

화재대피용 방독마스크 정화통 적용을 위한 $\text{Co}_3\text{O}_4 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매 특성 연구

김덕기 · 김복희* · 신채호^{†*} · 신창섭[†]

충북대학교 안전공학과, *충북대학교 화학공학과

(2004. 9. 16. 접수 / 2004. 11. 10. 채택)

A Study on the Characteristics of $\text{Co}_3\text{O}_4 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts for the Emergency Escape Mask Cartridge

Deogki Kim, Bokie Kim* · Chae-Ho Shin^{†*} · Changsub Shin[†]

Department of Safety Engineering, Chungbuk National University

*Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University

(Received September 16, 2004 / Accepted November 10, 2004)

Abstract : $\text{Co}_3\text{O}_4 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts were reported high activity on the low temperature CO oxidation. The effects of the calcination temperature, the loaded amount of cobalt and the oxygen concentration on the characteristics of CO oxidation have been investigated for a emergency escape mask cartridge. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was used as cobalt precursor and the catalysts were prepared by incipient wetness impregnation. TGA shows that enough calcination is accomplished at 450 °C and cobalt phase is Co_3O_4 after calcination in the temperature range of 300~500°C. The specific surface area and pore volume of catalysts are decreased with increasing of loaded amount of cobalt. And with the increase of loaded amount of cobalt and the oxygen concentration, the catalytic activity is increased.

Key Words : CO oxidation, $\text{Co}_3\text{O}_4 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, emergency escape mask cartridge, calcination temperature, oxygen concentration

1. 서론

실내화재에서의 사망은 대부분 일산화탄소와 같은 유독가스에 의한 질식 또는 중독이다. 일산화탄소는 체내에 산소를 운반하는 역할을 하는 혈액중의 헤모글로빈(Hb)과 결합하여 일산화탄소-헤모글로빈(CO-Hb)을 만들어 혈액의 산소운반능력을 저하시키므로 그 농도에 따라 사망에 이를 수 있다. 화재시 발생하는 일산화탄소와 같은 유독가스의 피해를 방지하고, 안전한 화재대피시간을 확보하는 수단으로 화재대피용 방독마스크를 사용할 경우 많은 인명을 구할 수 있을 것이다.

일반적으로 화재대피용 방독마스크 정화통에 사용되는 흡착제는 마스크를 통해 호흡하는 공기의

유량과 유속이 빠르기 때문에 높은 활성도를 갖고 있어야 하고, 일정 시간 동안 안전하게 대피할 수 있는 흡착능력을 갖추어야 한다. 물론 흡착제의 양을 늘리면 가능하지만 이럴 경우 마스크의 무게와 크기의 증가로 사람의 행동과 호흡에 많은 제약을 줄 수 있다.

Hopcalite(Cu, Mn 혼합 산화물)는 호흡기 보호구에 널리 사용되어온 가장 오래된 촉매이며¹⁾, 최근 상온, 상압에서 Cu-Zn 산화물 촉매가 이보다 더 효율적인 촉매로 보고된 바 있다²⁾. 또한 일산화탄소 산화를 위한 금속촉매의 활성을 높이기 위해 Ag/Mn 촉매, perovskite-type 촉매 등과 같이 다른 성분과 망간의 조합이 시도되어 왔다. 이와 함께 Pd, Pt 등을 이용한 귀금속 촉매는 오래전부터 효과적인 저온 일산화탄소 산화촉매로 사용되어 왔다. 그러나 높은 가격과 이용의 제한성 때문에 전이금속(Ni, Zn, Cu)을 이용한 저온 일산화탄소 산화촉매에 많은 연구

[†]To whom correspondence should be addressed.
csshin@chungbuk.ac.kr
chshin@chungbuk.ac.kr

들이 있어 왔으나, 이들 촉매는 상온 이하에서의 활성이 매우 낮았다^{3,5)}.

최근 코발트 산화물 촉매가 일산화탄소의 저온 산화반응에서 활성이 있다고 보고된 이후 코발트 산화물을 이용한 일산화탄소 반응에 대한 연구가 여러 연구자에 의해 이루어졌다⁶⁻¹⁸⁾. 특히 Co_3O_4 의 경우 -54°C 에서, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 은 -63°C 에서 활성을 보인 것으로 보고되었다^{11,12)}. CoOx 의 경우 온도에 따라 코발트 산화물의 산화상태가 다르며, 산화상태가 촉매의 활성에 중요한 영향을 미치는 것으로 발표되었다¹³⁾. 그리고 Jonas Jansson 등⁹⁾은 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매에 있어서 환원처리된 촉매보다 산화처리된 촉매가 일산화탄소 산화반응 활성이 높다고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 저온 일산화탄소 산화반응에서 좋은 활성을 보이는 $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 화재대피용 방독마스크에 적용하고자 소성온도와 코발트 담지량이 촉매 특성에 미치는 영향과 산소농도가 일산화탄소 산화반응에 미치는 영향을 살펴보고자 한다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조 및 분석

본 연구에서 사용한 촉매는 기공부피를 이용하는 일반적인 함침법(incipient wetness method)을 이용하여 제조하였다. 담체로 사용한 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 일본 촉매학회에서 제공된 JRC-ALO-7를 사용하였고, BET 비표면적은 $186\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 이었으며, $P/P_0 = 0.98$ 에서 측정된 총 기공부피는 $0.63\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ 였다. 코발트 전구체는 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Aldrich)으로 3, 5, 10, 15wt% Co_3O_4 로 담체에 함침하였고, 상온에서 24시간 건조 후 원하는 소성온도에서 처리한 다음 촉매특성 분석 및 일산화탄소 산화반응 실험을 하였다.

촉매의 특성은 열중량분석(TGA, SDT 2960), BET, X-선회절(XRD, Siemens D-5005), 투과전자현미경(TEM, Zeiss), X-선 광전자분광법(XPS) 분석을 통해 고찰하였다. 온도변화에 따른 촉매의 무게변화를 살펴보기 위해 $100\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 의 공기분위기에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 온도를 상승시켜 800°C 까지 TGA 분석을 수행하였고, 소성 후 촉매 표면의 코발트 산화물의 결정 상태를 확인하기 위하여 XRD, TEM, XPS 분석을 수행하였다. 또한 액체질소 물리흡착장치(Micrometrics ASAP 2410)를 사용하여 77°K 에서 질소를 흡착시켜 등온흡착곡선을 구한 후 BET 비표면적을 구하고 BJH 법을 이용하여 세공분포를 계산하였다.

2.2. 실험방법

본 연구에서 사용된 반응시스템은 전형적인 상압 고정층 흐름 반응장치이다. 반응기로는 입구와 출구가 1/4인치인 석영관으로 촉매가 충전되는 중앙부분은 8mm U자형 관을 사용하였으며, 촉매입자의 흐름을 방지하기 위하여 반응기 중간에 다공성 석영 담체를 설치하였다.

실험에 사용한 일산화탄소($20\%\text{CO} + 80\%\text{N}_2$)의 농도는 실험조건에 따라 1%, 2%로 희석하였고, 산소 농도는 몰 비로 정의되는 매개변수 $S=(2[\text{O}_2]/[\text{CO}])$ 를 8로 고정하였다. 나머지 희석가스는 He(ultra pure grade)를 사용하였다.

촉매 소성 및 일산화탄소 산화반응 시 수분의 영향을 최소화하기 위해 공기와 헬륨의 실린더에 350°C 에서 전처리된 molecular sieve 5A(이하 MS 5A)트랩을 설치하였다. 또한 이차 수분 제거를 위해 반응기로 유입되기 전에 반응기체를 -18°C 로 유지되고 있는 저온 순환조를 거쳐 잔존해 있는 수분을 제거하였다. 이때 반응기체의 유량은 $200\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$, 반응온도는 저온 순환조 사용하여 20°C 로 하였다.

반응에 사용한 촉매의 양은 40mg 으로 고정하였고, 반응에 앞서 촉매는 공기($20.5\%\text{O}_2$) $100\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 의 유량으로 소성온도까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 상승하여 원하는 온도에서 2시간 반응관에서(*in-situ*) 전처리하였다.

일산화탄소의 농도변화는 Quintox KM 9006 combustion analyzer를 사용하여 측정하였으며, 전환율은 일산화탄소의 농도 변화로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소성온도의 영향

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 TGA 결과는 Fig. 1과 같다. 초기 110°C 까지의 약 10% 무게 감소는 수분의 손실에 의한 것이다. 또한 $110 \sim 450^\circ\text{C}$ 에서의 무게손실은 촉매 전구체 물질로 이용된 질산염 성분의 제거에 의한 것이며, 그 이상의 온도에서의 무게감소는 공기 중의 노출에 의해 촉매에 흡착된 물질의 탈착으로 인한 무게 감소로 여겨진다. 그러므로 여기서 이물질이 없는 코발트 촉매는 약 450°C 이상에서 형성될 수 있는 것을 확인할 수 있다. 김 등¹⁴⁾이 발표한 저온 일산화탄소 산화반응에 있어서 450°C 에서 소성 한 경우 일산화탄소 전환율이 가장 높게 나타난 것과 일치하고 있다.

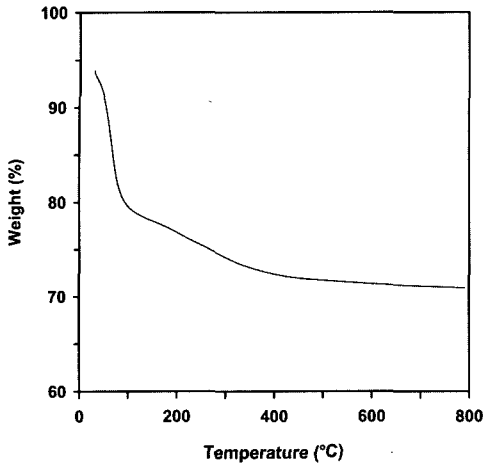


Fig. 1. TGA of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst.

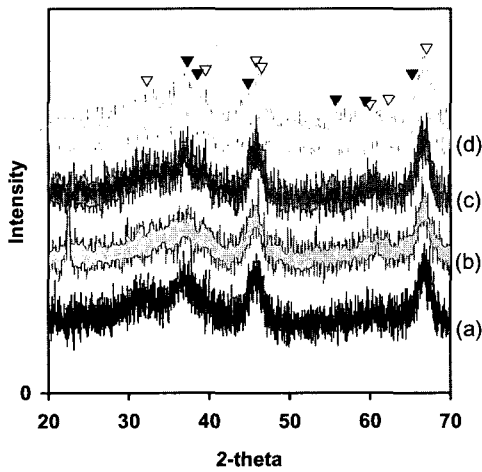


Fig. 2. XRD patterns of 10wt% $\text{Co}_3\text{O}_4 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst calcined for 2h at the temperature of (a) 400°C (b) 450°C (c) 500°C (d) 550°C. [Al_2O_3 (▽), Co_3O_4 (▼)]

Fig. 2는 소성온도에 따른 코발트 산화물의 결정 상태를 확인하기 위한 XRD 분석결과이다. XRD 분석결과 각각의 소성온도에서 Co_3O_4 이 분명하게 발견되지는 않았는데 이는 Co_3O_4 의 입자가 작아 담체의 기공내에 존재하거나 또는 무정형 입자로 존재하기 때문으로 판단된다⁸⁾.

또한 코발트 산화물 입자의 분포를 살펴보기 위해 450°C에서 소성한 10wt% $\text{Co}_3\text{O}_4 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 TEM 분석하여 Fig. 3에 나타냈다. TEM 분석결과에도 Co_3O_4 과 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 이 명확하게 구분이 되지 않았으나 촉매 표면에 Co_3O_4 입자로 보이는 검은 반점들이 나타났다. 450°C 이상의 온도에서 생성 가능한 물질은 Co_3O_4 , $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$, CoO 등이 있으나, CoO-

Al_2O_3 는 소성온도 900°C 근처에서 나타나며 파란색을 띠고, CoO 는 900°C 이상에서 Co_3O_4 의 분해로 형성되므로 $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$ 와 CoO 의 생성은 고려하지 않았다.

다음으로는, 촉매상에서 명확하게 Co_3O_4 의 생성 여부를 확인하기 위해 XPS 분석을 하였다. $\text{Co}2p_{3/2}$ 피크에서 순수한 Co_3O_4 , CoAl_2O_4 의 결합에너지(binding energy)는 각각 780.2eV와 781.5eV로 보고되었다¹⁸⁾. Fig. 4의 XPS 분석 결과에 의하면 소성온도별 결합에너지는 780~780.5eV에서 나타났고, 소성온도에 따라 결합에너지의 변화가 없었다. 그러므로 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 300~500°C에서 소성한 경우 소성온도에 관계없이 코발트는 Co_3O_4 로 산화되는 것을 확인할 수 있다.

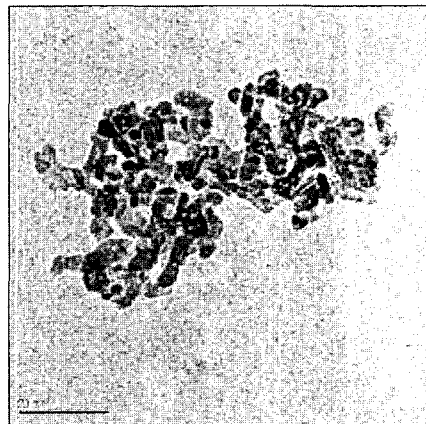


Fig. 3. TEM of 10wt% $\text{Co}_3\text{O}_4 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst calcined for 2h at 450°C.

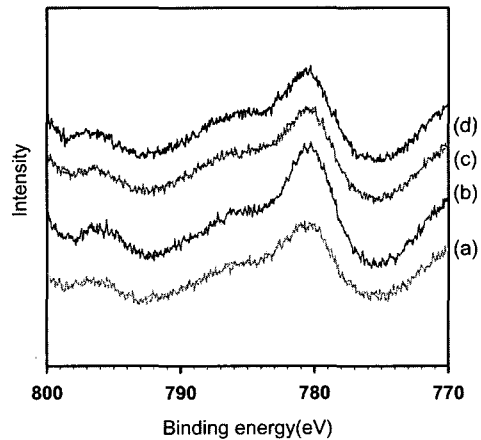


Fig. 4. XPS $\text{Co}2p$ of 10wt% $\text{Co}_3\text{O}_4 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst calcinated for 2h at the temperature of (a) 350°C (b) 400°C (c) 450°C (d) 500°C.

3.2. 코발트 담지량의 영향

코발트 담지량이 촉매의 구조 특성과 일산화탄소 산화반응에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 3, 5, 10, 그리고 15wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 제조 450 °C에서 소성한 후 측정하였으며, 코발트 담지량별 촉매의 비표면적과 세공부피를 Table 1에 정리하였다. $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 비표면적과 세공부피는 코발트의 담지량이 증가할수록 감소하였다. Fig. 5에는 10wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매에 대하여 흡착등온선과 기공분포를 나타내었으며 담지량에 따른 촉매의 흡착등온선과 기공분포에는 변화가 없었다. 촉매의 질소 흡착에 의한 등온곡선에 이력현상(hysteresis) 현상이 나타났고, 이러한 현상은 병목형태를 갖는 중기공이 많을 때 나타나며 BDDT 분류 type IV가 된다. 10wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 기공분포는 주로 100~110 Å에서 나타났고, 코발트 담지량에 따른 기공부피의 감소도 100~110 Å범위에서 일어났다.

Fig. 6은 코발트 담지량별 XRD 결과를 나타낸 것으로 Fig. 2와 같이 Co_3O_4 를 확인할 수 없었다. 그러나 450 °C에서 소성 후 분홍색의 촉매는 회색/녹색으로 변했는데 이는 Co_3O_4 가 존재하는 것으로 추정할 수 있었다⁸⁾.

Table 1. BET surface area and pore volume of $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Loading of Co_3O_4	BET area(m^2g^{-1})	Pore Volume(cc/g)
Pure $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	186	0.63
3wt%	187	0.65
5wt%	179	0.63
10wt%	180	0.62
15wt%	175	0.60

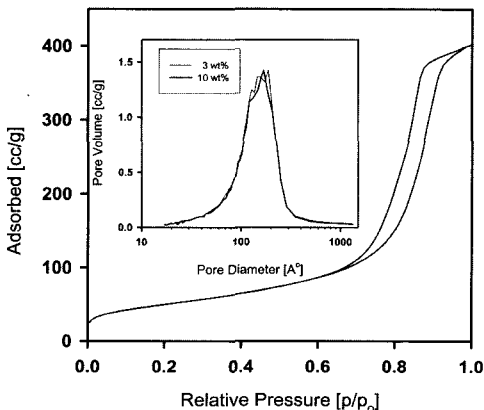


Fig. 5. Adsorption isotherm and pore distribution of $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

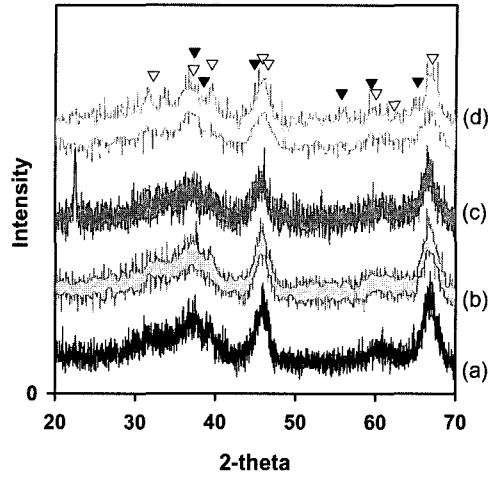


Fig. 6. XRD patterns of catalysts calculated for 2h at 450 °C. (a) 3wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b) 5wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (c) 10wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (d) 15wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, [Al_2O_3 (∇), Co_3O_4 (\blacktriangledown)]

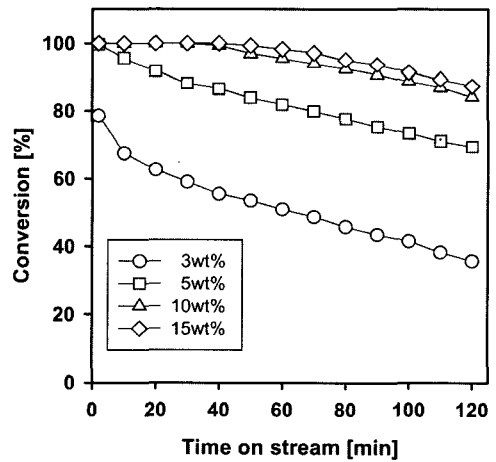


Fig. 7. Effect of cobalt loaded amount on CO conversion over $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. (Reaction condition: gas composition 1% $\text{CO}/4\% \text{O}_2$ in He; reaction temperature, 20 °C; total gas flow, 200 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$; catalyst quantity, 0.04g)

코발트 담지량에 따른 촉매의 일산화탄소 산화반응을 Fig. 7에 나타냈다. 코발트 담지량이 증가할수록 촉매의 일산화탄소 전환율은 증가하는 것으로 나타났다. 이는 코발트 담지량이 증가할수록 촉매의 활성점 농도가 증가하기 때문으로 사료된다.

3.3. 산소농도의 영향

Fig. 8은 5wt% $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매에서 산소농도 매개변수 S에 따른 반응결과를 나타낸 것이다. [S =

$2O_2/CO]S = 1$ 은 일산화탄소의 완전 산화반응을 위한 양론적 산소농도를 의미한다. 촉매의 일산화탄소 전환율은 S 값이 증가할 수록 증가하였다. 한편 $S = 0.5$ 의 경우 초기 10분까지 일산화탄소 전환율이 화학양론비($CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$)에 의한 전환율(50%) 보다 최대 10%까지 높게 나타났다. 이와 같은 현상은 $S = 0$ 에서도 나타났으며 반응시간 60분까지 산소가 없는 상태에서도 일산화탄소의 산화반응이 이루어졌고 전환율은 $S = 0.5$ 에서 화학양론비를 초과한 일산화탄소의 전환율과 비슷하게 나타났다. 이와 같이 산소가 없는 상태에서의 촉매 활성 원인은 Jonas 등¹⁵⁾에 의해 제시된 것과 같이 반응초기에 촉매내의 격자산소

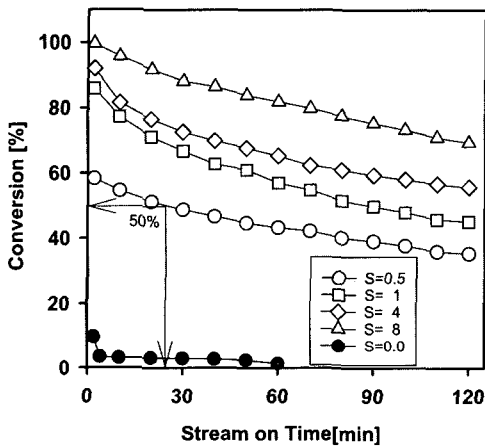


Fig. 8. Effect of oxygen concentration on CO conversion over 5wt% $Co_3O_4/\gamma-Al_2O_3$ catalyst. (Reaction condition: gas composition 1% $CO/4\% O_2$ in He; reaction temperature, 20°C; total gas flow, $200cm^3 min^{-1}$; catalyst quantity, 0.04g)

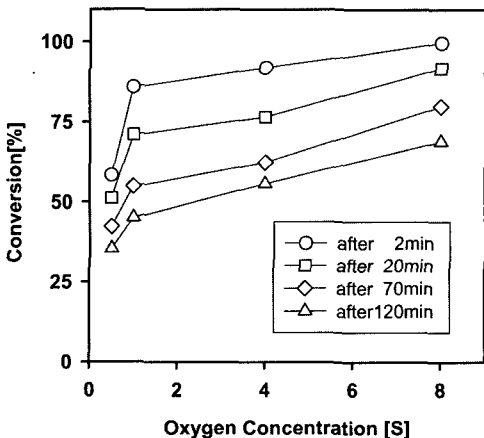


Fig. 9. CO conversion with reaction time and oxygen concentration over 5wt% $Co_3O_4/\gamma-Al_2O_3$ catalysts.

가 산화반응에서 참여하기 때문에 판단된다.

Fig. 9는 일산화탄소의 전환율을 산소농도별 일정 반응시간을 기준으로 나타낸 것이다. 반응시간의 경과에 관계없이 S 값이 증가할수록 일산화탄소 전환율도 일정하게 증가하였으며 특히 $S = 1$ 이하에서는 급격한 증가를 보였다.

4. 결론

화재대피용 방독마스크 정화통에 적용하기 위하여 저온 일산화탄소 산화반응에 활성이 높은 $Co_3O_4/\gamma-Al_2O_3$ 촉매를 함침법으로 제조하여 소성온도, 코발트 함유량이 촉매의 특성에 미치는 영향과 산소농도가 일산화탄소 산화반응에 미치는 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 함침법으로 제조된 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O/\gamma-Al_2O_3$ 를 소성 처리한 촉매의 XPS 분석결과 소성온도 300~500°C에서 소성온도와 관계없이 코발트는 저온 일산화탄소 산화반응에 활성이 높은 Co_3O_4 형태로 산화되었다.
- 2) 코발트 담지량이 증가할 수록 촉매의 비표면적과 기공부피는 감소하였고, 기공부피의 감소는 100~110Å의 기공에서 일어났다. 또한 촉매의 활성은 코발트 담지량의 증가에 따라 촉매의 활성점 증가로 일산화탄소 전환율이 높게 나타났으나, Co_3O_4 의 담지량 10wt% 이상에서는 촉매의 활성 증가가 거의 나타나지 않았다.
- 3) $Co_3O_4/\gamma-Al_2O_3$ 촉매의 산소농도에 따른 일산화탄소 전환율은 산소의 농도(0.25~8 vol%)가 증가할 수록 증가하였고, 촉매의 비활성화 속도는 감소하였다. 또한 촉매의 비활성화는 $S = 1$ (산소농도 0.5 %vol) 이하에서 급격하게 나타났다.
- 4) $Co_3O_4/\gamma-Al_2O_3$ 촉매의 일산화탄소 전환율이 가장 높게 나타난 소성온도 450°C는 코발트 전구체 물질로 사용된 질산염이 충분히 제거되는 온도와 일치하였다.

감사의 글 : 이 논문은 2004년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- 1) Arttur B. Lamb, William C. Bray and J. C. Frazer,

- “The removal of carbon monoxide from air”, *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 12, 213~1920.
- 2) S. H. Taylor, G. J. Hutching and A. A. Mizaeri, “Copper zinc oxide catalysts for ambient temperature carbon monoxide oxidation”, *Chem. Commun.*, 1373~1374, 1999.
 - 3) L. S. Kravchuk and N. I. Ivashchenko, “Palladium-Nickel-Zirconium oxide catalyst for low temperature oxidation of carbon monoxide”, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 71, 645~647, 1998.
 - 4) Meng-Fei Luo, Yi-Jun Zhong, Xia-Xin Yuan, Xiao-Ming Zheng, “TPR and Studies of Catalysts for Low Temperature CO Oxidation”, *Applied Catalysis A: General*, 162, 121~131, 1997.
 - 5) Ren-Xian Zhou, Xiao-Yuan Jiang, Jian-Xin Mao, Xiao-Ming Zheng, “Oxidation of carbon monoxide catalyzed by copper-zirconium composite oxides”, *Applied Catalysis A: General*, 162, 213~222, 1997.
 - 6) Erdogan Gulari, Cigdem Guldur, Sompop Srivanavit, Somchai Osuwan, “CO oxidation by silver cobalt composite oxide”, *Applied Catalysis A: General* 182, 147~163, 2000.
 - 7) Hui Ming, Bruce G. Baker, Characterization of cobalt Fischer-Tropsch catalysts I. Unpromoted cobalt-silica gel catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 123, 23~36, 1995.
 - 8) J. van de Loosdrecht, M. van der Haar, A. M. van der Kraan, A. J. van Dillen, J. W. Geus, “Preparation and properties of supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis”, *Applied Catalysis A: General* 150, 365~376, 1997.
 - 9) Jonas Jansson, “Low-Temperature CO Oxidation over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ”, *J. Catal.*, 194, 55~60, 2000.
 - 10) Martin Kraum, Manfred Baern, “Fischer-Tropsch synthesis: the influence of various cobalt compounds applied in the preparation of supported cobalt catalysts on their performance”, *Applied Catalysis A: General*, 186, 189~200, 1999.
 - 11) Cunningham, D.A.H., Kobayashi, T.K., Kamijo, N. and Haruta, M., “Influence of dry operating conditions: observation of oscillation and low temperature CO oxidation Co_3O_4 and $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ catalysts”, *Catal. Lett.*, 25, 257~264, 1994.
 - 12) P. Thormahlen, M. Skoglundh, E. Fridell, and B. Andersson, “Low-temperature CO oxidation over platinum and cobalt oxide catalysts”, *J. Catal.* 188, 300~310, 1999.
 - 13) Lin, H.-K., Chiu, H.-C., Tsai, H.-C., Chien, S.-H. and Wang, C.-B., “Synthesis, characterization and catalytic oxidation of carbon monoxide over cobalt oxide”, *Catal. Lett.*, 88, 169~174, 2003.
 - 14) 김덕기, 신창섭, 신채호, “ $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매상에서 저온 일산화탄소 산화반응”, *화학공학*, 42, 371~374, 2004.
 - 15) Jonas Jansson, Magnus Skoglundh, Erick Fridell and Peter Thormählen, “A mechanistic study of low temperature CO oxidation over cobalt oxide”, *Topics in catalysis*, 16/17, 385~389, 2001.
 - 16) Yao, Y. Y.-F., “The oxidation of hydrocarbons and CO over metal oxides $\text{III} \cdot \text{Co}_3\text{O}_4$ ”, *J. Catal.*, 33, 108~122, 1974.
 - 17) Jonas Jansson et al, “On the catalytic activity of Co_3O_4 in low temperature CO oxidation”, *J. Catal.* 211, 387~397, 2002.
 - 18) M. Voß, D. Borgmann, and G. Wedler, “Characterization of alumina, silica, and titania supported cobalt catalysts”, *J. Catal.* 212, 10~21, 2002.