

졸-겔법에 의한 CuO-CeO₂ 복합 산화물 촉매의 제조 및 CO의 선택적 산화반응에 응용

황재영 · 함현식[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과

(2017년 11월 2일 접수: 2017년 11월 19일 수정: 2017년 11월 28일 채택)

Preparation of CuO-CeO₂ mixed oxide catalyst by sol-gel method and its application to preferential oxidation of CO

Jae-Young Hwang · Hyun-Sik Hahm[†]

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin, 17058, Korea

(Received November 2, 2017; Revised November 19, 2017; Accepted November 28, 2017)

요약 : 고분자 전해질 연료전지의 연료에 포함된 일산화탄소의 선택적 산화를 위하여, 귀금속 촉매를 대체하기 위한 CuO-CeO₂ 복합 산화물 촉매를 졸-겔법과 공침법으로 제조하였다. 졸-겔법으로 촉매 제조 시 Cu/Ce의 비와 가수분해 비를 변화시켰다. 제조한 촉매의 활성은 귀금속 촉매(Pt/ γ -Al₂O₃)와 비교하였다. Cu/Ce의 비를 변화시키면서 제조한 촉매 중 Cu/Ce의 비가 4:16인 촉매가 가장 높은 CO 전환율(90%)과 선택도(60%)를 나타내었다. 촉매의 제조에서 가수분해 비가 증가할수록 촉매 표면적이 증가하였고, 아울러 촉매 활성 또한 증가하였다. 공침법으로 제조한 촉매와 1wt% Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매의 가장 높은 CO 전환율은 각각 82% 및 81%인 반면, 졸-겔법으로 제조한 촉매의 경우는 90%가 얻어졌다. 이는 졸-겔법으로 제조한 촉매가 공침법으로 제조한 촉매나 귀금속 촉매보다 더 높은 촉매활성을 보임을 의미한다. CO-TPD 실험을 통하여, 낮은 온도(140°C)에서 CO를 탈착하는 촉매가 본 반응에서 더 높은 촉매활성을 보임을 알 수 있었다.

주제어 : 선택적 CO 산화, CuO-CeO₂ 복합 산화물, sol-gel법, CO-TPD

Abstract : For the preferential oxidation of CO contained in the fuel of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC), CuO-CeO₂ mixed oxide catalysts were prepared by the sol-gel and co-precipitation methods to replace noble metal catalysts. In the catalyst preparation by the sol-gel method, Cu/Ce ratio and hydrolysis ratio were changed. The catalytic activity of the prepared catalysts was compared with the catalytic activity of the noble metal catalyst(Pt/ γ -Al₂O₃). Among the catalysts prepared with different Cu/Ce ratios, the catalyst whose Cu/Ce ratio was 4:16 showed the highest CO conversion (90%) and selectivity (60%) at 150°C. As the hydrolysis ratio

[†]Corresponding author
(E-mail: hahm@mju.ac.kr)

was increased in the catalyst preparation, surface area increased, and catalytic activity also increased. The highest CO conversions with the CuO-CeO₂ mixed oxide catalyst prepared by the co-precipitation method and the noble metal catalyst (1wt% Pt/ γ -Al₂O₃) were 82 and 81% at 150°C, respectively, whereas the highest CO conversion with the CuO-CeO₂ mixed oxide catalyst prepared by the sol-gel method was 90% at the same temperature. This indicates that the catalyst prepared by the sol-gel method shows higher catalytic activity than the catalysts prepared by the co-precipitation method and the noble metal catalyst. From the CO-TPD experiment, it was found that the catalyst having CO desorption peak at a lower temperature (140°C) revealed higher catalytic activity.

Keywords : preferential oxidation of CO, fuel cell, CuO-CeO₂ mixed oxide, sol-gel method, CO-TPD

1. 서론

메탄올을 연료전지의 연료원으로 사용하기 위해서는 메탄올의 개질반응(CH₃OH + H₂O → 3H₂ + CO₂)이 필요하며, 이 때 생성된 수소와 일산화탄소에 의하여 부반응으로 reverse water-gas shift reaction(CO₂ + H₂ → CO + H₂O)이 일어나며, 그에 따라 1% 정도의 일산화탄소가 포함되는 데, 이 일산화탄소가 연료전지 스택으로 들어가게 되면, 전극으로 작용하는 Pt에 강하게 흡착하여 촉매의 활성점을 막아서 연료전지의 성능을 저하시킨다[1-3]. 일반적으로, 개질기와 수성가스 전환반응을 마친 기체 중 일산화탄소의 양은 약 1%로서 고분자 전해질 연료전지의 장기운전을 위해서는 연료전지스택에 주입되는 가스 중 일산화탄소의 농도를 10 ppm 이하로 낮추어야만 한다[4].

일산화탄소를 제거하는 방법으로는 메탄화[식(1)], 선택적 산화반응[식(2)] 등이 있다[2].



메탄화는 연료전지의 연료원인 수소를 소모하기 때문에 적당하지 않다. 따라서 수소가 과량으로 존재하는 반응가스 중에서 선택적으로 일산화탄소를 제거하는 선택적 산화반응이 적절한 일산화탄소 제거법이 될 수 있다[5-6].

일산화탄소의 선택적 산화반응에 이용되는 촉매로는 주로 귀금속 계통으로서 제올라이트나 혹은 알루미늄에 담지된 백금 계열 촉매, 그리고 금 계열 촉매들이 보고되고 있다[7-13]. 이는 비

교적 낮은 온도(200°C 이하)에서 이 반응이 진행되어야 하기 때문이다[14-16]. 이런 귀금속 촉매는 활성이 우수하다는 장점을 가지고 있지만 고가이다. 따라서 근래에는 전이금속을 이용하여 이 반응을 촉진 시키고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다[17]. 그 대표적인 예로 Cu-Ce 혼합 촉매가 Cu 단독 촉매에 비해 일산화탄소 산화반응 활성이 수십 배 정도 더 우수하며, 귀금속 계열 촉매보다 오히려 더 높은 최대 활성을 보인다는 연구 결과가 있다[16~18].

본 연구는 고분자 전해질 연료전지의 전극활성을 저해하는 일산화탄소의 선택적 산화반응[PROX]을 위해 기존의 비싼 귀금속 촉매를 대체할 Cu-Ce 복합 산화물 촉매를 제조하고 이를 이용하여 일산화탄소의 선택적 산화반응을 수행하였다. 아울러 BET 표면적 측정, CO-TPD 등을 이용하여 제조한 촉매의 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조

촉매 제조에 이용된 전구체들을 Table 1에 정리하였다. 제조한 촉매의 명칭, 조성 및 제조법을 Table 2에 나타내었다.

공침법에 의한 촉매 제조는 다음과 같이 수행되었다. 금속전구체 해당량을 이온교환수에 넣고 50°C에서 1 시간 동안 교반하면서 용해시킨다. 다음 0.1 M NH₄OH 10 ml를 첨가하여 침전시킨 후, 침전물을 여과하고 12 시간 동안 건조시킨 후, 500°C에서 5 시간 동안 소성하여 촉매를

완성한다.

졸-겔법에 의한 촉매 제조 과정은 다음과 같다. 에탄올 용매를 사용하여 50°C에서 Aluminum tri-sec-butoxide(ATSB) 전구체를 넣고 교반시킨다. 산도 조절을 위하여 1 M HNO₃를 첨가하고 가수분해 반응을 위하여 물과 에탄올을 첨가하면 졸 형태의 용액이 된다. 이 용액에 Cu 및 Ce의 전구체를 첨가하여 상온으로 냉각시킨 후 촉매의 비표면적을 높이기 위하여 에틸렌글리콜 10 mL를 첨가한다. 몇 분 사이에 겔 형태의 촉매가 만들어지면 촉매의 기계적 강도와 불순물 제거를 위하여 500°C에서 5시간 동안 소성하여 촉매를 제조한다.

Table 1. Precursors for the preparation of catalysts

Precursor	Formula
Aluminum tri-sec-butoxide [ATSB]	C ₁₂ H ₂₇ AlO ₃
Cerium nitrate 6-hydrate	Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O
Copper nitrate 3-hydrate	Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O

Table 2. Catalyst naming, composition and preparation methods

Catalyst	Composition (wt%)	Preparation method	
Cat. A	Cu:Ce(4:16)	Co-precipitation	
Cat. B	Cu:Ce(3:17)	Sol-gel	[H ₂ O]/[ATSB]=5/1
Cat. C	Cu:Ce(5:15)	Sol-gel	[H ₂ O]/[ATSB]=5/1
Cat. D	Cu:Ce(4:16)	Sol-gel	[H ₂ O]/[ATSB]=5/1
Cat. E	Cu:Ce(4:16)	Sol-gel	[H ₂ O]/[ATSB]=1.5/1
Cat. F	Cu:Ce(4:16)	Sol-gel	[H ₂ O]/[ATSB]=3/1

2.2. 반응실험 및 분석

반응기는 길이 42 cm, 직경 3/8 in인 석영관을 사용하였다. 반응기체는 개질가스와 유사한 조성을 갖게 하기 위하여 H₂ 75 vol%, CO₂ 24 vol%, CO 1 vol%의 혼합기체를 구입하여 사용하였다. 반응기로 유입되는 기체의 유속은 질량유속조절기로 조절하였고, 출구 유속은 bubble flow meter로 측정하였다. 반응은 상압에서 수행하였다.

생성물의 분석은 80/100 mesh, 1/16 in ShinCarbon ST micropacked column을 장착한 GC를 이용하여 수행하였다. 원활한 분석을 위하여 GC 오븐의 온도를 40°C에서 10 분간 유지 후 분당 8°C의 속도로 200°C까지 승온시켰으며, 잔여물을 제거하기 위하여 200°C에서 3분간 더 유지시킨 후 분석을 마쳤다.

실험결과의 해석을 위하여 CO 전환율, O₂ 소비율, 선택도(소모된 산소 중 CO의 산화에 이용된 산소의 퍼센트)를 다음과 같이 정의하였다.

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

$$O_2_{consumption} (\%) = \frac{[O_2]_{inlet} - [O_2]_{outlet}}{[O_2]_{inlet}} \times 100$$

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

제조한 촉매의 표면적 측정을 위하여 Micromeritics ASAP-2010 장치를 이용하였다. CO의 흡착 및 탈착 특성을 조사하기 위하여 CO-TPD 실험을 실시하였다. CO-TPD 실험에서 He를 20 mL/min의 유속으로 흘려보내면서 300°C에서 1시간 동안 촉매를 전처리한 후 온도를 상온으로 낮추고 CO를 20분간 주입하여 흡착시킨다. 그 후 20 mL/min의 속도로 He를 주입하여 흡착되지 않은 CO를 제거 한 후, 10°C/min의 속도로 500°C까지 승온하면서 탈착되는 CO-TPD curve를 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. [H₂O]/[ATSB]의 비에 따른 Cu-Ce 졸-겔 복합 산화물 촉매의 비교

졸-겔법에 의한 촉매 제조에서 중요한 변수 중 하나인 [H₂O]/[ATSB]의 비를 1.5/1(Cat. E), 3/1(Cat. F), 5/1(Cat. D)로 변화시켜 제조한 촉매의 표면적을 측정하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 표에서 볼 수 있는 것과 같이 [H₂O]/[ATSB]의 비가 증가할수록 촉매의 표면적이 증가하는 경향을 보였다.

Table 3. Surface areas of Cu-Ce mixed oxide catalysts prepared by the sol-gel method with different $[H_2O]/[ATSB]$ ratios

$[H_2O]/[ATSB]$ ratio	1.5:1	3:1	5:1
Surface area (m^2/g)	207	245	292

촉매에 따른 일산화탄소 전환율 실험결과를 Fig. 1에 나타내었다. 실험 조건은 1 bar, O_2/CO molar ratio = 1, 유속 100 mL/min이었다. Fig. 1에서 반응온도에 따른 CO의 전환율은 150°C까지 증가하였으며 그 이상에서는 큰 변화가 없었다. 따라서 최적 반응온도는 150°C임을 확인할 수 있었다. $[H_2O]/[ATSB]$ 의 비에 따른 CO 전환율은 그 비가 5/1일 때 약 90%로 가장 높았으며, $[H_2O]/[ATSB]$ 의 비가 감소함에 따라 CO 전환율도 감소하였다.

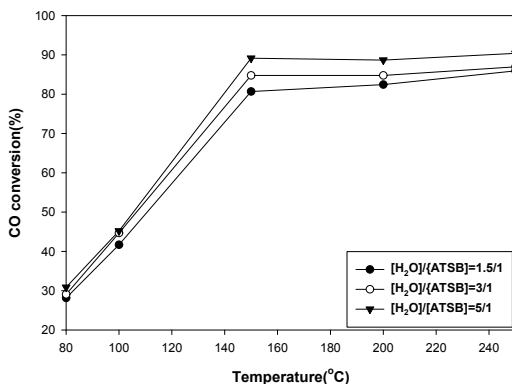


Fig. 1. CO conversion as a function of hydrolysis ratios.

$[H_2O]/[ATSB]$ 의 비에 따른 O_2 소비율을 Fig. 2에 나타내었다. $[H_2O]/[ATSB]$ 의 비에 따른 O_2 소비율에는 큰 차이가 없었으나, 반응온도가 증가함에 따라 O_2 소비율은 증가하는 것으로 나타났다. 이는 온도가 상승할수록 CO의 산화반응 및 물 합성반응에 기인하는 현상으로 추정된다.

$[H_2O]/[ATSB]$ 의 비에 따른 선택도를 Fig. 3에 나타내었다. 선택도를 보면 $[H_2O]/[ATSB]$ 의 비에 따른 큰 차이를 확인할 수는 없지만 $[H_2O]/[ATSB]$ 의 비가 가장 큰 Cat. D가 반응온도 범위(80~250°C)에서 제일 높은 선택도를 나

타냈다. 이는 표면적이 클수록 CO의 전환율과 선택도가 향상됨을 보여준다. 촉매의 활성과 선택도가 Cat. E < Cat. F < Cat. D의 순으로 증가하는 것으로 보아 촉매의 표면적이 클수록 CO의 선택적인 산화반응에 유리하게 작용함을 알 수 있었다.

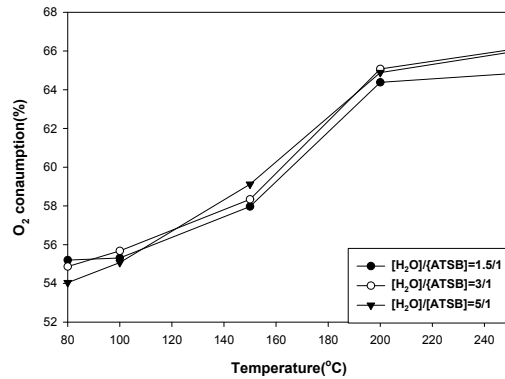


Fig. 2. O_2 consumption as a function of hydrolysis ratios.

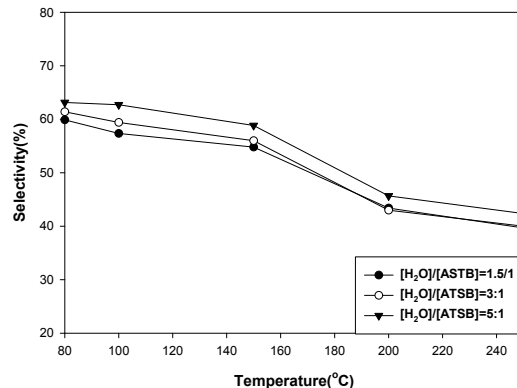


Fig. 3. Selectivity as a function of hydrolysis ratios.

3.2. [Cu-Ce] 비에 따른 졸-겔 촉매의 비교

졸-겔법으로 제조한 촉매의 Cu-Ce 비에 따른 촉매활성을 조사해 보기 위하여 가수분해비 ($[H_2O]/[ATSB]$)를 5/1로 고정하고, Cu-Ce의 함유량을 3:17 wt%, 4:16 wt%, 5:15 wt%로 각각 변화시켜 제조한 Cat. B, Cat. C, Cat. D를 이용하여 PROX 반응을 수행하였다. 반응실험 결과, CO의 전환율을 Fig. 4에, O_2 소비율을 Fig. 5에, 선택도를 Fig. 6에 각각 나타내었다.

Fig. 4를 보면, 사용한 촉매들 중 Cu-Ce의 비가 4:16인 Cat. D가 CO의 전환율과 선택도에서 우위를 보임을 알 수 있다. Cat. D는 반응온도가 130~250°C에서 Cat. B나 Cat. C보다 우수한 CO 전환율을 보임으로써 졸-겔법으로 제조한 촉매의 Cu-Ce의 비에 따라 활성에 차이가 있는 것을 확인 할 수 있었다.

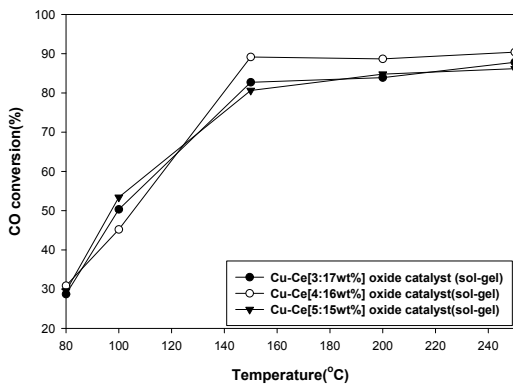


Fig. 4. CO conversion as a function of Cu-Ce ratios.

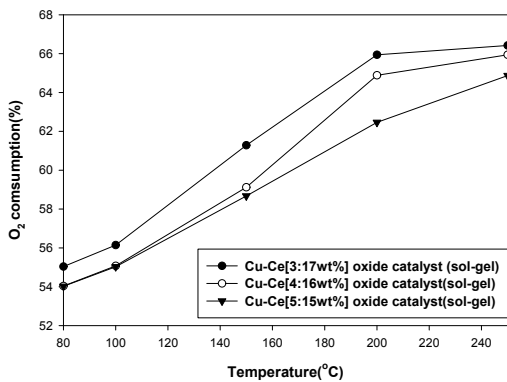


Fig. 5. O₂ consumption as a function of Cu-Ce ratios.

Fig. 5에 O₂ 소비율을 나타내었는데, Cu-Ce의 비가 3:17인 Cat. B의 O₂ 소비율이 상대적으로 높음을 볼 수 있다. 이것은 Ce의 함유량이 많아질수록 Ce 자체가 갖는 높은 산소 흡착량 때문에 CO 산화반응은 물론 물 합성 반응에까지 산소가 사용되어 O₂ 소비율이 증가한 것으로 판단된다. 반면 Ce 함유량이 상대적으로 적은 Cat. D는 반응에 필요로 하는 산소를 충분히 흡착하지 못해 CO의 산화반응 활성이 저하된 것으로 보인다.

다. 이에 따라 본 실험 결과 Cu-Ce의 비가 4:16인 Cat. D가 CO의 전환율과 선택도에서 우수한 성능을 보였고, 반응온도 150°C에서 CO 전환율이 약 90%, 선택도는 약 60%를 나타내었다.

Fig. 6에 선택도를 나타내었는데 촉매의 Cu-Ce 비에 따른 유의미한 변화는 발견되지 않았다.

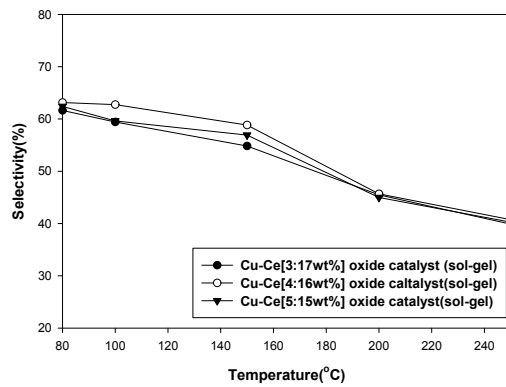


Fig. 6. Selectivities as a function of Cu-Ce ratios.

3.3. 공침법으로 제조한 촉매와 졸-겔법으로 제조한 촉매의 비교

촉매의 제조방법에 따른 차이점을 살펴보기 위하여 공침법(Cat. A)과 졸-겔법(Cat. D)으로 제조한 촉매를 이용하여 PROX 반응을 수행하였다. 그 결과, CO 전환율을 Fig. 7에, O₂ 소비율을 Fig. 8에, 선택도를 Fig. 9에 나타내었다.

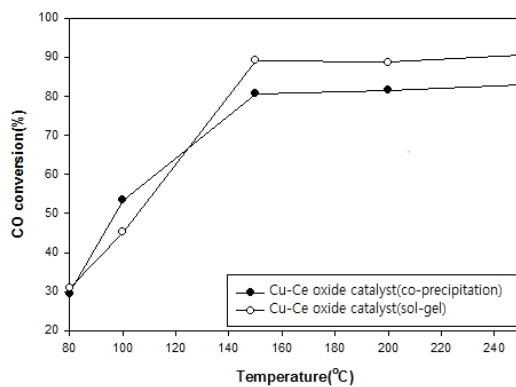


Fig. 7. CO conversions with catalysts prepared by different methods.

Fig. 7을 보면, 반응온도 150°C이상에서 공침법으로 제조한 Cat. A는 약 80%의 CO 전환율을 보였고, 졸-겔법으로 제조한 Cat. D는 약 90%의 CO 전환율을 보였다. 이로부터 졸-겔법으로 제조한 촉매가 공침법으로 제조한 촉매보다 촉매활성이 크음을 알 수 있었다.

Fig. 8을 보면, 공침법으로 제조한 Cat. A가 O₂ 소비율이 졸-겔법으로 제조한 Cat. D보다 더 많음을 볼 수 있는데 이는 CO 산화반응 외의 부반응에 소모된 것으로 추정된다.

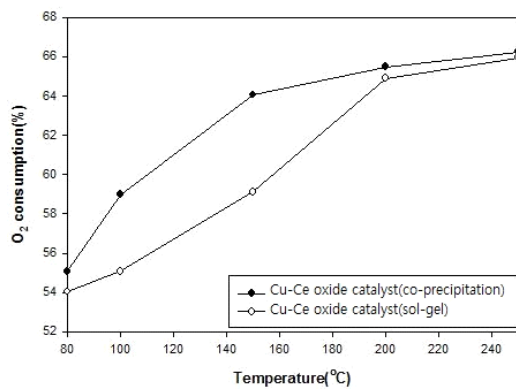


Fig. 8. O₂ consumptions with catalysts prepared by different methods.

Fig. 9의 선택도는 큰 차이를 보이지는 않았지만 공침법으로 제조한 Cat. A에 비해 졸-겔법으로 제조한 Cat. D의 경우가 약간 높았다. 이는 졸-겔법으로 제조한 촉매가 부반응을 억제하며 본 연구에서 원하는 반응을 잘 일으키는 것으로 판단된다.

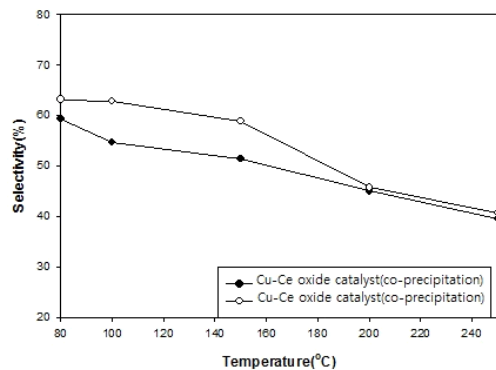


Fig. 9. Selectivities with catalysts prepared by different methods.

BET 장치를 이용하여 측정한 촉매의 표면적을 Table 4에 나타내었다. Cat. A의 비표면적은 197 m²/g이고, Cat. D는 292 m²/g로서, 졸-겔법으로 제조된 촉매의 표면적이 더 크음을 확인할 수 있었다.

Table 4. Surface areas of Cu-Ce mixed oxide catalysts prepared by different methods.

Preparation method	Co-precipitation	Sol-gel
Surface area (m ² /g)	197	292

촉매 제조방법에 따른 CO의 흡-탈착 특성을 비교해보기 위하여 CO-TPD (CO temperature programmed desorption) 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 졸-겔법으로 제조한 촉매(Cat. D)는 140°C 부근에 하나의 탈착 피크가 관찰되고, 공침법으로 제조한 촉매(Cat. A)는 140°C 부근 및 170°C 부근에서 탈착 피크를 보였다. 이로부터 공침법으로 제조한 촉매는 두 종류의 흡착점을 가지며 졸-겔법으로 제조한 촉매는 한 종류의 흡착점을 가짐을 알 수 있었다. 이로부터 약한 CO 흡착세기를 갖는 흡착점이 본 반응에서 유리함을 확인 할 수 있었다[21].

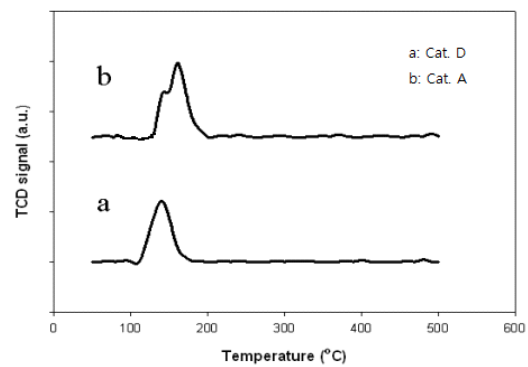


Fig. 10. CO-TPD curves for Cat. A and Cat. D.

3.4. 졸-겔법으로 제조한 촉매와 Pt/γ-Al₂O₃ 촉매와의 비교

본 연구에서 우수한 활성을 보인 Cat. D와 문헌에서 우수하다고 보고된 귀금속 촉매인

Pt[1wt%]/ γ -Al₂O₃[Aldrich]와의 반응활성을 비교 실험하였으며, 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다[11].

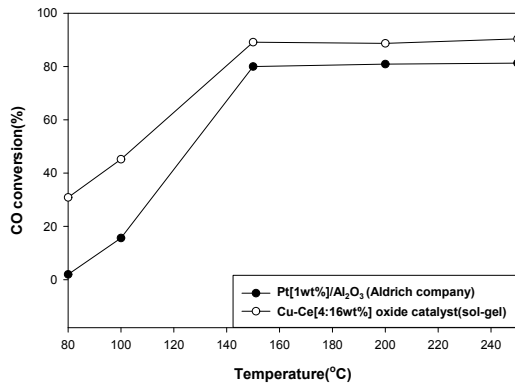


Fig. 12. CO conversions with Cat. D and commercial catalysts.

Fig. 12를 보면, 반응온도 150°C에서 CO 전환율은 Pt[1wt%]/ γ -Al₂O₃ 촉매의 경우 80%, Cat. D의 경우는 90%로 졸-겔법으로 제조한 Cat. D가 귀금속 촉매인 Pt[1wt%]/ γ -Al₂O₃[Aldrich]보다 PROX 반응에서 더 좋은 촉매활성을 보임을 알 수 있다.

Fig. 13에 선택도를 나타내었다. 반응온도가 상승함에 따라 선택도는 감소하였으며, 본 실험 범위에서 Pt[1wt%]/ γ -Al₂O₃ 촉매보다 졸-겔법으로 제조된 Cat. D가 약간 더 높은 선택도를 나타내어 본 반응에 유리함을 알 수 있었다.

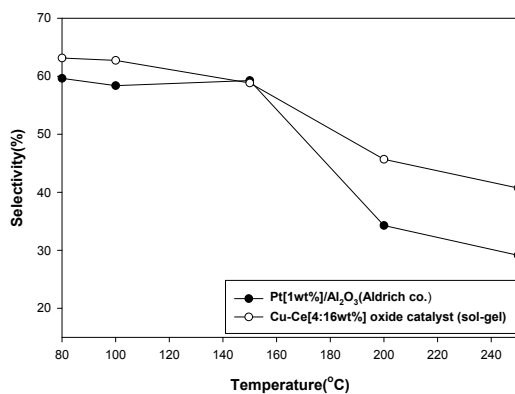


Fig. 13. Selectivities with Cat. D and commercial catalysts.

4. 결론

CuO-CeO₂ 복합 산화물 촉매를 제조하여 CO의 선택적인 산화반응에 활용한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 졸-겔법으로 제조한 촉매의 가수분해비가 증가할수록 촉매의 표면적이 증가하였으며, CO의 선택적 산화반응에서 [H₂O]/[ATSB]의 비가 5/1일 때 가장 좋은 촉매활성을 보였다. 또한 촉매의 표면적이 증가할수록 촉매의 활성이 향상됨을 확인할 수 있었다.
2. 졸-겔법으로 제조한 촉매의 Cu-Ce 함량의 영향에 대한 실험에서, 함량 변화에 따른 현저한 변화는 발견할 수 없었으나, 4:16wt%일 때 가장 좋은 촉매활성을 보였다.
3. Pt[1 wt%]/ γ -Al₂O₃ [Aldrich] 촉매와 졸-겔법으로 제조한 Cu-Ce[4:16wt%] 복합 산화물 촉매의 PROX반응 실험 결과, 졸-겔법으로 제조한 촉매가 PROX반응에서 보다 높은 촉매활성을 나타내었다.
4. 공침법과 졸겔법으로 제조한 촉매의 CO-TPD 결과 공침법으로 제조한 촉매는 140°C와 170°C 부근에서 두 개의 흡착점을 보였으며, 졸-겔법으로 제조한 촉매는 140°C 부근에서 하나의 흡착점을 보였다. 이로부터 약한 세기의 흡착점이 본 반응에 유리한 흡착점임을 알 수 있었다.
5. 졸-겔법으로 제조한 CuO-CeO₂ 복합 산화물 촉매를 이용하였을 때, CO 전환율 90%, 선택도 60%를 얻을 수 있었다.

References

1. C. D. Dudfield, R. Chen, P. L. Adock, "A compact CO selective reactor for solid polymer fuel cell powered vehicle application", *J. Power Sources*, Vol.86, pp. 214-222, (2000).
2. R. Fiorenza, C. Crisafulli, S. Scire, "H₂ purification through preferential oxidation of CO over ceria supported bimetallic Au-

- based catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.41, No.42 pp. 19390–19398, (2016).
3. S. H. Oh, R. M. Sinkevitch, "Carbon monoxide removal from hydrogen-rich fuel cell feedstreams by selective catalytic oxidation", *J. Catal.*, Vol.142, pp. 254–262, (1993).
 4. V. M. Schmidt, P. Brocherhoff, B. Hohlein, R. Menzer, U. Stimming, "Utilization of methanol for polymer electrolyte fuel cells in mobile systems", *J. Power Sources*, Vol.49, pp. 299–299, (1994).
 5. X. Guo, J. Mao, R. Zhou, "Influence of the copper coverage on the dispersion of copper oxide and the catalytic performance of CuO/CeO₂(rod) catalysts in preferential oxidation of CO in excess hydrogen", *Journal of Power Sources*, Vol.371, pp. 119–128, (2017).
 6. H. Guan, J. Lin, L. Li, X. Wang, T. Zhang, "Highly active subnano Rh/Fe(OH)_x catalyst for preferential oxidation of CO in H₂-rich stream", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.184, pp. 299–308, (2016).
 7. H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross, E. Cairns, "Carbon monoxide electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium alloys", *J. Phys. Chem.*, Vol.98, pp. 617–625, (1994).
 8. M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, R. J. Bhem, "Kinetics of the selective low-temperature oxidation of CO in H₂-rich gas over Au/ γ -Fe₂O₃", *J. Catal.*, Vol.182, pp. 430–440, (1999).
 9. R. J. H. Grisel, B. E. Nieuwenhuys, "Selective oxidation of CO, over supported Au catalysts", *J. Catal.*, Vol.199, pp. 48–59, (2001).
 10. M. M. Schubert, M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, R. J. Bhem, "Correlation between CO surface coverage and selectivity/Kinetics for preferential CO oxidation over Pt/ γ -Al₂O₃ and Au/ γ -Fe₂O₃: an in-situ DRIFT study", *J. Power Sources*, Vol.84, pp. 175–182, (1999).
 11. M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, R. J. Bhem, "Kinetics of the selective CO oxidation in H₂-rich gas on Pt/Al₂O₃", *J. Catal.*, Vol.171, pp. 93–105, (1997).
 12. M. C. Denis, G. Lalande, D. Guay, J. P. Dodelet, R. Schulz, "High energy ball-milled Pt and Pt-Ru catalysts for polymer electrolyte fuel cells and their tolerance to CO", *J. Appl. Electrochem.*, Vol.29, pp. 951–960, (1999).
 13. G. Bond, D. Thompson, *Catalysis Reviews: Science and engineering*, p.319–320, Academic Search Premier, (1999).
 14. A. Martino, A. Sault, J. S. Kawola, E. Boespflug, M. L. F. Phillips, "A sintering study of novel sol-gel based nano cluster catalysts", *J. Catal.*, Vol.187, pp. 30–38, (1999).
 15. M. Breyse, M. Guenin, B. Claudel, J. Veron, "Catalysis of carbon monoxide oxidation by cerium oxide", *J. Catal.*, Vol.28, pp. 54–62, (1973).
 16. T. X. T. Sayle, S. C. Parker, C. R. A. Catlow, "The role of oxygen vacancies on ceria surface in the oxidation of carbon monoxide", *Surf. Sci.*, Vol.316, pp. 329–336, (1994).
 17. L. Shi, G. Zhang, "Improved Low-Temperature Activity of CuO-CeO₂-ZrO₂ Catalysts for Preferential Oxidation of CO in H₂-Rich Streams", *Catalysis Letters*, Vol.146, pp. 1449–1456, (2016).
 18. W. Liu, M. Flytzanistephanopoulos, "Total oxidation of carbon monoxide and methane over transition metal oxide composite catalysts: 1. Catalyst composition and activity", *J. Catal.*, Vol.153, pp. 304–316, (1995).
 19. W. Liu, M. Flytzanistephanopoulos, "Total oxidation of carbon monoxide and methane over transition metal oxide composite catalysts: 2. Catalyst characterization and reaction-kinetics", *J. Catal.*, Vol.153, pp. 317–332, (1995).

20. G. Avgouropoulos, T. Loannides, H. K. Matralis, J. Batista, S. Hocevar, "CuO-CeO₂ mixed oxide catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen", *Catal. Lett.* Vol.73, pp. 33-40, (2001).
21. M. Haruta, "Gold as a low-temperature oxidation catalyst: factors controlling activity and selectivity", *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol.110, pp. 123-134 (1997).