

일산화탄소의 선택적 산화반응을 위한 Cu/Ce_xZr_{1-x}O₂ 촉매의 합성과 특성분석

이소연, 이석희, 천재기, 우희철*

부경대학교 응용화학공학부
608-739 부산시 남구 용당동 산 100

(2007년 2월 7일 접수; 2007년 3월 14일 채택)

Preparation and Characterization of Cu/Ce_xZr_{1-x}O₂ Catalysts for Preferential Oxidation of Carbon Monoxide

So-Yeon Lee, Suk-Hee Lee, Jae-Kee Cheon, and Hee-Chul Woo*

Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University,
San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

(Received for review February 7, 2007; Revision accepted March 14, 2007)

요 약

고분자 전해질 연료전지에 사용되는 개질 수소 속에는 미량의 일산화탄소가 존재할 수 있으며, 이는 연료전지의 백금 성분의 양극 전극을 비활성화로 이끌며, 그로 인하여 전기 출력이 급격히 떨어지게 된다. 본 연구는 담체의 조성을 달리한 여러 가지 Cu/Ce_xZr_{1-x}O₂ (x=0.0-1.0) 촉매들을 합성하고 그들 특성이 분석되었으며, 또한 일산화탄소의 산화반응과 수소 분위기에서의 일산화탄소에 대한 선택적 산화반응을 수행하였다. 이들 촉매들은 수열합성법과 침적-침전법을 조합하여 제조되었으며, XRD, XRF, SEM, TEM, BET, N₂O 분해실험, 산소저장능력 측정 기법 등에 의해 그들의 물리화학적 성질들이 분석되었다. 담체의 조성과 반응물 산소의 과잉정도에 따른 영향들이 여러 반응온도에서 반응활성과 이산화탄소 선택도 등에 의해 조사되어졌다. 합성된 여러 조성을 달리한 Cu/Ce_xZr_{1-x}O₂ 촉매들 가운데 Cu/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 와 Cu/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ 두 가지 촉매는 170 °C 반응온도 부근의 PROX 반응에서 99% 이상의 CO 전환율과 50% 내외의 선택도를 나타내었다. 이와 같은 비교적 완화된 조건에서의 우수한 활성은 높은 산소저장능력을 지닌 Ce_xZr_{1-x}O₂ 담체를 사용함으로써 구리 촉매의 산화-환원 활성이 증가한 것에 기인하며, 결국 수소분위기에서의 일산화탄소의 산화 반응에 대한 높은 활성과 선택도를 이끌었다.

주제어 : 일산화탄소 산화반응, 담지 Cu 촉매, 산소 저장능력, 세리아-지르코니아, 수소정제

Abstract—Even traces of CO in the hydrogen-rich feed gas to proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) poison the platinum anode electrode and dramatically decrease the power output. In this work, a variety of catalytic materials consisting of Cu/Ce_xZr_{1-x}O₂ (x = 0.0-1.0) were synthesised, characterized and tested for CO oxidation and preferential oxidation of CO (PROX). These catalysts prepared by hydrothermal and deposition-precipitation methods. The catalysts were characterized by XRD, XRF, SEM, BET, N₂O titration and oxygen storage capacity (OSC) measurement. The effects of composition of the support and degree of excess oxygen were investigated for activity and CO₂ selectivity with different temperatures. The composition of the support markedly influenced the PROX activity. Among the various Cu/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts having different composition, Cu/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ and Cu/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ showed the highest activities (>99%) and selectivities (ca.50%) in the temperature range of 150~160 °C. It was found

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: woohc@pknu.ac.kr

that by using of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ mixed oxide support which possesses a high oxygen storage capacity, oxidation-reduction activity of Cu-based catalyst was improved, which resulted in the increase of catalytic activity and selectivity of CO oxidation in excess H_2 environments.

Key words : CO oxidation, Cu catalysts, Oxygen storage capacity, CeO_2 - ZrO_2 , Hydrogen purification.

1. 서 론

연료전지는 화학에너지를 전기화학적 반응에 의해 높은 효율로 전기에너지를 발생시키는 차세대 발전방식이다. 연료전지의 연료는 수소인데, 수소는 현대사회의 일반적 연료인 가솔린과 같은 탄화수소나 알코올을 개질 반응하여 얻게 된다. 하지만 개질기를 통과하여 얻는 수소는 0.5~2.0 vol.%의 CO를 포함하고 있고, 이 소량의 CO는 연료전지로 도입되었을 때 전지촉매에 피독과 비활성으로 치명적인 영향을 준다. 다양한 연료전지 중에서도 차량 등에 적용하기 위한 이동 가능한 형태의 고분자 전해질막 (PEM : proton exchange membrane) 전극과 같은 경우는 CO에 극히 민감한 특징을 보인다. 결과적으로 연료전지시스템에서 원료가스인 수소 흐름 속에 CO는 10 ppm 이하의 농도까지 제거되어야 한다[1].

현재까지 CO가 소량 포함된 수소 흐름을 연료전지에 도입하기 전에, CO의 제거 단계로 수성가스 전환 반응 (WGS : water gas shift reaction) 공정을 적용할 수 있다. 하지만 이 공정 이후에도 CO는 여전히 잔류하며, 연료전지에 비활성의 원인이 된다. 그리하여 이 잔류 CO를 수 ppm 이하로 제거할 반응으로 선택적 산화반응 (PROX: preferential oxidation) 이 고안되었고 활발히 연구 진행되고 있다[2,3]. PROX 반응의 선택적인 촉매 금속으로는 Pt, Pd, Ru, Rh, Ir 그리고 Au 와 같은 귀금속에 집중하여 연구되어지고 있으며, 담체로는 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , zeolites 등이 사용된다[4-7]. 이들 촉매에 대해서 WGS 반응 공정보다 낮은 온도 조건에서 PROX 반응을 진행하되 반응기체의 조성의 영향 등을 알아보는 노력이 이루어지고 있다.

최근 들어, 경제성의 확보를 위한 노력으로 Co, Ni, Cu, Cr, Zn와 같은 전이금속 촉매와 SiO_2 - Al_2O_3 , La_2O_3 , MgO, CeO_2 의 다양한 담체에의 적용도 시도되었고, 특히 Cu/ CeO_2 촉매가 귀금속 촉매와 비견할 만한 활성을 보여주고 있다[8]. Cu 금속은 CeO_2 와 긴밀한 접촉으로 존재할 경우 Cu 단독촉매에 비하여 산화환원(Redox)능력이 급격히 증가하는 것으로 보고 된 바 있다. Park et al.[9]은 Cu-Ce 촉매가 PROX 반응 중에 H_2O 와 CO_2 가 존재할 경우 촉매활성의 저하를 가져오는 것을 주목하여 조촉매로 Co를 첨가하고 담체로서 γ - Al_2O_3 를 사용함으로써 비활성화를 방지하고자 하였다. 한편 CeO_2 는 ZrO_2 의 첨가를 통하여 산소저장 및 방출능력이 증가하고, 열 및 화학적 안정성, 소결에 대한 저항성이 커지며, 전기화학적 물성이 향상 되는 것으로 알려져 있다[10]. 이들의 CeO_2 - ZrO_2 는 공침법[11-13], 졸겔법[14], 마이크로에멀전법[15], 분사법[16], 그리고 수열합성법[17,18] 등의 방법으로 제조될 수 있다. 특히 이 담체에 Ni, Cu, Mn과 같은 전이금속을 담지 시키는 방법으로 공침, 합

침법이 사용되어져 왔다[19,20]. Ratnasamy et al.[2]은 CuO - CeO_2 - ZrO_2 를 한 번에 공침하여 제조하기도 하였다.

이에 본 연구에서는 Cu-Ce 촉매의 산화환원능력과 CeO_2 의 ZrO_2 첨가를 통한 물성의 긍정적 효과를 동시에 고려해 볼 때 PROX 반응에 있어서 이와 같은 시너지 효과가 기대되어 Cu/ $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 촉매계를 선정하였다. 활성성분인 Cu가 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 담체 구조 내부로 들어가 형성되는 것을 피하고, 표면에 고루 분포시키기 위해서 두 단계 합성방법을 고안하였다. 다양한 금속 비($x = 0.0 - 1.0$)의 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 담체를 효과적으로 합성하기 위해서 수열합성법을 적용하였고, 다음 단계로 이 담체에 Cu 금속을 고르게 분산시켜 담지 하기 위한 방법으로 마이크로와 가열에 의한 균일침전법을 사용하였다. 요소의 분해로 유도되는 균일침전법은 전통적 공침법이나 합침법보다 효과적인 담지 방법으로 알려진 바 있다[21]. 이러한 새로운 합성법의 시도로 우수한 활성과 선택도를 지닌 경제적인 PROX 반응 촉매를 제조하고, 그 성능을 알아보하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 촉매제조

본 연구에 사용된 촉매담체인 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 혼합산화물의 합성을 위한 시약으로는 Cerium(III) nitrate $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Crown, 98%), Zirconium(IV)nitrate $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (Wako, 99%), Copper(II) nitrate $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (Junsei, 99%) 등이 사용되었고, 침전제는 요소 (NH_2) $_2$ CO (Shinyo, 99%)가 이용되었다. 사용된 기체 종류는 He (Airco, Grade 99.999%), CO (4.01%, He balance), O_2 (9.96%, He balance), H_2 (Airco, Grade 99.999%), N_2O (4.99%, He balance) 등이다.

촉매합성 절차에 대한 개괄적인 표시는 Figure 1에 나타내었다. 촉매 합성을 위한 첫 번째 단계로 담체인 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 전구체를 제조한다. $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 전구체에서 $x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$ 이 되도록 0.2 M의 Cerium(III)nitrate 수용액과 0.2 M의 Zirconium(IV)nitrate 수용액을 각각 달리 혼합하여 680 ml 용액을 만들고, 중화에 필요한 이론당량의 15배 만큼의 요소를 첨가한다. 이 용액을 autoclave 에 담고 140 °C에서 24시간 동안 수열합성하고, 걸러내어 증류수와 에탄올로 수회 세척해 낸다. 얻어진 젖은 분말은 동결 건조기에서 2~3일 동안 건조시켜 회수한다.

Cu를 담지 시키기 위해 0.02 M의 Copper(II)nitrate 수용액 120 ml에 요소를 녹인 후에, 앞서 만든 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 전구체 15 g을 취하여 이 용액에 넣어 5분간 교반한다. 이 혼합액을

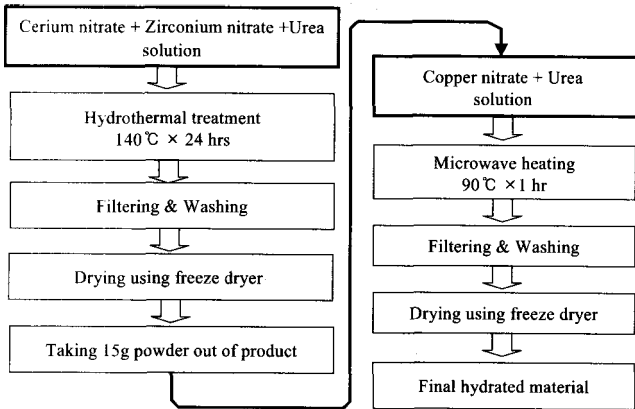


Figure 1. Preparation procedure for the hydrated CuO/Ce_xZr_{1-x}O₂.

microwave oven 에서 신속히 90 °C 까지 가열하고 1시간 동안 교반하며 유지시킨다. 침전물을 걸러내고 증류수와 에탄올로 세척한 후에 동결 건조기에서 2~3일 동안 충분히 건조시킨다. 최종적으로 얻은 분말은 공기분위기로 500 °C에서 2시간 동안 소성한다.

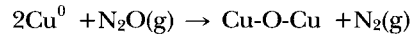
2.2. 특성분석

제조된 혼합산화물의 결정구조를 알아보기 위해 X-선 회절 분석(X-ray Diffraction)을 실시하였다. 분석에 사용된 기기는 Phillips X'pert-MPD로써 40 kV, 30 mA에서 Cu-Kα target 을 사용하여 scan 속도를 4 °/min으로 하여 2θ 값을 5~80° 범위에서 측정하였다. 성분원소분석은 X-선 형광분석(X-ray Fluorescence)을 사용하였으며, 기기는 Shimadzu XRF-1700이다.

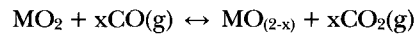
혼합산화물 촉매의 결정상태에 따른 비표면적을 조사하기 위하여 Quantachrome Co.의 Autosorb-1 모델을 이용하여 액체질소 온도인 77 K에서 질소가스의 물리흡착을 통하여 측정되었다. 시료의 전처리는 진공 분위기(약 10⁻⁶ torr)와 300 °C 온도 조건에서 3시간 동안 가스배기 하였다. 압력에 따른 흡착량의 변화를 5개 점으로 측정하고 BET 식에 적용함으로써 비표면적을 구하였다. 제조된 촉매의 입자형상을 알아보기 위하여 SEM 분석을 행하였다. 사용된 기기는 Hitachi Co.의 S-2400이다. 이를 통하여 3만 배의 배율로 200 nm~1 μm 범위의 입자크기를 관찰하였다. TEM 분석을 통해 30만 배의 배율로 미세 입자형상을 살펴보았다. 이 분석기기는 Hitachi Co.의 H-7500이다.

N₂O 분해법은 촉매 표면에 노출된 Cu⁰ 표면적을 계산하기 위하여 Evans et al.[22]과 Fisher et al.,[23]의 저자들에 의해 설명된 방법을 따라 행하여졌다. 시료를 수소흐름으로 300 °C 에서 1 시간동안 환원시킨 후에 He 분위기로 90 °C 까지 냉각시키고 유지한다. 4.99% N₂O/He 기체를 6-port 밸브를 통해 250 μl 샘플 루프로 채집하여 반응기 속으로 펄스 주입한다. N₂O의 소비는 열전도 검출기(TCD: thermal conductivity detector) 와 Carbosphere 충전 칼럼 (길이 2

m, 외경 1/8", 재질 SS)이 장착된 Shimadzu GC-17A 모델의 가스크로마토그래피로 분석하였다. 노출된 Cu⁰ 표면적은 아래 반응식과 같이 N₂O 한 분자와 두개의 Cu⁰ 원자와의 반응 양론비, 그리고 가정된 Cu 표면 밀도 1.46 × 10¹⁹ atoms/m² 에 의해 계산되었다[24].



산소저장능력(OSC: oxygen storage capacity) 측정실험은 펄스기법에 의해서 행하여졌고, Shimadzu GC-17A 크로마토 그래피를 사용하였다. 시료는 주어진 온도에서 9.96% O₂/He 혼합기체를 5 ml 샘플루프를 통해 주입시키되 5분 간격으로 5회 반복하여 전처리 산화시켰다. 그 후 주어진 온도에서 10 분간 He 흐름으로 퍼지시키고 4.01% CO/He 혼합기체를 5 ml 샘플루프로 보내어 환원하여 OSC를 측정하였다. 본 실험에서 OSC 값은 CO 펄스 주입하는 동안에 소비된 CO의 양으로 정의한다[10,17]. 촉매에서 CO 전환에 대한 OSC 측정은 다음과 같은 반응식으로 나타낸다.



2.3. 촉매활성연구

2.3.1. CO 산화 반응

제조된 시료의 CO 산화 활성실험을 수행하였다. 소성한 시료의 촉매를 U 자형 pyrex 반응기에 0.15 g을 충전하여 시료의 CuO를 Cu⁰ 형태로 환원시키기 위해 300 °C에서 1시간 동안 H₂ 기체흐름 100 ml/min 유량으로 전처리한다. 환원 후 He 기체로 반응온도까지 냉각시킨다. 반응온도는 130~200 °C이었으며, 각 온도에서 100분 동안 촉매활성을 확인하였다. 반응기체는 He 분위기에 2% CO, 1~5% O₂ 조성이 되도록 질량유량제어기(MFC : mass flow controller) 로 조절하여 총 혼합기체 유량을 100 ml/min 으로 유지하면서 반응활성평가 하였다. 특히, 산화반응에 필요한 최소한의 산소량에 대한 산소의 과잉정도를 λ = 2[O₂]/[CO]로 정의한다. 그러므로 CO 산화반응을 위한 양론적 산소량은 λ = 1이 되고, 본 연구에서는 λ = 1, 3, 5로 변화시켜 적용하였다. 반응물과 생성물에 대한 분석은 가스크로마토그래피 Shimadzu GC-17A 모델을 사용하였고, Carbosphere 충전 칼럼을 이용하여 O₂, CO, CO₂ 를 분리하였으며, 열전도 검출기로 검출하였다. 먼저 Cu/Ce_xZr_{1-x}O₂ 촉매들에 대한 활성실험에 앞서 pyrex 반응기 자체에 대해 CO산화반응을 λ = 1, 반응온도 200 °C에서 실시하였으며, CO₂ 생성물에 대한 검출은 되지 않았다. 또한, 산소저장 능력이 뛰어난 것으로 알려진 CeO₂ 자체에 대해서도 CO의 산화에 의한 CO₂ 생성물은 검출되지 않았는데, Venezia et al.[25]은 1% CO/1% O₂ 혼합반응물의 반응에서 CeO₂ 자체는 200 °C 이상에서 반응이 개시되는 결과를 얻은 바 있다.

반응 활성은 CO의 % 전환율로 표시하였고, 반응속도를 시

간(초)당 노출된 Cu⁰ 수당 전환된 CO 분자의 수로 정의된 TOF(turnover frequency)로도 나타내었다. 계산된 TOF 는 N₂O 분해법에 의한 Cu⁰ 표면적과도 관계된다.

$$X_{CO}(\%) = \frac{[CO]_{inlet} - [CO]_{outlet}}{[CO]_{inlet}} \times 100$$

$$S_{CO}(\%) = \frac{0.5([CO]_{inlet} - [CO]_{outlet})}{[O_2]_{inlet} - [O_2]_{outlet}} \times 100$$

$$\text{Turnover frequency (s}^{-1}\text{)} = \frac{\text{converted CO molecules}}{\text{surface Cu atoms} \times \text{sec}}$$

PROX 활성은 77% H₂, 0.56% CO, 0.56% O₂가 포함된 실제공정에 가까운 조성의 반응물 흐름과 GHSV = 5,000 h⁻¹의 공간속도 조건에서 위와 동일한 방법으로 평가되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 특성분석

3.1.1. 화학조성, 결정구조 및 표면적 분석

합성한 촉매가 원하는 금속의 비로 존재하는지 알아보기 위해 원소 분석한 결과와 촉매의 결정구조, 그리고 비표면적에 대한 정보를 Table 1에 표시하였다. 사용된 담체는 수열 합성한 것으로, x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0 으로 목적 함량을 선정하였는데 결과적으로 x = 0.0, 0.14, 0.46, 0.49, 0.67, 0.91, 1.0 인 함량으로 다양한 금속 비의 이성분계 담체를 효과적으로 제조할 수 있었다. 두 번째 단계로는 deposition-precipitation 법으로 Cu 성분을 담지 시킨 것인데, 이는 수용액 중에서 80~100 °C 온도조건일 때 분해되는 침전제인 요소를 넣고 마이크로파 가열을 통해 급속히 가열하는 방법으로써, 용액 전체의 온도가 동시에 증가되어 수용액의 모든 부분에서 침전제를 균일하게 분해 시켜 침전을 형성하는 장점을 가진다. 이는 침전제와 금속염 수용액의 접촉이 국부적으로 이루어지는 전통적 공침법을 통한 불균일한 분말의 제조의 단점을 보완할 것으로 생각되어 시도되었다. 결과적으로 원소분석결과를 통한 관찰에서 모든 시료에서 일정량 (1.4~1.8 wt.%)의 Cu 함량이 나타나는 것으로 보아 효과적인 담지 방법이라 할 수 있다.

각 촉매들의 비표면적 분석결과 74~107 m²/g 분포의 값을 나타내었다. 이는 같은 수열합성법으로 제조하여 보고된 Ce_xZr_{1-x}O₂의 비표면적 76~104 m²/g 결과와 근사하게 나타났다[17]. 이 논문에서 언급하는 공침에 의한 Ce_xZr_{1-x}O₂의 경우도 80~110 m²/g 으로 합성법에 의한 비표면적의 변화는 적은 것을 알 수 있다[17]. 여기서 표시한 비표면적은 Cu가 담지 된 시료들로, 1% 정도의 Cu 담지는 비표면적에 차이를 나타내지 않는 것으로 보인다. x 값이 0.0인 CuO/ZrO₂ 경우에 가장 큰 비표면적 값인 106.6 m²/g을 보였는데, 이 시료의 경우 이후의 TEM 분석에서 설명될, 구형의 수 nm 직경의

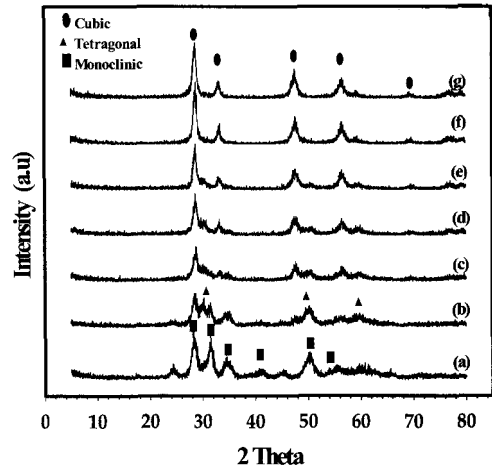


Figure 2. XRD patterns of the CuO/Ce_xZr_{1-x}O₂ samples calcined at 500 °C.

(a) x = 0.0, (b) x = 0.1, (c) x = 0.3, (d) x = 0.5, (e) x = 0.7, (f) x = 0.9 and (g) x = 1.0.

작은 입자임에 기인하여 보다 큰 비표면적 값을 갖는다고 볼 수 있다. 이 시료를 제외한 나머지 CuO/Ce_xZr_{1-x}O₂ 시료들의 비표면적은 74~86 m²/g의 범위로 근사하게 나타났다.

Figure 2는 Ce와 Zr의 두 금속의 몰 비 별로 구성된 혼합 산화물에 Cu를 담지 한 시료들을 500 °C 에서 2시간 동안 공기분위기로 소성하여 XRD 분석한 결과이다. x 값은 Ce의 Zr 에 대한 상대적인 함량을 나타내는 수치로서 0에서부터 1까지의 값을 가진다. x 값이 커질수록 Ce의 양이 많아지는 것을 뜻한다. Ce 함량이 많은 방향으로 갈수록 피크의 크기가 큰 것으로 보아 결정성이 두드러지는 것을 알 수 있다. Table 1에도 정리하였듯이 x 값이 0.0인 zirconia 담체인 경우에는 ZrO₂의 결정상인 monoclinic이 우세하지만, 약간의 Ce의 첨가로 인해 상이 변화한다. monoclinic 상과 ZrO₂의 또 다른 결정상인 tetragonal이 공존하다가 x = 0.3인 시료에서는 CeO₂의 결정상인 cubic이 출현하기 시작하면서, Ce의 양

Table 1. Chemical and physical properties of CuO/Ce_xZr_{1-x}O₂

Cu/Ce _x Zr _{1-x} O ₂ Starting x	Practical composition ^a (x value)	Cu content ^a (wt.%)	Crystalline phase ^b		S _{BET} ^c (m ² /g-cat.)
			Major	Minor	
0.0	0.0	1.4	Monoclinic	-	106.6
0.1	0.14	1.5	Monoclinic	Tetragonal	75.4
0.3	0.46	1.7	Cubic	Tetragonal	84.5
0.5	0.49	1.8	Cubic	Tetragonal	86.4
0.7	0.67	1.6	Cubic	-	74.9
0.9	0.91	1.4	Cubic	-	78.5
1.0	1.00	1.6	Cubic	-	81.2

a : Elemental analysis by XRF,

b : Major phase of the calcined samples from XRD,

c : Calculated surface area by N₂ physisorption.

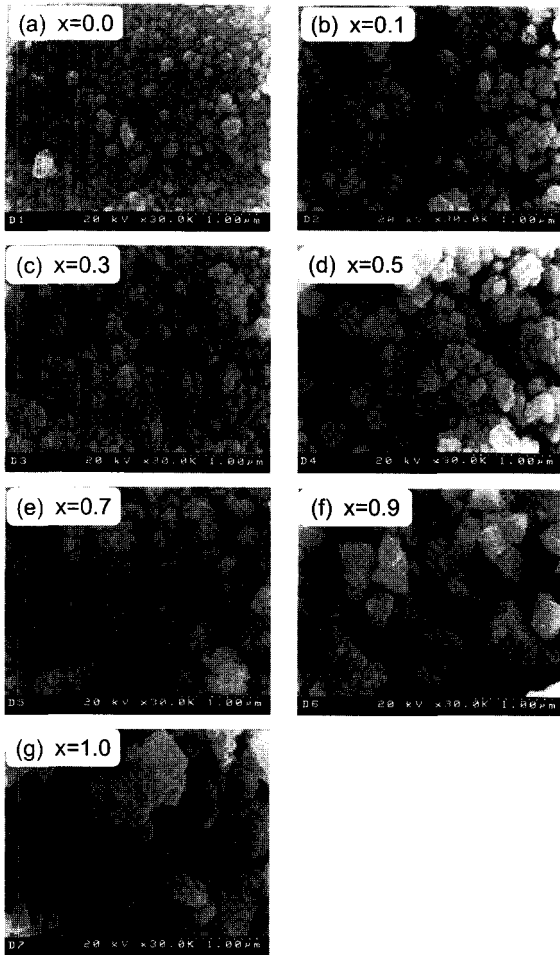


Figure 3. SEM micrographs of the as-prepared $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 0.0-1.0$) samples (The magnification is 30,000 times).

이 증가함에 따라 cubic 상이 지배적이게 된다. $x = 0.9$ 인 시료에서부터는 순수한 cubic 상만이 관찰된다.

3.1.2. SEM 및 TEM 분석

담체로 사용한 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 혼합산화물의 입자형상을 알아보기 위해서 합성 후 건조한 시료를 가지고 SEM 영상을 살펴 보았다. Figure 3에 나타난 결과를 볼 때, x 값의 증가로 인해 입자의 크기가 증가하며, Ce 함량이 높은 시료인 $x = 0.7, 0.9, 1.0$ 의 경우에는 각진 형태가 뚜렷이 관찰 된다. 한편, $x = 0.5$ 인 시료에 대하여서는 담체만을 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2 시간 공기분위기로 소성한 시료와 Cu 성분의 담지 후 소성한 시료를 분석 비교해 보았을 때 입자형상에는 별다른 영향이 없는 것을 알 수 있었다.

합성 후 건조과정을 거친 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 를 담체로 Cu 성분을 담지하여 건조한 시료를 가지고 TEM 영상을 관찰한 결과를 Figure 4에 표현하였다. $x = 0.0$ 인 ZrO_2 에 Cu가 담지된 (a)는 약 5 nm의 입자크기를 가지는 분포를 보였고, Ce이 첨가됨에 따라 구형의 입자들이 뭉침 현상을 보이다가 $x = 0.7$ 인 시료에서부터 각진 형상을 나타내고 있다. ZrO_2 에서

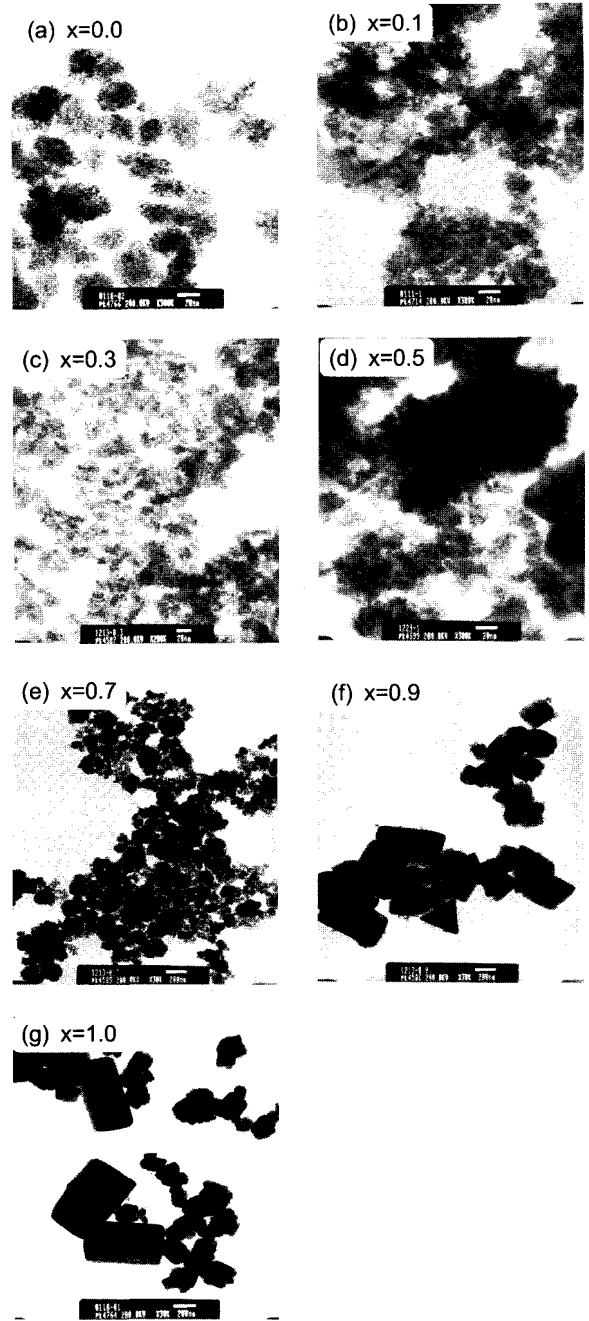


Figure 4. TEM micrographs of the as-prepared $CuO/Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 0.0-1.0$) samples (The magnification : (a)-(d) are 300,000 times and (e)-(g) are 30,000 times).

$Ce_xZr_{1-x}O_2$ 를 거쳐 CeO_2 로 담체를 변화시킨다는 관점으로 보면 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 혼합산화물의 입자의 크기는 수 nm의 초미립자에서 200 nm의 나노 크기의 분포를 보인다. Cubic 결정을 가지는 CeO_2 을 많이 포함할수록 혼합산화물에서의 입자 크기가 커지는 것을 알 수가 있다. 또한 앞서 SEM의 결과와도 동일한 것으로 볼 때 Cu의 첨가는 입자 형상에 영향이 없으며, 이는 약 1.5% 정도인 미량의 담지량과 Cu의 담체 표면에 대한 높은 분산력에 기인한다고 판단된다.

Table 2. Cu⁰ surface areas of Cu/Ce_xZr_{1-x}O₂ samples

X	Cu/Ce _x Zr _{1-x} O ₂						
	0.0	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.0
Cu surface atom number (×10 ¹⁹ atoms/g-cat.)	0.99	1.95	3.47	4.18	9.50	9.70	11.50
Cu surface area (m ² /g-cat.)	0.68	1.33	2.37	2.86	6.51	6.64	7.57

Table 3. Maximum CO conversion(%) of CO oxidation over the Cu/Ce_xZr_{1-x}O₂

X	Cu/Ce _x Zr _{1-x} O ₂					
	0.0	0.3	0.5	0.7	0.9	1.0
λ=3	16.8	81.1	100.0	100.0	100.0	85.1
(at 200 °C)	(at 200 °C)	(at 200 °C)	(at 170 °C)	(at 170 °C)	(at 200 °C)	

Mass of catalyst = 0.15 g ; Total flow = 100 ml/min ;

Reaction temperature : 130-200 °C.

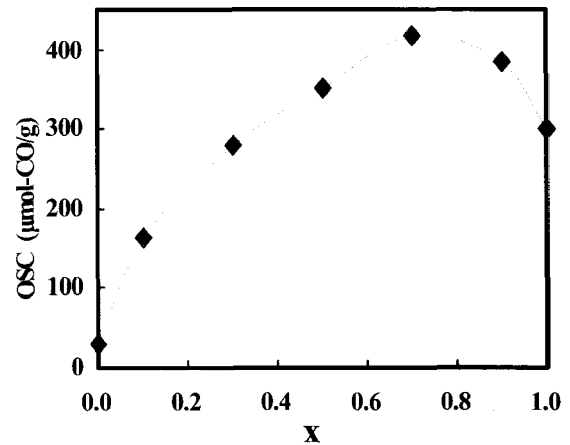
Feed composition : 2% CO, 3% O₂ (λ = 3) and He balance.

3.1.3. N₂O 분해법

합성된 촉매에서는 CO 산화반응의 활성점이 되는 Cu⁰가 얼마나 표면에 잘 노출되고 분산되어 있는지 알아보기 위한 N₂O 분해반응 실험결과를 Table 2에 표시하였다. x 값이 클수록, 즉 Ce 성분의 함량이 증가할수록 혼합산화물 담체 위에 Cu 입자가 잘 분산되어 있다. ZrO₂ 담체는 입자가 매우 작아 Cu⁰의 분산보다는 뭉칠 수 있는 여지를 제공하므로 표면에 드러나는 Cu⁰의 수가 적게 나타난다. N₂O 분해 실험에서 알 수 있는 것은 Cu⁰ 원자의 개수이므로 사용된 담체가 ZrO₂ → Ce_xZr_{1-x}O₂ → CeO₂ 로 갈수록 담지 된 CuO를 더 쉽게 환원시켜 Cu⁰ 형태로 존재하는 것으로 해석할 수 있다. Table 3에서도 표시하였듯이 모든 다양한 담체일 경우라도 1.5% 가량의 Cu를 포함하므로 ZrO₂와 같은 담체에는 구리 성분이 효과적으로 담지 되지 못하여 별크 상태로 존재하여서 환원되기가 쉽지 않은 것으로 보인다. 여러 가지 관점으로 볼 때, 측정된 촉매에서의 노출된 Cu 표면적은 반응활성에 긍정적인 역할을 할 것으로 예상된다.

3.1.4. OSC 측정

우선적으로 본 연구에서 사용된 촉매의 Ce_xZr_{1-x}O₂ 담체만의 특성 중에서 산소저장능력을 비교하기 위하여 OSC 를 측정하였다. 결과 값을 Figure 5에 표시하였다. CeO₂의 경우 301 μmol-CO g⁻¹ 값을 가졌고, ZrO₂의 첨가에 따라 산소저장능력이 증가함을 보인다. 특히 Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂ 촉매의 경우 최대의 OSC 값인 418 μmol-CO g⁻¹을 갖는다. Cu가 담지 되지 않은 담체만의 산소저장능력은 Ce_xZr_{1-x}O₂, x = 0.7인 조성에서 최대임을 알 수 있다. 이는 Si et al.[17]이 언급 한 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂의 OSC 값인 543 μmol-CO g⁻¹ 보다 적은 값이

**Figure 5.** CO-OSC values of the Ce_xZr_{1-x}O₂ (x = 0.0 -1.0) samples (Calcined at 500°C and measured at 500°C).

기는 하나 CeO₂에 ZrO₂의 첨가에 따라 산소저장능력이 증대되고 ZrO₂의 첨가의 최적 영역이 존재하는 것은 동일한 결과로 나타난다.

또한, Trovarelli[10]는 Ce_xZr_{1-x}O₂ 물질 중에서 Ce_{0.63}Zr_{0.37}O₂의 경우, 최대의 OSC 값을 가진다고 언급하였고, 이 혼합산화물에 금속의 담지를 통해서 OSC가 3~4 배 가량 증대된다고 말한다. 이에 따라 Cu/Ce_xZr_{1-x}O₂ 촉매의 OSC 값도 증대될 것으로 예상할 수 있다. 이 물질이 가지는 산소저장능력(OSC)은 본 연구에서 수행되어진 산화반응과 밀접한 연관성으로 논의될 것이다.

3.2. CO 산화 반응 활성

3.2.1. 담체의 영향

기존연구에서는 Cu/CeO₂, Cu/Ce_{0.43}Zr_{0.57}O₂, 그리고 Cu/ZrO₂ 촉매에 대한 H₂ 과잉분위기에서의 CO 산화반응 활성을 평가하였는데, Cu/CeO₂ > Cu/Ce_{0.43}Zr_{0.57}O₂ > Cu/ZrO₂ 순으로 높은 활성을 가지는 것으로 보고하고 있다 [2]. 이는 담체를 크게 CeO₂, Ce_xZr_{1-x}O₂, 그리고 ZrO₂ 이렇게 세 가지로만 비교한 것인데, 특히 최고활성을 보여주는 CeO₂ 담체일 경우 Zr의 첨가량에 따라 물성의 긍정적인 변화를 수반할 수 있으므로 Zr 첨가량에 따른 활성평가가 필요하게 된다. Table 3은 1.4~1.8%의 Cu 담지량을 가지는 다양한 조성의 Ce_xZr_{1-x}O₂ 담체에 따른 CO 산화반응 결과를 표시한 것이다. CO의 전환율은 Cu/CeO₂ 촉매의 경우 200 °C에서 최대 활성 85.1%이었고, Cu/ZrO₂ 촉매의 경우 200 °C에서 최대 활성 16.8%로 나타났다. 그리고 x = 0.7과 0.9인 촉매에 경우에는 CO가 모두 전환됨을 보였고, 이는 170 °C 온도조건에서 최대 활성을 보이는 것으로서 200 °C에서 100% 최대 활성을 갖는 x = 0.5 촉매일 때 보다 더욱 향상된 촉매활성을 갖는다고 볼 수 있다.

2% CO, 3% O₂, 그리고 나머지 He 으로 구성된 반응기체

Table 4. Preferential oxidation activities of CO over 1% Cu/Ce_xZr_{1-x}O₂ (x = 0.0-1.0)

Catalysts	150 °C		160 °C		170 °C	
	X _{co} (%)	S _{co2} (%)	X _{co} (%)	S _{co2} (%)	X _{co} (%)	S _{co2} (%)
1% Cu/ZrO ₂	25.0	72.0	30.0	52.1	35.9	41.1
1% Cu/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	92.0	46.8	97.8	49.1	89.6	45.5
1% Cu/Ce _{0.7} Zr _{0.3} O ₂	96.6	50.0	99.9	51.3	93.5	47.8
1% Cu/Ce _{0.9} Zr _{0.1} O ₂	99.1	50.5	99.9	50.7	98.4	49.7
1% Cu/CeO ₂	77.4	65.5	82.0	82.1	86.4	63.0

GHSV = 5000 h⁻¹; Feed composition : 0.56% CO, 0.56% O₂ (λ = 2) and He balance;
Reaction temperature : 150-170 °C.

조성에서 130~200 °C 온도범위에서의 CO 산화반응은 모든 촉매에 대해서 Figure 6에서 보듯이 반응온도가 증가할수록 반응활성의 향상을 가져온다. 그리고 반응온도가 150 °C를 넘어서게 되면 모든 촉매에 대해서 현저한 활성의 상승을 불러 온다. 특히, x = 0.5, 0.7, 0.9인 촉매에 대해서는 단독금속산화물 CeO₂의 담체일 때 보다 큰 CO 전환율을 보여주고 있다.

CO 산화반응의 활성점이 촉매 표면의 Cu 금속에 있다고 볼 때, 활성점, 즉 표면에 노출된 Cu 원자 수에 대한 CO 전환반응 속도의 비교를 Figure 7에 표시하였다. 반응온도 전 구간에서 Cu/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 촉매가 최고의 값을 나타내며 이는 CO 전환율의 활성비교에서 최고였던 Cu/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ 과 Cu/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ 촉매에 비해 약 2배의 값이며, Cu/CeO₂ 에 대하여는 4배에 달하는 수치이다. 이 결과로 볼 때 x = 0.5 인 담체에 CO 산화반응에 활성점이 될 만한 Cu⁰가 가장 잘 분산되어있는 것으로 보인다. 비록 Table 2에 의해 알 수 있었던 표면에 노출된 Cu⁰의 수는 CeO₂ 담체일 때가 가장 많

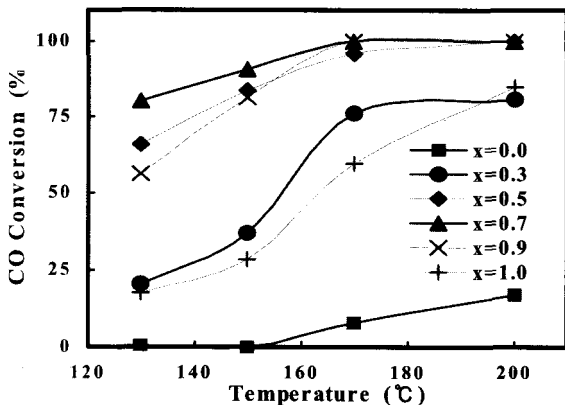


Figure 6. CO conversion(%) of CO oxidation over Cu/Ce_xZr_{1-x}O₂ : Effect of the support(Mass of catalyst = 0.15 g ; Total flow = 100 ml/min ; Feed composition : 2% CO, 3% O₂ (λ = 3) and He balance).

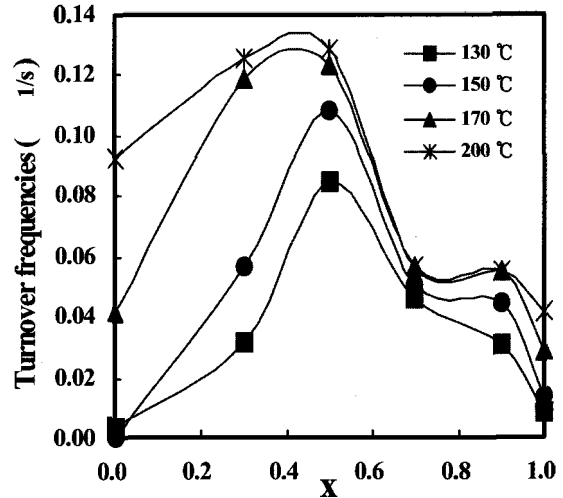


Figure 7. Turnover frequencies of CO oxidation over Cu/Ce_xZr_{1-x}O₂ : Effect of the support(Mass of catalyst = 0.15 g ; Total flow = 100 ml/min ; Feed composition : 2% CO, 3% O₂ (λ = 3) and He balance).

았지만, CO 산화반응 활성 결과를 통해 볼 수 있는 것은 표면 Cu⁰의 개수만이 활성점이 아니라는 것이다. 이 점에 관하여는 후반부에 다시 논할 것이다. 우선적으로 다양한 담체에 대한 효과를 알아보려고 할 때, ZrO₂는 말할 것도 없이 CeO₂ 단독 금속산화물 담체를 사용할 때 보다 ZrO₂가 첨가된 촉매에서 CO 산화반응의 활성이 향상되는 것을 확인할 수가 있다.

Figure 5에서 촉매의 산소저장능력(OSC)과 Figure 6의 CO 산화반응활성을 연관시켜 보면, x = 1.0 일 때, 즉 Cu/CeO₂ 촉매보다 높은 활성을 나타내는 x = 0.5, 0.7, 0.9 촉매들은 모두 OSC 값 또한 큰 값을 가진다. 비록 이들의 표면에 노출된 Cu⁰의 수는 Cu/CeO₂보다 적게 나타나지만, 결국, CO 산화반응에 있어서 촉매의 활성을 결정짓는 또 다른 인자인 산소저장능력(OSC)의 영향이라 할 수 있다. Cu⁰의 표면 분산 정도 역시 활성 요소로 작용한다고 볼 수 있는 것은, x = 0.5 촉매의 경우 OSC 값이 가장 큰 것은 아니지만 Cu 금속의 표면 노출이 효과적으로 존재하기 때문에 CO 산화반응에 활성은 x = 0.7 촉매와 비견될 만하기 때문이다.

3.2.2. 반응물 조성의 영향

CO 산화반응에서 산소농도에 따른 영향을 각기 다른 조성의 Cu/Ce_xZr_{1-x}O₂ 촉매에서 활성평가를 실시하였다. 단순히 CO 산화반응 활성으로 평가할 때 모든 촉매에 대해서 Figure 8에서와 같이 대체로 λ 값이 화학반응 양론비 1보다 클수록, 즉, 산소가 과잉으로 공급되었을 경우 CO의 전환율이 증가하였다. 산소 과잉정도에 대한 영향은 Figure 8에 표시하였는데, x = 0.7 과 0.9인 촉매에서 100%의 CO 전환율을 보이는 가장 낮은 온도인 170 °C 조건에서의 결과이다. 또한 더 낮은 온도조건에서도 동일 결과를 나타낸다. 현재까

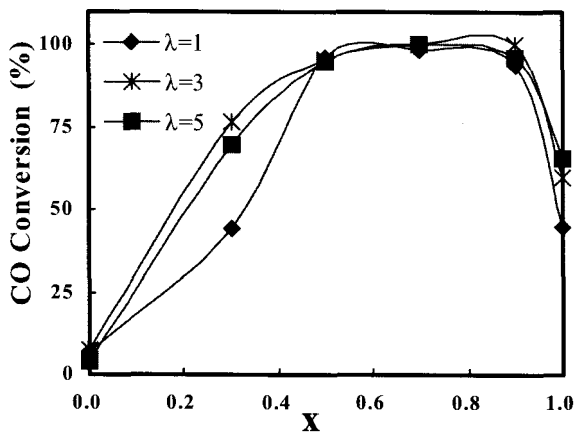


Figure 8. CO conversion(%) of CO oxidation over $\text{Cu/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$: Effect of the oxygen excess(λ)(Mass of catalyst = 0.15 g ; Total flow = 100 ml/min ; Feed composition : 2% CO, 1-5% O_2 ($\lambda = 1-5$) and He balance ; Reaction temperature : 170 °C).

지 진행된 연구결과를 참고하여 수소가 존재하는 반응물조건과 200 °C를 넘게 되는 온도조건을 고려해 볼 때, CO의 산화반응은 발열반응이며, 불필요한 과잉의 산소가 존재할 때 CO의 CO_2 로의 선택성이 떨어지게 되므로 적절한 과잉 비율의 산소를 공급해 줄 필요가 있다[8, 9]. 본 실험에서의 CO 산화반응의 활성은 $\lambda = 3$ 정도로 산소 과잉인 조건에서 최대 전환율에 도달하였으므로 더 이상의 과잉 산소를 공급할 필요 없이 $\lambda = 3$ 를 적정 과잉산소 농도로 선정하고 다른 변수를 적용하여 활성을 비교해본다.

3.3. 선택적 산화 반응 활성

여러 가지 $\text{Cu/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 촉매의 CO 산화 활성평가에 있어서 H_2 를 더욱 광범위 포함하는 실제 공정과 흡사한 PROX 반응물 조성 (77% H_2 , 0.56% CO, 0.56% O_2)에서 선택적인 산화반응에 대한 활성을 검토하였다. CO 산화반응에서 높은 활성을 나타낸 $x = 0.5, 0.7, 0.9$ 촉매에 대해서 수행하였고, 이들 담체 효과를 비교하기 위해서 단독금속산화물 형태의 담체를 사용한 촉매(Cu/CeO_2 , Cu/ZrO_2)에 대해서도 활성평가가 되었다. 170 °C를 초과하는 반응온도에서는 H_2 수화반응이 진행되므로 목적반응의 활성을 최대화할 수 없으므로 그 이하의 온도를 선택하여 진행하였다. Table 4에는 반응온도 150, 160, 170 °C에서의 PROX 등온반응 실험결과를 나타내었다.

Cu/CeO_2 촉매는 혼합금속산화물 형태의 담체인 $\text{Cu/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.5\sim 0.9$) 촉매 보다 낮은 활성을 나타내며, Cu/ZrO_2 은 CO 전환율이 35% 내외 정도로 낮은 활성을 보인다. CeO_2 단독 금속산화물 담체를 사용한 촉매의 활성은 CO 전환율이 이 반응온도 영역에서 80% 내외를 보이고 있고, 담체에 Zr이 소량 첨가된 경우의 촉매 성능은 CO 전환율을 90%

이상 끌어올릴 정도로 향상되었다. 특히 $\text{Cu/Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 과 $\text{Cu/Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 촉매의 경우는 반응온도 160 °C에서 99.9%의 CO 전환율을 보이게 되며 50%의 선택도를 갖는다. 즉, 0.56%의 O_2 가운데 절반이 CO와 반응하여 CO_2 로 전환되고, 나머지 0.28%의 O_2 가 H_2 와 반응하여 H_2O 로 전환되었음을 의미한다. 이러한 결과는 Rosso et al.[7]이 제시한 1% Pt/3A-zeolite 촉매의 경우 반응온도 170-220 °C에서의 $X_{\text{CO}} > 95$, $S_{\text{CO}_2} = 25\sim 35\%$ 인 활성과 비교해 볼 때, 본 연구의 촉매활성이 귀금속 촉매에 견줄만한 수준에 이르렀고, 특히 선택도는 더욱 향상된 양상을 보여준다. 또한, 같은 구리 금속 촉매를 적용한 Mariño et al.[1]의 1% $\text{Cu/Ce}_{0.63}\text{Zr}_{0.37}\text{O}_2$ 촉매활성은 CO의 전환율에서 75%를 넘지 못하는 것과 비교해 볼 때, 본 연구에서의 새로운 촉매 합성법의 시도와 담체의 조성이 촉매활성에 긍정적인 영향을 준 것을 알 수 있다.

이처럼 PROX 반응에서 고효성을 갖는 $\text{Cu/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0.5\sim 0.9$) 촉매들은 반응온도 160 °C에서 최대 활성을 보이는데 170 °C 근방의 고온에서부터는 CO 전환율과 CO가 원하는 목적물질인 CO_2 로 전환되는 척도를 나타내는 선택도 (S_{CO_2})가 함께 감소하는 경향을 보인다. 이는 보다 높은 온도에서 CO의 산화반응이 H_2 의 수화반응과 더욱 경쟁적으로 되는 것에 기인한다[9]. 따라서 이들 고효성 촉매들의 최적 반응온도는 150~160 °C가 된다.

$\text{Cu/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 촉매의 PROX 활성을 제공하는 인자로는 산소저장능력(OSC)과 Cu^0 의 표면분산도를 동시에 들 수 있다. OSC의 최대값을 가지는 $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ 담체만으로는 130~200 °C 범위의 반응온도에서 PROX 활성을 가지지 않는 것을 확인한 바 있으며, 최대의 Cu^0 표면 분산도를 가지는 Cu/CeO_2 에 경우에도 Table 4에서 보듯이 PROX 반응에서 최대 활성을 갖지 못한다. 이는 높은 OSC를 가지는 담체와 촉매 표면에 적절히 노출된 Cu^0 수로 인한 상호작용이 PROX 반응에서 활성점을 제공하는 것으로 판단된다. 이는 Trovarelli[10]가 제시하는 OSC 공정에서의 기초단계 중 하나와 접목시켜 고찰된 것인데, 이들 촉매의 담체표면에서 산소를 흡착, 활성화시켜 활성금속으로의 이동이 이루어져, Cu^0 에 흡착된 일산화탄소와의 반응을 용이하게 한다고 볼 수 있는 것이다.

4. 결론

연료전지 발전시스템에서의 CO의 선택적 산화반응 ($\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$)을 위한 기존의 귀금속 촉매에 비견할 만한 비귀금속 촉매로서 $\text{Cu/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 계 촉매를 제조하고 이들의 촉매특성을 일산화탄소 산화반응 과 수소 존재 하에서의 일산화탄소에 대한 선택적 산화(PROX)반응을 통해 알고자 하였다.

수열합성법과 균일침전법의 조합으로 다양한 $\text{Cu/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0.0 - 1.0$) 촉매를 제조하였으며, 합성되어진 촉매는 $\text{Cu/ZrO}_2 \rightarrow \text{Cu/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu/CeO}_2$ 방향으로 갈수록 입자 크기가 커지고 Cubic의 결정이 두드러지며, 담지된 Cu 금속의 환원을 용이하게 하여 촉매표면의 Cu^0 수가 증대된

다. 산소저장능력은 담체로서 ZrO_2 ($x = 0.0$) 단독보다 CeO_2 가 첨가됨에 따라 증가하며 $x = 0.7$ 부근에서 최대임을 보였다. $Cu/Ce_xZr_{1-x}O_2$ 촉매는 단일금속산화물 담체를 가지는 촉매(Cu/CeO_2 , Cu/ZrO_2) 보다 CO 산화반응과 PROX 반응에서 높은 활성을 나타낸다. 특히, $Cu/Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x=0.0\sim 1.0$) 촉매 중에서 $Cu/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 와 $Cu/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ 촉매는 170 °C 부근의 보다 완화된 온도의 PROX 반응에서 높은 CO 전환율과 선택성을 지닌 우수한 촉매임을 확인할 수 있었다. 이러한 본 제조 촉매의 우수한 촉매성능은 촉매 표면의 적절한 활성금속 Cu^0 의 분포와 담체의 산소저장능력의 상호작용에 기인하는 것으로 판단되며, 특히 촉매표면에 존재하는 Cu^0 의 량보다는 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 담체가 지닌 산소저장능력에 의해 보다 촉매 활성이 지배받는 것으로 보인다.

향후 금속 구리 Cu^0 의 분포와 크기 및 담체 사이에 대한 상호관계를 승온흡탈착, X-선 광전자분광 실험 등을 통해 보다 상세한 데이터로부터 이해하고자 하며, 이들 촉매에서의 활성점과 반응기구에 대해 연구 검토하려고 한다.

감 사

이 논문은 2001년도 부경대학교 기성회 학술연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Mariño, F., Descorme, C., and Duprez, D., "Supported Base Metal Catalysts for the Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in the Presence of Excess Hydrogen (PROX)", *Appl. Catal. B-Environ.*, **58**(3-4), 175-183 (2005).
- Ratnasamy, P., Srinivas, D., Satyanarayana, C. V. V., Manikandan, P., Kumaran, R. S. S., Sachin, M., and Shetti, V. N., "Influence of the Support on the Preferential Oxidation of CO in Hydrogen-Rich Steam Reformates over the $CuO-CeO_2-ZrO_2$ System", *J. Catal.*, **221**(2), 455-465 (2004).
- Choudhary, T. V., and Goodman, D. W., "CO-Free Fuel Processing for Fuel Cell Applications", *Catal Today*, **77**(1-2), 65-78 (2002).
- Schubert, M. M., Kahlich, M. J., Gasteiger, H. A., and Behm, R. J., "Correlation between CO Surface Coverage and Selectivity/Kinetics for the Preferential CO Oxidation over $Pt/\gamma-Al_2O_3$ and $Au/\alpha-Fe_2O_3$: an In-Situ DRIFTS Study", *J. Power Sources*, **84**(2), 175-182 (1999).
- Wootsch, A., Descorme, C., and Duprez, D., "Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in the Presence of Hydrogen (PROX) over Ceria-Zirconia and Alumina-Supported Pt Catalysts", *J. Catal.*, **225**(2), 259-266 (2004).
- Han, Y. F., Kinne, M., and Behm, R. J., "Selective Oxidation of CO on $Ru/\gamma-Al_2O_3$ in Methanol Reformate at Low Temperatures", *Appl. Catal. B.*, **52**(2), 123-134 (2004).
- Rosso, I., Galletti, C., Saracco, G., Garrone, E., and Specchia, V., "Development of A Zeolites-Supported Noble-Metal Catalysts for CO Preferential Oxidation: H_2 Gas Purification for Fuel Cell", *Appl. Catal. B.*, **48**(3), 195-203 (2004).
- Mariño, F., Descorme, C., and Duprez, D., "Noble Metal Catalysts for the Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in the Presence of Hydrogen (PROX)", *Appl. Catal. B-Environ.*, **54**(1), 59-66 (2004).
- Park, J.W., Lee, Y.W., Jeong, J.H., Lee, D.K., Park, Y.K., and Yoon, W.L., "Selective Oxidation of CO in Hydrogen Rich Stream over $Cu-Ce/\gamma-Al_2O_3$ Catalyst Doped with Co", *Hwahak Konghak*, **41**(4), 445-452 (2003).
- Trovarelli, A., "Catalysis by Ceria and Related Materials", ICP, London (2002).
- Solinas, V., Rombi, E., Ferino, I., Cutrufello, M. G., Colón, G., and Navío, J. A., "Preparation, Characterisation and Activity of CeO_2-ZrO_2 Catalysts for Alcohol Dehydration", *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **204-205**, 625-635 (2003).
- Muccillo, E. N. S., and Ávila, D. M., "Synthesis and Characterization of Submicron Zirconia-12 mol% Ceria Ceramics", *Ceram. Int.*, **25**(4), 345-351 (1999).
- Pengpanich, S., Meeyoo, V., Rirksomboon, T., and Bunyakiat, K., "Catalytic Oxidation of Methane over CeO_2-ZrO_2 Mixed Oxide Solid Solution Catalysts Prepared via Urea Hydrolysis", *Appl. Catal. A-Gen.*, **234**(1-2), 221-233 (2002).
- Thammachart, M., Meeyoo, V., Risksomboon, T., and Osuwan, S., "Catalytic Activity of CeO_2-ZrO_2 Mixed Oxide Catalysts Prepared via Sol-Gel Technique: CO Oxidation", *Catal. Today*, **68**(1-3), 53-61 (2001).
- Masui, T., Fujiwara, K., Peng, Y., Sakata, T., Machida, K. I., Mori, H., and Adachi, G. Y., "Characterization and Catalytic Properties of CeO_2-ZrO_2 Ultrafine Particles Prepared by the Microemulsion Method", *J. Alloy Compd.*, **269**(1-2), 116-122 (1998).
- Stark, W. J., Maciejewski, M., Mädler, L., Pratsinis, S. E., and Baiker, A., "Flame-Made Nanocrystalline Ceria/Zirconia: Structural Properties and Dynamic Oxygen Exchange Capacity", *J. Catal.*, **220**(1), 35-43 (2003).
- Si, R., Zhang, Y. W., Li, S. J., Lin, B. X., and Yan, C. H., "Urea-Based Hydrothermally Derived Homogeneous Nanostructured $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ($x=0-0.8$) Solid Solutions: A Strong Correlation between Oxygen Storage Capacity and Lattice Strain", *J. Phys. Chem. B*, **108**(33), 12481-12488 (2004).
- Cabañas, A., Darr, J. A., Lester, E., and Poliakov, M., "Continuous Hydrothermal Synthesis of Inorganic Materials in a Near-Critical Water Flow Reactor; the One-Step Synthesis of Nano-Particulate $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ($x=0-1$) Solid Solutions", *J. Mater. Chem.*, **11**(2), 561-568 (2004).

19. Terribile, D., Trovarelli, A., Leitenburg, C. D., Primavera, A. and Dolcetti, G., "Catalytic Combustion of Hydrocarbons with Mn and Cu-Doped Ceria-Zirconia Solid Solutions", *Catal. Today*, **47**(1-4), 133-140 (1999).
20. Breen, J. P., Burch, R., and Coleman, H. M., "Metal-Catalysed Steam Reforming of Ethanol in the Production of Hydrogen for Fuel Cell Applications", *Appl. Catal. B.*, **39**(1), 65-74 (2002).
21. Song, K. C., and Kang, Y., "Preparation of High Surface Area Tin Oxide Powders by Homogeneous Precipitation Mehtod", *Mater. Lett.*, **42**(5), 283-289 (2000).
22. Evans, J. W., Wainwright, M. S., Bridgewater, A. J. and Young, D. J., "On the Determination of Copper Surface Area by Reaction with Nitrous Oxide", *Appl. Catal.*, **7**(1), 75-83 (1983).
23. Fisher, I. A., Woo, H. C., and Bell, A. T., "Effect of Zirconia Promotion on the Activity of Cu/SiO₂ for Methanol Synthesis from CO/H₂ and CO₂/H₂", *Catal. Lett.*, **44**(1-2), 11-17 (1997).
24. Anderson, J. R., "Structure of Metallic Catalysts", AP, London (1975).
25. Venezia, A.M., Pantaleo, G., Longo, A., Carlo, G.D., Casaletto, M.P., Liotta, F.L., and Deganello, G., "Relationship between Structure and CO Oxidation Activity of Ceria-Supported Gold Catalysts," *J. Phys. Chem.B*, **109**, 2821-2827 (2005).