나타나면 일산화탄소의 흡착이 억제되므로 이의 흡착량에서 백금의 분산도를 유추할 수 없다. 일산화탄소가 흡착되어도 SMSI에 의한 억제 정도를 정량화하기 어려워서 일산화탄소 흡착량으로부터 백금의 분산도를 계산하지 않았다. 이보다는 백금의 화학적 상태보다 구조를 더 잘 반영하는 XRD, TEM, EXAFS 결과와 표면에 노출된 상태를 나타내는 XPS 결과를 같이 고려하여 분산 상태를 유추하였다. 티타니아, 지르코니아, 세리아를 고정한 실리카에 백금 전구체를 담지하고 과산화수소로 처리하여 제조한 촉매에서는 산화물의 고정과 과산화수소 처리로 백금 알갱이가 작아져 분산도가 높아졌다. 그러나 바나디아를 고정한 촉매에서는 이와 경향이 달랐다. TEM으로 Pt/V-Si-HT에 백금이 작은 알갱이로 분산되어 있음을 볼 수 있으나, 일산화탄소는 거의 흡착하지 않고 백금의 XPS 피크가 아주 작아서 금속 상태로 표면에 노출된 백금은 매우 적다고 정리할 수 있다. 바나디아가 환원이나 과산화수소 처리로 쉽게 결정화되면서 백금이 이들에 묻혀 표면에 노출된 백금 원자가 줄어들므로, 바나디아는 실리카에 고정하여 백금 촉매의 활성을 높이기 위한 산화물로 적절하지 않았다.

실리카에 고정된 티타니아, 지르코니아, 세리아에 담지된 백금은

산화물과 SMSI뿐 아니라 백금과 산화물 사이에 형성된 Pt-O-M(M: Ti, Zr, Ce) 결합에 의해서 안정화되므로 쉽게 소결되지 않는다. 백금이 상당히 작은 입자로 분포되어 있음에도 불구하고 Pt/Ti-Si에 대한 일산화탄소의 흡착량이 작아서 SMSI 영향이 뚜렷하다. 그러나 Pt/Zr-Si와 Pt/Ce-Si에 대한 일산화탄소의 흡착량은 Pt/Si에 비해 상당히 많아서 SMSI에 의한 흡착량 억제 효과가 상대적으로 적었다. 과산화수소로 처리하여 제조한 촉매에 대해서는 일산화탄소의 흡착량이 상당히 많아져서, 과산화수소 처리로 생성되는 O_2 이온에 의해 SMSI 효과는 줄어들었으나 Pt-O-M 결합에 의한 백금의 분산도 증진 효과가 커졌다고 설명할 수 있다. Pt/Zr-Si-HT의 EXAFS 스펙트럼에서도 Pt-O-Zr 결합 생성을 확인할 수 있어 과산화수소 처리로 백금과 지르코니아의 SMSI는 약해지지만 백금 알갱이 주위에 Pt-O-Zr 결합이 많이 형성되어 백금 알갱이를 안정화시키므로 백금이 고도로 분산되고 일산화탄소가 많이 흡착한다.

일산화탄소의 산화반응에서 산화물을 고정한 실리카에 백금 전구체를 담지하여 제조한 백금 촉매에서 활성이 높았다. 세리아와 지르코니아가 고정된 실리카에 백금 전구체를 담지한 후 과산화수소로 처리하면 촉매 활성은 더 증진되었다. 반면 바나디아가 고정된 실리카에 백금을 담지한 촉매에서는 과산화수소 처리로 활성이 도리어 낮아졌다. 귀금속 표면에 흡착된 일산화탄소는 귀금속의 표면이나 귀금속과 지지체에서 활성화되어 귀금속 표면으로 옮겨온 산소와 반응한다. 따라서 분산도에 반영되어 있는 귀금속의 표면 농도가 일산화탄소 산화반응에서 촉매 활성을 결정하는 주요 인자이며, 지지체에서 산소 이동 속도도 촉매 활성에 영향을 미친다[30,31]. Pt/Zr-Si-HT에서는 백금이 1~2 nm 크기로 표면에 잘 분산되어 있어서 일산화탄소와 산소의 활성화가 용이하므로 산화반응에서 촉매 활성이 매우 높다. 실리카와 지르코니아 경계에서 형성되는 강한 산점도 프로판의 산화반응에서처럼 일산화탄소 산화반응에서 Pt/Zr-Si-HT의 활성을 높이는 데 기여할 수 있다[14]. 티타니아와 세리아 고정 촉매에서 활성이 높은 현상도 같은 이유로 설명할 수 있다. 그러나 바나디아가 고정된 실리카에 담지된 백금 촉매는 과산화수소 처리로 활성이 낮아진다. 바나디아 고정으로 표면에 노출된 백금이 많아져 촉매 활성이 향상되지만, 과산화수소로 처리하면 바나디아가 덩어리지면서 백금의 표면 농도가 낮아져 Pt/V-Si-HT의 활성이 낮다[32].

일산화탄소 산화반응에서 물을 첨가하면 귀금속 촉매의 활성이 높아진다[33]. 귀금속의 전자 농도가 낮은 자리에 흡착한 물의 하이드록실기가 일산화탄소와 결합하여 활성 중간체를 만들고, 이들이 전자 농도가 높은 귀금속 자리에 흡착한 산소와 반응하게 되므로 산화반응이 촉진된다. 이와 함께 물과 일산화탄소의 물 개질(water gas shift) 반응에서 생성된 수소가 백금의 환원 상태를 안정화시켜 촉매 활성이 높아진다[34]. 지르코니아를 고정한 실리카에 담지된 백금 촉매에서는 금속 상태와 산화된 상태의 백금이 함께 존재하므로, 백금 산화물에 물이 흡착하여 활성화되기 용이하므로 낮은 온도에서도 일산화탄소의 산화반응이 진행된다. 과산화수소로 처리한 Pt/Zr-Si-HT에서는 표면에 노출된 금속과 산화물 상태의 백금이 많아 촉매 활성이 높고 안정적이어서, 물의 공급을 중단하여도 물의 공급으로 향상된 촉매 활성이 오랫동안 유지되었다.

4. 결 론

티타니아, 바나디아, 지르코니아, 세리아 등 산화물을 고정한 실리

카에 백금 전구체를 담지한 후 과산화수소로 처리하여 제조한 백금 촉매에는 백금 알갱이가 1~4 nm 크기로 잘 분산되어 있었다. 티타니아, 지르코니아, 세리아를 고정한 실리카에 담지한 백금 촉매에서는 과산화수소 처리로 일산화탄소 흡착량이 많아지고, 백금 분산도가 높아졌다. 바나디아를 고정한 백금 촉매에서는 과산화수소 처리로 백금의 표면 농도가 크게 낮아졌다. 산화물을 고정한 실리카에 백금 전구체를 담지하여 제조한 백금 촉매에서는 표면에 백금 알갱이가 작게 분산 담지되어 일산화탄소의 산화반응에서 활성이 높았다. 티타니아, 지르코니아, 세리아를 고정한 백금 촉매에서는 과산화수소 처리로 분산도가 더 높아져서 일산화탄소 산화반응에서 촉매 활성이 더 높아졌으나, 바나디아 고정 백금 촉매에서는 백금의 표면 농도가 낮아져 활성이 낮았다. 실리카에 지르코니아를 고정하고 과산화수소로 처리하여 제조한 백금 촉매에서는 Pt-O-Zr 결합 생성으로 백금의 분산도와 안정성이 증진되어 일산화탄소 산화반응에서 촉매 활성이 아주 우수하였다.

감 사

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부) 재원으로 시행하는 한국연구재단 대학중점연구소 지원사업의 연구(2009-0094056) 결과입니다. 한국기초과학연구원의 TEM 분석 지원과 포항가속기연구소의 in-situ EXAFS 실험 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Doudiah, A., Marécot, P. and Barbier, J., "Toward a Better Understanding of the Stability of Supported Platinum Catalysts in Aqueous Phase under Hydrogen Atmosphere at Room Temperature," *Appl. Catal. A-Gen.*, **225**, 11-19(2002).
2. Neyestanaki, A. K., Klingstedt, F., Salmi, T. and Murzin, D. Y., "Deactivation of Postcombustion Catalysts, A Review," *Fuel*, **83**, 395-408(2004).
3. Rase, H. F., *Handbook of Commercial Catalysts-Heterogeneous Catalysts*, CRC Press, Boca Raton(2000).
4. Oudenhuijzen, M. K., Kooyman, P. J., Tappel, B., Bokhoven, J. A. and Koningsberger, D. C., "Understanding the Influence of the Pretreatment Procedure on Platinum Particle Size and Particle-Size Distribution for SiO_2 Impregnated with $[Pt^{2+}(NH_3)_4](NO_3)_2$: A Combination of HRTEM, Mass Spectrometry, and Quick EXAFS," *J. Catal.*, **205**, 135-146(2002).
5. Goguet, A., Schweich, D. and Candy, J. P., "Preparation of a Pt/ SiO_2 Catalyst II. Temperature-Programmed Decomposition of the Adsorbed Platinum Tetrammine Hydroxide Complex under Flowing Hydrogen, Oxygen, and Argon," *J. Catal.*, **220**, 280-290(2003).
6. Miller, J. T., Schreier, M., Kropf, A. J. and Regalbuto, J. R., "A Fundamental Study of Platinum Tetraammine Impregnation of Silica 2. The Effect of Method of Preparation, Loading, and Calcinations Temperature on (Reduced) Particle Size," *J. Catal.*, **225**, 203-212(2004).
7. Goscińska, J., Fiedorow, R., Wawrzynczak, A. and Ziolek, M., "The Effect of Zirconium and Niobium Oxidic Species on Platinum Dispersion in 1%Pt/Nb,Zr-Containing MCM-41," *Catal. Today*, **142**, 298-302(2009).
8. Fogar, K., *Catalysis Science and Technology*, Anderson, J. R. and

- Boudart, M. Ed., vol. 6, chap. 4, Springer-Verlag, Berlin(1984).
9. Mcvicker, G. B. and Ziemiak, J. J., "Chemisorption Properties of Platinum and Iridium Supported on $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Mixed-Oxide Carriers: Evidence for Strong Metal-Support Interaction Formation," *J. Catal.*, **95**, 473-481(1985).
 10. Ruiz-Martínez, J., Sepúlveda-Escribano, A., Anderson, J. A. and Rodríguez-Reinoso, F., "Spectroscopic and Microcalorimetric Study of a TiO_2 -Supported Platinum Catalyst," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 917-920(2009).
 11. Kim, M.-Y., You, Y. S., Han, H.-S. and Seo, G., "Preparation of Highly Dispersive Platinum Catalysts Impregnated on Titania-Incorporated Silica Support," *Catal. Lett.*, **120**, 40-47(2008).
 12. 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**, 194-206(2009).
 13. Kim, M.-Y., Park, J.-H., Shin, C.-H., Han, S.-W. and Seo, G., "Dispersion Improvement of Platinum Catalysts Supported on Silica, Silica-Alumina and Alumina by Titania Incorporation and pH Adjustment," *Catal. Lett.*, **133**, 288-297(2009).
 14. Kim, M.-Y., Park, S. M., Seo, G. and Song, K.-S., "Highly Stable Platinum Catalysts in Propane Combustion Prepared by Supporting Platinum on Zirconia-Incorporated Silica," *Catal. Lett.*, **138**, 205-214(2010).
 15. Ramaker, D. E., Graaf, J., Veen, J. A. R. and Koningsberger, D. C., "Nature of the Metal-Support Interaction in Supported Pt Catalysts: Shift in Pt Valence Orbital Energy and Charge Rearrangement," *J. Catal.*, **203**, 7-17(2001).
 16. Ito, S.-I., Fujimori, T., Nagashima, K., Yuzaki, K. and Kunimori, K., "Strong Rhodium-Niobia Interaction in $\text{Rh/Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Rh/SiO}_2$ and $\text{RhNbO}_4\text{/SiO}_2$ Catalysts: Application to Selective CO Oxidation and CO Hydrogenation," *Catal. Today*, **57**, 247-254 (2000).
 17. Jochuma, W., Ederb, D., Kaltenhauser, G. and Kramer, R., "Impedance Measurements in Catalysis: Charge Transfer in Titania Supported Noble Metal Catalysts," *Top. Catal.*, **46**, 49-55(2007).
 18. Nagai, Y., Hirabayashi, T., Dohmae, K., Takagi, N., Minami, T., Shinjoh, H. and Matsumoto, S., "Sintering Inhibition Mechanism of Platinum Supported on Ceria-Based Oxide and Pt-Oxide-Support Interaction," *J. Catal.*, **242**, 103-109(2006).
 19. Adam, W., Malisch, W., Roschmann, K. J., Saha-Möller, C. R., Schenk, W. A., "Catalytic Oxidations by Peroxy, Peroxo and Oxo Metal Complexes: an Interdisciplinary Account with a Personal View," *J. Organomet. Chem.*, **661**, 3-16(2002).
 20. Geobaldo, F., Bordiga, S., Zecchina, A., Gianello, E., Leofanti, G. and Petrini, G., "DRS UV-Vis and EPR Spectroscopy of Hydroperoxo and Superoxo Complexes in Titanium Silicalite," *Catal. Lett.*, **16**, 109-115(1992).
 21. Giamello, E., Rumori, P., Geobaldo, F., Fubini, B. and Paganini, M., "The Interaction between Hydrogen Peroxide and Metal Oxides: EPR Investigations," *Appl. Magn. Reson.*, **10**, 173-192(1996).
 22. Neumann, R. and Levin-Elad, M., "Vanadium Silicate Xerogels in Hydrogen Peroxide Catalyzed Oxidations," *Appl. Catal. A-Gen.*, **122**, 85-97(1995).
 23. Aboukais, A., Zhilinskaya, E. A., Lamonier, J.-F. and Filimonov, I. N., "EPR Study of Ceria-Silica and Ceria-Alumina Catalysts: Localization of Superoxide Radical," *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **260**, 199-207(2005).
 24. Swatsitang, E. and Krochai, M., "Preparation and Characterization of Silicon from Rice Hulls," *J. Met. Mater. Miner.*, **19**, 91-94 (2009).
 25. Zosimova, P. A., Smirnov, A. V., Nesterenko, S. N., Yuschenko, V. V., Sinkler, W., Kocal, J., Holmgren, J. and Ivanova, I. I., "Synthesis, Characterization, and Sulfur Tolerance of Pt-MoO_x Catalysts Prepared from Pt-Mo Alloy Precursors," *J. Phys. Chem. C*, **111**, 14790-14798(2007).
 26. Maniguet, S., Mathew, R. J. and Russell, A. E., "EXAFS of Carbon Monoxide Oxidation on Supported Pt Fuel Cell Electrocatalysts," *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1998-2004(2000).
 27. Koningsberger, D. C. and Gates, B. C., "Nature of the Metal-Support Interface in Supported Metal Catalysts: Results from X-ray Absorption Spectroscopy," *Catal. Lett.*, **14**, 271-277(1992).
 28. Silvestre-Albero, J., Coloma, F., Sepúlveda-Escribano, A. and Rodríguez-Reinoso, F., "Effect of the Presence of Chlorine in Bimetallic PtZn/CeO₂ Catalysts for the Vapor-Phase Hydrogenation of Crotonaldehyde," *Appl. Catal. A-Gen.*, **304**, 159-167(2006).
 29. Silvestre-Albero, J., Sepúlveda-Escribano, A., Rodríguez-Reinoso, F. and Anderson, J. A., "Influence of Zn on the Characteristics and Catalytic Behavior of TiO_2 -Supported Pt Catalysts," *J. Catal.*, **223**, 179-190(2004).
 30. Jain, S. K., Crabb, E. M., Smart, L. E., Thompson, D. and Steele, A. M., "Controlled Modification of $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ for the Preferential Oxidation of CO in Hydrogen: A Comparative Study of Modifying Element," *Appl. Catal. B-Environ.*, **89**, 349-355(2009).
 31. Alayon, E. M. C., Singh, J., Nachtegaal, M., Harfouche, M. and Bokhoven, J. A., "On Highly Active Partially Oxidized Platinum in Carbon Monoxide Oxidation over Supported Platinum Catalysts," *J. Catal.*, **263**, 228-238(2009).
 32. Jenewein, B., Penner, S. and Hayek, K., "Structure-Activity Correlation in Thin Film Model Catalysts: CO Hydrogenation on Rh/VO_x Part II. Catalytic Activity as a Function of Oxidation and Reduction," *Appl. Catal. A-Gen.*, **308**, 43-49(2006).
 33. Cho, S. H., Park, J. S., Choi, S. H., Lee, S. K. and Kim, S. H., "Effect of Water Vapor on Carbon Monoxide Oxidation over Promoted Platinum Catalysts," *Catal. Lett.*, **103**, 257-261(2005).
 34. Graf, P. O., Vlieger, D. J. M., Mojet, B. L. and Lefferts, L., "New Insights in Reactivity of Hydroxyl Groups in Water Gas Shift Reaction on Pt/ZrO_2 ," *J. Catal.*, **262**, 181-187(2009).