

$\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Co}_y\text{Cu}_{1-y}\text{O}_{3-\alpha}$ Perovskite 촉매의 선택적 CO 산화반응에 관한 연구

강대규*, 이영일*, 손정민**,†

*전북대학교 수소·연료전지공학과, **전북대학교 자원·에너지공학과

Study on the Selective CO Oxidation Using $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Co}_y\text{Cu}_{1-y}\text{O}_{3-\alpha}$ Perovskite Catalysts

Dae Kyu Kang*, Young Il Lee*, Jung Min Sohn**,†

*Graduate School of Hydrogen Fuel Cells Engineering, Chonbuk National Univ.,
664-14 Iga Dukjin-Dong Dukjin-Gu Jeonju Jeonbuk, 561-756, Korea

**Dept. Mineral Resources & Energy Engineering, Chonbuk National Univ.,
664-14 Iga Dukjin-Dong Dukjin-Gu Jeonju Jeonbuk, 561-756, Korea

ABSTRACT

CO oxidation and selective CO oxidation of $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Co}_y\text{Cu}_{1-y}\text{O}_{3-\alpha}$ perovskite($x=1, 0.9, 0.7, 0.5$; $y=1, 0.9, 0.7, 0.5$) were investigated. For CO oxidation, catalytic activities were studied according to different preparation conditions such as pH and calcination temperature. The influence of the change of the O_2 concentration for selective CO oxidation was studied, too. The substitution of Ce for La improved the catalytic activity for CO oxidation and selective CO oxidation and best activity was observed for $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{CoO}_3$ prepared at pH 11 and calcined at 600°C . The temperature of 90% CO conversion for CO oxidation using $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{CoO}_3$ was 230°C . In contrast to the enhancement effect by Ce substitution, the partial substitution of Cu for Co in $\text{LaCo}_y\text{Cu}_{1-y}\text{O}_{3-\alpha}$ decreased catalytic activities for CO oxidation reaction compared to that using LaCoO_3 . For selective CO oxidation, the best CO conversion was 66% at 230°C for $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{CoO}_3$. The CO conversion of $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{CoO}_3$ was greatly increased from 66% to 91% as increasing O_2 concentration from 1% to 2%.

KEY WORDS : selective CO oxidation(선택적인 CO 산화), perovskite(페로브스카이트), LaCoO_3 (란타넘 코발트 삼산화물), Ce(세륨), Cu(구리)

1. 서 론

최근 화석연료의 고갈과 심각한 환경오염 문제의 해결책으로 새로운 신 재생에너지에 대한 관심이 부각되고 있다. 이에 따라 무공해 청정에너지이며 높은 효율을 보이고 운송수단 및 주거생활에

†Corresponding author: jmsohn@chonbuk.ac.kr

사용이 가능한 연료전지에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔다¹⁾. 현재 연료전지의 운전에 필요한 연료인 수소는 화석연료를 수증기개질법, 부분산화법, 자열개질법을 이용하여 개질하여 생산한다. 개질 후 연료전지의 안정적인 연료로 사용하기 위해서는 생성물 중에 CO 농도를 10 ppm 이하로 줄여야 한다²⁾. 선택적 CO 산화반응은 H₂와 CO 등이 혼합된 개질 생성물 중 H₂의 소비를 최소화하면서 CO를 산화시키는 반응이다.

현재까지 Pt/Al₂O₃³⁾, Pt-Pd/CeO₃⁴⁻⁵⁾ Au/CeO₂⁶⁾와 Au/Fe₂O₃⁷⁾ 등 귀금속 촉매가 낮은 온도에서 선택적 CO 산화를 위해 연구되어져 왔으며, 이러한 귀금속 촉매는 좋은 CO 전환 활성과 높은 선택성을 보여주었다.

그러나 귀금속 촉매는 높은 원료비용과 그 양이 일부지역에 국한되어 있어 공급 상의 문제가 있고 황 화합물에 대하여 활성 저하가 나타나는 문제점이 있다. 따라서 귀금속 촉매를 대체하기 위한 연구가 집중되어 왔는데 perovskite 산화물이 산화반응⁸⁻¹⁰⁾ 및 NO환원반응¹¹⁾에 높은 활성을 갖는다는 연구결과가 보고된 이후 perovskite형 산화물 촉매를 선택적 CO 전환반응에 적용하기 위해 관심이 집중되어지고 있다.

본 연구는 perovskite형 산화물 촉매 중에 CO 산화반응에서 좋은 활성을 보인 LaCoO₃를 기준으로 선택적인 CO 산화반응에 좋은 활성을 보이는 것으로 알려져 조촉매 물질로 많이 이용되는¹²⁻¹⁴⁾ Ce와 Cu의 첨가에 따른 반응 활성의 변화를 알아보았다. 합성조건(pH변화, 조성온도, Ce, Cu 첨가비)과 산소 농도의 변화에 대한 선택적인 CO산화반응의 CO 활성과 산소선택도를 연구하였다.

2. 실험

2.1 촉매의 합성

실험에 사용된 La_xCe_{1-x}Co_yCu_{1-y}O_{3-a}는 공침법(coprecipitation)을 이용하여 제작하였으며, 첨가비율의 변화에 따라 합성한 촉매는 Table 1과 같다.

촉매의 합성을 위해서 La(NO₃)₃ · 6H₂O[GFS

Table 1 Composition of prepared catalysts

1	1	LaCoO ₃
0.9	1	La _{0.9} Ce _{0.1} CoO ₃
0.7	1	La _{0.7} Ce _{0.3} CoO ₃
0.5	1	La _{0.5} Ce _{0.5} CoO ₃
1	0.9	LaCo _{0.9} Cu _{0.1} O ₃
1	0.7	LaCo _{0.7} Cu _{0.3} O ₃
1	0.5	LaCo _{0.5} Cu _{0.5} O ₃

Chemicals]와 Co(NO₃)₂ · 6H₂O [SIGMA ALDRICH, 99%]와 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O [SIGMA ALDRICH, 99%]와 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O [MERCK, 99.5%]를 사용하여 실험하였다.

자세한 실험 방법은 Fig. 1에 도시하였다. 금속 전구체 수용액과 암모니아수를 혼합하여 합성된 slurry용액의 pH를 7 또는 11로 유지하면서 24시간 이상 혼합하고 이를 filtering한 후 12시간 이상 110°C에서 건조하였다. 건조한 샘플들을 furnace를 이용하여 설정한 온도에서 5시간 소성한 후 분

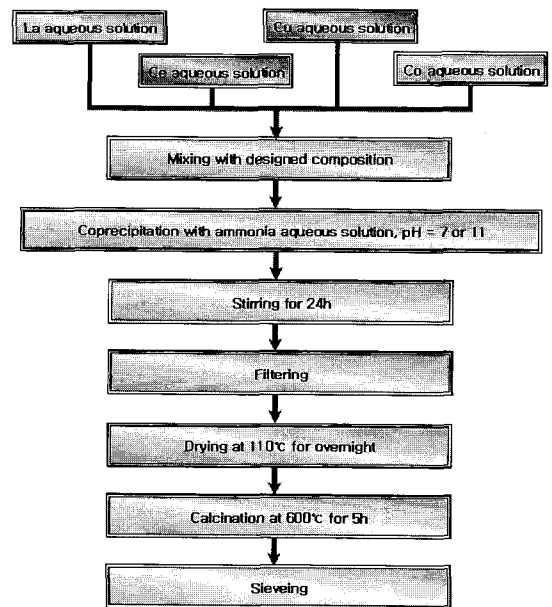


Fig. 1 Preparation method of catalyst

쇄하여 100~200 mesh 사이에 크기를 가지는 촉매를 실험에 사용하였다.

완성된 산화물 촉매의 결정상을 확인하기 위하여 Cu Kα 복사의 Rigaku X-Ray 회절 시스템 (XRD : DMAX-2500)을 이용하였다.

2.2 반응 시스템

CO 산화반응 및 선택적 CO 산화반응 실험을 위해 quartz tube 고정층 반응기를 사용하였으며, 촉매의 양은 100 mg, 반응온도는 80°C~350°C 범위에서 실험하였다.

반응기에 공급되는 가스는 CO, H₂, O₂, N₂로 각 실린더로부터 Mass Flow controller를 사용하여 유량을 조절 하였다. CO 산화반응 시 반응가스의 조성은 1% CO, 1% O₂, 나머지를 N₂로 총 50 cm³/min으로 반응실험을 실시하였다. 선택적 CO 산화반응을 위하여 1% CO, 40% H₂, 그리고 O₂농도를 1% 또는 2%로 조절하고 나머지를 N₂로 총 100 cm³/min으로 반응실험을 하였다. 생성물의 농도를 측정하기 위해서 가스 크로마토그래피(영린 M600D)를 사용하였으며, CO, O₂, N₂, H₂의 분석을 위해 열전도 검출기(TCD)를 사용하였고, 미량 CO 분석을 위하여 Methanizer와 FID를 사용하여 정량 분석하였다. CO와 산소의 전환율과 산소선택도는 다음 식과 같이 정의하여 계산하였다.

$$\text{CO conversion (\%)} = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{out}}}{[\text{CO}]_{\text{in}}} \times 100$$

$$\text{O}_2 \text{ conversion (\%)} = \frac{[\text{O}_2]_{\text{in}} - [\text{O}_2]_{\text{out}}}{[\text{O}_2]_{\text{in}}} \times 100$$

$$\text{O}_2 \text{ selectivity (\%)} = \frac{0.5 \times [\text{CO}_2]_{\text{out}}}{[\text{O}_2]_{\text{in}} - [\text{O}_2]_{\text{out}}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3.1 XRD

Fig. 2는 pH와 소성온도 변화에 따른 LaCoO₃ 촉매의 XRD 패턴을 나타낸다. ★는 LaCoO₃, ●는 La₂O₃, ▲는 Co₃O₄ 결정이다. pH 7에서 합성한 XRD 패턴을 살펴보면 소성온도가 상승할수록 LaCoO₃의 결정이 크게 나타났고 pH 11에서는 소성온도가 상승 시 불순물인 La₂O₃의 성장이 크게 나타났다.

Fig. 3은 pH 11, 소성온도 600°C에서 합성한 La_xCe_{1-x}CoO_{3-α}(A), LaCo_yCu_{1-y}O_{3-α}(B)의 XRD 패턴을 보여준다. La_{0.9}Ce_{0.1}CoO₃와 La_{0.5}Ce_{0.5}CoO₃ 보다 La_{0.7}Ce_{0.3}CoO₃에서 LaCoO₃ 결정 생성이 크게 나타났다. LaCo_yCu_{1-y}O_{3-α}에서 Cu의 첨가비가 커질수록 LaCoO₃ 결정의 균일성이 떨어졌다.

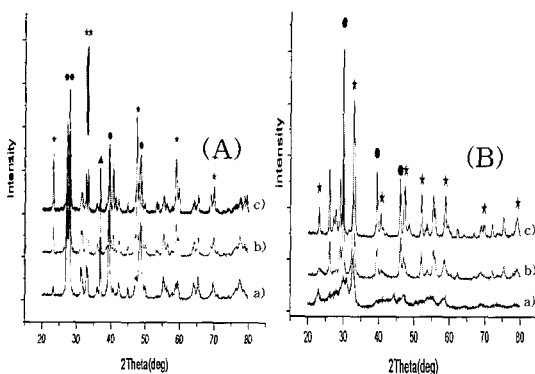


Fig. 2 XRD patterns of LaCoO₃ catalysts prepared at (A) pH 7 (B) pH 11. calcination temperature a) 600°C, b) 700°C, c) 800°C, ★: LaCoO₃, ●: La₂O₃, ▲: Co₃O₄

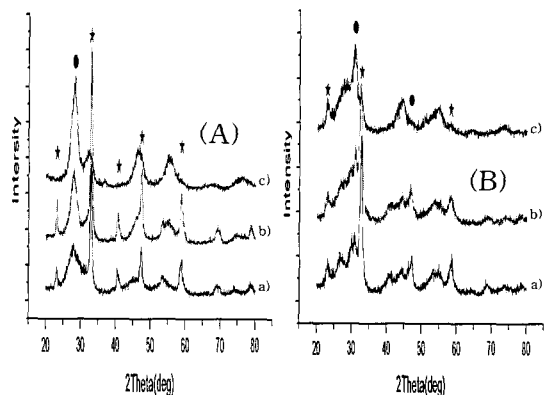


Fig. 3 XRD patterns of (A) La_xCe_{1-x}CoO_{3-α}, (B) LaCo_yCu_{1-y}O_{3-α} prepared at pH 11 and calcined at 600°C [a] x=0.9, b) x=0.7, c) x=0.5], ★: LaCoO₃, ●: La₂O₃, ▲: Co₃O₄

3.2 CO 산화

촉매의 CO 산화반응 특성을 알아보기 위해 pH와 소성온도를 변화시켜 합성한 LaCoO_3 의 CO 전환율을 Fig. 4에 나타내었다.

pH 7에서 합성하여 600°C로 소성한 LaCoO_3 가 가장 좋은 CO 활성을 보였으며, 90% 전환율 도달 온도인 $T_{90\%}$ 는 약 260°C이다. pH 7에서 합성한 LaCoO_3 가 pH 11에서 합성한 LaCoO_3 보다 좋은 CO 활성을 보였으며, 소성온도가 상승할수록 동일 온도에서 CO 전환율은 떨어졌다.

Fig. 5에서는 Cu와 Ce 첨가에 따른 $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{CoO}_{3-a}$, $\text{LaCo}_y\text{Cu}_{1-y}\text{O}_{3-a}$ 의 CO 전환율을 나타내었다.

LaCoO_3 에 비해 Ce를 첨가한 $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{CoO}_{3-a}$ 가 좋은 CO 전환율을 보였으며 그 중 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{CoO}_3$ 가 가장 우수한 CO 전환 활성을 보였고, 230°C에서 90% 전환율을 보였다. 따라서 LaCoO_3 에 일부분의 Ce의 치환은 CO 전환에 긍정적인 영향이 있는 것으로 확인되었으나 Ce와 La의 비가 같은 경우 CO 활성은 감소하였다. 이처럼 LaMO_3 형(M=전이금속) perovskite 산화물 촉매에 Ce가 일부 치환에 따라 산화 반응 활성이 증가하고 치환비율에 따라 최고 활성을 보이는 Ce의 값이 있다는 결과는 다른 문헌에서도 보고되고 있다^{15,16}. Kirchnerova 등은 Ce의 일부 치환으로 인한 산화반응 활성의

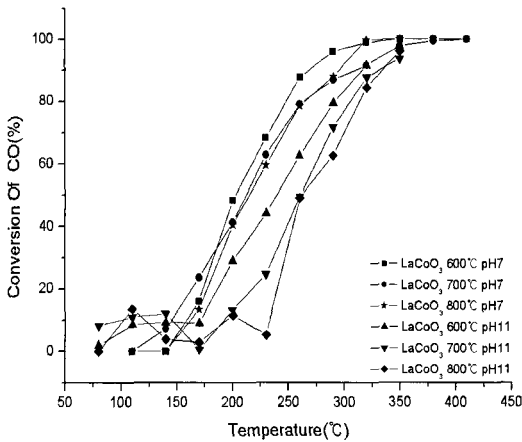


Fig. 4 CO conversion profiles of LaCoO_3 prepared at pH 7 and pH 11 and calcined at various temperature

증가는 Ce의 치환으로 perovskite의 격자구조의 결함을 생성시켜 산소의 이동성이 높아졌기 때문이라고 설명하였다¹⁵. 가장 좋은 활성을 보여주는 LaCoO_3 에 비해 Cu를 첨가한 촉매는 낮은 CO 전환을 보였으며, 그 중 $\text{LaCo}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ 가 330°C에서 90% 전환율을 보였다.

따라서 Cu의 첨가는 CO 전환에 부정적인 영향이 있는 것으로 확인되었다. 촉매들의 CO 전환율이 90%에 도달하는 온도인 $T_{90\%}$ 를 Table 2에 나타내었다.

CO 전환율은 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{CoO}_3$ 의 경우 100°C 부근에서 일시적으로 감소 후 증가하였고 $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{CoO}_3$ 의 경우에는 170°C 부근에서 급격하게 감소 후 증가하는 현상이 관찰되었다. 이러한 100°C 부근에서 일시적으로 CO 전환율이 감소하는 현상은 다른 연

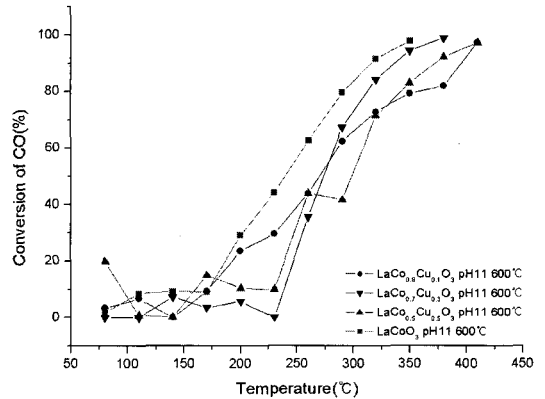
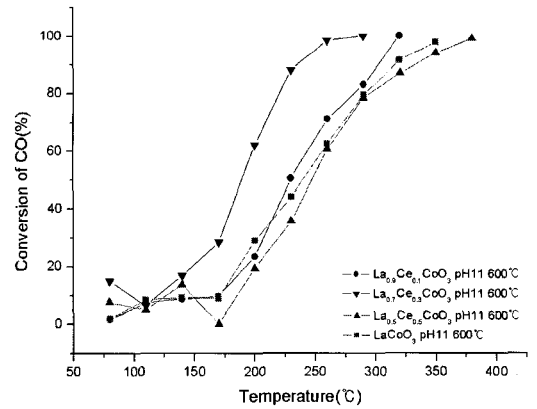


Fig. 5 CO conversion profiles of $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Co}_y\text{Cu}_{1-y}\text{O}_{3-a}$

Table 2 T_{90%} of La_xCe_{1-x}Co_yCu_{1-y}O_{3-α} prepared at pH 11 and calcined 600°C for CO oxidation

	T _{90%}
LaCoO ₃	310°C
La _{0.9} Ce _{0.1} CoO ₃	300°C
La _{0.7} Ce _{0.3} CoO ₃	230°C
La _{0.5} Ce _{0.5} CoO ₃	330°C
LaCo _{0.9} Cu _{0.1} O ₃	390°C
LaCo _{0.7} Cu _{0.3} O ₃	330°C
LaCo _{0.5} Cu _{0.5} O ₃	370°C

구결과에서도 관찰되고 있으나¹⁷⁾ 정확한 원인은 알려져 있지 않고 있다. 이와 더불어 LaCo_{0.5}Cu_{0.5}O₃ 촉매도 100°C 부근에서 CO 전환율은 급격히 감소 후 증가하였고 LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O₃ 촉매는 230°C 부근에서 감소 후 급격한 증가를 보였다.

3.3 선택적 CO 전환

La_xCe_{1-x}CoO_{3-α}의 선택적 CO 산화에 대한 CO 전환율, O₂ 전환율을 Fig. 6에 나타내었다. LaCoO₃는 260°C에서 최고 CO 전환율 63%를 보이고 La_{0.7}Ce_{0.3}CoO₃는 230°C에서 최고 CO 전환율 66%를 보이고 고온으로 갈수록 전환율은 떨어졌다.

Ce를 일부 첨가(x=0.9, x=0.7)하였을 경우 LaCoO₃와 비교할 때 최대 CO 전환율에 도달하는 온도가 낮아졌다. 그러나, La_{0.9}Ce_{0.1}CoO₃와 La_{0.5}Ce_{0.5}CoO₃는 LaCoO₃에 비해 최대 CO 전환율은 낮아졌다. CO 산화반응과 유사하게 La를 일부 Ce로 치환하였을 때(x=0.7), 최대 CO 전환율에 도달하는 온도는 낮아지고 CO 전환율은 높아져 선택적 CO 산화에 긍정적 영향을 주고 있으나, Ce의 첨가량이 많아지면(x=0.5) 반응활성은 감소하였다. 또한 200°C를 기준으로 저온에서는 불규칙적인 O₂ 선택도를 보였으나 고온에서는 비교적 규칙적이며 점차 O₂ 선택도가 감소했다. 200°C 이상에서는 CO 전환율은 떨어지고 O₂ 전환율은 증가하는데, 이는 산소가 수소와 반응하여 소비되는 것으로 보인다.

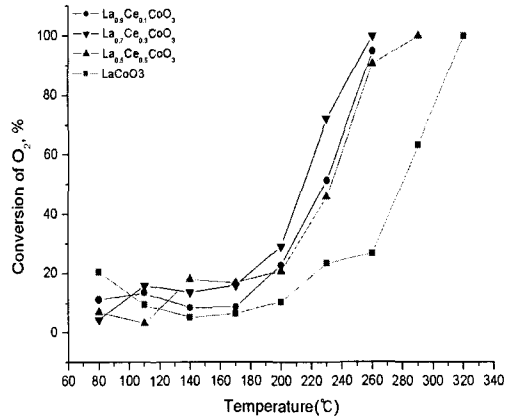
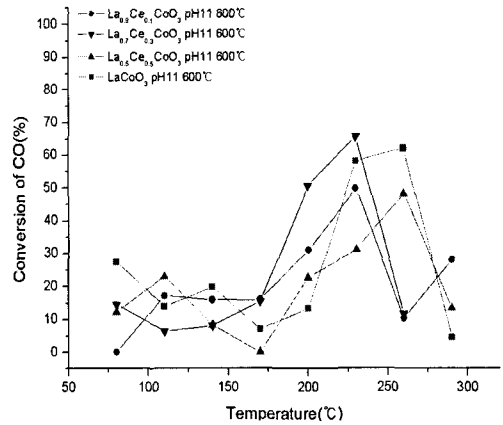


Fig. 6 CO conversion and O₂ conversion of La_xCe_{1-x}CoO₃ for the selective CO oxidation with 1% O₂

LaCo_yCu_{1-y}O_{3-α} 촉매의 선택적 CO 산화에 대한 CO 전환율과 O₂ 전환율을 Fig. 7에 나타내었다.

LaCo_{0.9}Cu_{0.1}O₃는 260°C에서 최고 CO 전환율 29%, LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O₃는 230°C에서 최고 CO 전환율 28%, LaCo_{0.5}Cu_{0.5}O₃는 260°C에서 최고 CO 전환율 29%를 보인다. 이런 결과는 LaCoO₃의 최고 CO 전환율 63%에 비해 현저히 낮은 값이다. 따라서 Cu 첨가는 선택적인 CO 산화에 부정적인 영향이 있다고 할 수 있다.

3.4 O₂ 첨가의 영향

선택적 CO 산화 반응에서 산소농도 증가의 영향을 알아보기 위해 반응기체 중 산소농도를 2%로 증가시켜 CO 전환율, O₂ 전환율을 Fig. 8에 나

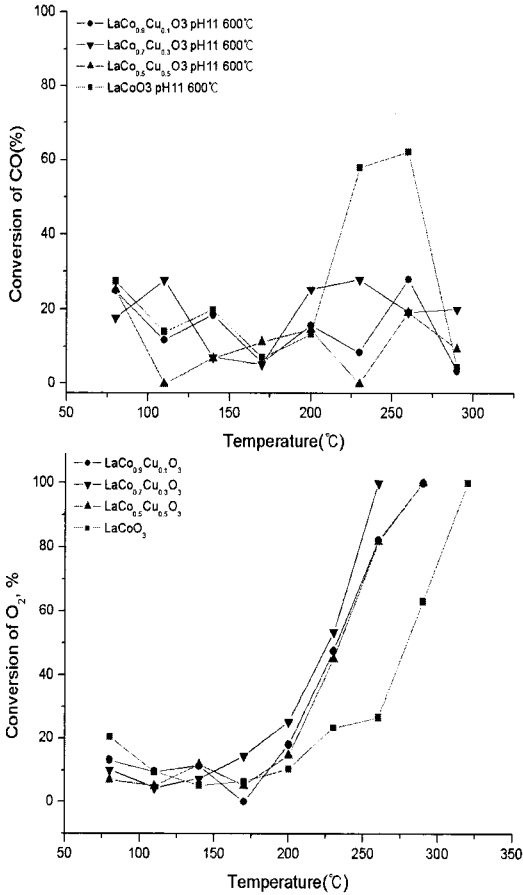


Fig. 7 CO conversion and O₂ conversion of LaCo₃Cu_{1-y}O_{3-x} for the selective CO oxidation with 1% O₂

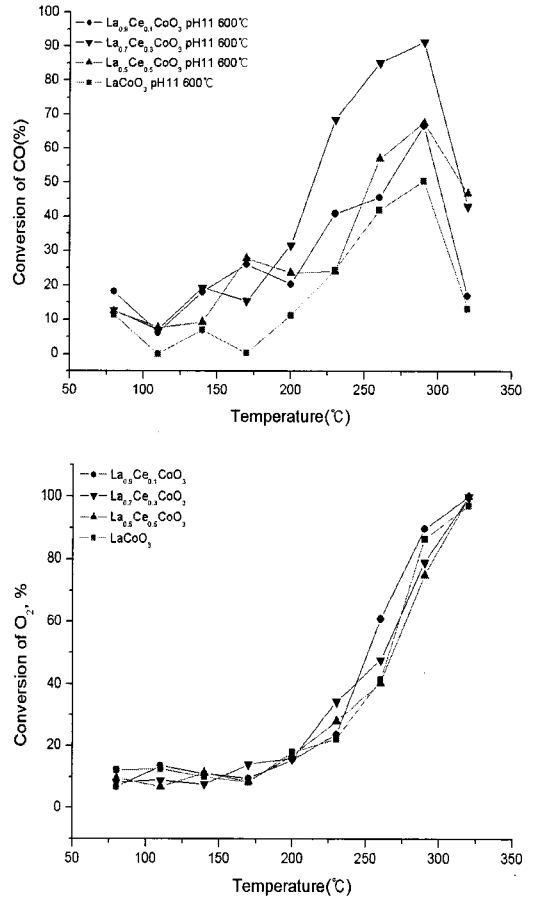


Fig. 8 CO conversion and O₂ conversion of La_xCe_{1-x}CoO₃ for the selective CO oxidation with 2% O₂

타내었다.

LaCoO₃가 290°C에서 최고 CO 전환율 51%를 보이며, Ce 첨가 촉매인 La_{0.9}Ce_{0.1}CoO₃는 290°C에서 최고 CO 전환율이 66%이며 La_{0.5}Ce_{0.5}CoO₃는 290°C에서 최고 CO 전환율이 68%를 보였다.

La_{0.7}Ce_{0.3}CoO₃는 산소가 1%에서 2%로 증가 하였을 때 최고 CO 전환율은 66%에서 91%로 증가 하여 가장 높은 전환율 증가 효과가 있었으나 최고 전환율에 도달하는 온도는 230°C에서 290°C로 상승되었으며 O₂의 선택도는 모든 촉매에서 감소하였다. O₂ 농도변화에 따른 CO 전환율과 O₂선택도의 변화를 Table 3에 나타내었다.

O₂ 선택도는 산소 농도와 관계없이 200°C 기준

Table 3 CO Conversion, Temperature and O₂ Selectivity at max. conversion for selective CO oxidation using La_xCe_{1-x}CoO₃

		CO Conversion	Temperature	O ₂ Selectivity
LaCoO ₃	O ₂ 1%	63%	260 °C	49%
	O ₂ 2%	51%	290 °C	14%
La _{0.9} Ce _{0.1} CoO ₃	O ₂ 1%	50%	230 °C	48%
	O ₂ 2%	66%	290 °C	18%
La _{0.7} Ce _{0.3} CoO ₃	O ₂ 1%	66%	230 °C	45%
	O ₂ 2%	91%	290 °C	28%
La _{0.5} Ce _{0.5} CoO ₃	O ₂ 1%	49%	260 °C	26%
	O ₂ 2%	68%	290 °C	22%

으로 저온에서는 불규칙한 O₂ 선택도를 보였으며 고온에서는 온도 상승 시 점진적으로 감소하였다.

4. 결 론

La_xCe_{1-x}Co_yCu_{1-y}O_{3-α}를 합성조건(소성온도, pH 변화, Ce와 Cu첨가비)과 O₂농도에 따라 CO산화와 선택적CO산화 반응을 수행하였다.

- 1) LaCoO₃를 이용하여 소성온도 600℃~800℃ 범위와 pH 7와 pH 11에서 합성한 결과 소성온도 600℃와 pH 7에서 합성한 경우 가장 좋은 CO 활성을 보였다.
- 2) LaCoO₃에 Ce를 일부 치환하여 첨가하였을 때 CO전환율은 높아졌으며, 그중 La_{0.7}Ce_{0.3}CoO₃가 가장 좋은 CO 전환율을 보였고, T_{90%}는 230℃이다. 반면에 Cu 첨가 시 LaCoO₃보다 좋지 않은 CO전환율을 보였다. 이로써 CO산화반응에서 Ce의 첨가는 긍정적인 영향을 Cu의 첨가는 부정적인 영향을 끼쳤다.
- 3) 선택적 CO 산화 반응에서 Ce를 일부 치환한 La_{0.7}Ce_{0.3}CoO₃에서 가장 좋은 CO전환율을 보였다.
- 4) 산소농도를 1%에서 2%로 증가 시 La_xCe_{1-x}CoO₃의 CO 전환율은 증가하였고 최고 CO 전환 온도도 상승했다. 산소농도 증가 시 가장 큰 전환율 증가를 보인 것은 La_{0.7}Ce_{0.3}CoO₃이었으며 산소의 선택도는 낮아졌다.

후 기

이 논문은 2005년도 전북대학교 지원 연구비에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) C. S. Song, "Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century", Catalysis Today, Vol. 77, 2002, pp. 17-49.
- 2) I. H Son and A. M Lane, "Promotion of Pt/V-Al₂O₃ by Ce for preferential oxidation of CO in H₂", Catalysis Letters, Vol. 76, No. 3-4, 2001, pp. 151-154.
- 3) Y. Minemura, M. Kuriyama, S. Ito, K. Tomishige, and K. Kunimori, "Additive effect of alkali metal ions on preferential CO oxidation over Pt/Al₂O₃", Catalysis communications, Vol. 7, No. 9, 2006, pp. 623-626.
- 4) A. Parinyaswan, S. Pongstabodee, and A. Luengnaruemitchal, "Catalytic performances of Pt-Pd/CeO₂ catalysts for selective CO oxidation", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 31, No. 11, 2006, pp. 1942-1949.
- 5) A. Holmgren, F. Azarnoush, and E. Fridell, "Influence of pre-treatment on the low-temperature activity of Pt/ceria", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 22, No. 1, 1999, pp. 49-61.
- 6) W. Deng, J. De Jesus, H. Saltsburg, and M. Flytzani-Stephanopoulos, "Low-content gold-ceria catalysts for the water-gas shift and preferential CO oxidation reactions", Applied Catalysis A, General, Vol. 291, No. 1-2, 2005, pp. 126-135.
- 7) A. Luengnatuemitchi, D.T.K. Thoa, S. Osuwan, and E. Gulari, "A comparative study of Au/MnO_x and Au/FeO_x catalysts for the catalytic oxidation of CO in hydrogen rich stream", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 30, No. 9, 2005, pp. 981-987.
- 8) C. K. Rhee, and H. I. Lee, "CO oxidation on LaCoO₃ perovskite", Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 11, No. 1, 1994, pp. 48-54.
- 9) S. H. Lee, J. Y. Lee, Y. M. Park, J. H. Wee, and K. Y. Lee, "Complete oxidation of methane and CO at low-temperature over LaCoO₃ prepared by spray-freezing freeze-drying

- method", *Catalysis Today*, Vol. 117, No. 1-3, 2006, pp. 376-381.
- 10) X. Wu, and L. R. Radovic, "Catalytic oxidation of carbon/carbon composite materials in the presence of potassium and calcium acetates", *Carbon*, vol. 43, No. 2, 2005, pp. 333-344.
- 11) 김영호, 이충균, 이화영, "LaCoO₃ perovskite 촉매상의 NO환원반응", *화학 공학*, Vol. 29, No. 5, 1991, pp. 596-605.
- 12) J. L. Ayastuy, M. P. Gonzalez-Marcos, A. G. Gutierrez-Ortiz, J. R. Gonzalez-Velasco, and M. A. Gutierrez-Ortiz, "Selective CO oxidation over Ce_xZr_{1-x}O₂ supported Pt catalysts", *Catalysis Today*, Vol. 116, No. 3, 2006, pp. 391-399.
- 13) XC. Zheng, SP. Wang, SR. Wang, SM. Zhang, WP. Huang, and SH. Wu, "Copper oxide catalysts supported on ceria for low-temperature CO oxidation", *Catalysis Communications*, Vol. 5, No. 12, 2004, pp. 729-732.
- 14) XC. Zheng, XL. Zhang, XY. Wang, SR. Wang, and SH. Wu, "Preparation and characterization of CuO/CeO₂ catalysts and their applications in low-temperature CO oxidation", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 295, No. 2, 2005, pp. 142-149.
- 15) J. Kirchnerova, M. Alifanti, and B. Delmon, "Evidence of phase cooperation in the LaCoO₃-CeO₂-Co₃O₄ catalytic system in relation to activity in methane combustion", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 231, 2002, pp. 65-80.
- 16) Y. Zhang-Steenwinkel, J. Beckers, and A. Blik, "Surface properties and catalytic performance in CO oxidation of cerium substituted lanthanum-manganese oxides", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 235, No. 1-2, 2002, pp. 79-92.
- 17) I. H. Son, M. Shamsuzzoha, A. M. Lane, "Promotion of Pt/ γ -Al₂O₃ by New pretreatment for Low Temperature preferential oxidation of CO in H₂ for PEM Fuel Cells", *Journal of catalysis*, Vol. 210, No. 2, pp. 460-465.