

La_{0.5}Ce_{0.5}Co_{1-x}Cu_xO_{3-α} Perovskite 촉매의 선택적 CO 산화반응 및 특성 분석에 관한 연구

손정민*[†]

*전북대학교 자원·에너지공학과

Study on Catalytic Activity of the Selective CO Oxidation and Characterization Using La_{0.5}Ce_{0.5}Co_{1-x}Cu_xO_{3-α} Perovskite Catalysts

Jung Min Sohn*[†]

*Dept. Mineral Resources & Energy Engineering, Chonbuk National Univ.,
664-14 1ga Dukjin-Dong Dukjin-Gu Jeonju Jeonbuk 561-756, Korea

ABSTRACT

La_{0.5}Ce_{0.5}Co_{1-x}Cu_xO_{3-α} (x=0, 0.1, 0.3, 0.5) perovskites were prepared by coprecipitation method at pH 7 or pH 11 and its catalytic activity of selective CO oxidation was investigated. The characteristics of these catalysts were analyzed by N₂ adsorption, X-ray diffraction(XRD), SEM, O₂-temperature programmed desorption(TPD). The pH value at a preparation step made effect on particle morphology. The smaller particle was obtained with a condition of pH 7. The better catalytic activity was observed using catalysts prepared at pH 7 than pH 11. The maximum CO conversion of 98% was observed over La_{0.5}Ce_{0.5}Co_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-α} at 320°C. Below 200°C, the most active catalyst was La_{0.5}Ce_{0.5}Co_{0.9}Cu_{0.1}O_{3-α}, of which conversion was 92% at 200°C. By the substitution of Cu, the evolution of α-oxygen was remarkably enhanced regardless of pH value at preparation step according to O₂-TPD. Among the different α-oxygen species, the oxygen species evolved between 400°C and 500°C, gave the better catalytic performance for selective CO oxidation including La_{0.5}Ce_{0.5}CoO₃ in which Cu was absent.

KEY WORDS : selective CO oxidation(선택적인 CO 산화), Co based perovskite(페로브스카이트), Cu substitution(Cu 치환), O₂ TPD(산소 TPD), coprecipitation(공침법)

1. 서 론

최근 화석연료의 고갈과 심각한 환경오염 문제의 해결책으로 새로운 신 재생에너지에 대한 관심

이 부각되고 있다. 이에 따라 높은 효율을 보이고 운송수단 및 주거생활에 사용이 가능한 연료전지에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔다¹⁾. 현재 연료전지의 운전에 필요한 연료인 수소는 화석연료를 수증기개질법, 부분산화법, 자열개질법을 이용하여 개질하여 생산한다. 개질 후 연료전지의 안정적

[†]Corresponding author: jmsohn@chonbuk.ac.kr

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/CeO₃^{4,5)} 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 CO 산화반응⁸⁻¹⁰⁾ 및 NO환원반응¹¹⁾에 높은 활성을 갖는다는 연구결과가 보고된 이후 perovskite형 산화물 촉매를 선택적 CO 전환반응에 적용하기 위해 관심이 집중되어지고 있다. 본 연구진은 LaCoO₃를 기반으로하여 Ce와 Cu를 일부 치환한 촉매가 선택적 CO산화 반응에 활용 가능성이 있음을 보고하였다¹²⁾.

본 연구에서는 선택적 CO반응에 비교적 높은 활성을 보인 La_{0.5}Ce_{0.5}CoO₃ perovskite를 기반으로하여 Co에 Cu를 일부 치환하여 Cu의 첨가량과 합성 시 pH의 변화를 중심으로 선택적 CO산화반응 활성에 대한 영향을 평가하였다. 물리적 특성 분석을 위해 질소흡착을 이용한 표면적분석, 결정상태 분석, SEM을 이용한 입자 morphology를 측정하였다. 선택적 CO산화반응으로 반응활성을 평가하였으며, 촉매특성분석을 위해 산소 승온탈착 실험(TPD: temperature programmed desorption)를 수행하였다.

2. 실험

2.1 촉매의 합성

La_{0.5}Ce_{0.5}Co_{1-x}Cu_xO_{3-α}는 공침법(coprecipitation)을 이용하여 제작하였으며, 첨가 비율(x)을 0.1, 0.3, 0.5로 변화시켰다. 금속전구체로 La(NO₃)₃ · 6H₂O

[GFS 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 사용하였다.

금속전구체 수용액과 암모니아수를 혼합하여 합성된 slurry용액의 pH를 7 또는 11로 유지하면서 24시간 이상 혼합하고 이를 filtering한 후 12시간이상 110°C에서 건조하였다. 건조한 샘플들을 furnace를 이용하여 설정한 온도에서 5시간 600°C에서 소성한 후 분쇄하여 100~200 mesh 사이에 크기를 가지는 촉매를 실험에 사용하였다. 합성한 촉매의 명칭을 Table 1에 정리하였다.

표면적측정을 위해 Micromeritics의 ASAP2010을 사용하였다. 전처리로 5시간 동안 250°C 및 진공하에서 퍼지한 후 액체질소 온도에서 N₂ 흡착을 수행하여 BET법으로 계산하였다. 소성 후 산화물의 결정상을 확인하기 위하여 Cu Ka 복사의 Rigaku X-Ray 회절 시스템(XRD : DMAX-2500)을 이용하였다. 입자의 표면 morphology는 SEM (scanning electron microscopy: JSM-6400)를 이용하여 이미지를 측정하였다.

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.

Table 1 Names of prepared catalysts

Name	Catalyst Composition	pH at preparation
7LACU0	La _{0.5} Ce _{0.5} CoO _{3-α}	7
7LACU1	La _{0.5} Ce _{0.5} Co _{0.9} Cu _{0.1} O _{3-α}	7
7LACU3	La _{0.5} Ce _{0.5} Co _{0.7} Cu _{0.3} O _{3-α}	7
7LACU5	La _{0.5} Ce _{0.5} Co _{0.5} Cu _{0.5} O _{3-α}	7
11LACU1	La _{0.5} Ce _{0.5} Co _{0.9} Cu _{0.1} O _{3-α}	11
11LACU3	La _{0.5} Ce _{0.5} Co _{0.7} Cu _{0.3} O _{3-α}	11
11LACU5	La _{0.5} Ce _{0.5} Co _{0.5} Cu _{0.5} O _{3-α}	11

반응기에 공급되는 가스는 CO, H₂, O₂, N₂로 각 실린더로부터 Mass flow controller를 사용하여 유량을 조절 하였다. 선택적 CO 산화반응을 위하여 1% CO, 40% H₂, 그리고 O₂농도를 1%로 조절하고 나머지를 N₂로 총 100 cm³/min으로 반응실험을 하였다. 기체 성분분석은 80℃부터 30℃ 간격으로 수행하였다. 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.

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

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

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

2.3 산소 승온 탈착

산소 승온탈착(이하, O₂ TPD)를 대기압 하에서 수행하였다. Quartz 반응기에 0.5 g의 시료를 넣은 후, 전처리로 10%의 O₂(N₂ balance)를 흘리면서 실온에서 700℃까지 승온(10℃/min)하였다. 700℃에서 1시간동안 유지한 후, 10% 산소를 흘리면서 실온으로 냉각하였다. 실온에서 헬륨으로 기체를 치환하고 2시간 동안 헬륨을 20 cm³/min의 속도로 퍼지한 후, 헬륨을 흘리면서 10℃/min의 승온속도로 실온에서 700℃까지 승온시켰다. 온도를 증가시키면서 탈착되는 산소를 열전도검출기(TCD)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매의 물리적 특성 분석

Table 2 Specific surface area of La_{0.5}Ce_{0.5}Co_{1-x}Cu_xO_{3-a} prepared at pH 7 and calcined at 600℃

SAMPLE	SPECIFIC SURFACE AREA
7LACU1	18.6
7LACU3	16.6
7LACU5	9.3

촉매의 BET표면적을 Table 2에 나타내었다. 최고 표면적은 18.6 m²/g이었으며, Co위치에 치환된 Cu의 양이 증가할수록 표면적은 감소하는 경향을 보였다.

Fig. 1은 pH 7에서 합성한 La_{0.5}Ce_{0.5}Co_{1-x}Cu_xO_{3-a}의 Cu양의 변화에 따른 XRD결과를 나타내었다. ★는 LaCoO₃, ●는 La₂O₃, ▲는 Co₃O₄ 결정을 나타내고 있다. 600℃에서 소성한 후 XRD 결과는 LaCoO₃결정과 La₂O₃결정 및 Co₃O₄ 결정이 같이 관찰되고 있다. Cu의 양이 늘어남에 따라 LaCoO₃ 결정에 해당하는 피크는 감소하고 La₂O₃에 해당하는 피크가 증가하고 있다. 이는 Cu의 치환량이 늘어감에 따라 균일한 LaCoO₃ perovskite 산화물 형태보다는 La₂O₃, Co₃O₄ 등의 단일 금속 산화물 형태로 존재하고 있음을 보여준다. 치환된 Ce 및 Cu의 단일 산화물 피크가 관찰되지 않은 것은 Ce와 Cu가 La₂O₃와 Co₃O₄ 결정구조 속에 포함되어 있기 때문인 것으로 추정된다. 또한, Cu의 양이 증가함에 따라 비표면적이 감소한 것도 균일한

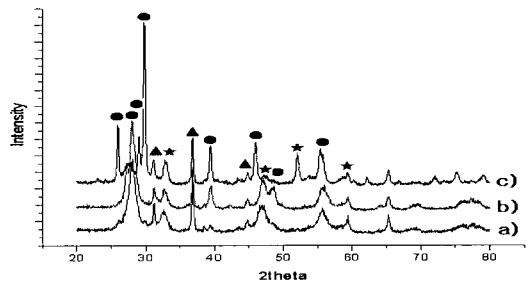


Fig. 1 XRD patterns of La_{0.5}Ce_{0.5}Co_{1-x}Cu_xO_{3-a}, prepared at pH 7 and calcined at 600℃ [a] x=0.1, b) x=0.3, c) x=0.5], ★: LaCoO₃, ●: La₂O₃, ▲: Co₃O₄

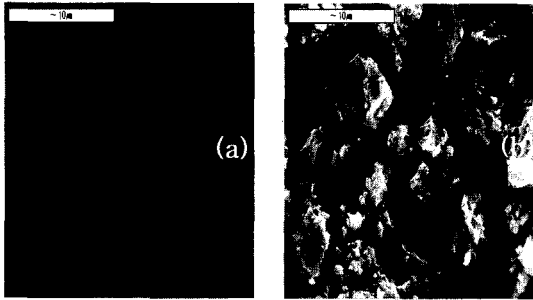


Fig. 2 SEM photographs of La_{0.5}Ce_{0.5}Co_{1-x}Cu_xO_{3-α}, prepared at different pH, (A) pH 7 (B) pH 11 (×5,000)

LaCoO₃ 결정이 생성되지 않았기 때문에 추론할 수 있다.

Fig. 2는 pH를 7과 11로 변화시켜 합성한 La_{0.5}Ce_{0.5}Co_{0.9}Cu_{0.1}O_{3-α}의 SEM 이미지 결과이다. (a)는 pH 7에서 (b)는 pH 11에서 합성하고 소성 후 5000배 확대한 입자이미지이다. 입자의 형상이나 크기분포는 pH에 변화에 따른 특별한 차이없이 무작위한 분포를 보여주고 있다. pH 7에서 합성한 경우, 1 μm 크기내외의 미세입자가 뭉쳐져 있는 형태로 존재하고 있는 것으로 관찰되고 있으나, pH 11에서 합성한 경우에는 1 μm크기의 미세입자는 거의 관찰되지 않았으며 입자의 크기도 pH 7에서 합성한 경우와 비교하여 컸다.

3.2 선택적 CO 산화

촉매의 선택적 CO 산화반응 활성을 알아보기 위해 pH와 Cu 첨가비에 따른 CO 전환율을 Fig. 3와 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3은 pH 7에서 합성한 La_{0.5}Ce_{0.5}Co_{1-x}Cu_xO_{3-α}의 선택적 CO 산화반응에 대한 CO전환율, 산소 전환율, 산소 선택도를 나타내었으며, Fig. 4에서는 pH 11에서 합성한 촉매의 결과를 나타내었다. 비교를 위하여 La_{0.5}Ce_{0.5}CoO₃와 LaCo_{0.9}Cu_{0.1}O_{3-α}의 결과를 함께 나타내었다. 이전의 연구결과에 의하면 LaCoO₃ 촉매의 Ce를 La위치에 일부 치환하였을 때는 LaCoO₃에 비해 촉매활성이 향상되나 Co위치에 Cu를 일부 치환하였을 때는 촉매활성이 감소하였다는 결과가 발표되었으나¹²⁾ pH

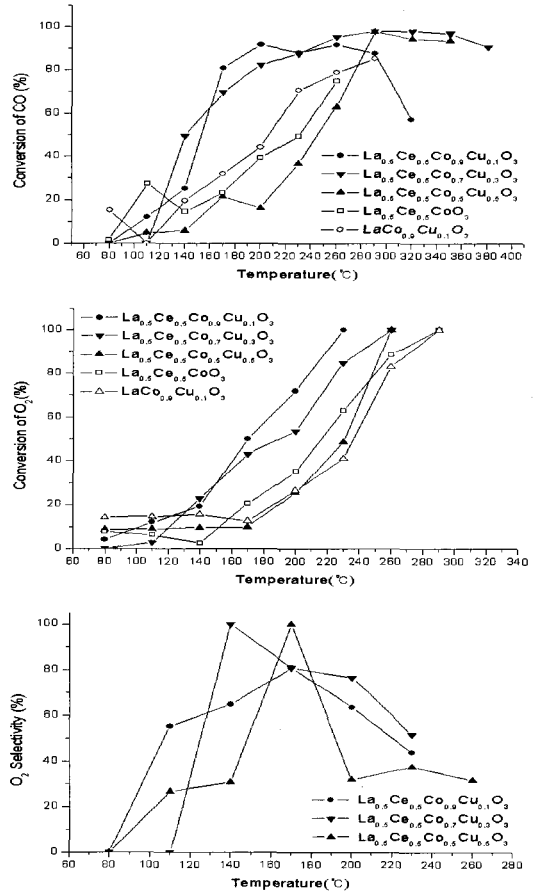


Fig. 3 CO, O₂ conversion and O₂ selectivity of La_{0.5}Ce_{0.5}Co_{1-x}Cu_xO_{3-α} prepared at pH 7 for the selective CO oxidation with 1% O₂

7에서 합성한 경우, 7LACU1과 7LACU3의 경우 동일한 온도에서의 Cu가 치환되지 않은 7LACU0에 비해 높은 CO전환율을 보였다. 그러나, Cu가 0.5인 7LACU5인 경우, 낮은 CO전환율을 보였다. Cu치환비에 따른 최대 전환율값과 최대전환율을 보인 온도를 Table 3에 정리하였다. Cu가 0.1이 치환된 7LACU1의 경우, 140°C 이하에서는 30%이하의 낮은 CO전환율을 보였으며, 140°C와 170°C 사이에서 가장 큰 전환율 증가를 보였으며 전환율은 25%에서 81%로 증가하였다. 200°C에서 최대전환율을 보였으며, 이때 전환율은 92%였다. 200°C 이상의 온도에서는 CO전환율은 점차 감소하였으며, 300°C 이상

에서 CO전환율은 58%까지 감소하였다. 산소전환율은 온도가 상승함에 따라 점차 증가하여 230°C에서 100% 전환율에 도달하고 온도가 상승해도 100% 전환율을 유지하였다. 7LACU3의 경우, 140°C 이하의 저온 영역과 200°C 이상의 고온영역에서 7LACU1보다 높은 CO전환율을 보이고 있다. 최대 전환율값은 320°C에서 98%의 전환율을 보였으며, 7LACU1과 달리 300°C 이상의 고온영역에서의 CO전환율 감소도 보이지 않았다. 7LACU5의 경우, 200°C 이하에서는 20%이하의 낮은 CO 전환율을 보였으나, 온도가 상승함에 따라 점차 전환율은 증가하여 290°C에서 최대전환율 98%를 보였다. 산소전환율도 CO전환반응과 비슷한 경향을 보이며 온도가 상승함에 따라 증가하였으며 260°C에서 산소전환율 100%에 도달하였다. 반응한 산소 중 CO와 반응한 정도를 나타내는 산소 선택도는 7LACU1의 경우, 170°C에서 최대 선택도값을 보였으며, 7LACU3의 경우 140°C에서 100% 산소선택도를 보인 후 온도가 상승함에 따라 점차 감소하였다. 고온으로 올라갈수록 산소 선택도가 감소하는 것은 반응기체 중 CO 뿐만 아니라 수소도 산소와 반응에 참여하기 때문이며, 200°C 이상의 고온에서는 CO보다는 수소가 산화반응에 참여하여 높은 산소전환율에도 불구하고 CO전환율 및 산소선택도의 감소가 나타나게 된다.

pH 11에서 합성한 $La_{0.5}Ce_{0.5}Co_{1-x}Cu_xO_{3-\alpha}$ 의 경우, pH 7에서 합성한 경우와는 반대로 Cu치환값에 관계없이 CO전환율은 $La_{0.5}Ce_{0.5}CoO_3$ 보다 낮은 값을

Table 3 CO Conversion and temperature at max. conversion for selective CO oxidation using $La_{0.5}Ce_{0.5}Co_{1-x}Cu_xO_{3-\alpha}$

Sample	Conversion (%)	Temperature (°C)
7LACU0	75%	260 °C
7LACU1	92%	200 °C
7LACU3	98%	320 °C
7LACU5	98%	290 °C

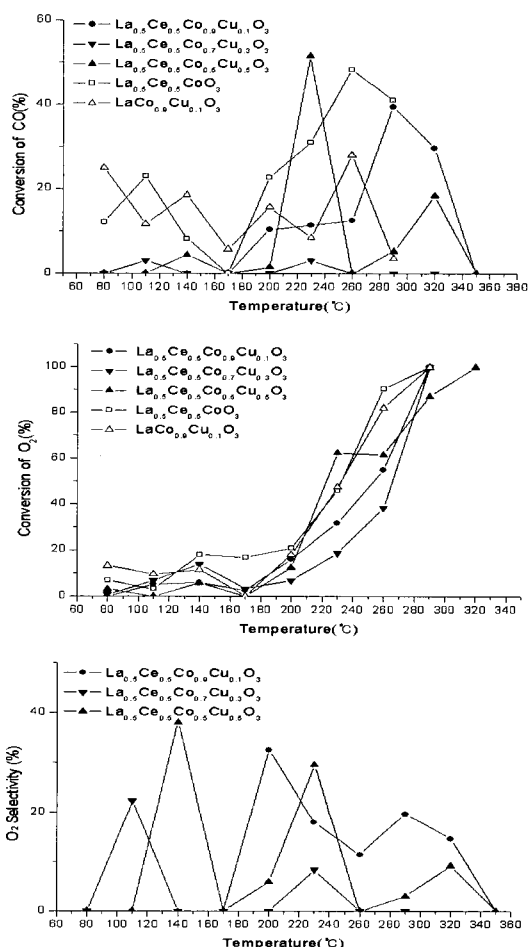


Fig. 4 CO, O₂ conversion and O₂ selectivity of $La_{0.5}Ce_{0.5}Co_{1-x}Cu_xO_{3-\alpha}$ prepared at pH 11 for the selective CO oxidation with 1% O₂

보였다. 260°C 이하에서는 10%미만의 CO전환율을 보였으며, 11LACU5의 경우, 특이하게 230°C에서 52%의 전환율을 보였으나 다른 온도 영역에서는 활성을 보이지 않았다. 290°C 이상의 고온에서 CO 전환율은 점차 높아졌으나 전환율은 40%를 넘지 못하였다.

일반적으로 선택적 CO산화 반응은 화석연료 개질단계의 최종단계로서 에너지 흐름을 고려했을 때 운전온도는 200°C 이하이므로 Fig. 5에 200°C에서 Cu치환양에 따른 CO전환율 변화와 최대 산소 선택도를 보인 170°C에서 CO전환율을 도시하였

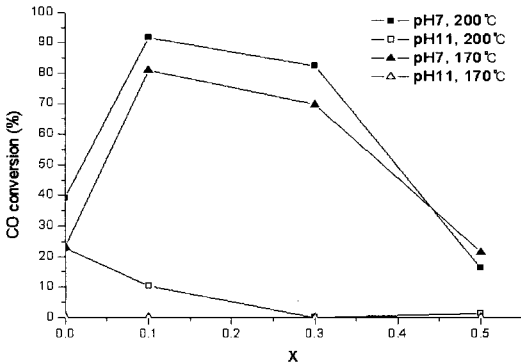


Fig. 5 CO conversion of La_{0.5}Ce_{0.5}Co_{1-x}Cu_xO_{3-α} at 200°C and 170°C prepared at different pH

다. pH 7에서 합성된 촉매의 경우, 200°C와 170°C에서 Cu가 0.1이 치환된 7LACU1이 최대 전환율을 보였으며, Cu의 치환량이 많아짐에 따라 CO 전환율은 감소하였다. 이와 반대로, pH 11에서 합성한 경우, 200°C에서 최대값은 La_{0.5}Ce_{0.5}CoO₃였으며, CO 전환율값은 23%였다. CO 전환율은 Cu의 치환량이 증가함에 따라 점차 감소하였으며, 170°C에서는 CO 전환 반응은 진행되지 않았다.

3.3 산소 승온 탈착(산소 TPD)

La_{0.5}Ce_{0.5}Co_{1-x}Cu_xO_{3-α}의 산소 TPD 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Perovskite형 산화물의 산소탈착 특성은 크게 두 가지 영역으로 나누어지는 것으로 알려져 있다¹³⁾. 하나는 온도영역 150~720°C에서 넓게 발생하는 피크로 α-O₂라고 칭하며, 표면과 표면아래층에 존재하는 oxygen deficiency에 흡착된 산소종이 탈착하여 생성되는 것이며, 720°C 이상의 고온에서 발생하는 산소종은 β-O₂라고 칭하며, 산화물 격자구조에서 발생하는 산소종으로 알려져 있다. 7LACU1(Fig. 6 (c))는 700°C 이하에서 약 260°C와 400°C사이의 평탄한 형태의 피크와 500°C부근에서 피크를 보이고 있으며, 700°C이상에서도 산소종이 발생하고 있어 이전의 연구결과와 잘 부합하고 있다. 11LACU1(Fig. 6 (b))의 경우, 230°C와 650°C부근에서 각각 피크를 보이고 있다. Kaliaguine 등은 LaCo_{1-x}Cu_xO₃형 산화물에서

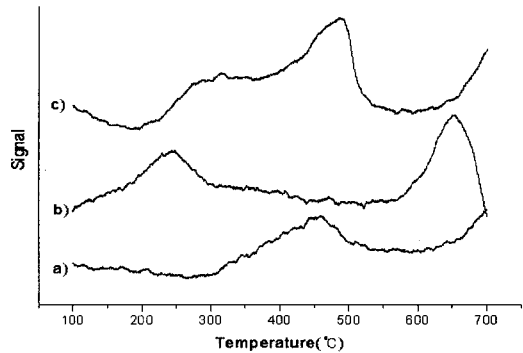


Fig. 6 Temperature-programmed desorption of La_{0.5}Ce_{0.5}Co_{1-x}Cu_xO_{3-α} (a) x=0(pH 7), (b) x=0.1(pH 11), (c) x=0.1(pH 7)

700°C이하에서 발생하는 α-O₂형 산소종은 발생온도에 따라 4가지 종류가 존재할 수 있다고 발표하였다^{13,14)}. 선택적 CO산화반응결과와 연결하면, 높은 반응활성을 제공하는 산소종은 400°C~500°C사이에서 발생하는 α-O₂종이 선택적 CO산화반응 활성에 참여하여 높은 활성을 제공하는 산소종이라고 할 수 있다. Cu가 포함되지 않은 La_{0.5}Ce_{0.5}CoO₃(Fig. 6 (a))의 경우에도 450°C 부근에서 나타나는 α-O₂종과 700°C 이상에서 발생하는 β-O₂종이 관찰되는데 이는 La³⁺ 위치에 Ce²⁺를 치환함으로써 생성된 oxygen deficiency에 의해 발생하는 것으로 설명할 수 있으며, Kirchnerova 등에 의해서도 유사한 결과가 보고되었다¹⁵⁾. La_{0.5}Ce_{0.5}CoO₃도 선택적 CO 반응활성을 보이고 있으며, 이는 450°C에서 발생하는 산소종 때문인 것으로 추론할 수 있다.

4. 결 론

La_{0.5}Ce_{0.5}Co_{1-x}Cu_xO_{3-α} 산화물을 Cu의 치환량과 합성 시 pH를 변화시키면서 선택적 CO산화반응에 대한 촉매활성을 평가하였다. 공침법으로 합성한 촉매의 표면적은 약 10~20 m²/g이었으며, pH의 변화는 SEM관찰결과 입자의 크기에 영향을 주었으며, pH 7에서 합성한 촉매가 pH 11에서 합성한 촉매에 비해 높은 반응활성을 나타내었다. 선택적 CO 산화반응에 대한 촉매 활성은 pH 7에서 합성한 La_{0.5}Ce_{0.5}Co_{0.9}Cu_{0.1}O_{3-α}와 La_{0.5}Ce_{0.5}Co_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-α}

가 높은 활성을 나타내었으며, $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-a}$ 는 200°C 이하에서 $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Co}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{3-a}$ 는 200°C 이상에서 비교적 높은 활성을 보였다. 산소 TPD결과 높은 반응 활성은 $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 사이에서 발생하는 $\alpha\text{-O}_2$ 의 탈착에 의한 것으로 생각되어지고 있다.

후 기

이 논문은 2005년도 전북대학교 지원 연구비 및 전북대학교 부설 공학연구원 공업기술연구센터 지원에 의해 이루어졌습니다.

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/ γ - Al_2O_3 by Ce for preferential oxidation of CO in H_2 ", *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/ Al_2O_3 ", *Catalysis communications*, Vol. 7, No. 9, 2006, pp. 623-626.
- 4) A. Parinyaswan, S. Pongstabodee, and A. Luengnaruemitchal, "Catalytic performances of Pt-Pd/ CeO_2 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 LaCoO_3 perovskite", *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 11, No. 1, 1994, pp. 48-54.
- 9) H. Tanaka, N. Mizuno, and M. Misono, "Catalytic activity and structural stability of $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ perovskite catalysts for automotive emissions control", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 244, No. 2, 2003, pp. 371-382.
- 10) Y. Zhang-Steenwinkel, J. Beckers, and A. Blik, "X. Wu, and L. R. Radovic : "Surface properties and catalytic performance in CO oxidation of cerium substituted lanthanum-manganese oxides", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 235, No. 1-2, 2003, pp. 79-92.
- 11) 김영호, 이충균, 이화영, "LaCoO₃ perovskite 촉매상의 NO환원반응", *화학 공학*, Vol. 29, No. 5, 1991, pp. 596-605.
- 12) 강대규, 이영일, 손정민, "La_xCe_{1-x}Co_yCu_{1-y}O_{3-a} Perovskite촉매의 선택적 CO 산화반응에 관한 연구", *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, Vol. 18, No. 1, 2007, pp. 32-39.
- 13) R. Zhang, A. Villanueva, H. Alamdari, and S. Kaliaguine, "Catalytic reduction of NO by propene over $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ perovskites synthesized by reactive grinding", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 64, 2006, pp. 220-233.

- 14) N. Tien-Than, H. Alamdari, M.H. Zahedi-niaki, and S. Kaliaguine : "LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-δ} perovskite catalysts for higher alcohol synthesis", Applied Catalysis A: General, Vol. 311, 2006, pp. 204-212.
- 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.