

## 구리복합산화물 촉매상에서 일산화탄소의 산화반응

이학범 · 고흥림<sup>†</sup>

한경대학교 화학공학과

(2016년 2월 16일 접수; 2016년 3월 18일 수정; 2016년 3월 22일 채택)

## CO oxidation Reaction over copper metal oxide catalysts

Hak Beum Lee · Hyoung Lim Koh<sup>†</sup>

*Department of Chemical Engineering, RCCT, Hankyong National University,  
Seokjeong-dong, Anseong-si, Gyeonggi-do 456-749, Korea*

*(Received February 16, 2015; Revised March 18, 2016; Accepted March 22, 2016)*

**요약** : Cu-Mn과 Cu-Zn 촉매를 침전제로 다르게 하거나, 금속의 몰비율, 소성온도를 다르게 하여 공침법으로 제조하였고 CO산화반응을 수행하여 혼합산화물 촉매에서 Cu, Mn과 Zn의 영향 및 소성온도가 미치는 영향을 조사하였다. 촉매의 물리·화학적 특성을 알아보기 위하여 XRD, N<sub>2</sub> 흡착 및 SEM의 분석을 수행하였다. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 침전시켜 270°C로 소성하여 제조한 2Cu-1Mn 산화물 촉매가 저온에서 CO 산화반응 활성이 가장 좋았으며 2Cu-1Mn 산화물 촉매는 43 m<sup>2</sup>/g으로 가장 높은 비표면적과 촉매 활성을 나타내었다. XRD로 촉매의 결정구조를 분석하였을 때 Cu<sub>0.5</sub>Mn<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub>의 결정구조를 갖는 촉매는 낮은 활성을 보였다. 270°C에서 소성한 촉매가 좋은 활성을 나타냈으며 Pt 촉매와 비교하여도 저온에서 CO산화반응이 더욱 우수함을 알 수 있었다.

*주제어* : Cu-Mn, CO 산화반응, 소성온도, Hopcalite, XRD

**Abstract** : CO oxidation was performed with Cu-Mn and Cu-Zn co-precipitated catalysts as differential precipitant, metal ratio and calcination temperature. The effects of differential metal mole ratio and calcination temperature in mixed metal oxide catalyst were investigated with CO oxidation reaction. Physicochemical properties were studied by XRD, N<sub>2</sub> sorption and SEM. 2Cu-1Mn with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> catalyst calcined at 270°C has a large surface area 43 m<sup>2</sup>/g and the best activity for CO oxidation. Cu<sub>0.5</sub>Mn<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub> in XRD peak shows the lower activity than others. The catalytic activity over the catalyst calcined 270°C displayed the highest conversion, and it was better activity comparing with Pt catalysts CO conversion.

*Keyword* : Copper manganese oxide, CO oxidation, Calcination temperature, Hopcalite, XRD

---

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: hlkoh@hknu.ac.kr)

## 1. 서론

고도의 산업화에 의한 에너지 사용량 증가, 인구 및 산업시설 집중화에 따른 대기오염이 더욱이 심화되고 있다. 그 중 자동차의 배출가스의 대부분이 일산화탄소이다. 일산화탄소는 매우 독성이 강하며 대기중 600ppm 이상의 농도에서 사람에게 치명적이다.[1] 이러한 일산화탄소 산화반응은  $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ,  $\Delta H^\circ = -283 \text{ kJ/mol}$ 의 간단한 반응이고 저온에서 CO산화반응 촉매의 발전은 산업, 환경 및 국내시장에서 잠재적인 발전 가능성을 보여주고 있다.[2] 일산화탄소 산화반응은 공기정화장치, 환경 또는 산업적 배기 조절, 자동차 배가스 조절, PEMFCs에서 CO제거, 일산화탄소 가스 센서 등 다양한 분야에 적용되는 반응이다.[3] 저온 일산화탄소 산화반응에서는 석유화학산업의 수소화 또는 탈수소화에 쓰이는 Pt, Pd, Rh와 같은 귀금속 촉매들이 우수한 활성을 보이고 배가스에 포함된 황 및 염소계 피독물질에 대한 내구성이 높아 상업용으로 많이 쓰인다.[4,5] 하지만 높은 가격, 고온에서의 소결현상 등의 문제를 가지고 있어 대체 활성물질로 전이금속으로의 관심이 높아지고 있다.[6] 예로 base metal 한가지만으로는 귀금속과 같은 성능을 나타내지는 못하나 여러 가지가 혼합되어 협동 메커니즘에 의해 반응성이 향상된다는 점에서 base metal을 이용한 혼합촉매에 관한 연구가 진행되었다.[7] 또한 전이금속 산화물 촉매들 중 구리와 망간은 산화반응에 좋은 활성을 띠는 금속들로 알려져 있으며, 구리산화물은 금속표면적당 반응활성이 백금과 유사하다고 보고되었다.[8] 1920년에 발견한 구리망간 산화물인 hopcalite는 저온에서 활성을 띠는 물질로 저렴하고, 탄광과 우주탐사의 호흡기 보호구 등에 사용되고 있을 뿐만 아니라,[9]  $\text{Cu}^{2+} + \text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Cu}^+ + \text{Mn}^{4+}$  산화환원 반응으로 일산화탄소와 alkanes 산화에 효율적으로 알려져있다.[10] Hopcalite는 높은 온도에서 소성하면 결정형  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ 구조가 생겨 활성을 잃게되어  $\text{Cu}^+$ 와  $\text{Mn}^{4+}$ 의 농도가 짝이므로 비활성화 결과를 가져온다.[11-14] 하지만 반대 결과로  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ 결정은 활성상이라 보고된 바 있다.[15]

촉매의 소성온도는 촉매의 결정상, 비표면적, 촉매의 활성 등 물리·화학적 특성에 영향을 미친다. Cu-Mn 산화물 촉매 제조에서 낮은 소성온도일수록 높은 비표면적과 무정형 상을 갖게 되

며 CO 제거에 우수한 활성을 보인다고 하였다.[16]

본 연구에서는 공침법을 이용하여 각각 다른 침전제 및 소성온도를 달리하여 Cu-Mn 계 및 Cu-Zn계 금속 복합산화물 촉매를 제조하였다. Cu와 Mn/Zn으로 제조된 촉매를 이용하여 일산화탄소의 완전산화 반응을 실시하여 촉매 활성에 Cu/Mn 및 Cu/Zn의 비율, 침전제 및 소성온도가 미치는 영향을 조사하였다. 또한 제조한 촉매의 표면 상태 및 특성 분석을 하여 활성점과 그 상태에 대해 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매 합성과 제조

#### 2.1.1 촉매 합성

본 연구에서 사용한 Cu-Mn 및 Cu-Zn 혼합산화물 촉매는  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JUNSEI),  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (JUNSEI),  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (JUNSEI)를 전구체로  $\text{KMnO}_4$ (JUNSEI),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (JUNSEI)를 침전제로 사용하여 공침법으로 제조하였다. 제조 방법은  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 물비를 달리하여 증류수에 용해시키고 수용액에  $\text{KMnO}_4$  또는  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 녹인 용액을 천천히 떨어뜨리면서 5시간 동안 교반하였으며 전구체와 침전제 사이에서 반응을 유도하였다.

#### 2.1.2 촉매 제조

전구체 수용액과 침전제를 교반 후, 여과시킨 뒤에  $110^\circ\text{C}$ 로 6시간 건조 시킨다.  $\text{KMnO}_4$  침전제를 이용한 촉매는 Cu 함량에 따른 영향을 알아보기 위해  $270^\circ\text{C}$ 로 모두 소성하고  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 사용한 용액은 소성온도의 영향을 조사하기 위하여  $270^\circ\text{C}$ 와  $470^\circ\text{C}$ 로 각각 4시간 소성하였다. 사용된 금속의 몰비는 예를 들어 Cu-Mn 몰비가 1:2인 경우 1Cu-2Mn 형식으로 표기하였다. 또한 침전제  $\text{KMnO}_4$ 와  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 에 따라 Cu-Mn-K 또는 Cu-Mn-Na 로 각각 표기하였다.

### 2.2 촉매 특성분석

### 2.2.1 BET

제조한 촉매의 비표면적 및 총 기공부피는 액체질소 온도 하에서 N<sub>2</sub> adsorption-desorption (Belsorp II mini, BEL Japan, Inc.)을 사용하였다. Barrett-Joyner-Halanda 방법으로 측정된 값으로 비표면적 및 기공크기를 계산하였다.

### 2.2.2 XRD

제조된 촉매의 결정성을 살펴보기 위해 X-ray diffraction(XRD, Dmax2500)을 이용하였고 스캔 범위는(2θ)는 20° ~70° 에서 측정을 하였다.

### 2.2.3 SEM

촉매의 표면상태는 SEM(Hitachi Japan S-4700)을 이용하여 측정하였다.

### 2.3 촉매 반응 실험

본 연구에서 사용한 실험 장치는 내경 5 mm인 U자 모양의 석영 고정층 반응기로 상압 하에서 실시하였으며, 반응 전에 제조한 촉매 0.2 g을 U자 석영 반응기에 충전시키고 400 °C까지 상승시키며 CO의 농도를 측정하였다. 반응 조건으로는 CO:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>의 비를 11:500:2500 cm<sup>3</sup>/min의 유량으로 하여 총 유량 3011 cm<sup>3</sup>/min로 유지하였다. N<sub>2</sub>는 산화되어 나오는 CO의 농도를 희석시켰다. CO, O<sub>2</sub>는 유량 조절기(Mass Flow Controller, Brooks 5820 E MFC)를 이용하고

N<sub>2</sub>는 ball flow meter를 이용하여 유량을 조절하였으며, 반응 전후 CO 농도는 IR 시스템이 구축되어 있는 CO분석기로 분석을 진행하였다. CO 전환율은 반응된 CO의 농도를 공급된 CO 농도로 나누어 계산하였다.

$$\text{Conversion} = \frac{\text{Inlet}_{\text{CO}} - \text{Outlet}_{\text{CO}}}{\text{Inlet}_{\text{CO}}} \times 100$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 촉매 표면 특성 분석

Table 1에 혼합산화물의 비표면적 및 총 기공부피를 나타내었다. 소성온도가 증가함에 따라 비표면적 및 총 기공부피가 감소함을 알 수 있었다. KMnO<sub>4</sub>를 침전제로 사용한 Cu-Mn 혼합산화물 촉매에서는 Cu의 몰비가 증가할수록 비표면적과 기공부피가 증가하며, 증가된 비표면적이 CO 산화반응 속도를 증가시킬 수 있다는 것을 확인하였다. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 침전제로 사용한 Cu-Mn촉매에서는 1Cu-2Mn-Na-270°C의 비표면적은 38 m<sup>2</sup>/g, 총 기공부피는 0.626 cm<sup>3</sup>/g에서 1Cu-2Mn-Na-470°C의 비표면적 10 m<sup>2</sup>/g, 총 기공부피 0.378 cm<sup>3</sup>/g으로 감소하였다. 이는 소성온도가 증가함에 따라 촉매의 소결현상으로 미세입자 크기가 커짐으로 인해 비표면적과 기공부피가 감소한 것으로 여겨진다.

Table 1. The BET surface area of Cu-Mn oxide and Cu-Zn oxide catalysts

Experimental variables			BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Average Pore diameter (nm)
Catalyst	Metal mole ratio	Calcination Temperature (°C)			
Cu-Mn-K	1:1	270	3	0.028	2.088
	2:1	270	8	0.041	1.656
	3:1	270	12	0.046	2.058
Cu-Mn-Na	1:2	270	38	0.626	2.039
		470	10	0.378	1.869
	2:1	270	43	0.640	5.615
		470	4	0.262	1.862
Cu-Zn-Na	1:2	270	9	0.600	1.849
		470	8	0.349	1.666
	2:1	270	5	0.267	1.655
		470	5	0.222	1.656

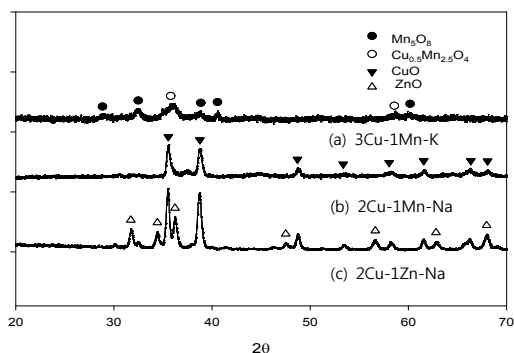


Fig. 1. powder XRD patterns of copper mixed oxide catalysts calcined at 270°C with different materials and precipitators.

Cu와 Mn, Zn에 서로 다른 침전제를 이용하여 제조한 촉매 중 활성이 좋은 270°C에서 소성한 촉매들의 결정구조를 조사하기 위하여 XRD 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 3Cu-1Mn-K에서  $\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{2.5}\text{O}_4$  구조와  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  구조가 나타났고 피크가 거의 무정형에 가까운 형태로 관찰되었고, 활성이 가장 좋은 2Cu-1Mn-Na 촉매에서는 CuO 피크가 주로 관찰되었다.  $\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{2.5}\text{O}_4$ 은 활성이 낮은 것으로 확인되었다. 2Cu-1Zn-Na 산화물 촉매에서는 CuO와 ZnO 피크가 대부분 나타났다. CuO와 ZnO가 독립적인 경우에도 활성이 낮은 것으로 생각된다. 2Cu-1Mn-Na와 2Cu-1Zn-Na 산화물 촉매에서 Mn 산화물에 귀속되는 피크가 관찰되지 않은 것으로 보아 Mn은 Cu와 고용체를 형성하여 무정형 상태로 존재하는 것으로 사료된다.

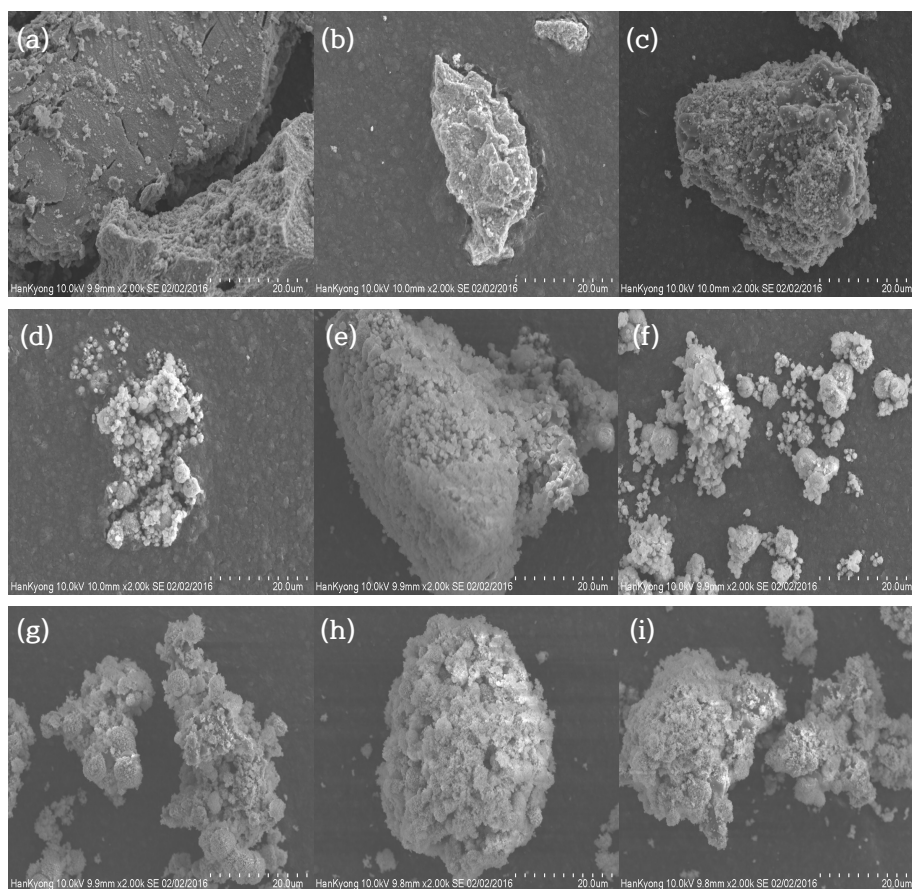


Fig. 2. SEM image of : (a),(b),(c) 3Cu-1Mn-K, (d),(e),(f) 2Cu-1Mn-Na, and (g),(h),(i) 2Cu-1Zn-Na, all of these catalysts are calcined at 270°C.

270°C에서 소성한 3Cu-1Mn-K, 2Cu-1Mn-Na 와 2Cu-1Zn-Na 산화물 촉매의 표면 상태를 조사하기 위해 SEM 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. (a),(b),(c)에서 보이듯이  $Cu_{0.5}Mn_{2.5}O_4$  또는  $Mn_5O_8$ 로 여겨지는 판상들이 겹쳐져 있는 구조이고, (d),(e),(f)에서는 구형의 알갱이들이 모여있는 CuO구조로 보이며, (g),(h),(i)에서 CuO로 생각되는 구형 위에 ZnO가 가루형태들이 밀집해 있는 형태를 나타내었다. SEM를 통하여 CuO는 알갱이형태로 ZnO는 가루형태를 나타내고 있음을 확인하였다.

**3.2 촉매활성 분석**

공침법으로 제조한 Cu-Mn 산화물 촉매에서 Cu의 함량과 침전제에 따른 촉매의 활성을 알아보기 위하여 CO산화반응을 25°C에서 350°C의 온도범위에서 수행하였다.

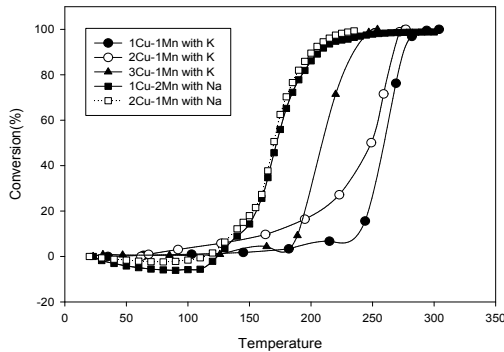


Fig. 3. Catalytic oxidation of CO over Cu-Mn oxide catalysts calcined at 270°C with different copper concentration and precipitator.

$KMnO_4$ 와  $Na_2CO_3$ 를 침전제로 사용한 Cu-Mn 복합 산화물 촉매에 의한 일산화탄소 완전산화 반응을 Figure 3에 나타내었다. 1Cu-1Mn인 경우 304°C에서 완전 산화반응이 나타났으나 2Cu-1Mn 또는 3Cu-1Mn 경우 각각 277°C, 255°C로 더 낮은 온도에서 완전 산화반응이 일어났다. 이와 같이 Cu의 몰수가 증가함에 따라 완전산화반응이 저온에서 이루어졌다. Cu-Mn을  $Na_2CO_3$  침전제를 이용하여 제조한 촉매는 보다 저온 영역에서 일산화탄소의 산화가 진행됨을 확인할 수 있었다.

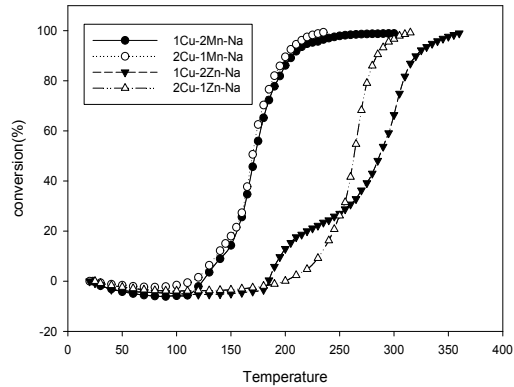


Fig. 4. Catalytic oxidation of CO over Cu-Mn oxide and Cu-Zn oxide with  $Na_2CO_3$  precipitator calcined at 270°C.

$Na_2CO_3$ 를 침전제로 사용한 Cu-Mn 및 Cu-Zn 복합 산화물 촉매에 의한 일산화탄소 완전산화 반응을 조사하여 Fig. 4에 나타내었다. 270°C에서 소성한 1Cu-2Mn 복합 산화물 촉매의 경우 225°C에서 95% 일산화탄소 산화반응이 일어났다. 이에 반해 2Cu-1Mn의 경우 215°C에서 보다 낮은 온도에서 95%의 산화반응이 일어났다. 1Cu-2Zn과 2Cu-1Zn의 경우 각각 340°C와 295°C에서 일산화탄소 산화반응이 95%이상의 전환율을 나타내었다. Cu와 Mn 혼합물인 hopcalite 촉매가 산화환원 특성을 향상시켜 우수한 활성을 보인다는 보고와 유사한 경향이다.

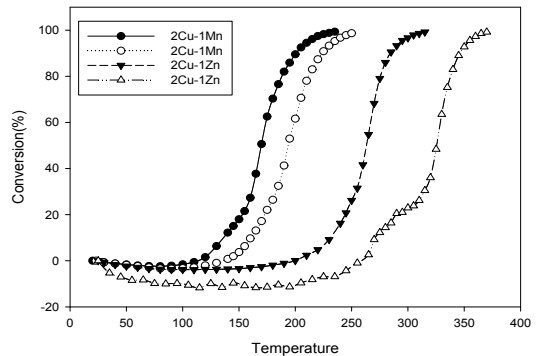


Fig. 5. Catalytic oxidation of CO over Cu-Mn oxide and Cu-Zn oxide with  $Na_2CO_3$  precipitator with different calcination temperature.(270°C calcined catalyst (filled), 470°C calcined catalyst(blank)).

공침법으로 제조한 Cu-Mn 및 Cu-Zn의 소성 온도에 따른 촉매의 활성을 알아보기 위해 같은 침전제인  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 이용한 후  $270^\circ\text{C}$ 와  $470^\circ\text{C}$ 로 소성하여 CO 산화반응을 진행하였다. 소성 온도에 따른 산화물 촉매 상에서 CO 산화반응에 대한 촉매의 활성을 Figure 5에 나타내었다. Cu-Mn과 Cu-Zn 모두  $270^\circ\text{C}$ 에서 소성한 촉매가  $470^\circ\text{C}$ 에서 소성한 것보다 낮은 온도에서 높은 활성을 나타내었다. 이처럼 낮은 온도에서 좋은 활성을 나타내는 것은 비교적 넓은 비표면적으로 CO 및  $\text{O}_2$ 의 흡착점이 많이 존재하기 때문이다.

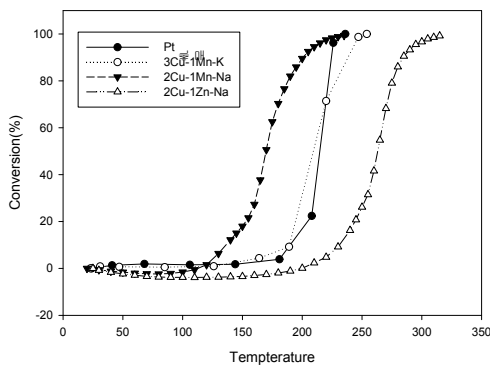


Fig. 6. Catalytic oxidation of CO over Cu-Mn oxide and Cu-Zn oxide comparing with Pt catalyst.

Cu-Mn 및 Cu-Zn 산화물 촉매중에서 저온에서 활성을 띠는  $270^\circ\text{C}$ 에서 소성한 3Cu-1Mn-K, 2Cu-1Mn-Na와 2Cu-1Zn-Na 촉매를 Pt 촉매와 활성을 비교하여 Fig. 6에 나타내었다. 상업적으로 많이 사용되고 있는 Pt 촉매는 3Cu-1Mn-K 촉매와 활성이 비슷하였으며, 2Cu-1Mn-Na 촉매가 Pt 촉매보다도 저온에서 더 우수한 활성을 나타냈다.

#### 4. 결론

$\text{KMnO}_4$ 와  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 침전제로 사용하여 제조한 Cu-Mn 과 Cu-Zn 산화물 촉매상에서 소성 온도 및 몰비에 따른 물리·화학적 특성을 알아보고 CO 산화반응을 수행하였다. CO 산화반응 결과,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  침전제를 사용하여  $270^\circ\text{C}$ 에서 소성한 2Cu-1Mn-Na 산화물 촉매가 가장 우수한

촉매활성을 보였으며, 소성온도가 증가함에 따라 비표면적은 감소하였고 결정성이 증가하여 활성이 낮아졌다. 이는 비표면적이 커짐에 따라 활성이 증가한다는 것과 일치하였다. 또한 Cu-Mn-K촉매에서 Cu의 함량이 높을수록,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  침전제를 이용한 촉매에서 Cu-Mn이 Cu-Zn 촉매보다 저온에서 CO산화반응이 일어난다는 것을 알 수 있었다. XRD분석을 통해 CuO가 활성에 영향을 끼치는 반면  $\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{2.5}\text{O}_4$ 는 활성이 떨어지는 것을 확인하였으며 2Cu-1Mn-Na 촉매는 Pt촉매와 비교하였을 때 더 높은 활성을 나타냈다.

#### 감사의 글

본 논문은 한경대학교 대학원 연구역량 장학생 지원비에 의해 수행 되었고, 산업통상자원부의 산업핵심기술개발사업 “세일가스 대응 고수율 프로필렌 제조 공정 기술 개발”과제 (과제번호 10052754: 산업기술평가원)의 지원에 감사드립니다.

#### References

1. Ardita Mele, Ilo Mele, Altin Mele, Preparation-Properties Relation of Mn-Cu Hopcalite Catalyst, *Am. J. Appl. Sci.*, **9**, 265-270 (2012).
2. Eric C. Njagi, Chun-Hu Chen, Homer Genuino, Hugo Galindo, Hui Huang, Steven L. Suib, Total oxidation of CO at ambient temperature using copper manganese oxide catalysts prepared by a redox method, *Appl. Catal., B: Environmental* **99**, 103-110 (2010).
3. Eui Sik Kim, Jung-Hyun Park, Kyung-Ho Cho, Chae-Ho Shin, CO oxidation over CuO catalysts: Effect of calcination temperature, *J. Ind Sci Technol. Institute*, **24**, No.1, 71-78 (2010).
4. Jung-Hyun Park, Kyung Ho Cho, Yun Jung Kim, and Chae-Ho Shin, CO oxidation Over Pt Supported on Al-Ce Mixed Oxide Catalysts with Different

- Mole Ratios of Al/(Al+Ce), *Clean Tech.*, **17**, No.2, 166-174 (2011).
5. Hye-Jin Kim, Sung-Woo Choi and Chang-Seop Lee, Activity and Characteristics of Cu-Mn Oxide Catalysts Supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**, No.2, 193-199 (2006).
  6. Ming Li, Dong-Hui Wang, Xi-Cheng Shi, Ze-Ting Zhang, Tong-Xin Dong, Kinetics of catalytic oxidation of CO over copper-manganese oxide catalyst, *Sep. Purif. Technol.*, **57**, 147-51 (2007).
  7. Jong Soo Park, Sung chang hong and Dong Sup Doh, Activity of MeO/NMD Catalysts for CO Oxidation, *Korea Chem. Eng. Res.*, **34**, No6, 694-699 (1996).
  8. Kyong Ho Cho, Jung-Hyun Park, and Chae-Ho Shin, Low Temperature CO Oxidation over Cu-Mn Mixed Oxides, *Clean Tech.*, **16**, No.2, 132-139, (2010)
  9. Maria Wojciechowska, Wiesław Przystajko, Michał Zieliński, CO oxidation catalysts based on copper and manganese or cobalt oxides supported on MgF<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Catal. Today* **119**, 338-341 (2007).
  10. Hong Chen, Xinli Tong, Yongdan Li, Mesoporous Cu-n Hopcalite catalyst and its performance in low temperature ethylene combustion in a carbon dioxide stream, *Appl. Catal., A: General* **370**, 59-65 (2009).
  11. M. Kramer, T. Schmidt, K. Stowe, W.F. Maier, Structural and catalytic aspects of sol-gel derived copper manganese oxides as low-temperature CO oxidation catalyst, *Appl. Catal., A: General*, **302**, 257-263, (2006).
  12. Christopher Jones, Kieran J. Cole, Stuart H. Taylor, Mandy J. Crudace, Graham J. Hutchings, Copper Manganese oxide catalysts for ambient temperature carbon monoxide oxidation: Effect of calcination on activity, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **305**, 121-124, (2009)
  13. Ali A. Mirzaei, Hamid R. Shaterian, Richard W. Joyner, Michael Stockenhuber, Stuart H. Taylor, Graham J. Hutchings, Ambient temperature carbon monoxide oxidation using copper manganese oxide catalysts: Effect of residual Na<sup>+</sup> acting as catalyst poison, *Catal. Commun.*, **4**, 17-20, (2003).
  14. G.J. Hutchings, A.A. Mirzaei, R.W. Joyner, M.R.H. Siddiqui, S.H. Taylor, Effect of preparation conditions on the catalytic performance of copper manganese oxide catalysts for CO oxidation, *Appl. Catal., A: General* **166**, 143-152, (1998).
  15. H. Hecht, "The Laser Guidebook", McGraw-Hill Book Company Press, Chpt **10** (1986).
  16. Jung-Hyun Park, Yun Jung Kim, Kyung Ho Cho, Eui Sik Kim, Chae-Ho shin, CO Oxidation Over Manganese Oxide Catalysts: Effect of Calcination Temperatures, *Clean Tech.*, **17**, 41-47, (2011).