

Ce가 첨가된 Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매의 선택적 CO 산화반응 특성

김기혁 · 구기영 · 정운호 · 윤왕래[†]
한국에너지기술연구원 수소연료전지 연구단

Preferential CO Oxidation over Ce-Promoted Pt/ γ -Al₂O₃ Catalyst

KIHYEOK KIM, KEEYOUNG KOO, UNHO JUNG, WANGLAI YOON[†]
Hydrogen and Fuel Cell Department, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro,
Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

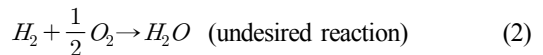
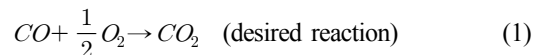
Abstract >> The effect of Ce promotion over 1wt% Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts on the CO conversion and CO₂ selectivity was investigated in preferential CO oxidation (PrOx) to reduce the CO concentration less than 10 ppm in excess H₂ stream for polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC). Ce-promoted 1wt% Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts were prepared by incipient wetness impregnation method and the loading amount of Pt was fixed at 1wt%. The content of Ce promoter which has excellent oxygen storage and transfer capability due to the redox property was adjusted from 0 to 1.5wt%. Ce-promoted 1wt% Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts exhibit high CO conversion and CO₂ selectivity at low temperatures below 150°C due to the improvement of reducibility of surface PtOx species compared with the 1wt% Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst without Ce addition. When Ce content was more than 1wt%, the catalytic activity was decreased at over 160°C in PrOx because of competitive H₂ oxidation. As a result, 0.5wt% Ce is optimal content not only to achieve high catalytic activity and good stability at low temperatures below 150°C in the presence of CO₂ and H₂O but also to minimize the H₂ oxidation at high temperatures.

Key words : Preferential CO Oxidation(선택적 CO산화), Pt-Ce/Al₂O₃ catalyst, Ceria

1. 서 론

선택적 CO 산화반응은 개질 가스 내 불순물인 CO를 제거하여 고농도 수소를 제조하는 경제적이고 효과적인 CO 정제(cleaning) 공정으로서¹⁾ 고분자 전해질 연료전지(PEMFC) 전극 촉매인 Pt의 CO 피독으로 인한 전지성능의 저하를 막기 위해 반응원료로 사용되는 수소 가스 내의 CO 농도를 10ppm 이하로 제거하기 위한 단위 반응공정이다.

개질가스 내에서 선택적 CO 산화반응은 CO 산화반응과 H₂ 산화반응이 경쟁적으로 일어나는 발열 반응으로 반응 온도가 증가함에 따라 상대적으로 빈도 인자(frequency factor)가 큰 수소 산화 반응이 우세해져 CO 선택도가 떨어지기 때문에 반응온도 조절이 중요하다²⁾.



효과적인 CO 제거를 위해서 선택적 CO 산화반응

[†]Corresponding author : wlyoon@kier.re.kr

[접수일 : 2012.11.30 수정일 : 2012.12.28 게재확정일 : 2012.12.31]

Copyright © 2012 KHNES

촉매는 넓은 온도영역(100-200°C)에서 높은 CO 전환율과 선택도를 가지며 실제 개질 가스 내에 존재하는 불순물(H₂O, CO₂)에 대한 높은 피독 저항성이 요구된다²⁾. 일반적으로 선택적 CO 산화 반응 촉매에는 Cu-CeO₂ 등의 금속산화물 촉매와 Pt, Ru, Au와 같은 귀금속 계열 촉매가 있다. 금속산화물 촉매는 귀금속 촉매에 비해 경제적이지만 작동 온도영역이 좁고 낮은 산화활성과 불순물(H₂O, CO₂)에 의해 쉽게 비활성화 되는 문제점이 있다. 반면에 우수한 CO 산화반응 활성과 안정성을 갖는 귀금속계 촉매의 경우, 고가로 인한 경제적인 제한점이 있다. 이를 해결하고자 소량의 귀금속을 고분산 담지하거나 조촉매를 첨가하여 촉매 활성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다³⁻⁶⁾.

본 연구에서는 다양한 귀금속 촉매 중에 Pt를 기본 촉매 활성성분으로 선정하였다. 일반적으로 Ru/Al₂O₃ 촉매는 온도가 상승할수록 메탄화 반응이 발생하여 수소손실이 높은 문제점이 있다⁷⁾. SiO₂, Al₂O₃, MgO와 같은 여러 담체에 Au가 담지된 촉매의 경우, 저온(<150°C)에서 매우 우수한 촉매활성을 보였으나 촉매활성이 안정적이지 못하고 제조 과정이나 전구체에 따라 촉매 활성 차이가 크기 때문에 재현성 있는 연구결과를 얻기가 힘들다고 Schubert 등이 보고한 바 있다⁸⁾. 그에 반해 Pt/Al₂O₃ 촉매는 170-230°C 온도영역에서의 우수한 촉매활성과 안전성을 보이고 부반응인 메탄화반응이 발생하지 않는 특징을 갖고 있다. 일반적으로, 작동온도범위가 80-120°C로 낮은 고분자 전해질 연료전지 적용을 위해서는 저온에서 우수한 선택적 CO 산화 반응 활성을 갖는 촉매 개발이 요구된다. Pt/Al₂O₃ 촉매는 160°C 이하의 저온 반응에서 낮은 촉매활성을 보이는 제한점이 있으며, 이를 해결하기 위해 Ce⁹⁾, K¹⁰⁾, Fe¹¹⁾, Ni¹²⁾, Co¹³⁾ 등의 비귀금속 물질을 조촉매로 첨가하여 저온활성을 향상시키는 선행 연구들이 보고된 바 있다. 뿐만 아니라, 단일성분의 Pt촉매와 Ru 촉매의 제한된 온도 영역을 넓히기 위해서 Pt-Ru 합금촉매에 대한 연구도 수행되었다¹⁴⁾. 특히, Ce를 조촉매로 첨가한 경우, Ce의 우수한 산화환원 및 산소저장 특성으로 인해 CO 산

화 활성과 선택도의 향상을 기대할 수 있다.

본 연구에서는 Pt/γ-Al₂O₃촉매에 조촉매로써 Ce를 첨가하여 저온에서 선택적 CO 산화반응의 촉매활성과 CO₂ 선택도를 향상시키고 첨가되는 Ce의 함량을 최적화하고자 하였다. 또한, 실제 개질공정에서 선택적 CO 산화반응의 중요한 반응 변수인 불순물(H₂O, CO₂)에 대한 영향을 살펴보았다.

2. 실험

2.1 촉매 제조

Chloroplatinic acid hexahydrate(H₂PtCl₆·6H₂O, Aldrich)와 Cerium(III) nitrate hexahydrate(Ce(NO₃)₃·6H₂O, Aldrich)을 Pt와 Ce전구체로 사용하였고, γ-Al₂O₃(SASOL)담체에 Pt와 Ce전구체를 녹인 혼합 용액을 함침법(incipient wetness impregnation method)으로 담지하였다. Pt 함량은 1wt%로 고정하였고 조촉매인 Ce 함량은 0-1.5wt%로 조절하였다. 제조된 촉매는 공기 분위기 하에서 400°C, 4시간 소성하였다.

2.2 특성 분석

BET 분석(Belsorp max, BEL Japan, INC.)을 통하여 제조 촉매의 비표면적을 측정을 하였다. 샘플 0.4g을 200°C 진공상태에서 3시간정도 전처리하여 -197°C에서 질소의 물리적 흡착량을 통해 샘플의 비표면적을 계산하였다. Pt 분산도와 Pt 입자크기를 계산하기 위하여 CO 화학 흡착(BEL METAL-3, BEL JAPAN INC.)을 수행하였다. 샘플 0.05g을 U자형 샘플 튜브에 넣고 분석 장치에 장착한 뒤 He 분위기 하에서 400°C까지 승온시킨 후 H₂가스로 전처리하였으며, 50°C까지 냉각하여 10% CO/He 가스를 펄스 방법으로 주입하였다. Pt 분산도는 Pt:CO = 1:1로 화학 흡착하는 것으로 가정하여 계산하였다. 제조된 촉매의 환원특성을 알아보기 위하여 H₂-TPR분석(BEL CAT B, BEL Japan, Inc.)을 수행하였다. 샘플 0.1g을 U자형 샘플튜브에 넣고 분석 장치에 장착한 후 10%

Table 1 Characteristics of 1wt% Pt-Ce/ γ -Al₂O₃ catalysts with various Ce Contents

| Ce 함량(%) | BET (m ² /g) | Metal dispersion (%) | Particle size (nm) |
|----------|-------------------------|----------------------|--------------------|
| 0.0 | 150.1 | 74.5 | 1.50 |
| 0.5 | 148.8 | 72.5 | 1.56 |
| 1.0 | 148.7 | 71.8 | 1.58 |
| 1.5 | 146.0 | 70.1 | 1.62 |

H₂/Ar가스를 흘려주면서 상온에서 500°C까지 5°C/min의 속도로 온도를 상승시키며 수소 소모량을 TCD로 측정하여 분석을 수행하였다.

2.3 실험 방법

반응기는 상압 고정층 미분 반응기를 사용하였고, 60-100mesh 크기의 촉매를 MgAl₂O₄ diluent와 혼합하여 반응기에 충전 후 반응을 수행하였다. 반응 전 촉매를 400°C에서 3시간 동안 10% H₂/N₂분위기 하에서 환원처리 하였으며 촉매층 중간에 열전대를 설치하여 반응온도를 제어하였다. 반응가스는 59% H₂, 0.61% CO, 0.61-1.22% O₂, N₂ balance로 공급하였고, 100-200°C 반응온도와 공간속도(F/W) 60,000ml/g_{cat}·h에서 수행하였다. 또한 반응실험에서 CO₂와 H₂O의 영향을 살펴보기 위하여 1.22% O₂, 0.61% CO, 59% H₂, N₂ balance를 고정된 뒤 16% CO₂와 19% H₂O를 첨가하여 실험하였다. 반응 후 가스는 트랩을 거쳐 수분 제거 후 micro GC (Agilent 3000)을 통해 성분을 분석하였다. CO 선택적 산화반응에 있어 CO 전환율, O₂ 전환율, CO₂ 선택도는 다음 식들을 이용하여 계산하였다.

$$CO \text{ Conversion}(\%) = \frac{[CO]_{IN} - [CO]_{OUT}}{[CO]_{IN}} \times 100 \quad (3)$$

$$O_2 \text{ Conversion}(\%) = \frac{[O_2]_{IN} - [O_2]_{OUT}}{[O_2]_{IN}} \times 100 \quad (4)$$

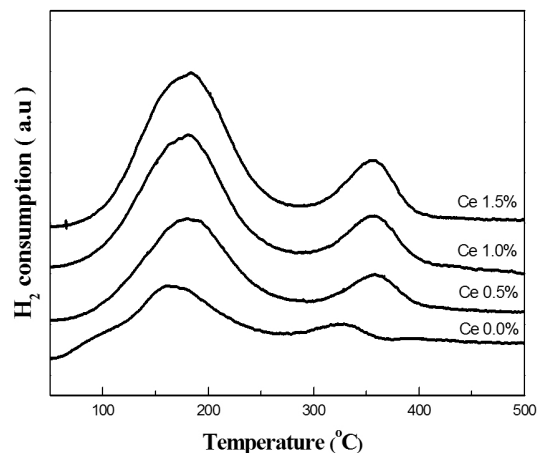
$$CO_2 \text{ Selectivity}(\%) = \frac{0.5 \times \{ [CO]_{IN} - [CO]_{OUT} - [CH_4]_{OUT} \}}{[O_2]_{IN} - [O_2]_{OUT}} \times 100 \quad (5)$$

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 촉매 특성분석

Ce를 조촉매로 첨가한 1wt% Pt-Ce/ γ -Al₂O₃ 촉매에서 Ce 함량별 제조 촉매의 비표면적, Pt 분산도와 입자크기의 특성분석 결과를 Table 1에 정리하였다. Ce 함량이 증가할수록 촉매의 비표면적과 Pt 분산도는 약간 감소하였고 이에 따른 Pt 입자크기가 증가하였다.

Fig. 1는 제조 촉매의 환원피크를 나타낸 것으로 Ce 함량에 따른 환원특성의 차이를 살펴보았다. 모든 제조 촉매는 180°C와 350°C 사이에서 유사한 환원피크가 나타났으며 180°C 부근의 환원피크는 surface PtOx species 환원에 기인한 것이며, 330°C 부근에 나타나는 환원 피크는 PtOx species to support interaction에 기인한 것이다¹⁵⁾. 특히, Ce를 첨가한 경우 330°C 부근의 환원피크는 고온으로 이동하였는데 이는 bulk CeO₂의 환원에 기인한 것으로 설명할 수 있다¹⁶⁾. 또한, Ce 함량이 증가함에 따라 흡착되는 수소의 양도 증가하였다. Ce 함량이 증가함에 따라 Pt 분산도는 약간 감소하였으나 오히려 촉매의 환원성은 증가하였는데 이는 Ce의 산화환원 특성(redox property)에 기인한 것이다⁹⁾. 이를 통해 Ce 첨가는 촉매의 비

**Fig. 1** H₂-TPR patterns of 1wt% Pt-Ce/ γ -Al₂O₃ catalysts with various Ce contents

표면적과 Pt 분산도에 대한 영향보다는 환원 특성 향상과 밀접한 관련이 있으며 이는 저온에서 촉매활성 증가에 영향을 미칠 것으로 예상된다.

3.2 선택적 CO 산화반응

Fig. 2는 선택적 CO 산화반응에서 Ce 함량에 따른 1wt% Pt-Ce/ γ -Al₂O₃ 촉매의 CO 전환율, O₂ 전환율, CO₂ 선택도를 살펴본 결과이다. Ce를 첨가하지 않은 1wt% Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매는 140°C 이하의 저온 반응에서 CO 전환율이 45%로 매우 낮은 CO 산화 반응 특성을 보인 반면, Ce를 첨가한 1wt% Pt-Ce/ γ -Al₂O₃ 촉매는 모두 CO 전환율이 100%로 크게 증가하였다. Ce함량별 제조촉매의 선택적 CO 산화 반응 결과로부터 Ce 함량이 증가할수록 Pt 분산도는 감소하였으나, 오히려 저온에서의 촉매 활성이 향상됨을 확인하였다. 이는 앞서 언급하였듯이 Ce의 산화환원 특성에 의한 저온 환원성 향상으로 저온에서 CO 산화반응성과 선택성이 증가한 것이다.

Ce를 첨가하지 않은 촉매는 180°C 이상에서 CO 전환율이 감소하였는데, 이는 고온에서 경쟁적으로 일어나는 H₂ 산화반응에 기인한 것으로 CO보다 빈도인자가 상대적으로 큰 H₂의 산화반응이 온도가 상승할수록 반응이 더욱 우세해지기 때문이다. 반면에, Ce가 1wt% 이상 첨가된 촉매는 160°C부터 서서히 CO 전환율 감소가 나타났으며 Ce를 첨가하지 않은 1wt% Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매보다 H₂ 산화반응이 낮은 온도에서 시작됨을 확인하였다. O₂ 전환율은 140°C 이하의 온도영역에서는 CO 전환율과 비슷한 경향을 보였으나, 160°C 이상에서는 모두 100%의 O₂ 전환율을 보였다. 이러한 CO전환율과 O₂ 전환율간의 차이는 앞서 설명한 바와 같이 160°C 이상에서의 부반응인 H₂ 산화반응에 의한 O₂ 소모에 기인한 것이다. 또한 CO₂ 선택도 역시 Ce 함량이 증가할수록 160°C 이상에서 감소하였다. 이러한 결과는 Liu 등¹⁷⁾의 선행연구와 일치한 결과로 산화환원 특성이 우수한 Ce를 조촉매로 첨가한 경우, H₂ 산화 반응을 더욱 촉진시켜 CO 산화반응에 대한 선택도가 감소하게 된다.

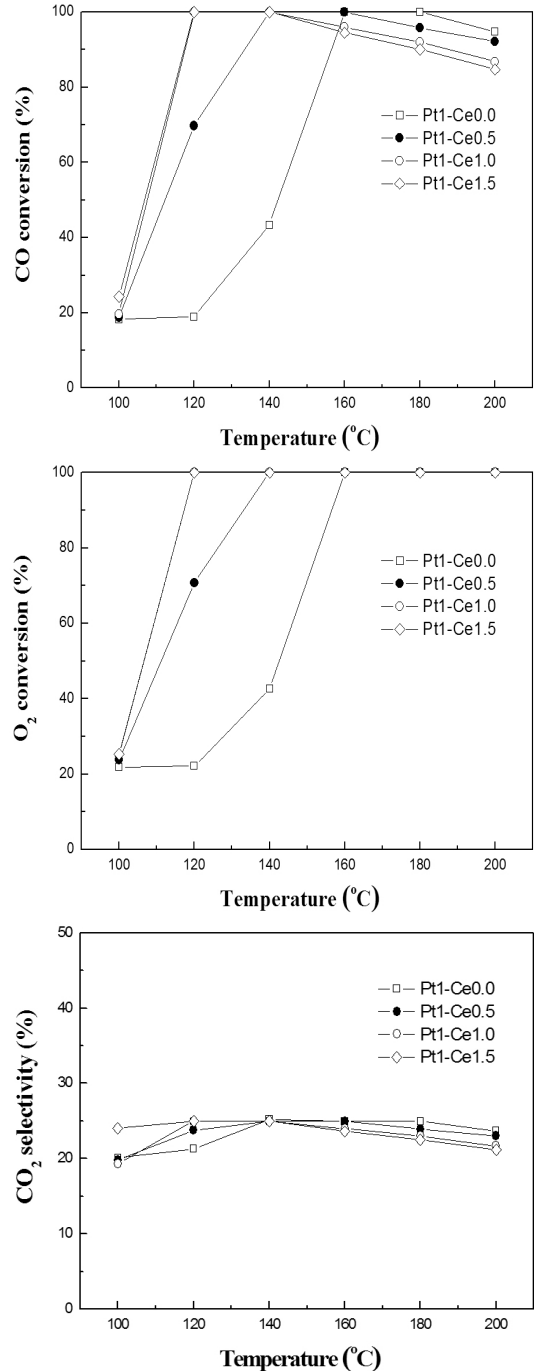


Fig. 2 CO conversion, O₂ conversion and CO₂ selectivity with the reaction temperatures over 1wt% Pt-Ce/ γ -Al₂O₃ catalysts with various Ce contents (reaction condition: 0.61% CO, 1.22% O₂, 59% H₂, N₂ as balance, F/W=60,000ml/g_{cat}·h)

반응 온도 영역에 따른 제조 촉매의 CO전환율과

Table 2 Reaction results over 1wt% Pt-Ce/ γ -Al₂O₃ catalysts with various Ce contents under different feed composition at 140°C

| Feed composition | CO conversion (%) | | O ₂ conversion (%) | | CO ₂ selectivity (%) | |
|---|-------------------|--------|-------------------------------|--------|---------------------------------|--------|
| | Ce0.5% | Ce1.0% | Ce0.5% | Ce1.0% | Ce0.5% | Ce1.0% |
| 0.61% CO, 1.22% O ₂ , 59% H ₂ in N ₂ | 100 | 100 | 100 | 100 | 25 | 25 |
| 0.61% CO, 1.22% O ₂ , 19% H ₂ O, 59% H ₂ in N ₂ | 100 | 100 | 100 | 100 | 25 | 25 |
| 0.61% CO, 1.22% O ₂ , 16% CO ₂ , 59% H ₂ in N ₂ | 99.2 | 93.3 | 100 | 100 | 24.9 | 22.6 |
| 0.61% CO, 1.22% O ₂ , 19% H ₂ O, 16% CO ₂ , 59% H ₂ in N ₂ | 100 | 95.2 | 100 | 100 | 25 | 23.8 |

CO₂ 선택도를 고려하여 0.5wt% 와 1.0wt% Ce를 첨가한 촉매의 반응 변수에 대한 영향을 살펴봄으로써 실제 공정에 적용 가능한 선택적 CO 산화반응용 Pt-Ce/ γ -Al₂O₃ 촉매의 Ce 함량을 최적화하고자 하였다.

3.3 불순물 (H₂O, CO₂) 영향

실제 개질가스 내에 존재하는 불순물(H₂O, CO₂)은 선택적 CO 산화반응 촉매의 반응 활성을 감소시키므로 이에 대한 저항성이 있는 촉매가 요구되어진다. 앞서 140°C 이하의 저온에서 향상된 CO 산화 활성을 보인 0.5wt%와 1.0wt% Ce를 첨가한 Pt-Ce/ γ -Al₂O₃ 촉매의 불순물에 대한 영향을 살펴보았으며 그 결과를 Table 2에 정리하였다.

반응 가스 내 H₂O이 존재하는 경우에 각각의 촉매 모두 100%의 CO 전환율을 보이며 촉매활성 저하가 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 반응가스 내 H₂O의 해리 흡착으로 촉매 표면에 형성된 수산기가 O₂보다 더 나은 산화제로 작용하여 산화 속도를 증가시키므로써 CO 전환율이 증가한 것으로 Manasilp 등은 설명하였다²⁾.

반응 가스 내 CO₂가 존재하는 경우, Pt-Ce/ γ -Al₂O₃ 촉매 모두 CO 전환율과 CO₂ 선택도가 감소하였다. 그러나, 0.5wt% Ce가 첨가된 촉매의 CO전환율과 CO₂ 선택도는 99.2%와 24.9%로 1wt% Ce가 첨가된 촉매의 CO전환율(93.3%)과 CO₂ 선택도(22.6%)보다 높았다. CO₂ 첨가로 인한 촉매활성 감소의 이유는 활성산소를 제공하는 Pt 결정과 알루미늄의 계면 사

이에 CO₂가 흡착되어 산소이동을 제한하기 때문이다²⁾. 마찬가지로, Ce 첨가량이 증가함에 따라 CO₂ 불순물에 의한 촉매 산화활성 및 선택도 감소가 뚜렷하게 나타남을 확인하였다.

H₂O와 CO₂가 동시에 존재하는 경우, 0.5wt% Ce를 첨가한 촉매는 CO₂만 존재하는 경우보다 오히려 CO 산화 활성이 향상되어 100% CO전환율을 보였다. 반면에 1.0wt% Ce를 첨가한 촉매는 CO₂에 의한 산화활성 감소 영향이 커 CO 전환율은 95.2%, CO₂ 선택도는 23.8%를 보였다. 그러나 두 촉매 모두 CO₂만 단독으로 존재할 경우보다 약간 CO전환율과 CO₂ 선택도가 증가하였는데 이는 H₂O에 의한 산화활성 상승효과가 CO₂에 의한 산화활성 감소효과보다 큰

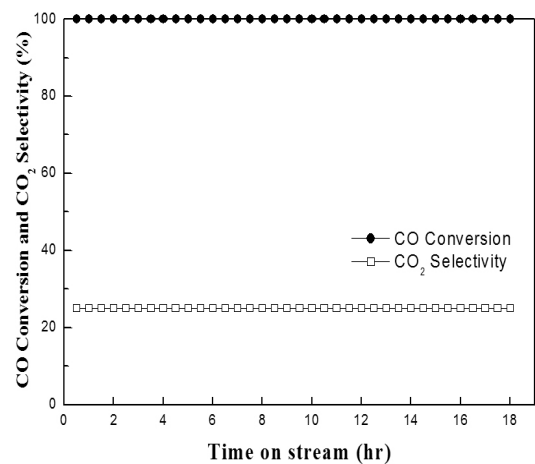


Fig. 3 CO conversion and CO₂ selectivity with time on stream(TOS) over 1wt%Pt-Ce/ γ -Al₂O₃ catalyst with 0.5%Ce (reaction condition: 0.61% CO, 1.22% O₂, 59% H₂, 19% H₂O, 16% CO₂, N₂ as balance, T=140°C, F/W=60,000ml/g_{cat}·h)

것으로 볼 수 있다²⁾.

불순물(H₂O, CO₂) 영향을 살펴본 결과, 140°C의 저온 영역에서 Ce를 첨가한 Pt-Ce/ γ -Al₂O₃ 촉매의 불순물(H₂O, CO₂)에 의한 촉매활성 감소 영향은 크지 않은 것으로 확인되었다. 그 중에서 0.5% Ce를 첨가한 Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매는 불순물(H₂O, CO₂)에 대한 높은 저항성으로 우수한 CO 산화 활성과 CO₂ 선택성을 보였다.

Fig. 3은 0.5% Ce를 첨가한 Pt-Ce/ γ -Al₂O₃ 촉매의 반응 안정성을 살펴보기 위해 불순물(H₂O, CO₂)이 존재하는 조건에서 140°C에서 18시간동안 선택적 CO 산화 반응을 수행한 결과이다. CO 전환율과 CO₂ 선택도는 각각 100%와 25%로 반응 시간동안 안정한 반응 활성을 보였으며, O₂ 전환율 역시 100%를 유지하며 CO 전환율과 같은 경향을 보였다. 결과적으로, 0.5% Ce를 첨가한 1wt%Pt-0.5wt%Ce/ γ -Al₂O₃ 촉매가 H₂O와 CO₂ 불순물이 동시에 존재하는 경우에서도 우수한 CO 산화활성과 안정성을 보이는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 150°C 이하의 저온에서 Pt촉매의 CO 산화반응 활성을 향상시키기 위해 Ce를 조촉매로 첨가하여 1wt% Pt-Ce/ γ -Al₂O₃ 촉매를 제조하였다. Ce 함량이 증가할수록 Pt 분산도는 약간 감소하였으나 Ce의 산화환원특성으로 인한 저온에서 촉매의 환원성이 증가하여 150°C이하에서 촉매의 CO 산화 활성이 크게 향상되었다. 그러나, Ce함량을 1wt% 이상으로 첨가할 경우, 경쟁반응인 H₂ 산화반응이 함께 촉진되어 160°C 이상에서는 CO 전환율과 CO₂ 선택도가 감소하였다. Pt-Ce/ γ -Al₂O₃ 촉매의 실제 개질가스 내에 존재하는 불순물(H₂O, CO₂)에 대한 영향을 살펴본 결과, 0.5wt% Ce를 첨가한 Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매가 불순물 피독에 대한 저항성이 가장 우수하였으며, 140°C의 저온 반응에서 불순물(H₂O, CO₂) 존재 하에서도 100%의 CO 전환율을 유지하며 안정한 CO 산화 활성을 보였다. 결과적으로, Ce 첨가를 통

한 Pt촉매의 저온 환원성 향상으로 150°C 이하의 저온에서 CO 산화 반응활성과 CO₂ 선택성을 향상시킬 수 있었다.

후 기

본 연구는 지식경제부 신재생융합원천기술개발사업(20123010040010) 및 한국에너지기술연구원 주요 사업의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. J. L. Ayastuy, M. P. Gonzalez-Marcos, M. A. Gutierrez-Oriz, "Promotion Effect of Sn in Alumina-supported Pt Catalysts for CO-PROX", *Catalysis Communications*, Vol. 12, 2011, pp. 895-900.
2. A. Manasilp, E. Gulari, "Selective CO Oxidation over Pt/alumina Catalysts for Fuel Cell Applications", *Applied Catalysis B:environmental*, Vol. 37, 2002, pp. 17-25.
3. M. Echigo, T. Tabata, "A Study of CO Removal on an Activated Ru Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cell Applications", *Applied Catalysis A:General*, Vol. 251, 2003, pp. 157-166.
4. J. L. Ayastuy, M. P. Gonzalez-Marcos, M. A. Gutierrez-Oriz, "Effect of Process Variables on Pt/CeO₂ Catalyst Behaviour for the PROX Reaction", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 31, 2006, pp. 2231-2242.
5. J. W. Park, J. H. Jeong, W. L. Yoon, C. S. Kim, D. K. Lee, "Selective Oxidation of CO in Hydrogen-rich stream over Cu-Ce Catalyst promoted with Transition Metals", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 30, 2005, pp. 209-220.
6. H. J. Eom, K. Y. Koo, U. H. Jung, Y. W. Rhee, W. L. Yoon, "Preparation of Highly Dispersed Ru/ α -Al₂O₃ Catalyst for Preferential CO Oxidation", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 21, 2010, pp. 390-397.

7. C. Y. Huang, Y. Y. Chen, C. C. Su, C. F. Hsu, "The Cleanup of CO in Hydrogen for PEMFC Applications using Pt, Ru, Co, and Fe in PROX Reaction", *Journal of Power Sources*, Vol. 174, 2007, pp. 294-301.
8. M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. V. V. Veen, M. Muhler, V. Plzak, R. J. Behm, "CO Oxidation over Supported Gold Catalysts—"Inert" and "Active" Support Materials and Their Role for the Oxygen Supply during Reaction", *Journal of Catalysis*, Vol. 197, 2001, pp. 113-122.
9. I. H. Son, "Study of Ce-Pt/ γ -Al₂O₃ for the Selective Oxidation of CO in H₂ for Application to PEFCs: Effect of Gases", *Journal of Power Sources*, Vol. 159, 2006, pp. 1266-1273.
10. Y. Minemura, S. Ito, T. Miyao, S. Naito, K. Tomishige, K. Kunimori, "Preferential CO Oxidation Promoted by the Presence of H₂ over K-Pt/Al₂O₃", *Chemical Communications*, 2005, pp. 1429-1431.
11. X. Liu, O. Korotkikh, R. Farrauto, "Selective Catalytic Oxidation of CO in H₂: Structural Study of Fe oxide-promoted Pt/alumina Catalyst", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 226, 2002, pp. 293-303.
12. E. Y. Ko, E. D. Park, K. W. Seo, H. C. Lee, D. H. Lee, S. H. Kim, "Pt-Ni/ γ -Al₂O₃ Catalyst for the Preferential CO Oxidation in the Hydrogen Stream", *Catalysis Letters*, Vol. 110, 2006, pp. 275-279.
13. J. Yan, J. Ma, P. Cao, P. Li, "Preferential Oxidation of CO in H₂-Rich Gases over Co-Promoted Pt/ γ -Al₂O₃ Catalyst", *Catalysis Letters*, Vol. 93, 2004, pp. 55-60.
14. S. Y. Shin, O. S. Alexeev, M. D. Amiridis, "Structure and Reactivity of Pt-Ru/SiO₂ Catalysts for the Preferential Oxidation of CO under Excess H₂", *Journal of Catalysis*, Vol. 243, 2006, pp. 329-339.
15. H. S. Roh, D. W. Jeong, K. S. Kim, I. H. Eum, K. Y. Koo, W. L. Yoon, "Single Stage Water-Gas Shift Reaction over Supported Pt Catalysts", *Catalysis Letters*, Vol. 141, 2011, pp. 95-99.
16. D. W. Jeong, J. O. Shim, W. J. Jang, H. S. Roh, "A Study of Pt/Na/CeO₂ Catalysts for Single Stage Water Gas Shift Reaction", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 23, 2012, pp.111-116.
17. H. Liu, L. Ma, S. Shao, Z. Li, A. Wang, "Preferential CO Oxidation on Ce-promoted Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts under H₂-rich Atmosphere", *Chin J. Catal.*, Vol. 28, 2007, pp. 1077-1082.