

## 메조다공성 알루미나에 담지된 팔라듐 촉매의 메탄 연소 반응

김민석<sup>1)</sup>·임수현<sup>1)</sup>·바틀라 하리 바부<sup>1,2)</sup>·허일정<sup>3)</sup>·김정량<sup>3)</sup>·이진희<sup>3)</sup>·서영웅<sup>\*1,2)</sup>

한양대학교 화학공학과<sup>1)</sup> · 한양대학교 산업과학연구소<sup>2)</sup> · 한국화학연구원 화학공정연구본부<sup>3)</sup>

## Methane Combustion over Pd Catalysts Supported on Mesoporous Alumina

Minseok Kim<sup>1)</sup> · Suhyun Lim<sup>1)</sup> · Hari Babu Bathula<sup>1,2)</sup> · Iljeong Heo<sup>3)</sup> · Jeong-Rang Kim<sup>3)</sup> ·

Jin Hee Lee<sup>3)</sup> · Young-Woong Suh<sup>\*1,2)</sup>

<sup>1)</sup>Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Korea

<sup>2)</sup>Research Institute of Industrial Science, Hanyang University, Seoul 04763, Korea

<sup>3)</sup>Chemical Process Research Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, 141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34114, Korea

(Received 12 March 2020 / Revised 18 April 2020 / Accepted 20 April 2020)

**Abstract** : Methane has 21 times more global warming potential than carbon dioxide. Particularly, slipped methane after burning fossil fuel, natural gas, and shale gas is one of the major sources of CH<sub>4</sub>, and must be mitigated by methane combustion over heterogeneous catalysts (typically, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Herein, we have prepared a mesoporous palladium alumina catalyst (MPdA) with one-pot solvent deficient precipitation (SDP), in which the calcination temperature varies from 400 to 1000 °C with a step of 100 °C. Among the prepared MPdA catalysts, the best catalytic performance was achieved with the one calcined at 800 °C, which is supported by the results of the Pd dispersion. Since the developed catalyst was examined as superior to conventional Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the SDP method is significant in synthesizing an active catalyst for methane combustion.

**Key words** : Mesoporous alumina (메조다공성 알루미나), Supported Pd catalysts (Pd 담지 촉매), Methane combustion (메탄 연소), Solvent deficient precipitation (SDP법), Pd dispersion (팔라듐 분산도)

### 1. 서론

천연가스(Natural gas)와 셰일가스(Shale gas)의 주성분인 메탄(CH<sub>4</sub>)을 완전 산화하는 촉매 기술은 학계 및 산업계에서 많은 연구가 장기간 진행되었다. 메탄을 연소하여 전기 생산 및 자동차 엔진 구동이 가능하나, 엔진연소 후에 미연소 메탄 배출되어진다.<sup>1,2)</sup> 배출되어진 메탄은 온난화 가스 중에서 양적으로 가장 많은 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)보다 온난화 지수가 21배 크기 때문에 환경적으로 큰 문제를 야기한다. 그러므로 저온에서 메탄을 이산화탄소로 완전 산화하는 촉매를 개발하는 것은 연구할 가치가 있다.

메탄의 완전 산화를 위한 촉매 개발은 크게 두 개의 구성성분으로 나누어 접근할 수 있는데, 반응에 직접 관여하는 활성 금속과 이들 금속을 담지하는 지지체로 구분

할 수 있다. 일반적으로 백금족 원소(Pt, Pd, Ru, Rh 등)<sup>3)</sup>를 활성 금속으로 주로 사용하고, 지지체의 경우 알루미나(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),<sup>4,5)</sup> 제올라이트(Zeolite),<sup>6)</sup> 세리아(CeO<sub>2</sub>)<sup>5,7)</sup> 그리고 지르코니아(ZrO<sub>2</sub>)<sup>8,9)</sup> 등이 연구되었다. 이들 활성 금속과 지지체로 구성된 촉매를 고효율화하기 위한 개발은 세계적으로 활발히 진행되고 있으며, 개발된 촉매는 메탄의 완벽한 제거에 필요할 뿐만 아니라 저온에서 구동하기 때문에 경제적으로도 이점을 가져올 수 있다.

활성 금속으로는 팔라듐(Pd)를 주로 사용하고 있으며, 지지체로는 열적 안정성이 높고 비표면적이 넓은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 대표적이다. 일반적으로 촉매를 합성하는 방법으로는 간단하고 편리한 함침법을 이용하지만, 최근에 단일 금속산화물인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 PdO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 함께 혼합된 형태의 촉매를 한 번에 합성하는 방법으로 Solvent deficient precipitation(이하 SDP법)이 발표되었다.<sup>10-12)</sup>

\*Corresponding author, E-mail: ywsuh@hanyang.ac.kr

<sup>\*</sup>This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium provided the original work is properly cited.

SDP법은 다른 합성법보다 비교적 짧은 시간에 촉매를 제조하기 쉬울 뿐만 아니라 대량 생산이 가능하다. 그리고 높은 활성 금속 분산도를 보이며 활성 금속과 지지체 간의 상호작용이 강한 것으로 보고되어,<sup>12)</sup> 반응 조건에서 촉매 내구성이 높을 것으로 예상된다. 또한 촉매 표면에 존재하는 결함구조는 메탄 산화 반응에 도움이 될 것으로 예상된다.

따라서 본 연구에서는 SDP법으로 합성한 메조다공성 팔라듐-알루미나 촉매(MPdA)의 제조 시 소성 온도에 따른 구조 변화를 확인하고, 이후 메탄 산화 반응에 있어서의 활성을 비교하였다. 최종적으로 고효율 MPdA 촉매의 제조를 위한 최적 소성 온도를 선정하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 촉매 제조

실험에 사용한 촉매는 앞서 언급한 SDP법으로 제조하였다. Palladium nitrate와 Aluminum nitrate를 사용하였으며, 소성 후에 PdO의 질량백분율이 2 wt%가 되도록 계산하여 계량했다. 그리고 각 금속들의 산화수(Pd<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>)에 맞춰 Ammonium bicarbonate를 계량한 후 함께 막자사발에 담아 20분 동안 일정 속도로 혼합한다. Pd-Al 전구체는 고체 상태에서 액체 상태로, 다시 고체 상태로 상변화를 거쳐 최종적으로 반죽 상태로 변하게 된다. 얻어진 Pd-Al 전구체를 전기로에서 서로 다른 온도(400~1000 °C, 100 °C 간격)에서 소성하였다. 얻어진 촉매(2 wt% Pd가 담지된 MPdA; 이하 M2PdA)를 분쇄하고 200 μm 체로 분별하여 메탄 산화 반응에 사용하였다.

### 2.2 촉매 분석

M2PdA 촉매의 주요 구성성분의 결정 상태를 확인하기 위해 X-ray diffraction(XRD)를 이용해 분석하였다. XRD 분석은 Rigaku사의 MiniFlex600을 이용하였으며 40 kV, 40 mA에서 가속시킨 Cu Kα 복사선으로 10~90°의 2θ 범위에서 분석하였다.

소성 온도에 따른 촉매 표면적의 변화를 알아보기 위해 Micromeritics사의 3Flex 장비를 이용하였다. 촉매는 분석용 셀에 0.1 g을 충전하고 105 °C, 감압 분위기에서 전처리를 1시간 진행한 후 물리 흡착된 N<sub>2</sub> 양을 이용하여 BET 비표면적을 얻었다.

촉매의 환원 특성 및 활성금속-지지체 상호작용을 알아보기 위해 Micromeritics사의 AutoChem 장비를 활용하여 메탄을 이용한 승온환원법(CH<sub>4</sub>-TPR) 분석을 진행하였다. Quartz U-tube에 촉매 50 mg을 충전하고, 분당 5 °C 속도로 승온하면서 메탄 소모량의 변화를 Thermal con-

ductive detector(TCD)로 확인하였다.

Pd 분산도를 측정하기 위해 Microtrac-BEL사의 BELCAT-B 장비로 CO-chemisorption 분석을 수행하였다. 촉매는 50 mg을 사용하였으며 CO/Pd 비율을 1로 가정하여 Pd 분산도 및 입자 크기를 계산하였다. 또한 소성 온도에 따른 Pd 입자의 크기를 확인하기 위해 Transmission electron microscopy(TEM) 분석으로 얻은 Dark-field 이미지를 이용하였다.

### 2.3 반응 실험

메탄 산화 반응을 실시하기 전, 준비한 M2PdA 촉매를 20% CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 가스(40 sccm) 흐름에서 600 °C까지 분당 5 °C 속도로 승온시키고 동일 온도에서 30분 동안 전처리하였다. Pd 담지 촉매의 경우 반응 전 환원 과정이 메탄 산화 반응에 유리하다는 보고가 있어,<sup>9)</sup> 본 연구에서는 환원성 기체인 CH<sub>4</sub>을 이용하여 촉매를 전처리하였다.

촉매 반응 장비는 반응물 주입부, 반응부 그리고 메탄 분석부로 나누어진다. 반응물 주입부에서는 20% CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>, 공기(20% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>), 그리고 N<sub>2</sub> 기체를 혼합하여 반응부로 공급하는데, 이때 반응물 조성은 CH<sub>4</sub> 5000 ppm/O<sub>2</sub> 5%/N<sub>2</sub>이고 유량은 200 sccm으로 고정하였다. 촉매 전처리 후, 상온에서 600 °C까지 분당 5 °C 속도로 승온하며 메탄 농도를 관찰하였다. 메탄 농도는 Fuji사의 Infrared gas analyzer를 이용하여 측정하였으며, 메탄 전환율은 다음 반응식을 통해 계산하였다.

$$\text{CH}_4 \text{ conversion} = [\text{CH}_{4,\text{in}} - \text{CH}_{4,\text{out}}] / \text{CH}_{4,\text{in}} \times 100$$

## 3. 결과 및 토론

### 3.1 촉매 분석

소성 온도에 따라 촉매 특성 변화를 알아보기 위해 다양한 분석을 진행하였다. 소성 온도에 따라 PdO의 열분해와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 구조 변화가 일어나기 때문에 PdO의 상태와 결정 구조를 분석하기 위해 XRD 분석을 수행하였다(Fig. 1). 소성 온도가 400~800 °C 범위에서는 촉매들의 X선 회절 패턴이 유사함을 확인하였다. 보다 자세히 말하면, PdO를 나타내는 33.4°에서의 피크와 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 나타내는 45.8°와 66.8°에서의 피크들이 함께 성장하는 것을 볼 수 있었다. 하지만 900 °C 이상으로 소성을 진행한 경우 40.1°에서 새로운 피크가 보이는데, 이는 소성 시 PdO가 열분해되어 Pd로 변하는 것을 의미한다.<sup>13)</sup> 특히, 1000 °C에서 소성한 경우 Pd에 해당하는 피크의 강도가 상당히 증가했을 뿐만 아니라 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 구조의 확연한 변화(주로 Alpha 상으로 존재)를 관찰할 수 있었다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 구조의 변화와 Pd 입자의 성장으로 인한 활성점 감소로 인해

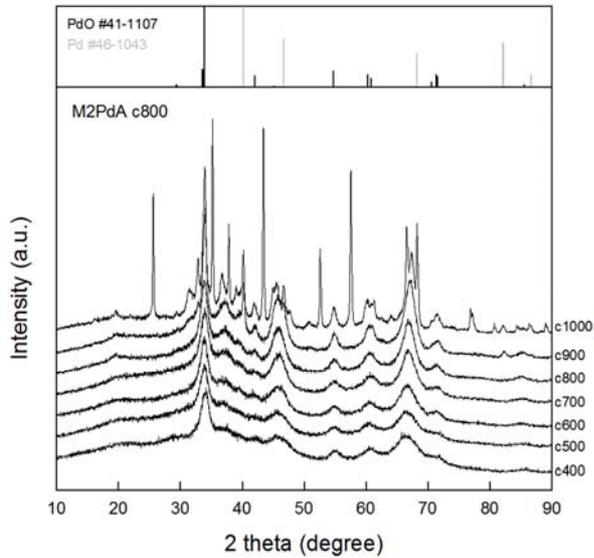


Fig. 1 XRD patterns of M2PdA catalysts calcined at different temperatures ranging from 400 to 1000 °C

Table 1 Physical and chemical properties of M2PdA catalysts

Calcination temperature (°C)	PdO particle size (nm) <sup>a</sup>	Pd dispersion (%) <sup>b</sup>	Pd particle size (nm) <sup>b</sup>	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)
400	5.3	-	-	-
500	5.7	28.0	4.0	351
600	5.7	12.7	8.8	252
700	5.8	18.2	6.2	197
800	6.8	49.2	2.3	184
900	12.4	6.3	17.8	181
1000	16.4	-	-	59

<sup>a</sup> calculated by XRD analysis

<sup>b</sup> calculated by CO-chemisorption measurement

메탄 산화 반응에서의 촉매 활성이 감소할 것으로 예상된다.

Table 1에서는 소성 온도에 따른 촉매의 물리화학적 특성의 변화를 보여준다. 먼저 BET 비표면적은 소성 온도가 500 °C에서 1000 °C로 증가함에 따라 310 m<sup>2</sup>/g에서 59 m<sup>2</sup>/g으로 감소하였다. 다음으로는 소성 촉매의 PdO 입자 크기와 환원 촉매의 Pd 분산도를 측정하였다. Fig. 1의 XRD 패턴에서 보인 PdO 피크(33.4°)를 Scherrer 식으로 PdO 입자의 크기를 계산한 결과, 소성 온도가 증가함에 따라 PdO 입자가 커지는 것을 확인하였다. 그리고 CO-chemisorption 실험을 통해 Pd 입자의 분산도 및 크기를 계산하였다. 500 °C에서 소성한 경우는 Pd 분산도가 28.0 %로 비교적 높게 측정되었는데, 이는 낮은 소성 온도에 의해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 γ 상으로 완전히 전이되지 않기 때문으로 추측된다. 소성 온도를 600 °C에서 800 °C로 증가하

였을 때, Pd 분산도는 49.2 %까지 증가하였다. 이 결과는 SDP법으로 제조한 Pd-Al 전구체가 높은 온도에서 소성되면서 BET 비표면적은 감소하지만 내부에 갇혀 있던 Pd species들이 표면으로 이동하기 때문이다. 하지만 800 °C 보다 높은 소성 온도에서는 PdO 입자의 크기가 급격하게 증가하여 Pd 분산도가 낮게 관찰되었다.

온도 600, 800, 1000 °C에서 소성한 촉매에 대해 CH<sub>4</sub>-TPR 분석을 수행하였다(Fig. 2). CH<sub>4</sub>-TPR 분석으로 2개의 메탄 소모 피크(음수에 해당)를 확인하였다. 400~550 °C에서 관찰되는 피크는 메탄에 의한 PdO 환원과 메탄의 완전 산화(CH<sub>4</sub> + 4PdO → 4Pd + CO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O)<sup>14)</sup>을 의미한다. 600 °C 보다 높은 온도에서 관찰되는 피크는 PdO 환원과 메탄의 부분산화(CH<sub>4</sub> + 3PdO → 3Pd + CO + 2H<sub>2</sub>O) 그리고 메탄 열분해(CH<sub>4</sub> → C + 2H<sub>2</sub>) 반응을 말해준다. 600 및 800 °C에서 소성한 촉매는 400~550 °C에서 메탄 소모가 발생하는 것으로 보아 PdO 입자가 잘 생성된 것으로 판단된다. 반면에 1000 °C에서 소성한 촉매는 저온에서의 메탄 소모는 적은 대신에 고온에서는 상대적으로 메탄 소모가 크게 관찰되었다. 이는 1000 °C에서 소성 시 PdO의 열분해로 Pd 금속(1000 °C에서 소성한 촉매의 XRD 패턴에서 확인)이 생성되고 이들에 의해 메탄 열분해가 주로 진행되기 때문이다.

뿐만 아니라 CH<sub>4</sub>-TPR 분석결과로부터 소성 촉매의 전처리 온도로 600 °C를 선정할 수 있었다. 이는 600 °C 보다 높은 온도에서 일어나는 메탄 열분해에 의해 Pd 입자에 탄소 침적<sup>14)</sup>이 발생하고 이로 인해 촉매 활성이 저하될 수 있기 때문이다.

Fig. 3은 소성 온도에 따른 촉매의 TEM dark-field 이미지를 나타내며, 온도가 증가함에 따라 Pd 입자(흰색)가 커지는 것을 볼 수 있다. 500 °C부터 700 °C까지는 유사한 입자 크기 분포를 가지면서 고르게 분산되어 있는 상

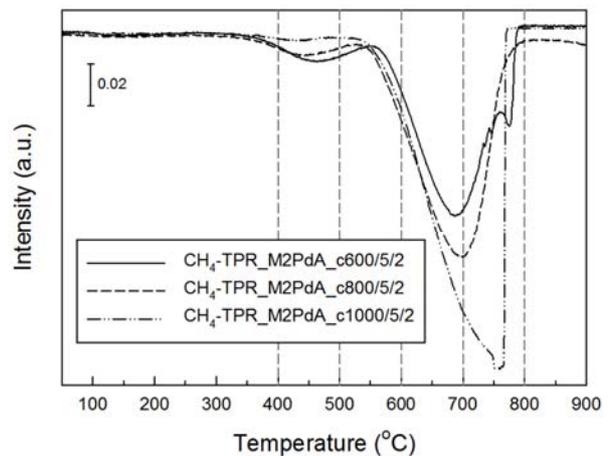


Fig. 2 CH<sub>4</sub>-TPR profiles of M2PdA catalysts

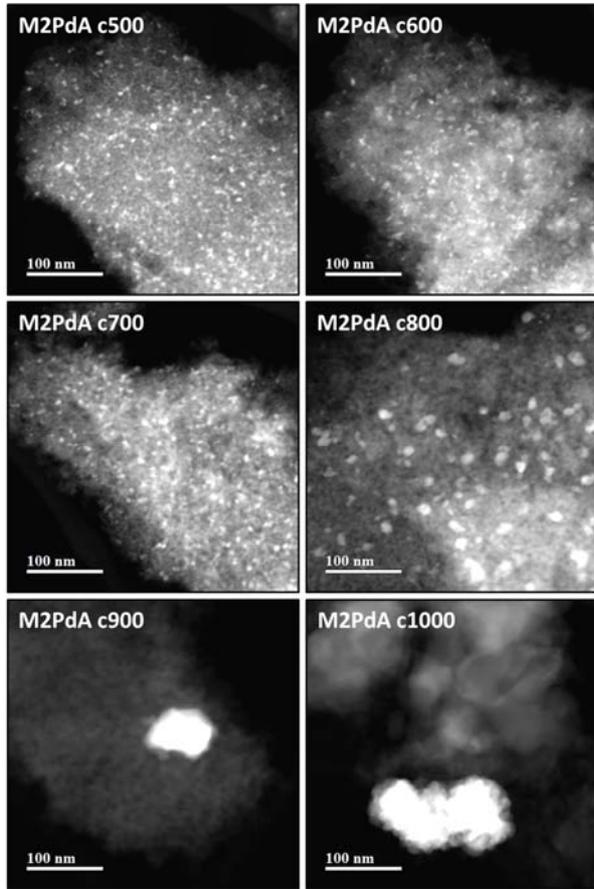


Fig. 3 Dark-field TEM images of M2PdA catalysts

태를 유지하다가 800 °C가 되었을 때 입자가 미세하게 커지는 것을 볼 수 있으며, 900 °C 및 1000 °C가 되었을 때는 Pd 입자가 완전히 뭉쳐져 있는 현상을 볼 수 있다. 특히 1000 °C에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상이 바뀌는 것을 TEM 이미지로도 확인할 수 있었으며, 이는 1000 °C에서 소성한 촉매의 XRD 패턴에서 관찰한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상의 변화와 연관된다.

### 3.2 M2PdA 촉매를 이용한 메탄 산화 반응

소성 온도를 달리하여 제조한 M2PdA 촉매를 메탄 산화 반응에 적용하였고, 그 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 소성 온도가 400, 500 °C로 낮을 때, 메탄 전환율이 100%에 도달하는 반응 온도는 약 500 °C로 높게 관찰되었다. 이는 낮은 소성 온도로 인해 결정성 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 완벽히 생성되지 않은 것으로 판단된다. 하지만 600, 700 °C에서 소성한 경우, 메탄 전환율이 100%에 달성하는 온도는 각각 440, 430 °C였으며, 반응 온도에 따른 활성 곡선은 유사한 형태를 보였다. 가장 우수한 메탄 산화 성능을 보인 촉매는 800 °C에서 소성한 경우로서, 보다 저온에서 메탄 산화가 일어나고 420 °C에서 메탄이 100% 전환되었다. 이는 앞서 제시한 바와 같이 800 °C에서 소성한 촉매의 Pd 분산

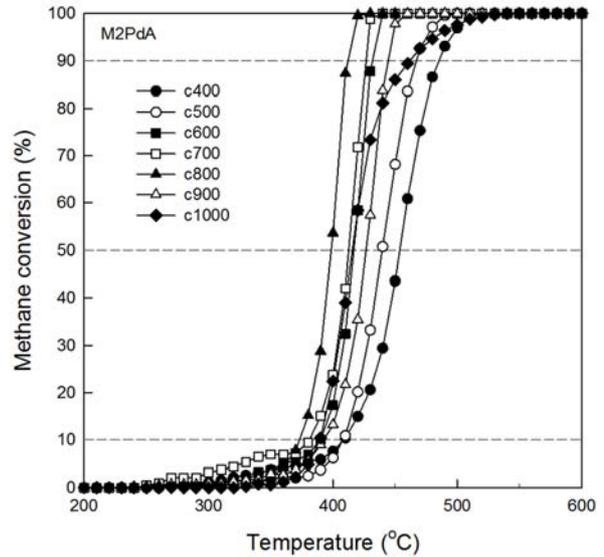


Fig. 4 Methane combustion activities of M2PdA catalysts

도가 가장 높았기 때문이다. 하지만 더 높은 온도(900, 1000 °C)에서 소성한 촉매의 경우 활성이 감소하는 결과를 보여주었는데, 이는 800 °C 이상의 온도에서 PdO가 Pd 금속으로 열분해가 진행되기 때문에, 메탄 산화 성능이 떨어지는 것으로 사료된다.

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 여러 종류의 Pd 전구체를 활용하여 3 wt% Pd를 함유한 촉매(3Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 메탄 산화 반응 성능을 보고한 논문<sup>15)</sup>과 비교해 보았을 때, 본 연구에서 가장 우수한 활성을 보인 800 °C에서 소성한 M2PdA 촉매가 보다 낮은 온도에서 메탄 전환율이 100%에 도달하였다. 이는 SDP법으로 제조한 M2PdA 촉매의 우수성을 말해준다.

## 4. 결론

메탄의 완전 산화를 위한 고효율 팔라듐 촉매를 개발하기 위해 본 연구에서는 촉매 제법으로 SDP법을 연구하였다. SDP법 특성을 고려해 볼 때, 소성 온도를 조절하여 Pd-Al 전구체의 지지체 성분에 둘러싸여 있던 Pd species가 표면으로 이동하고 생성된 PdO 입자를 적절한 크기로 형성하고자 하였다. 그 결과, 800 °C에서 소성한 M2PdA 촉매의 BET 비표면적은 184 m<sup>2</sup>/g, Pd 분산도는 49.2%였으며, 가장 우수한 메탄 산화 성능을 보였다. 지나치게 높은 온도(800 °C 이상)에서 소성한 경우, PdO의 열분해와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 구조 변화가 동시에 일어나 활성 저하를 초래하였다. 이러한 결과로부터 SDP법으로 제조한 촉매의 성능 및 내구성을 증진시키는데 소성 온도는 매우 중요한 영향을 미친다고 결론지을 수 있다. 향후 CNG 엔진에서 발생하는 미연소 메탄을 제거하는데 본 연구를

통해 개발한 M2PdA 촉매를 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

## 후 기

본 연구는 2019년 한국화학연구원 정부선정임무형사업 (No. SI1913-20) 및 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단-기후변화대응기술개발사업(No. 2019 M1A2A2103855)의 지원을 받아 수행된 연구임.

## References

- 1) J. Lee, S. Lee, C. Kim, S. Lee, J. Yim and W. Choi, "Effect of the Inert Gas Addition on the Combustion and Emissions Characteristics of Natural Gas/Diesel Dual-fuel Engine," *Transactions of KSAE*, Vol.26, No.6, pp.783-790, 2018.
- 2) M. Han, C. Nam, S. Lee, S. Park, S. Oh, H. Kim and T. Kim, "Effect of the TWC Compositions on the Conversion Efficiency of Exhaust Emissions in a 1.4L Turbo CNG Engine," *Transactions of KSAE*, Vol.27, No.3, pp.217-222, 2019.
- 3) J. Chen, H. Arandiyani, X. Gao and J. Li, "Recent Advances in Catalysts for Methane Combustion," *Catalysis Surveys from Asia*, Vol.19, pp.140-171, 2015.
- 4) K. Murata, Y. Mahara, J. Ohyama, Y. Yamamoto, S. Arai and A. Satsuma, "The Metal-Support Interaction Concerning the Particle Size Effect of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Methane Combustion," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol.56, Issue 50, pp.15993-15997, 2017.
- 5) P. Lott, P. Dolcet, M. Casapu, J. -D. Grunwaldt and O. Deutschmann, "The Effect of Prereduction on the Performance of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/CeO<sub>2</sub> Catalysts during Methane Oxidation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.58, No.28, pp.12561-12570, 2019.
- 6) P. Losch, W. Huang, O. Vozniuk, E. D. Goodman, W. Schmidt and M. Cargnello, "Modular Pd/Zeolite Composites Demonstrating the Key Role of Support Hydrophobic/Hydrophilic Character in Methane Catalytic Combustion," *ACS Catalysis*, Vol.9, No.6, pp.4742-4753, 2019.
- 7) A. Toso, S. Colussi, J. Llorca and A. Trovarelli, "The Dynamics of PdO-Pd Phase Transformation in the Presence of Water over Si-doped Pd/CeO<sub>2</sub> Methane Oxidation Catalysts," *Applied Catalysis A: General*, Vol.574, pp.79-86, 2019.
- 8) E. Hong, C. Kim, D. -H. Lim, H. -J. Cho and C. -H. Shin, "Catalytic Methane Combustion over Pd/ZrO<sub>2</sub> Catalysts: Effects of Crystalline Structure and Textural Properties," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.232, pp.544-552, 2018.
- 9) C. Kim, E. Hong and C. -H. Shin, "Improvement of Methane Combustion Activity for Pd/ZrO<sub>2</sub> Catalyst by Simple Reduction/Reoxidation Treatment," *Catalysts*, Vol.9, No.10, pp.838-852, 2019.
- 10) B. Huang, C. H. Bartholomew and B. F. Woodfield, "Facile Structure-controlled Synthesis of Mesoporous  $\gamma$ -alumina: Effects of Alcohols in Precursor Formation and Calcination," *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol.177, pp.37-46, 2013.
- 11) C. H. Bartholomew, B. F. Woodfield, B. Huang, R. E. Olsen and L. Astle, Method for Making Highly Porous, Stable Metal Oxides with a Controlled Pore Structure, US Patent 0257008 A1, 2011.
- 12) J. Oh, H. B. Bathula, J. H. Park and Y. -W. Suh, "A Sustainable Mesoporous Palladium-alumina Catalyst for Efficient Hydrogen Release from N-heterocyclic Liquid Organic Hydrogen Carriers," *Communications Chemistry*, Vol.2, p.68, 2019.
- 13) R. J. Farrauto, J. K. Lampert, M. C. Hobson and E. M. Waterman, "Thermal Decomposition and Reforming of PdO Catalysts: Support Effects," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.6, Issue 3, pp.263-270, 1995.
- 14) Y. H. Hu and E. Ruckenstein, "CH<sub>4</sub> TPR-MS of NiO/MgO Solid Solution Catalysts," *Langmuir*, Vol.13, No.7, pp.2055-2058, 1997.
- 15) L. M. T. Simplicio, S. T. Brandao, E. A. Sales, L. Lietti and F. Bozon-Verduraz, "Methane Combustion over PdO-alumina Catalysts: The Effect of Palladium Precursors," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.63, Issues 1-2, pp.9-14, 2006.