

고온수성가스전이반응 적용을 위한 Cu-CeO<sub>2</sub>-MgO 촉매의 제조방법 최적화

전이정, 김창현, 심재오\*

원광대학교 화학공학과, 54538 전라북도 익산시 익산대로 460

(2023년 12월 14일 접수; 2023년 12월 18일 수정본 접수; 2023년 12월 18일 채택)

An Optimization of Synthesis Method for High-temperature Water-gas Shift Reaction over Cu-CeO<sub>2</sub>-MgO Catalyst

I-Jeong Jeon, Chang-Hyeon Kim, and Jae-Oh Shim\*

Department of Chemical Engineering, Wonkwang University, 460 Iksan-daero, Iksan-si, Jeollabuk-do 54538, Republic of Korea

(Received for review December 14, 2023; Revision received December 18, 2023; Accepted December 18, 2023)

## 요약

최근 탄소중립과 관련하여 연소 시 이산화탄소 배출이 없어 청정한 수소에너지에 대한 관심이 증가하고 있다. 이에 따라 수소 생산에 관련된 연구가 계속되고 있으며 본 연구에서는 폐기물을 처리함과 동시에 고순도 수소를 생산하기 위해 폐기물 유래 합성가스를 수성가스전이반응에 적용하였다. 마그네슘을 세륨과 함께 지지체로 사용하여 고온수성가스전이(HT-WGS)반응에서 촉매의 활성을 향상시키고자 하였다. HT-WGS 반응의 활성물질로 구리를 사용해 Cu-CeO<sub>2</sub>-MgO 촉매를 제조하였으며, 제조방법에 따른 촉매활성 연구를 진행하였다. HT-WGS 반응 결과 함침법으로 제조된 Cu-CeO<sub>2</sub>-MgO 촉매가 가장 높은 활성을 보였으며, 이는 가장 높은 산소 저장능과 많은 활성 Cu 종을 가지는 특성에 기인한 결과이다.

주제어 : 수소, 수성가스전이반응, Cu-CeO<sub>2</sub>-MgO 촉매, 산소 저장능

**Abstract :** Recently, there has been a growing interest in clean hydrogen energy that does not emit carbon dioxide during combustion due to the increasing focus on carbon neutral. Research related to hydrogen production continues, and in this study, we applied waste-derived synthesis gas to the water-gas shift reaction to simultaneously treat waste and produce high-purity hydrogen. To enhance catalytic activity in the high-temperature water-gas shift (HT-WGS) reaction, magnesium was used as a support material alongside cerium. Cu-CeO<sub>2</sub>-MgO catalysts were synthesized, with copper acting as the active component for the HT-WGS reaction. A study on the catalytic activity based on the preparation method was conducted, and the Cu-CeO<sub>2</sub>-MgO catalyst prepared by impregnation method exhibited the highest activity in the HT-WGS reaction. The observed superior performance of the Cu-CeO<sub>2</sub>-MgO catalyst prepared through the impregnation method can be attributed to its significantly higher oxygen storage capacity and amount of active Cu species.

**Keywords :** Hydrogen, Water-gas shift reaction, Cu-CeO<sub>2</sub>-MgO catalyst, Oxygen storage capacity

## 1. 서론

오늘날 기후변화와 같은 환경문제는 인간을 비롯한 생물들의 생존을 위협할 정도로 심각한 수준에 놓여있다. 기후변화로 인해 사막화 현상, 해수면 상승, 잦은 지진 발생 등의 환경 문제가 전세계적으로 진행되고 있으며, 문제점을 인식한 전세계 국가들이 기후변화대응에 나섰다[1-4]. 기후변화대응을 위하

여 1992년 채택된 유엔기후변화협약을 선진국과 개발도상국이 ‘공동의 그러나 차별화된 책임(Common but differentiated responsibilities)’에 따라 각자의 능력에 맞게 온실가스를 감축할 것을 약속했으며, 2015년 제 21차 당사국총회에서 ‘2020년부터 모든 국가가 참여하는 파리협정’이 채택되어 모든 국가가 자국의 상황을 반영해 참여하는 보편적이 체제가 마련되었다[3-5]. 국내에서도 Net-Zero를 선언하여 탄소중립을 실천하고자

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: joshim85@wku.ac.kr; Tel: +82-63-850-7281; Fax: +82-63-850-7276

doi: 10.7464/ksct.2023.29.4.321 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

하였으며, 이에 관해 신재생에너지에 대한 관심도 증가하고 있다[5-7].

전 세계적으로 화석연료를 대체할 수 있는 신재생에너지에 대한 관심이 많아지고 있으며 신재생에너지에 관한 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 그 중 수소에너지는 연소 시에 이산화탄소 배출이 없어 청정하고, 높은 에너지 효율을 가져 신재생에너지 중 가장 유망받는 에너지이다[5]. 대부분의 수소는 천연가스의 개질반응에 의해 생산되는데, 천연가스 개질반응은 탈황, 수증기 개질(steam reforming of methane, SRM), 수성가스전이(water-gas shift, WGS), 가압교대흡착(pressure swing adsorption, PSA) 등의 단계를 거쳐 고순도의 수소를 생산하게 된다. 이 중 WGS 반응은 수소 생산량 증대에 기여하는 중요한 반응이며, 개질반응 후 생성된 일산화탄소를 수증기와 반응하여 이산화탄소 및 수소로 전환하는 반응이다. 이와 비슷하게 폐기물을 가스화하여 수소나 고부가가치 물질을 생산하는 폐기물 에너지화 공정이 있다. 폐기물 에너지화 공정은 폐기물의 매립과 소각의 양을 줄이는 동시에 수소를 생산할 수 있어 매우 친환경적인 공정이다. 이 공정은 폐기물의 가스화를 통한 합성가스화, WGS 반응, 선택적 산화(preferential CO oxidation, PrOx) 반응과 같은 연속적인 공정을 통해 수소를 생산한다[8,9].

고온수성가스전이(high-temperature water-gas shift, HT-WGS) 반응에서 금속 및 금속 산화물 촉매를 사용하는 연구가 진행되었으며, 그 중에서 Cu는 귀금속에 비해 낮은 가격과 WGS 반응에서의 높은 활성을 가져 산화물 지지체를 가지는 Cu 촉매에 대해 광범위하게 연구되었다[10-11]. Cu 기반 촉매는 고온에서 응집현상과 소결현상이 발생하여 촉매가 쉽게 비활성화되어 활성과 안정성이 감소한다. 따라서 이러한 Cu 기반 촉매의 단점을 보완하고 활성을 높이기 위해 많은 연구가 수행되었다. Cu 기반 촉매와 CeO<sub>2</sub> 지지체를 함께 사용하는 연구가 WGS 반응 및 다른 공정에도 많이 적용되었는데, 이는 CeO<sub>2</sub> 지지체가 우수한 산소 저장능(Oxygen storage capacity, OSC)과 산화환원특성으로 인해 촉매 활성을 향상시키기 때문이다[12-14]. 마그네슘은 세륨과 원자 반경이 유사하여 구조를 크게 변경하지 않고 CeO<sub>2</sub>를 변환하는데 매우 적합하다고 알려져 있으며, CeO<sub>2</sub>에 마그네슘을 도핑하면 표면 전자 환경을 조절하여 촉매 안정성 및 활성을 향상시킬 수 있다는 연구결과가 있었다[15-17]. WGS 반응에서 CuO와 CeO<sub>2</sub>-MgO 지지체 간의 강한 상호작용은 Ce<sup>4+</sup> ↔ Ce<sup>3+</sup> 및 Cu<sup>2+</sup> ↔ Cu<sup>+</sup> 환원을 통해 결정 격자 내의 산소 공극을 형성함으로써 WGS 반응에서 높은 활성을 가지도록 한다[14, 18-19]. 본 연구에서는 HT-WGS 반응에서 고순도의 수소를 생산하기 위하여 Cu-CeO<sub>2</sub>-MgO 촉매를 공침법, 함침법, 졸겔법의 다양한 합성법을 적용하여 Cu-CeO<sub>2</sub>-MgO 촉매의 제조방법 최적화를 진행하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 촉매 제조

본 연구에서는 활성물질인 Cu와 지지체(CeO<sub>2</sub>-MgO) 간의 비

율을 20 wt%, 80 wt%로 고정하였으며, 세륨과 마그네슘은 Ce:Mg = 3:1 (몰비율)로 하여 Ce 전구체(Cerium nitrate hydrate)와 Mg 전구체(Magnesium nitrate hydrate)를 정량하여 CCM75로 명명하였다.

#### 2.1.1 졸겔법

Copper nitrate hydrate (99.999%, Sigma-Aldrich), Cerium nitrate hydrate (99.0%, Sigma-Aldrich), Magnesium nitrate hydrate (99.0%, Sigma-Aldrich)를 혼합한 후 증류수 22 mL에 녹였다. Metal(Cu, Ce, Mg):glycine = 1:2 (몰비율)로 하여 glycine을 증류수 120 mL에 녹여 교반하였다. 두 용액을 혼합하여 260°C, 400 RPM에서 4 h 동안 유지하였다. 혼합된 용액에서 물은 증발되고 용해된 금속은 킬레이트제 역할을 하는 glycine과 반응하여 겔이 형성되었다. 얻어진 겔은 air 조건에서 1°C min<sup>-1</sup> 속도로 500°C까지 가열한 후 6 h 동안 소성을 진행하였다. 제조된 촉매는 CCM75\_SG로 명명하였다.

#### 2.1.2 공침법

Copper nitrate hydrate (99.999%, Sigma-Aldrich), Cerium nitrate hydrate (99.0%, Sigma-Aldrich), Magnesium nitrate hydrate (99.0%, Sigma-Aldrich)를 혼합하여 증류수 500 mL에 교반하였다. 혼합액을 80°C까지 가열 후 15 wt% KOH 용액을 주입하여 pH 10.5까지 적정하였다. 그리고 80°C에서 72 h 동안 숙성하였다. 숙성된 혼합액은 증류수를 이용하여 5번의 세척 진행 후, 110°C에서 overnight 건조하였다. 건조된 촉매는 1°C min<sup>-1</sup> 속도로 500°C까지 가열한 후 6 h 동안 소성을 진행하였다. 제조된 촉매는 CCM75\_CP로 명명하였다.

#### 2.1.3 함침법

Cerium nitrate hydrate (99.0%, Sigma-Aldrich), Magnesium nitrate hydrate (99.0%, Sigma-Aldrich)를 혼합하여 2.1.2와 동일한 조건에서 공침법으로 CeO<sub>2</sub>-MgO 지지체를 제조하였다. 이후 Copper nitrate hydrate (99.999%, Sigma-Aldrich)를 정량하여 증류수에 녹인 후 CeO<sub>2</sub>-MgO 지지체에 한 방울씩 떨어뜨려 촉매를 제조하였다. Cu 함침 후 1°C min<sup>-1</sup> 속도로 500°C까지 가열하여 6 h 동안 소성을 진행하였다. 제조된 촉매는 CCM75\_IWI로 명명하였다.

## 2.2 특성 분석

준비된 촉매는 동일한 반응 조건에서 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분위기에서 400°C에서 1시간 동안 환원되었다. 촉매의 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 표면적은 ASAP 2020 PLUS 기기(Micromeritics)를 사용하여 -196°C에서 4시간 동안 200°C에서 전처리 한 후 N<sub>2</sub> 흡착/탈착 방법을 사용하여 측정되었다. 촉매의 X-선 회절(XRD) 패턴은 Ni 필터링 된 Cu-Kα 방사선을 사용하여 40 kV 및 15 mA에서 MiniFlex 600 (Rigaku)를 사용하여 결정되었다. 촉매의 Cu 분산을 확인하기 위해 N<sub>2</sub>O-화학흡착 분석은 Autochem II 2920 기기(Micromeritics)를 사용하여 수행되

었다. 0.1 g의 촉매를 10% N<sub>2</sub>O/He로 가득 채운 U자 모양의 석영 반응기에 싣고 50°C에서 수행되었다. N<sub>2</sub>O-화학흡착 분석은 식(N<sub>2</sub>O + 2Cu = Cu<sub>2</sub>O + N<sub>2</sub>)에 의거하여 N<sub>2</sub>O의 소비와 금속 Cu 부위에서의 N<sub>2</sub> 방출에 대해 열전도도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)에 의해 100°C에서 측정되었다. H<sub>2</sub>-TPR 분석은 Autochem II 2920 기기(Micromeritics)를 사용하여 촉매의 환원 온도를 결정하기 위해 수행되었다. 0.1 g의 시료를 석영 반응기에 넣고 10% H<sub>2</sub>/Ar에서 20°C에서 800°C까지 10 °C min<sup>-1</sup>의 가열 속도로 TPR 분석을 수행하였다. 최대 산소 저장 용량(oxygen storage capacity complete, OSCC) 분석은 Autochem II 2920 기기(Micromeritics)를 사용하여 수행되었으며, 촉매는 10% H<sub>2</sub>/Ar 분위기에서 환원되었고, 그 후 10% O<sub>2</sub>/He 가스가 흡착이 더 이상 발생하지 않을 때까지 주입되었다.

## 2.3 반응 실험

HT-WGS 반응에서의 촉매 활성 평가는 길이가 600 mm이고 내경이 4 mm인 마이크로 튜브형 석영 반응기에서 수행되었다. 촉매는 반응기 내에 석영솜 위에 50 mg을 넣고 반응을 진행하였다. HT-WGS 반응은 400°C의 온도에서 수행되었으며, 반응 온도는 K-타입 열전대를 사용하여 촉매층의 온도를 측정 및 제어하였다. 반응 전에 촉매는 반응기 내에서 5 vol.% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>로 400°C에서 1시간 동안 환원되었다. HT-WGS 반응은 H<sub>2</sub> (29.44 vol.%), N<sub>2</sub> (9.05 vol.%), CH<sub>4</sub> (2.29 vol.%), CO (37.91 vol.%), 및 CO<sub>2</sub> (21.31 vol.%)를 포함하는 합성가스 mixture를 사용하여 수행되었으며, 폐기물 유래 합성가스의 조성은 폐기물 유래 합성가스로부터 수소를 생산하기 위한 WGS 반응에 사용되는 촉매에 대한 기존 연구를 참고하여 설정되었다[20]. 지속적인 반응 가스 주입을 위해 질량 유량 조절기(mass flow controller, MFC; Brooks-Instrument-5850E)가 사용되었다. 반응을 위한 H<sub>2</sub>O/(CH<sub>4</sub>+CO+CO<sub>2</sub>) 비율은 2.0으로 고정되었고 주사 펌프를 사용하여 주입되었다. 물은 반응기에 도달하기 전에 180°C로 예열되어 수증기 상태로 주입되었다. 촉매의 활성 평가는 50,019 mL g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>의 가스 시간당 공간 속도(gas hourly space velocity, GHSV)에서 수행되었다. 촉매 반응 동안 생성된 반응 가스는 마이크로 가스 크로마토그래피(micro gas chromatography, Micro GC; Micro GC Fusion, INFICON)를 사용하여 온라인으로 분석되었다. Column A에서 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, 및 CH<sub>4</sub>를 분석하였고, Column B에서 CO<sub>2</sub>를 분석하였으며, 분석 전 column은 잔여 불순물을 제거하기 위해 2시간 동안 bake out 되었다. CO 전환율은 반응이 일어난 후 Micro GC로 도달할 때까지 1시간 동안 유지하며 5회의 분석을 반복하여 얻어진 평균값으로 표기하였다. 생성된 가스의 CO 전환율과 CH<sub>4</sub> 및 CO<sub>2</sub>의 선택도는 다음의 식을 통해 계산되었다.

$$CO\ conversion(\%) = \frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{[CO]_{in}} \times 100 \quad (1)$$

$$CH_4\ selectivity(\%) = \frac{[CH_4]_{out} - [CH_4]_{in}}{([CH_4]_{out} - [CH_4]_{in}) + ([CO_2]_{out} - [CO_2]_{in})} \times 100 \quad (2)$$

$$CO_4\ selectivity(\%) = \frac{[CO_2]_{out} - [CO_2]_{in}}{([CH_4]_{out} - [CH_4]_{in}) + ([CO_2]_{out} - [CO_2]_{in})} \times 100 \quad (3)$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 특성 분석

CCM75 촉매들의 제조방법에 따른 XRD 분석 결과를 Figure 1에 나타내었다. 제조된 모든 촉매에서 CeO<sub>2</sub> 결정 피크를 확인할 수 있었으나, MgO를 특징하는 피크는 공침법으로 제조한 CCM75\_CP 촉매에서만 매우 낮은 피크로 확인되었다. 이것은 CCM75\_SG 촉매와 CCM75\_IWI 촉매의 낮은 결정성에 기인한 결과로 판단된다.

CCM75 촉매들의 BET 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 분석 결과 공침법으로 제조한 CCM75 촉매가 가장 높은 BET 표면적 값을 보였으며, 졸겔법으로 제조한 CCM75 촉매가 가장 낮은 BET 표면적 값을 보였다. CCM75 촉매의 제조방법에 따른 BET 표면적은 다음 순서로 증가하였다: CCM75\_SG (14.58 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) < CCM75\_IWI (62.58 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) < CCM75\_CP (147.9 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>).

반면, N<sub>2</sub>O-화학흡착 분석에 의한 금속 Cu의 비표면적 값은 BET 표면적 결과와 반대의 경향성을 보였다. 이는 BET 표면적과 금속 원자의 표면적이 항상 동일한 경향성을 띄지 않는다

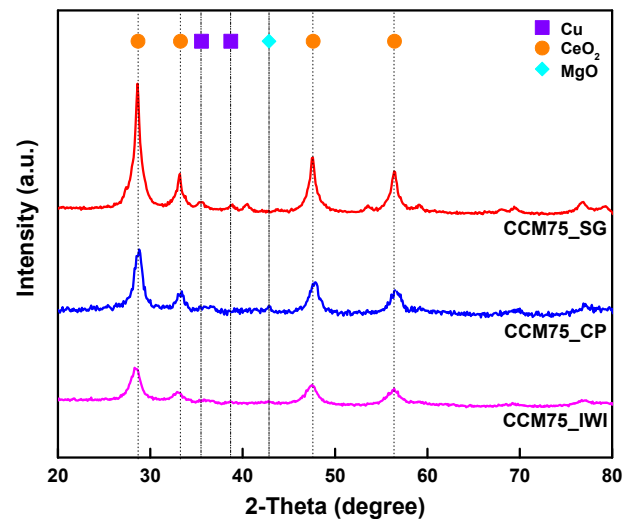


Figure 1. XRD patterns of the CCM75 catalysts.

Table 1. Physical characteristics from BET analysis of the CCM75 catalysts

Catalyst	BET Surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Pore Volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Pore Size (nm) <sup>a</sup>
CCM75_SG	14.58	0.06	14.60
CCM75_CP	147.86	0.60	13.54
CCM75_IWI	62.58	0.29	14.09

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

는 것을 의미한다. 제조한 CCM75 촉매의 N<sub>2</sub>O-화학흡착 분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 금속 Cu의 표면적은 졸겔법으로 제조한 CCM75\_SG 촉매가 가장 높은 값을 보였으며, 다음 순서로 증가하였다: CCM75\_CP (38.50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) < CCM75\_IWI (40.47 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) < CCM75\_SG (42.49 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). CCM75\_SG 촉매는 가장 높은 Cu 분산도를 나타내었으며, CCM75\_CP 촉매가 가장 낮은 Cu 분산도를 나타내었다: CCM75\_CP (5.98%) < CCM75\_IWI (6.28%) < CCM75\_SG (6.59%).

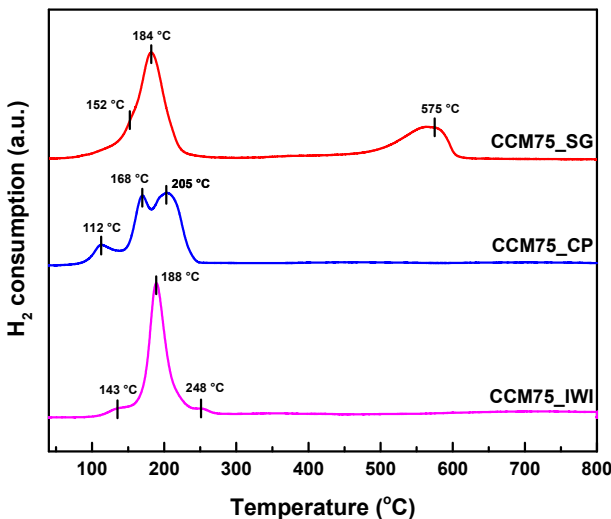
CCM75 촉매의 제조방법에 따른 H<sub>2</sub>-TPR 결과는 Figure 2에 나타내었다. 제조된 모든 촉매는 3가지 환원 피크가 나타났다. 160°C 미만의 온도 범위에서 나타난 첫번째 피크는 지지체와 상호작용이 없는 CuO 종과 금속 Cu 종에 해당하는 피크이며, 200°C 미만의 온도 범위의 두번째 피크는 지지체와 강하게 상호작용하는 CuO의 환원 피크이고, 200°C 이후의 세번째 피크는 Bulk CuO 종의 환원 피크에 해당한다[21,22]. 촉매에 의한 수소 소비 결과로 환원 피크가 도출되며, 피크 면적을 통해 Cu 활성종을 계산한 결과 CCM75\_IWI 촉매가 가장 많은 활성종을 가지는 것으로 나타났다. Cu 활성종은 다음과 같은 순서로 증가하였다: CCM75\_CP (3.1) < CCM75\_SG (4.4) < CCM75\_IWI (6.0).

CCM75 촉매의 oxygen storage capacity complete (OSCC) 분석을 진행하기 위해 H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> pulse chemisorption 분석을 진행하였다. 이를 통해 OSCC를 계산하여 Figure 3에 나타내었으며, 합침법으로 제조한 CCM75\_IWI 촉매가 가장 높은 값을 가지는

**Table 2.** Cu surface area and dispersion determined through N<sub>2</sub>O-chemisorption on CCM75 catalysts

Catalyst	Cu dispersion (%) <sup>a</sup>	Crystallite size (nm) <sup>a</sup>	Metallic surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>
CCM75_SG	6.59	13.13	42.49
CCM75_CP	5.98	14.87	38.50
CCM75_IWI	6.28	13.79	40.47

<sup>a</sup>Estimated from the N<sub>2</sub>O-chemisorption



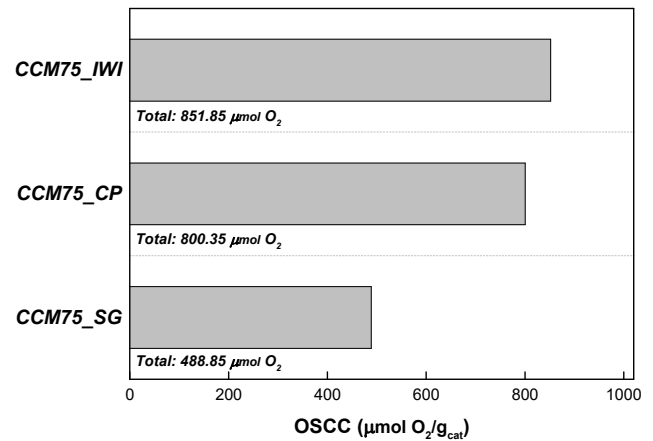
**Figure 2.** H<sub>2</sub>-TPR patterns of the CCM75 catalysts.

것으로 나타났다. OSCC 값은 산소 공급의 농도와도 밀접한 연관이 있기 때문에 높은 값을 가지는 CCM75\_IWI 촉매가 다른 제조방법으로 제조된 촉매들보다 높은 산소 공급 농도를 가질 것으로 예상할 수 있다. 산소 공급 농도가 높을수록 산화환원 반응에 유리하며, 이는 HT-WGS 반응 활성에 영향을 미친다고 잘 알려져 있다[20]. 따라서, OSCC 분석 결과를 통해 CCM75\_IWI 촉매의 높은 활성을 기대할 수 있다.

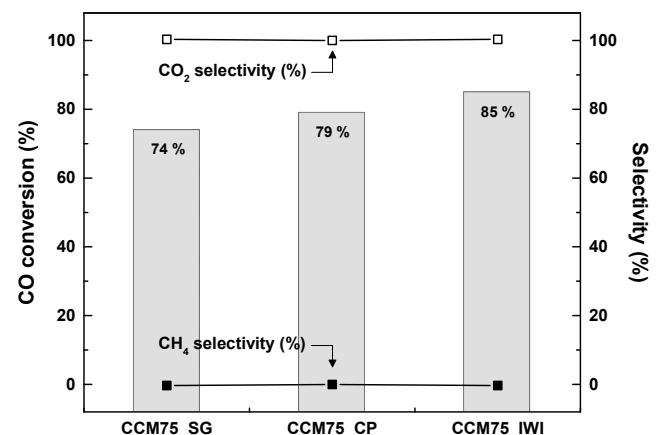
**3.2 반응 실험**

본 연구에서는 제조방법에 따른 CCM75 촉매의 HT-WGS 반응 결과를 Figure 4에 나타내었다. HT-WGS 반응 수행 결과, 제조한 Cu-CeO<sub>2</sub>-MgO 촉매 중 CCM75\_IWI 촉매가 약 85%의 높은 CO 전환율을 보였다. 이는 CCM75\_IWI 촉매가 많은 Cu 활성종을 가지며, 높은 산소 공급 농도와 높은 OSCC 값을 가지는 특성에 의한 결과이다. 반응 결과를 토대로 제조한 Cu-CeO<sub>2</sub>-MgO 촉매는 HT-WGS 반응에서 높은 활성을 나타내는 촉매라는 것을 확인할 수 있다.

폐기물 유래 합성가스로부터 수소를 생산하기 위한 WGS 반응은 합성가스 내에 존재하는 일산화탄소를 선택적으로 이산화탄소로 전환시키며 추가적인 수소를 생산하는 방법이다. 따라서 과량의 수소를 소모하는 메탄화 반응은 적절하지 않아 부



**Figure 3.** OSCC analysis of the CCM75 catalysts.



**Figure 4.** Reaction results of HT-WGS reaction on CCM75 catalysts at 400°C.

반응으로 여겨진다. 수행한 HT-WGS 반응에서 부반응이 진행되었는지를 확인하기 위해 반응 후 도출되는 가스 분석을 통해 이산화탄소 및 메탄의 선택도를 계산하여 Figure 4에 나타내었다. 반응 결과, 모든 촉매가 100%의 이산화탄소 선택도와 0%의 메탄 선택도를 나타내었다. 이는 CCM75 촉매가 부반응을 억제하면서 WGS 반응을 수행할 수 있는 촉매라는 연구 결과를 나타낸다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 CeO<sub>2</sub>-MgO 지지체를 가지는 Cu 촉매를 졸겔법, 공침법, 함침법의 다른 제조방법으로 제조하여 HT-WGS 반응에 적용하였다. 반응 결과 제조한 모든 촉매는 부반응을 일으키지 않으면서 HT-WGS 반응에 대한 높은 촉매 활성을 보였다. 그 중 CCM75\_IWI 촉매는 높은 OSCC를 가짐과 동시에 가장 많은 Cu 활성종을 가져 HT-WGS 반응에서 높은 CO 전환율이 나타나 함침법이 Cu-CeO<sub>2</sub>-MgO 촉매의 최적 합성법이라는 결과를 도출하였다.

#### 사 사

본 과제(결과물)는 2023년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업의 결과입니다(2023RIS-008).

#### References

- Roy, P., Pal, S. C., Chakraborty, R., Chowdhuri, I., Saha, A., and Shit, M., "Effects of Climate Change and Sea-Level Rise on Coastal Habitat: Vulnerability Assessment, Adaptation Strategies and Policy Recommendations," *J. Environ. Manage.*, **330**, 117187 (2023).
- Wei, Y. M., Wang, L., Liao, H., Wang, K., Murty, T., and Yan, J., "Responsibility Accounting in Carbon Allocation: A Global Perspective," *Appl. Energy*, **130**, 122-133 (2014).
- Yan, Y., "Application of the Principle of Common but Differentiated Responsibility and Respective Capabilities to the Passive Mitigation and Active Removal of Space Debris," *Acta Astronaut.*, **209**, 117-131 (2023).
- <https://www.britannica.com/topic/common-but-differentiated-responsibilities>. (accessed Dec. 2023).
- Gong, J. H., Jeon, K. W., Kim, M. J., Back, S., Shim, J. O., Roh, H. S., and Jang, W. J., "Design of High-Temperature Shift Using Waste-derived Synthesis Gas: Thermodynamic Approach and Practical Reaction Optimization," *Energy Convers. Manag.*, **293**, 117509 (2023).
- Jeong, D. Y., "An Effectiveness Analysis of Climate Change Policy in South Korea," *J. Environ. Impact Assess.*, **20**(5), 585-600 (2011).
- Lee, Y., Cho, S., and Seo, Y., "Realizing 2050 Net-zero in South Korea: From Adaptive Reduction to Proactive Response," *Futures*, **154**, 103267 (2023).
- Lee, Y. L., Lee, K., Ko, C. H., and Roh, H. S., "Optimization of Nano-Catalysts for Application in Compact Reformers," *Chem. Eng. J.*, **431**, 134299 (2022).
- Jeong, D. W., Jang, W. J., Shim, J. O., Han, W. B., Jeon, K. W., Seo, Y. C., Roh, H. S., Gu, J. H., and Lim, Y. T., "A Comparison Study on High-Temperature Water-Gas Shift Reaction Over Fe/Al/Cu and Fe/Al/Ni Catalysts Using Simulated Waste-derived Synthesis Gas," *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, **16**, 650-656 (2014).
- Jin, S., Park, Y., Bang, G., Vo, N. D., and Lee, C. H., "Revisiting Magnesium Oxide to Boost Hydrogen Production via Water-Gas Shift Reaction: Mechanistic Study to Economic Evaluation," *Appl. Catal. B: Environ.*, **284**, 119701 (2021).
- Liu, X., Guo, P., Xie, S., Pei, Y., Qiao, M., and Fan, K., "Effect of Cu Loading on Cu/ZnO Watergas Shift Catalysts for Shut-down/Start-up Operation," *Int. J. Hydrog. Energy*, **37**(8), 6381-6388 (2012).
- Lee, S. H., Kim, J. N., Eom, W. H., Ryi, S. K., Park, J. S., and Baek, I. H., "Development of Pilot WGS/Multi-layer Membrane for CO<sub>2</sub> Capture," *Chem. Eng. J.*, **207**, 521-525 (2012).
- Reina, T. R., Ivanova, S., Delgado, J. J., Ivanov, I., Idakiev, V., Tabakova, T., Centeno, M. A., and Odriozola, J. A., "Viability of Au/CeO<sub>2</sub>-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Pure Hydrogen Production by the Water-Gas Shift Reaction," *ChemCatChem*, **6**(5), 1401-1409 (2014).
- Shim, J. O., Na, H. S., Jha, A., Jang, W. J., Jeong, D. W., Nah, I. W., Jeon, B. H., and Roh, H. S., "Effect of Preparation Method on the Oxygen Vacancy Concentration of CeO<sub>2</sub>-promoted Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for HTS Reactions," *Chem. Eng. J.*, **306**, 908-915 (2016).
- Zhao, Y., Jalal, A., and Uzun, A., "Interplay between Copper Nanoparticle Size and Oxygen Vacancy on Mg-Doped Ceria Controls Partial Hydrogenation Performance and Stability," *ACS Catal.*, **11**(13), 8116-8131 (2021).
- He, J., Xu, T., Wang, Z., Zhang, Q., Deng, W., and Wang, Y., "Transformation of Methane to Propylene: A Two-Step Reaction Route Catalyzed by Modified CeO<sub>2</sub> Nanocrystals and Zeolites," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**(10), 2438-2442 (2012).
- Kang, M., Wu, X., Zhang, J., Zhao, N., Wei, W., and Sun, Y., "Enhanced Thermochemical CO<sub>2</sub> Splitting over Mg- and Ca-doped Ceria/Zirconia Solid Solutions," *RSC Adv.*, **4**(11), 5583-5590 (2014).
- Djinović, P., Batista, J., and Pintar, A., "Calcination Temperature and CuO Loading Dependence on CuO-CeO<sub>2</sub> Catalyst Activity for Water-gas Shift Reaction," *Appl. Catal. A: Gen.*, **347**(1), 23-33 (2008).
- Zabilskiy, M., Erjavec, B., Djinović, P., and Pintar, A., "Ordered Mesoporous CuO-CeO<sub>2</sub> Mixed Oxides as an Effective Catalyst

- for N<sub>2</sub>O Decomposition,” *Chem. Eng. J.*, **254**, 153-162 (2014).
20. Lee, R. R., Jeon, I. J., Jang, W. J., Roh, H. S., and Shim, J. O., “Advances in Catalysts for Water-Gas Shift Reaction Using Waste-Derived Synthesis Gas,” *Catalysts*, **13**(4), 710 (2023).
21. Mock, S. A., Sharp, S. E., Stoner, T. R., Radetic, M. J., Zell, E. T., and Wang, R., “CeO<sub>2</sub> Nanorods-supported Transition Metal Catalysts for CO Oxidation,” *J. Colloid Interface Sci.*, **466**, 261-267 (2016).
22. Lykaki, M., Pachatouridou, E., Carabineiro, S. A., Iliopoulou, E., Andriopoulou, C., Kallithrakas-Kontos, N., Boghosian, S., and Konsolakis, M., “Ceria Nanoparticles Shape Effects on the Structural Defects and Surface Chemistry: Implications in CO Oxidation by Cu/CeO<sub>2</sub> Catalysts,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **230**, 18-28 (2018).