

## 단일 수성가스 전이 반응용 Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매 최적화: 수산화탄산세륨 전구체를 이용한 CeO<sub>2</sub> 제조 및 최적 Cu 담지량 선정

허유승<sup>1</sup> · 정창훈<sup>1</sup> · 박민주<sup>1</sup> · 김학민<sup>2</sup> · 강부민<sup>3,4</sup> · 정대운<sup>1,5,†</sup>

<sup>1</sup>창원대학교 스마트환경에너지공학과, <sup>2</sup>창원대학교 산업기술연구원, <sup>3</sup>창원대학교 환경공학과, <sup>4</sup>창원산업진흥원 수소 산업기획본부, <sup>5</sup>창원대학교 토목환경화학융합공학부

### Optimization of Cu/CeO<sub>2</sub> Catalyst for Single Stage Water-Gas Shift Reaction: CeO<sub>2</sub> Production Using Cerium Hydroxy Carbonate Precursor and Selection of Optimal Cu Loading

YU-SEUNG HEO<sup>1</sup>, CHANG-HOON JEONG<sup>1</sup>, MIN-JU PARK<sup>1</sup>, HAK-MIN KIM<sup>2</sup>, BOO MIN KANG<sup>3,4</sup>, DAE-WOON JEONG<sup>1,5,†</sup>

<sup>1</sup>Department of Smart Environmental Energy Engineering, Changwon National University, 20 Changwondaehak-ro, Uichang-gu, Changwon 51140, Korea

<sup>2</sup>Industrial Technology Research Center, Changwon National University, 20 Changwondaehak-ro Uichang-gu, Changwon 51140, Korea

<sup>3</sup>Department of Environmental Engineering, Changwon National University, 20 Changwondaehak-ro, Uichang-gu, Changwon 51140, Korea

<sup>4</sup>Hydrogen Industry Planning Team, Changwon Industry Promotion Agency, 46, Changwon-daero 18 beon-gil, Uichang-gu, Changwon 51395, Korea

<sup>5</sup>School of Civil, Environmental, and Chemical Engineering, Changwon National University, 20 Changwondaehak-ro, Uichang-gu, Changwon 51140, Korea

†Corresponding author :  
dwjeong@changwon.ac.kr

Received 18 October, 2021  
Revised 17 November, 2021  
Accepted 10 December, 2021

**Abstract >>** In this study, CeO<sub>2</sub> support is synthesized from cerium hydroxy carbonate prepared using precipitation/digestion method using KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as the precipitants. The Cu was impregnated to CeO<sub>2</sub> support with the different loading (Cu loading=10-40 wt. %). The prepared Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts were applied to a single stage water gas shift (WGS) reaction. Among the prepared catalysts, the 20Cu/CeO<sub>2</sub> catalyst contained 20 wt.% of Cu showed the highest CO conversion (X<sub>co</sub>=68% at 400 °C). This result was mainly due to a large amount of active sites. In addition, the activity of the 20 Cu/CeO<sub>2</sub> catalyst was maintained without being deactivated for 100 hours because of the strong interaction between Cu and CeO<sub>2</sub>. Therefore, it was confirmed that 20 Cu/CeO<sub>2</sub> is a suitable catalyst for a single WGS reaction.

**Key words :** Water gas shift(수성가스 전이), Cerium hydroxy carbonate(수산화탄산세륨), Cu loading(Cu 담지량), Active sites(활성점), Interaction(상호작용)

## 1. 서론

지속적인 인구증가 및 산업의 발전으로 인하여 전 세계의 에너지 소비량은 지속적으로 증가하고 있으나, 주 에너지원인 화석연료의 매장량은 한정적이며 화석연료의 소비는 대기오염물질 발생, 기후 변화 그리고 지구온난화 등의 환경적 문제를 야기시킬 수 있다<sup>1,2)</sup>. 이에 따라서, 선진국에서는 화석연료를 대체하는 수소에너지원을 활용하는 수소경제로의 전환을 노력하고 있다<sup>3)</sup>. 우리나라 정부 또한 20년 10월 ‘2050 탄소중립’을 선언하고, 화석연료 기반의 에너지 기반 사회에서 수소경제 사회로의 에너지 패러다임의 변화를 적극적으로 수용하고 있다<sup>4)</sup>.

수소는 연소되거나 전기로 변환할 시 CO<sub>2</sub>를 배출하지 않기 때문에 환경적 문제를 해결할 수 있는 중요한 대체 에너지 자원이다<sup>5)</sup>. 또한, 수전해 반응을 통해 수소를 생산하는 경우 무한한 자원인 물을 활용할 수 있어 에너지 안보 확보가 가능하다<sup>6)</sup>. 2019년 11월에 발표된 수소 기술개발 로드맵에 따르면, 수소는 천연가스 개질, 수전해, 폐자원/바이오매스 개질 등을 통해 생산할 수 있다<sup>7)</sup>. 그러나 수전해 기술은 기술력이 부족하여 천연가스 개질 기술에 비해 경제성이 떨어진다<sup>8)</sup>. 그리고 폐자원/바이오매스 이용의 경우는 불순물 및 높은 CO 농도로 인해 촉매의 적용이 어렵다<sup>9)</sup>. 반면, 천연가스 개질 기술은 세계 수소 생산량의 48%를 차지하고 있으며 기술적으로 많이 개발되어 있어 경제성이 높다<sup>10)</sup>.

천연가스 개질 기술은 수증기 개질 반응(steam reforming of methane, SRM:  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$ )을 통해서 수소 및 일산화탄소가 주성분인 합성가스를 생성할 수 있다. 수성가스 전이(water gas shift, WGS:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ )반응을 통해 합성가스 내 일산화탄소를 수소로 전환시켜 고순도 수소를 생산할 수 있다<sup>11)</sup>. WGS 반응은 열역학적 평형으로 인해 두 단계로 진행된다. 300-500°C의 온도 구간에서 반응하는 고온전이반응(high temperature water gas shift, HT-WGS)과 200-250°C의 온도 구간에서 반응하는 저온전이반응(low temperature water gas shift, LT-WGS)

으로 구분된다<sup>12)</sup>. WGS 반응에서 사용되는 대표적인 상용 촉매로는 HT-WGS 반응을 위한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 LT-WGS 반응을 위한 Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 사용되고 있다<sup>13)</sup>. 그러나 기존의 WGS 반응은 HT-WGS 반응 및 LT-WGS 반응 사이에 냉각을 위한 보조 장치가 있어야 하므로 공정에 상당한 비용 추가와 큰 부피로 인해 분산형 수소생산을 위한 소규모 개질 반응에는 부적합하다<sup>14)</sup>. 따라서 많은 연구자들은 240-400°C의 온도 범위에서 수행할 수 있는 단일 WGS 반응을 위한 새로운 촉매 개발에 더 관심이 있다<sup>15-17)</sup>.

귀금속계 촉매는 높은 성능으로 인해 단일 WGS 반응에 적용되어 다양한 연구가 진행되었다<sup>18-23)</sup>. Hwang 등<sup>22)</sup>은 귀금속인 Pt를 활용하여 Pt/Ti/ZrO<sub>2</sub> 촉매를 제조하여, 기체공간속도(gas hourly space velocity, GHSV) 17,000 h<sup>-1</sup>에서 단일 WGS 반응을 수행하였다. Pt/Ti/ZrO<sub>2</sub> 촉매는 Pt 금속의 높은 분산도에 기인하여 300°C에서 78%의 높은 CO 전환율을 나타내었다. 또한, Zhu 등<sup>23)</sup>은 Pt-Na/TiO<sub>2</sub> 촉매를 제조하였으며 GHSV 40,000 h<sup>-1</sup>의 가혹한 조건에서 단일 WGS 반응을 수행하였다. 그 결과, Pt와 Na 사이의 강한 상호작용에 기인하여 300°C에서 58%의 CO 전환율로 우수한 성능을 나타내었다. 그러나 귀금속을 이용한 촉매는 높은 비용으로 인해 낮은 경제성을 가진다<sup>24)</sup>. 따라서, 최근에는 비귀금속계 촉매가 많이 연구되고 있다<sup>13,17,25,26)</sup>.

비귀금속 촉매 중 Cu계 촉매는 WGS 반응에서 높은 활성 및 선택도를 지니는 활성금속으로 각광받고 있다<sup>27)</sup>. 특히, Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매는 메탄화( $\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) 없이 높은 CO 전환율을 나타내는 유망한 촉매로 간주되고 있다<sup>28)</sup>. CeO<sub>2</sub>는 촉매 성능에 큰 영향을 미치는 활성금속의 분산도, 환원성 그리고 산소 저장용량(oxygen storage capacity, OSC) 등을 향상시키는 것으로 잘 알려져 있다<sup>29,30)</sup>. 이러한 이유로 CeO<sub>2</sub>는 WGS 반응용 촉매의 지지체로써 상당한 주목을 받고 있으며, 합성방법에 따라 물리화학적 특성이 크게 영향을 받는다<sup>31)</sup>. 특히, 다양한 합성방법 중 침전법은 편리할 뿐만 아니라 비용 효율적이기 때문

에 CeO<sub>2</sub> 지지체 합성에 널리 사용된다<sup>32,33</sup>).

본 연구팀은 이전 연구에서 CeO<sub>2</sub> 지지체 합성 과정에서 침전제 종류가 산소 저장능력 및 촉매 성능에 미치는 영향을 조사하고자 수산화칼륨(KOH), 탄산칼슘(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)을 각각 침전제로 사용하여 CeO<sub>2</sub> 지지체를 제조하였고, 추가적으로 두 가지 침전제를 모두 사용하여 CeO<sub>2</sub> 지지체를 제조하였다<sup>17</sup>). 사용된 침전제에 따라 각각 cerium hydroxide (CH), cerium carbonate (CC) 그리고 cerium hydroxy carbonate (CHC) 형태의 침전물이 제조되었으며, 해당 침전물을 400°C에서 4시간 동안 소성하여 CeO<sub>2</sub>를 제조하고 Cu를 함침시켜 촉매 성능을 비교하였다. 그 결과, CHC 형태의 침전물을 사용하여 제조된 CeO<sub>2</sub>에 Cu를 함침시킨 촉매가 CeO<sub>2</sub>의 높은 산소저장능에 기인하여 가장 높은 활성 및 안정성을 나타내었다. 그러나 CHC 형태의 CeO<sub>2</sub>를 지지체로 활용하는 경우 기존의 CeO<sub>2</sub> 지지체와 다른 물리화학적 특성으로 인해 Cu의 담지량을 최적화할 필요가 있다. Cu의 담지량은 촉매의 활성물질 분산도, 산화환원능력 등과 같이 WGS 반응에서 성능과 연관된 핵심 인자에 큰 영향을 준다<sup>34</sup>).

따라서 본 연구에서는 KOH와 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 침전제로 사용하여 CeO<sub>2</sub> 지지체를 제조하고 Cu의 담지량을 최적화하기 위해 Cu의 담지량을 10-40 wt.%로 변화시켜 촉매의 성능을 비교하였다. Cu 담지량에 따른 촉매의 물리화학적 특성은 X-ray diffraction (XRD), brunauer-emmett-teller (BET), H<sub>2</sub>-temperature programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR), N<sub>2</sub>O-chemisorption 그리고 raman spectroscopy 분석하였으며, 50,233 h<sup>-1</sup>의 높은 GHSV에서 촉매의 활성 및 안정성을 평가하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1 촉매 제조

Cerium hydroxy carbonate (CHC) 형태의 CeO<sub>2</sub>를 제조하기 위해 0.01M KOH (95%, Samchun, Seoul,

Korea) 침전제와 0.01M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (99%, Aldrich, St Louis, MO, USA) 침전제를 혼합하여 0.02 M Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O (99%, Aldrich) 전구체와 함께 pH 7이 유지되도록 적가하였다. 실온에서 4시간 동안 교반하여 침전된 물질을 수득하였으며, K<sup>+</sup> 이온을 포함한 불순물을 제거하기 위해 증류수로 5회 세척하였다. 세척한 침전물을 건조시키기 위해 실온에서 24시간 동안 방치하였으며, 이후 400°C에서 4시간 동안 소성하여 CeO<sub>2</sub> 지지체를 제조하였다. 제조된 CeO<sub>2</sub> 지지체와 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (99%, Aldrich) 수용액을 사용하여 함침법으로 Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매를 제조하였다<sup>35</sup>). 이후 100°C에서 12시간 건조 후 400°C에서 4시간 동안 소성하여 제조되었다. Cu의 담지량을 최적화시키기 위해 담지량을 10-40 wt.%로 각각 제조하였다.

### 2.2 특성 분석

촉매의 물리화학적 특성을 파악하기 위해 XRD, BET, H<sub>2</sub>-TPR, N<sub>2</sub>O-chemisorption 그리고 raman spectroscopy를 수행하였다. 촉매의 결정성은 XRD 분석을 통해 파악하였으며, Cu-Kα radiation을 40kV 및 30 mA 조건으로 X'Pert PRO MPD diffractometer (PANalytical, Almelo, Netherlands) 장비를 사용하여 20-70°의 2θ 범위 내에서 수행하였다. BET 표면적은 ASAP 2020 (Micromeritics, Norcross, GA, USA, 실험센터: 경남대학교 환경측정분석센터) 장비를 사용하여 0.5 mmHg 미만의 진공상태에서 12시간 동안 110°C로 탈기한 후 -196°C에서 질소흡착을 통해 측정하였다. H<sub>2</sub>-TPR 및 N<sub>2</sub>O-chemisorption은 열전도도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)가 장착된 AutoChem II 2920 (Micromeritics, 실험센터: 경남대학교 환경측정분석센터) 장비를 사용하여 분석하였다. H<sub>2</sub>-TPR 분석은 10% H<sub>2</sub>/Ar 분위기에서 10°C/min의 승온 속도로 800°C까지 수행하였다. N<sub>2</sub>O-chemisorption은 분석하기 이전에 제조된 촉매를 400°C에서 1시간 동안 10% H<sub>2</sub>/Ar 분위기에서 환원시켰다. Cu 활성점(N<sub>2</sub>O+2Cu=Cu<sub>2</sub>O+N<sub>2</sub>)에서의 N<sub>2</sub>O 소모량 및 N<sub>2</sub> 발생량은 60°C에서 TCD를 이용하여 측정되었

다<sup>36</sup>). Raman spectroscopy는 532 nm의 레이저 여기 파장에서 NRS-3300 분광기(JASCO, Inc., Easton, MD, USA)을 장비를 사용하여 수행하였다.

### 2.3 촉매 반응

촉매 반응은 내부 직경이 4 mm인 석영 반응기에 26 mg의 촉매를 석영관에 고정시켜 240-400°C의 반응온도에서 수행하였다. 반응온도는 촉매가 위치한 석영관 중앙에 축 방향으로 열전대(thermocouple)를 배치하여 측정하였다. 촉매 반응에 앞서, 모든 촉매는 5 vol.% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 가스를 흘려주어 3.3°C/min의 속도로 실온에서 400°C까지 승온 후 1시간 동안 유지하여 환원되었다. 이후 온도를 240°C까지 낮춰 WGS 반응을 수행하였다. 단일 WGS 반응을 위한 공급가스의 조성은 천연가스를 개질하여 얻은 합성가스를 모사하여 CO 9.00%, CH<sub>4</sub> 1.00%, CO<sub>2</sub> 9.99%, H<sub>2</sub> 60.00% 그리고 N<sub>2</sub> 20.01%로 준비하였다<sup>37</sup>). 또한, 기존의 WGS 반응은 3,000 h<sup>-1</sup>의 GHSV에서 수행되나, 본 연구에서는 소형 개질기의 적용성을 고려하여 GHSV 50,233 h<sup>-1</sup>의 가혹한 조건에서 수행하였다<sup>38</sup>). H<sub>2</sub>O는 Syringe pump (KD scientific, Holliston, MA, USA)를 이용하여 공급하였고, 수증기 형태로 공급하기 위하여 180°C로 스테인레스관을 예열하였다. 공급된 가스유량은 탄소침적을 방지하기 위하여 H<sub>2</sub>O/(CO+CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>)비를 2.0으로 고정하였다<sup>39,40</sup>). 발생된 가스의 잔류 수분을 제거하기 위해 Chiller (JS Research, Gongju, Korea)를 사용하였으며, 이후 Agilent 490 micro-gas chromatograph (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)를 이용하여 생성된 가스조성을 분석하였다. 생성된 가스를 활용하여 CO 전환율, CO<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub> 선택도를 계산하였으며, 그 식은 다음과 같다.

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

$$CO_2 \text{ selectivity } (\%) = \frac{[CO_2]_{out} - [CO_2]_{in}}{([CH_4]_{out} - [CH_4]_{in}) + ([CO_2]_{out} - [CO_2]_{in})} \times 100$$

$$CH_4 \text{ selectivity } (\%) = \frac{[CH_4]_{out} - [CH_4]_{in}}{([CH_4]_{out} - [CH_4]_{in}) + ([CO_2]_{out} - [CO_2]_{in})} \times 100$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 촉매 특성

Cu 담지량에 따른 Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매의 특성은 Table 1에 나타내었다. BET 표면적 측정결과, Cu 담지량이 10 wt.%일 때 136 m<sup>2</sup>/g으로 가장 높은 촉매 표면적을 나타내었으며, 40 wt.%일 때 67 m<sup>2</sup>/g으로 가장 낮은 표면적을 나타내었다. 이 결과는 Cu의 담지량이 높아질수록 CeO<sub>2</sub> 지지체의 기공막힘 현상으로 인해 촉매의 표면적이 감소한 것으로 판단된다<sup>41</sup>). 이에 따라, Cu의 담지량에 따른 Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매의 표면적은 10 Cu/CeO<sub>2</sub>>20 Cu/CeO<sub>2</sub>>30 Cu/CeO<sub>2</sub>>40 Cu/CeO<sub>2</sub> 순으로 감소하였다.

Fig. 1에는 환원된 Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매의 XRD 패턴을 나타내었다. 모든 촉매에서는 나타난 주요 피크는 CeO<sub>2</sub> (JCPDS 34-0394)의 형석형(fluorite-structure) 구조와 일치하였다. 또한, 제조된 모든 촉매에서 환원된 Cu 결정 피크(JCPDS 04-0836)가 감지되었다. Cu의 담지량이 증가함에 따라 Cu 피크의 강도는 증가하였으며, CeO<sub>2</sub> 피크의 강도는 감소하였다. 환원된

**Table 1.** Characteristics of Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts with varying Cu loading

Catalyst	Catalyst S.A. (m <sup>2</sup> /g) <sup>a)</sup>	Cu crystallite size (nm) <sup>b)</sup>	Cu dispersion (%) <sup>c)</sup>	H <sub>2</sub> uptake (mmol/g) <sup>d)</sup>
10 Cu/CeO <sub>2</sub>	136	20.0	4.28	3.79
20 Cu/CeO <sub>2</sub>	104	22.9	3.94	6.57
30 Cu/CeO <sub>2</sub>	86	26.4	3.33	6.49
40 Cu/CeO <sub>2</sub>	67	28.1	2.91	4.49

<sup>a)</sup>Estimated from N<sub>2</sub> adsorption at -196°C.

<sup>b)</sup>Calculated from XRD patterns of Cu (111).

<sup>c)</sup>Estimated from N<sub>2</sub>O-chemisorption.

<sup>d)</sup>Calculated from H<sub>2</sub>-TPR.

샘플의 Cu 결정 크기는 debye-scherrer 방정식을 사용하여 계산되었으며, 그 결과는 Table 1에 요약하였다. 제조된 Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매 중 10 Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매가 20.0 nm 로써 가장 작은 결정 크기를 나타내었으며, Cu의 담지량이 증가함에 따라 Cu 결정 크기가 증가하였다: 10 Cu/CeO<sub>2</sub><20 Cu/CeO<sub>2</sub><30 Cu/CeO<sub>2</sub><40 Cu/CeO<sub>2</sub>. 이는 활성종인 Cu 분산도와 관련이 있으며, N<sub>2</sub>O-chemisorption 분석 결과와 일치한다. 일반적으로 활성금속의 분산도와 결정 크기는 밀접한 상관관계를 가진다<sup>42</sup>. 또한, 활성금속의 분산도가 높으면, 활성금속과 반응물질이 접촉하는 면적이 증가하여 촉매의 활성이 증진될 수 있다<sup>43</sup>.

Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매의 환원 특성을 파악하기 위해 H<sub>2</sub>-TPR 분석을 수행하였으며, 그 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 제조된 Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매는 모두 3개의 환원 피크가 관찰되었다. 첫 번째 피크는 CuO 종의 환원에 해당

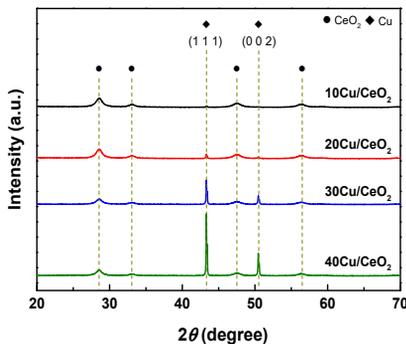


Fig. 1. XRD patterns over reduced Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts with varying Cu loading

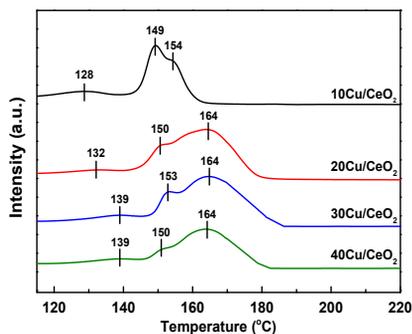


Fig. 2. H<sub>2</sub>-TPR patterns over Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts with varying Cu loading

되며, 두 번째 피크는 CeO<sub>2</sub>와 상호작용하는 CuO 종의 환원에 해당된다. 세 번째 피크는 CeO<sub>2</sub> 격자에서 Cu의 환원에 기인한 것으로 Cu와 CeO<sub>2</sub> 사이에 강한 상호작용을 가지고 있음을 나타낸다<sup>44</sup>. 금속과 지지체 사이의 강한 상호작용은 소결 현상을 효과적으로 억제할 수 있다<sup>45</sup>. Cu 담지량 10 wt.%인 Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매를 제외하고 CeO<sub>2</sub>와 상호작용하는 Cu의 환원 온도가 164°C에서 나타났다. 이를 통해서 Cu 담지량이 20 wt.% 이상인 Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매는 10 Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매보다 강한 활성물질과 지지체 간의 상호작용이 있음을 확인하였다. 그러나 Cu 담지량이 20 wt.%보다 높은 경우에는 해당 상호작용이 유사하다고 판단된다. 또한, 각 피크의 면적을 기반으로 계산한 수소 소모량의 경우 20 Cu/CeO<sub>2</sub>>30 Cu/CeO<sub>2</sub>>40 Cu/CeO<sub>2</sub>>10 Cu/CeO<sub>2</sub> 순으로 높게 나타났다(Table 1). 수소 소모량은 환원된 활성점과 관련이 있기 때문에 수소 소모량이 가장 높은 20 Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매가 환원된 활성점이 가장 많을 것으로 판단된다<sup>46</sup>.

환원된 Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매의 raman spectra는 Fig. 3에 나타내었다. 제조된 모든 촉매에서 460 cm<sup>-1</sup>에서 하나의 피크가 관찰되었으며, 이는 CeO<sub>2</sub>의 형석형 구조의 F<sub>2g</sub> 진동 밴드 때문이다<sup>47,48</sup>. H<sub>2</sub>-TPR 분석 결과에서 10 wt.%가 담지된 Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매에 비해 20 wt.% 이상의 Cu가 담지된 촉매가 강한 상호작용을 나타낸 것을 확인하였다. 이에 따라 raman spectra의 F<sub>2g</sub> 피크 또한 20 wt.% 이상의 Cu의 담지량에서 작아진 것을 확인할 수 있었다. 이는 Cu 담지량이 증가함에 따라

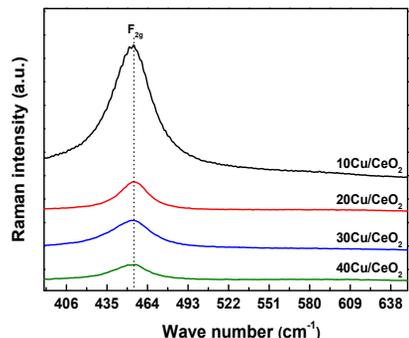


Fig. 3. Raman spectra over reduced Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts with varying Cu loading

라 CeO<sub>2</sub>의 격자로 삽입되는 Cu가 많아짐에 따라 증가된 CeO<sub>2</sub>의 구조적 변형에 기인한 결과로 판단된다<sup>49</sup>).

### 3.2 촉매 성능

촉매의 활성을 평가하기 위해 Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매의 반응 온도 구간별 CO 전환율을 Fig. 4에 나타내었다. 제조된 Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매는 반응 온도 240°C에서는 무시할 만한 차이를 나타내었다. 또한, 400°C의 반응 온도에서는 Cu의 담지량이 10 wt.%에서 20 wt.%로 증가함에 따라 CO 전환율은 45%에서 68%로 증가하였으나, 20 wt.%에서 40 wt.%로 증가함에 따라 68%에서 58%로 감소하였다. 따라서, 제조된 촉매의 활성은 20 Cu/CeO<sub>2</sub>>30 Cu/CeO<sub>2</sub>>40 Cu/CeO<sub>2</sub>>10 Cu/CeO<sub>2</sub> 순으로 높게 나타났다. 이 결과는 작은 결정 크기, 높은 Cu 분산도 그리고 활성금속과 지지체 사이의 상호작용과 밀접한 관련이 있다. 10 Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매의 경우, 가장 작은 결정 크기 및 높은 분산도를 나타내었음에도 불구하고 촉매의 활성이 가장 낮게 나타났으며, 이는 TPR 결과에서 확인한 바와 같이 환원된 활성점이 적기 때문이다. 반면, 20 Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매의 경우에는 작은 결정 크기와 높은 분산도를 나타내었을 뿐만 아니라 환원된 활성점 또한 많기 때문에 결과적으로 가장 높은 활성을 나타내었다.

Fig. 5는 Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매의 온도에 따른 CO<sub>2</sub> 선택도

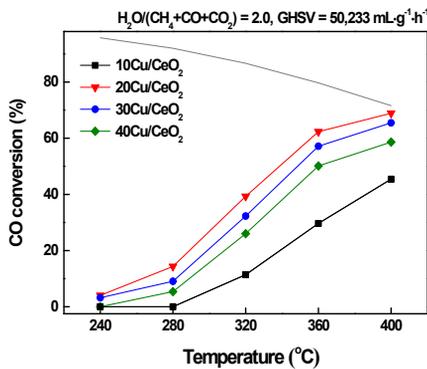


Fig. 4. CO conversion with reaction temperature over Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts with varying Cu loading (H<sub>2</sub>O/[CH<sub>4</sub>+CO+CO<sub>2</sub>]=2.0; GHSV=50,233 h<sup>-1</sup>)

및 CH<sub>4</sub> 선택도를 나타내었다. WGS 반응의 부반응인 메탄화 반응(CO+3H<sub>2</sub> → CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O)은 수소의 수율을 감소시킬 수 있어 바람직하지 않다<sup>50</sup>. 제조된 모든 촉매는 240-400°C 온도 구간에서 Cu의 담지량과 관계없이 100% CO<sub>2</sub> 및 0% CH<sub>4</sub> 선택도를 나타내었다. 이에 따라, 제조된 Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매는 메탄화 반응 없이 선택적으로 CO를 CO<sub>2</sub>로 전환할 수 있는 촉매임을 확인하였다.

촉매의 활성이 가장 높은 20 Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매의 안정성을 확인하기 위해 GHSV 50,233 h<sup>-1</sup>에서 100시간 동안 단일 WGS 반응을 수행한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 20 Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매는 비활성화 없이 68%의 CO 전환율을 100시간 동안 유지하였다. 이는 Cu와 CeO<sub>2</sub> 사이의 강한 상호작용이 Cu의 소결을 방지

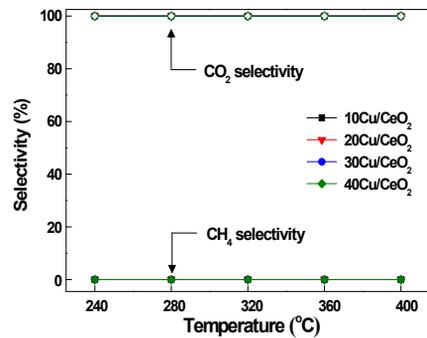


Fig. 5. Selectivity to CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> with reaction temperature over Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts with varying Cu loading (H<sub>2</sub>O/[CH<sub>4</sub>+CO+CO<sub>2</sub>]=2.0; GHSV=50,233 h<sup>-1</sup>)

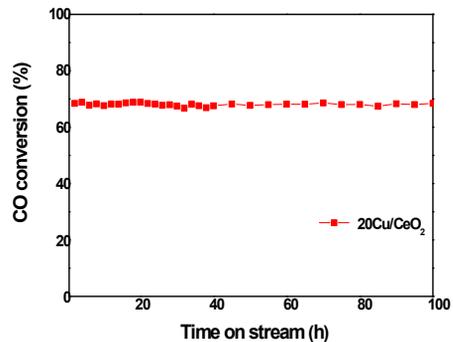


Fig. 6. Stability test over 20 Cu/CeO<sub>2</sub> catalyst at 400°C (H<sub>2</sub>O/[CH<sub>4</sub>+CO+CO<sub>2</sub>]=2.0; GHSV=50,233 h<sup>-1</sup>)

하기 때문이다. 따라서 20 Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매는 단일 WGS 반응에서 높은 활성과 안정성을 갖는 매우 우수한 촉매임을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 cerium hydroxy carbonate 형태의 침전물을 사용하여 CeO<sub>2</sub> 지지체를 제조하여, Cu 담지량에 따른 촉매의 성능을 분석하였다. 제조된 촉매 중 20 Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매가 가장 높은 CO 전환율을 나타내었으며, 100% CO<sub>2</sub> 및 0% CH<sub>4</sub> 선택도를 나타내었다. 또한, 가혹한 조건에서 100시간 동안 안정적인 활성을 유지하였다. 이 결과는 우수한 Cu 분산도, 작은 Cu 결정 크기, 많은 활성점과 Cu와 CeO<sub>2</sub> 사이의 강한 상호작용에 기인한다. 그러나 Cu 담지량 30 wt.%부터는 Cu 분산도 및 활성점의 감소로 인해서 촉매의 성능이 저하되는 것으로 나타났다. 결과적으로 단일 WGS 반응을 위한 Cu/CeO<sub>2</sub> 촉매의 최적 Cu 담지량은 20 wt.%인 것으로 확인되었고, 해당 촉매는 Cu와 CeO<sub>2</sub> 사이에 강한 상호작용으로 인해서 100시간 동안 안정적인 활성을 유지하여 단일 WGS 반응에 적합한 촉매임을 확인하였다.

#### 후 기

본 연구는 환경부의 폐자원에너지화 재활용 전문인력 양성사업으로부터 지원을 받았습니다(YL-WE-19-001). 이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구이다(No. 2019R1C1C1005022).

#### References

1. J. Kim, S. H. Kim, and J. H. Kim, "Pressure retarded osmosis process: current status and future", *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, Vol. 36, No. 11, 2014, pp. 791–802, doi: <https://doi.org/10.4491/ksee.2014.36.11.791>.
2. F. Johnsson, J. Kjärstad, and J. Rootzén, "The threat to climate change mitigation posed by the abundance of fossil fuels", *Clim. Policy*, Vol. 19, No. 2, 2019, pp. 258–274, doi:

- <https://doi.org/10.1080/14693062.2018.1483885>.
3. J. W. Choi, J. Y. Lee, B. Lee, and T. Kim, "Exploring the knowledge structure of fuel cell electric vehicle in national R&D projects for the hydrogen economy", *Journal of the Korea Contents Association*, Vol. 21, No. 6, 2021, pp. 306–317, doi: <https://doi.org/10.5392/JKCA.2021.21.06.306>.
4. H. Lee, Y. Woo, and M. J. Lee, "The needs for R&D of ammonia combustion technology for carbon neutrality – part II R&D trends and technical feasibility analysis", *J. Korean Soc. Combust.*, Vol. 26, 2021, pp. 84–106, doi: <https://doi.org/10.15231/jksc.2021.26.1.084>.
5. S. M. Lee, T. W. Kim, H. S. Lee, J. H. Lee, and S. G. Kang, "Statistical optimization of medium for formate-driven bio-hydrogen production by the hyperthermophilic archaeon, *thermococcus onnurineus*", *Ocean Polar Res.*, Vol. 39, No. 4, 2017, pp. 269–277, doi: <https://doi.org/10.4217/OPR.2017.39.4.269>.
6. J. Chi and H. Yu, "Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production", *Chinese J. Catal.*, Vol. 39, No. 3, 2018, pp. 390–394, doi: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62949-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62949-8).
7. M. J. Park, H. M. Kim, Y. J. Gu, C. H. Jeong, B. M. Kang, S. W. Ha, and D. W. Jeong, "A study on fostering plan for the hydrogen industry in Changwon City", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc.*, Vol. 31, No. 6, 2020, pp. 509–521, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2020.31.6.509>.
8. S. Ryi, J. Han, C. Kim, H. Lim, and H. Jung, "Technical trends of hydrogen production", *Clean Technol.*, Vol. 23, No. 2, 2017, pp. 121–132, doi: <https://doi.org/10.7464/ksct.2017.23.2.121>.
9. H. S. Na, D. W. Jeong, W. J. Jang, J. O. Shim, and H. S. Roh, "The effect of preparation method on Fe/Al/Cu oxide-based catalyst performance for high temperature water gas shift reaction using simulated waste-derived synthesis gas", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 40, No. 36, 2015, pp. 12268–12274, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.060>.
10. M. Byun, B. Lee, H. Lee, S. Jung, H. Ji, and H. Lim, "Techno-economic and environmental assessment of methanol steam reforming for H<sub>2</sub> production at various scales", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 45, No. 46, 2019, pp. 24146–24158, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.097>.
11. Y. Ju, H. T. Oh, J. C. Lee, and C. H. Lee, "Performance and dynamic behavior of sorption-enhanced water-gas shift reaction in a fluidized bed reactor for H<sub>2</sub> production and CO<sub>2</sub> capture", *Chem. Eng. J.*, Vol. 410, 2021, pp. 127414, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127414>.
12. A. Łamacz, K. Matus, B. Liszka, J. Silvestre-Alberro, M. Lafjah, T. Dintzer, and I. Janowska, "The impact of synthesis method of CNT supported CeZrO<sub>2</sub> and Ni-CeZrO<sub>2</sub> on catalytic activity in WGS reaction", *Catal. Today*, Vol. 301, 2018, pp. 172–182, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.03.035>.
13. W. J. Jang, H. S. Roh, and D. W. Jeong, "An important factor

- for the water gas shift reaction activity of Cu-loaded cubic Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> catalysts”, *Environ. Eng. Res.*, Vol. 23, No. 3, 2018, pp. 339–344, doi: <https://doi.org/10.4491/eer.2018.041>.
14. V. Palma, D. Pisano, M. Martino, A. Ricca, and P. Ciambelli, “Comparative studies of low temperature water gas shift reaction over platinum based catalysts”, *Chem. Eng. Trans.*, Vol. 39, 2014, pp. 31–36, doi: <https://doi.org/10.3303/CET1439006>.
  15. Y. Davoodbeygi and A. Irankhah, “Catalytic characteristics of Ce<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>O<sub>1.9</sub> catalysts formed by solid state method for MTS and OMTS reactions”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 44, No. 31, 2019, pp. 16443–16451, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.244>.
  16. L. P. C. Silva, M. M. Freitas, L. E. Terra, A. C. S. L. S. Coutinho, and F. B. Passos, “Preparation of CuO/ZnO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst for the water–gas shift reaction”, *Catal Today*, Vol. 344, 2020, pp. 59–65, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.028>.
  17. Y. J. Gu, J. H. Kim, W. J. Jang, and D. W. Jeong, “A comparison of Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts prepared via different precipitants/digestion methods for single stage water gas shift reactions”, *Catal. Today*, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.067>.
  18. V. Palma and M. Martino, “Pt–Re based catalysts for the realization of a single stage water gas shift process”, *Chem. Eng. Trans.*, Vol. 57, 2017, pp. 1657–1662, doi: <https://doi.org/10.3303/CET1757277>.
  19. A. Alijani and A. Irankhah, “Medium–temperature shift catalysts for hydrogen purification in a single–stage reactor”, *Chem. Eng. Technol.*, Vol. 36, No. 2, 2013, pp. 209–219, doi: <https://doi.org/10.1002/ceat.201200151>.
  20. X. Zhu, T. Hoang, L. L. Lobban, and R. G. Mallinson, “Significant improvement in activity and stability of Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst for water gas shift reaction via controlling the amount of Na addition”, *Catal. Letters*, Vol. 129, 2009, pp. 135–141, doi: <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9799-4>.
  21. H. S. Roh, D. W. Jeong, K. S. Kim, I. H. Eum, K. Y. Koo, and W. L. Yoon, “Single stage water–gas shift reaction over supported Pt catalysts”, *Catal. Letters*, Vol. 141, 2011, pp. 95–99, doi: <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0480-3>.
  22. K. R. Hwang, S. K. Ihm, S. C. Park, and J. S. Park, “Pt/ZrO<sub>2</sub> catalyst for a single–stage water–gas shift reaction: Ti addition effect”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 38, No. 14, 2013, pp. 6044–6051, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.101>.
  23. X. Zhu, M. Shen, L. L. Lobban, and R. G. Mallinson, “Structural effects of Na promotion for high water gas shift activity on Pt–Na/TiO<sub>2</sub>”, *J. Catal.*, Vol. 278, No. 1, 2011, pp. 123–132, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.11.023>.
  24. Q. Fu, H. Saltsburg, and M. Flytzani–Stephanopoulos, “Active nonmetallic Au and Pt species on ceria–based water–gas shift catalysts”, *Science*, Vol. 301, No. 5635, 2003, pp. 935–938, doi: <https://doi.org/10.1126/science.1085721>.
  25. H. M. Kim, K. W. Jeon, H. S. Na, W. J. Jang, and D. W. Jeong, “The effect of Cu loading on the performance of Cu–Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> catalysts for single stage water gas shift reaction”, *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 28, No. 4, 2017, pp. 345–351, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2017.28.4.345>.
  26. Y. H. Lee, H. M. Kim, C. H. Jeong, and D. W. Jeong, “Effects of precipitants on the catalytic performance of Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts for the water–gas shift reaction”, *Catalysis Science & Technology*, Vol. 11, 2021, pp. 6380–6389, doi: <https://doi.org/10.1039/d1cy00964h>.
  27. K. Rubin, A. Pohar, V. D. B. C. Dasireddy, and B. Likozar, “Synthesis, characterization and activity of CuZnGaOx catalysts for the water–gas shift (WGS) reaction for H<sub>2</sub> production and CO removal after reforming”, *Fuel Process. Technol.*, Vol. 169, 2018, pp. 217–225, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.10.008>.
  28. L. Pastor–Pérez, S. Gu, A. Sepúlveda–Escribano, and T. R. Reina, “Bimetallic Cu–Ni catalysts for the WGS reaction – Cooperative or uncooperative effect”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 44, No. 8, 2019, pp. 4011–4019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.127>.
  29. T. Tabakova, L. Ilieva, I. Ivanov, R. Zanella, J. W. Sobczak, W. Lisowski, Z. Kaszukur, and D. Andreeva, “Influence of the preparation method and dopants nature on the WGS activity of gold catalysts supported on doped by transition metals ceria”, *Appl. Catal. B Environ.*, Vol. 136–137, 2013, pp. 70–80, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.050>.
  30. R. Farra, M. García–Melchor, M. Eichelbaum, M. Hashagen, W. Frandsen, J. Allan, F. Girgsdies, L. Szentmiklósi, N. López, and D. Teschner, “Promoted ceria: a structural, catalytic, and computational study”, *ACS Catal.*, Vol. 3, No. 10, 2013, pp. 2256–2268, doi: <https://doi.org/10.1021/cs4005002>.
  31. C. J. Shih, Y. J. Chen, and M. H. Hon, “Synthesis and crystal kinetics of cerium oxide nanocrystallites prepared by co–precipitation process”, *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 121, No. 1–2, 2010, pp. 99–102, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.01.001>.
  32. C. Perego and P. Villa, “Catalyst preparation methods”, *Catal. Today*, Vol. 34, No. 3–4, 1997, pp. 281–305, doi: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00055-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00055-7).
  33. F. Cavani, F. Trifirò, and A. Vaccari, “Hydrotalcite–type anionic clays: preparation, properties and applications”, *Catal. Today*, Vol. 11, No. 2, 1991, pp. 173–301, doi: [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K).
  34. J. B. Ko, C. M. Bae, Y. S. Jung, and D. H. Kim, “Cu–ZrO<sub>2</sub> catalysts for water–gas–shift reaction at low temperatures”, *Catal. Letters*, Vol. 105, 2005, pp. 157–161, doi: <https://doi.org/10.1007/s10562-005-8685-6>.
  35. C. H. Jeong, H. J. Byeon, W. J. Jang, K. W. Jeon, and

- D. W. Jeong, "The optimization of Nb loading amount over Cu–Nb–CeO<sub>2</sub> catalysts for hydrogen production via the low–temperature water gas shift reaction", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 45, No 6, 2020, pp. 9648–9657, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.198>.
36. Z. Minghui and I. E. Wachs, "Iron–based catalysts for the high–temperature water–gas shift (HT–WGS) reaction: a review", *ACS Catalysis*, Vol. 6, 2016, pp. 722–732, doi: <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02594>.
  37. J. O. Shim, H. S. Na, S. Y. Ahn, W. J. Jang, H. S. Roh, "An optimization of aging time for low–temperature water–gas shift over Cu–Zn–Al catalyst", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc.*, Vol. 30, No. 2, 2019, pp. 103–110, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2019.30.2.103>.
  38. S. Y. Yoo, H. M. Kim, B. J. Kim, W. J. Jang, and H. S. Roh, "The effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> loading on the performance of Ni–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> catalysts for steam reforming of methane", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc.*, Vol. 29, No. 5, 2018, pp. 2–4, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2018.29.5.419>.
  39. D. W. Jeong, H. S. Potdar, and H. S. Roh, "Comparative study on nano–sized 1 wt% Pt/Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> and 1 wt% Pt/Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> catalysts for a single stage water gas shift reaction", *Catal. Letters*, Vol. 142, 2012, pp. 439–444, doi: <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0786-4>.
  40. D. W. Jeong, H. S. Potdar, K. S. Kim, and H. S. Roh, "The effect of sodium in activity enhancement of nano–sized Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst for water gas shift reaction at low temperature", *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 32, No. 10, 2011, pp. 3557–3558, doi: <https://doi.org/10.5012/bkcs.2011.32.10.3557>.
  41. V. Agarwal, S. Patel, and K. K. Pant, "H<sub>2</sub> production by steam reforming of methanol over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Transient deactivation kinetics modeling", *Appl. Catal. A Gen.*, Vol. 279, No. 1–2, 2005, pp. 155–164, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.10.026>.
  42. H. B. Im, S. J. Kwon, C. K. Byun, H. S. Ahn, K. Y. Koo, W. L. Yoon, and K. B. Yi, "Effect of support geometry on catalytic activity of Pt/CeO<sub>2</sub> nanorods in water gas shift reaction", *Trans Korean Hydrog New Energy Soc.*, Vol. 25, No. 6, 2014, pp. 577–585, doi: <https://doi.org/10.7316/khnes.2014.25.6.577>.
  43. J. H. Park, J. H. Baek, G. H. Jo, H. U. Rasheed, and K. B. Yi, "Catalytic characteristic of water–treated Cu/ZnO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for LT–WGS reaction", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc.*, Vol. 30, No. 2, 2019, pp. 95–10, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2019.30.2.95>.
  44. X. Zheng, X. Zhang, X. Wang, S. Wang, and S. Wu, "Preparation and characterization of CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts and their applications in low–temperature CO oxidation", *Appl. Catal. A Gen.*, Vol. 295, No. 2, 2005, pp. 142–149, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.048>.
  45. D. W. Jeong, H. S. Na, J. O. Shim, W. J. Jang, H. S. Roh, U. H. Jung, and W. L. Yoon, "Hydrogen production from low temperature WGS reaction on co–precipitated Cu–CeO<sub>2</sub> catalysts: An optimization of Cu loading", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 39, No. 17, 2014, 9135–9142, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.005>.
  46. M. Grlic and B. Likozar, "Levulinic acid hydrodeoxygenation, decarboxylation and oligmerization over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst to bio–based value–added chemicals: modelling of mass transfer, thermodynamics and micro–kinetics", *Chem. Eng. J.*, Vol. 330, 2017, pp. 383–397, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.145>.
  47. Z. Y. Pu, J. Q. Lu, M. F. Luo, and Y. L. Xie, "Study of oxygen vacancies in Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2–δ</sub> solid solution by in situ X–ray diffraction and in situ raman spectroscopy", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, No. 50, 2007, pp. 18695–18702, doi: <https://doi.org/10.1021/jp0759776>.
  48. M. Shen, L. Lv, J. Wang, J. Zhu, Y. Huang, and J. Wang, "Study of Pt dispersion on Ce based supports and the influence on the CO oxidation reaction", *Chem. Eng. J.*, Vol. 255, 2014, pp. 40–48, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.058>.
  49. L. Qi, Q. Yu, Y. Dai, C. Tang, L. Liu, H. Zhang, F. Gao, L. Dong, and Y. Chen, "Influence of cerium precursors on the structure and reducibility of mesoporous CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts for CO oxidation", *Appl. Catal. B Environ.*, Vol. 119–120, 2012, pp. 308–320, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.02.029>.
  50. H. Guan, J. Lin, B. Qiao, S. Miao, A. Q. Wang, X. Wang, and T. Zhang, "Enhanced performance of Rh<sub>1</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst without methanation in water–gas shift reaction", *AIChE Journal*, Vol. 63, No. 6, 2017, pp. 2081–2088, doi: <https://doi.org/10.1002/aic.15585>.