

Microstructural property and catalytic activity of nano-sized $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ for $\text{NH}_3\text{-SCR}$

Sungchul Hwang, Seung-hyeon Jo*, Min-Chul Shin**, Jinseon Cha**, Inwon Lee***, Hyun Park*** and Heesoo Lee*[†]

Graduate School of Convergence Science, Pusan National University, Busan 46241, Korea

*School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

**Material & Components Technology Center, Korea Testing Laboratory, Seoul 08389, Korea

***Global Core Research Center for Ships and Offshore Plants, Pusan National University, Busan 46241, Korea

(Received February 23, 2016)

(Revised May 4, 2016)

(Accepted May 13, 2016)

Abstract CeO_2 is used as a co-catalyst with TiO_2 to improve the catalytic activity of MnO_x and characterization of nano-sized powder is identified with de- NO_x efficiency. A comparison between $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ and single CeO_2 was conducted in terms of microstructural analysis to observe the behavior of CeO_2 in the ternary catalyst. The $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ catalyst was synthesized by sol-gel method and the average particle size of the single CeO_2 is about $285 \mu\text{m}$ due to the low thermal stability, whereas the particle size $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ is about 130 nm . The strong interaction between Ce and Ti was identified through the EDS mapping by transmission electron microscopy (TEM). The improvement about 20 % of de- NO_x efficiency is observed in the low-temperature ($150^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$) and vigorous oxygen exchange by well-dispersed CeO_2 is the reason of catalytic activity improvement.

Key words Low temperature SCR, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$, Microstructural property, Local atomic structure, EXAFS

선택적 촉매 환원법 재료로서 나노 사이즈 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 촉매에 대한 미세 구조적 특성과 촉매활성 평가

황성철, 조승현*, 신민철**, 차진선**, 이인원***, 박현***, 이희수*[†]

부산대학교 하이브리드 소재솔루션 협동과정, 부산, 46241

*부산대학교 재료공학부, 부산, 46241

**한국산업기술시험원 재료부품기술센터, 서울, 08389

***부산대학교 조선해양플랜트글로벌핵심연구센터, 부산, 46241

(2016년 2월 23일 접수)

(2016년 5월 4일 심사완료)

(2016년 5월 13일 게재확정)

요약 저온용 SCR 촉매인 MnO_x 의 촉매 활성을 높이기 위해 TiO_2 지지체와 함께 조촉매로서 CeO_2 을 사용하였고, 제조된 나노 사이즈의 촉매 특성과 함께 질소산화물 제거 효율에 대해 고찰하였다. $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 촉매 내에서 CeO_2 거동을 확인하기 위해 단일 조성의 CeO_2 와의 차이점을 미세구조적으로 비교 분석하였다. $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 촉매가 졸겔법을 통해 제조되었으며 낮은 열적 특성으로 인해 평균 $285 \mu\text{m}$ 정도의 큰 입도를 가진 단일 CeO_2 와는 달리 Ti 지지체와 함께 합성된 촉매의 경우 130 nm 정도로 줄어들었음을 확인하였다. 투과 전자 현경을 이용한 EDS mapping를 통해 Ce-Ti의 강한 interaction이 nano-sized powder 제조의 원인인 것으로 확인하였다. 조촉매 첨가로 인해 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매에 비해 저온영역에서 20 % 이상의 효율 향상이 있었으며 이는 3성분계 촉매 내에서 CeO_2 가 나노 사이즈로 잘 분산됨에 따라 촉매 반응에 필요한 산소이온의 교환이 활발히 일어날 수 있었기 때문이다.

[†]Corresponding author

E-mail: heesoo@pusan.ac.kr

1. 서 론

Urea(Ammonia)를 환원제로 사용하는 선택적 촉매 환원법(SCR)은 우수한 경제성과 높은 효율로 인하여 질소 산화물 저감 방법 중 가장 유망한 기술 중 하나이다[1]. 최근 SCR 연구는 particle materials(PM)이나 SO_x 등에 의한 촉매의 열화현상을 피하기 위한 방안으로서 저온용 촉매 재료 연구가 활발히 진행되고 있다[2, 3]. 고정원의 촉매로 가장 많이 사용되는 V_2O_5 - TiO_2 계 촉매는 효율 및 황 저항성에 대하여 우수하나, 300~400°C의 좁은 온도창(temperature window)을 가지고 있으며 V_2O_5 의 유해성으로 인해 저온형 SCR 적용에 어려움이 있다[3, 4].

금속산화물 촉매 중 망간 산화물(MnO_x)는 다양한 산화기와 우수한 specific surface area로 인해 금속산화물 촉매 중에서도 저온에의 NO_x 저감 효율이 가장 우수한 촉매로 알려져 있다[5]. 또한 CeO_2 는 촉매 분야에서 가장 각광받고 있는 희토류 원소로서 우수한 산소저장 능력과 산화-환원 특성을 가지고 있다. 특히 이러한 산소저장능으로 인해 산소가 풍부한 분위기(rich condition)에서 산소를 저장하고 반대로 부족한 분위기에서 방출함으로써 산소가 개입하는 촉매반응의 효율을 향상시키는데 기여한다[6-10]. SCR 반응에서 CeO_2 는 환원반응의 주촉매(main-catalyst)인 망간 산화물과 함께 조촉매(증진제)로 담지 시킴으로써 촉매 효율을 향상시킬 수 있다. CeO_2 의 단점으로 알려진 낮은 열적 특성으로 인해 고온의 하소 과정에서 CeO_2 의 응집이 발생하며 수 μm 까지 입성장이 일어나는 것으로 알려져 있다[11-14]. 일반적으로 주촉매의 촉매활성을 향상시켜주는 조촉매는 촉매반응에 필요한 산소이온을 공급 또는 제거해줌으로써 그 역할을 수행한다. 이러한 화학반응에서의 증진효과는 이온의 교환작용이 일어날 수 있는 nano scale에서의 반응이며 수 μm 까지 입성장 되는 CeO_2 의 경우 그 효과를 크게 기대할 수 없을 것이라 판단할 수 있다. 하지만 MnO_x/TiO_2 촉매에 대한 CeO_2 첨가는 NO_x 제거효율의 큰 향상을 가져온다고 보고되고 있으며 이를 통해 3성분계 촉매에서 CeO_2 는 단일 성분계와는 다른 거동을 보일 것이라 예측할 수 있다. 따라서 CeO_2 의 촉매능 증진 효과에 대한 이해와 더욱 효과적인 촉매 합성 연구에 있어 다 성분계 촉매에서 CeO_2 거동에 대한 연구가 요구되고 있다.

본 연구에서는 주촉매와 조촉매로서 각각 MnO_x , CeO_2 을 사용하고 지지체인 티타늄 산화물과 함께 3원계 촉매를 제조하였다. CeO_2 이 MnO_x/TiO_2 촉매에 첨가됨에 따른 응집 현상을 관찰하였다. 3원계 촉매 내에서 응집 완화 메커니즘을 TEM-EDS 분석을 통해 규명하였고 아울러 향상된 NO_x 제거 효율을 확인하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 졸겔법을 이용해 촉매를 제조하였고, MnO_x , CeO_2 , TiO_2 의 전구체로는 망간 아세테이트(III) ($Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, 99.98 %, Alfa Aesar), 세륨 나이트레이트($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99 %, Aldrich), titanium tetraisopropoxide(TTIP, 96 %, Aldrich)를 각각 사용하였다. 각 전구체의 첨가는 30분의 간격을 두고 TiO_2 , CeO_2 , MnO_x 순으로 물에 녹인 후 교반 시켰다. MnO_x - CeO_2/TiO_2 촉매의 합성은 지지체 기준으로 MnO_x , CeO_2 의 질량비를 각 20 wt%, 10 wt%로 계산하여 합성하였다. 3원계 촉매와의 비교를 위해 CeO_2 단일 조성도 전구체를 녹인 뒤 건조, 하소 과정을 거쳐 CeO_2 를 합성하였다. 교반 후 건조 조건은 70°C, 24 h이었으며, 건조 후 550°C에서 6시간 하소하여 촉매를 얻었다. 촉매의 특성 평가는 각각 X-ray diffractometer(M18XHF, MAC Science, Netherlands), Particle size analyzer(PSA, Malvern, Nano-S90), field emission transmission electron microscope(JEM-2100, JEOL Ltd., Japan)를 이용해 이루어졌다. SCR 촉매의 효율 분석은 고정층 반응기를 이용해 측정되었으며 사용되었던 가스 분위기는 각각 1000 ppm NO , 1000 ppm NH_3 , 5 vol% O_2 이며 질소가스를 발란스 가스로 이용하였다. 가스의 총 유속(GHSV)는 10,000 h^{-1} 이었으며 각 온도에서 60분간 안정화를 거친 후 질소산화물 제거 효율을 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 단일 조성인 CeO_2 와 3원계로 제조된 MnO_x - CeO_2/TiO_2 촉매에 대한 x-ray diffraction pattern 분석이

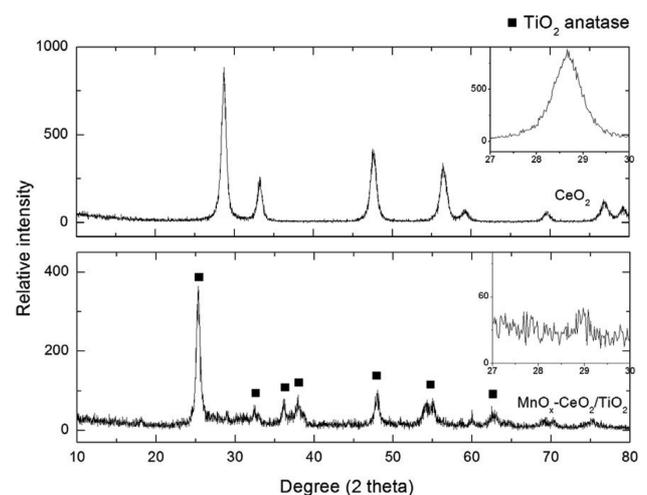


Fig. 1. X-ray diffraction pattern analysis of CeO_2 and MnO_x - CeO_2/TiO_2 .

다. 단일 CeO₂가 높은 강도의 예리한 피크를 가진 것으로 보아 550°C에서 6시간 하소 조건이 CeO₂를 결정화 시키기에 충분한 온도였음을 알 수 있다. 하지만 MnO_x-CeO₂/TiO₂ 촉매에서는 TiO₂의 피크만 관찰될 뿐 CeO₂의 피크는 거의 관찰되지 않는다. XRD 피크로 미루어 보았을 때 CeO₂가 결정화되지 못하고 비정질의 형태로 분포하고 있거나 그 결정성이 매우 낮을 것으로 판단된다. 이러한 CeO₂의 결정성 감소는 고온의 하소 과정에서 Mn이나 Ti와의 화학적 상호작용에 의한 것으로 예상된다[15, 16].

합성된 촉매 분말에서 CeO₂의 응집현상을 관찰하기 위해 분말 입도 분석을 실시하였으며 이를 Fig. 2에 나타내었다. CeO₂의 분말은 대부분의 분말이 1 μm 이상의

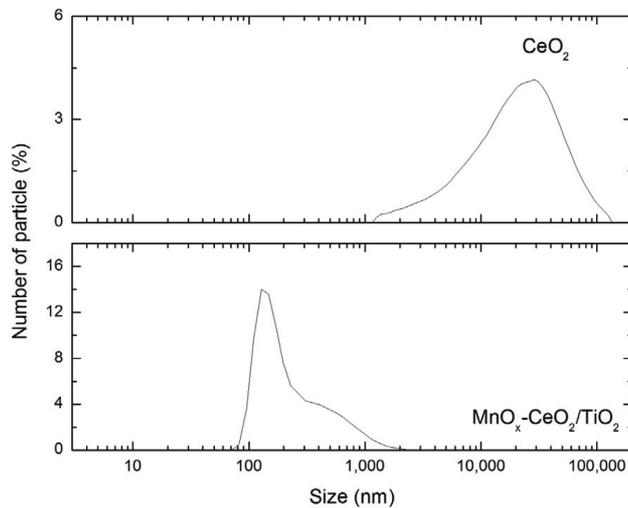


Fig. 2. Particle size analysis of CeO₂ and MnO_x-CeO₂/TiO₂.

입도를 가졌으며 100 μm 이상의 크기를 가지는 분말도 다수 존재함을 알 수 있다. 분말의 입도가 밀집되어있는 피크는 285 μm 부근에서 나타났으며 평균적으로 큰 분말의 크기와 넓은 입도 분포는 고온의 하소 과정에서 CeO₂의 응집이 일어났음을 의미한다. 이에 반해 MnO_x-CeO₂/TiO₂ 촉매는 대부분의 입자가 1 μm 이하의 크기를 가지고 있다. 입도 분포는 130 nm와 480 nm 부근에서 각각 피크를 가지고 있으며 첫 번째 피크가 끝나는 지점인 300 nm를 기준으로 70 nm 이상 300 nm 이하의 입자가 전체의 69.6 %인 것으로 분석되었다.

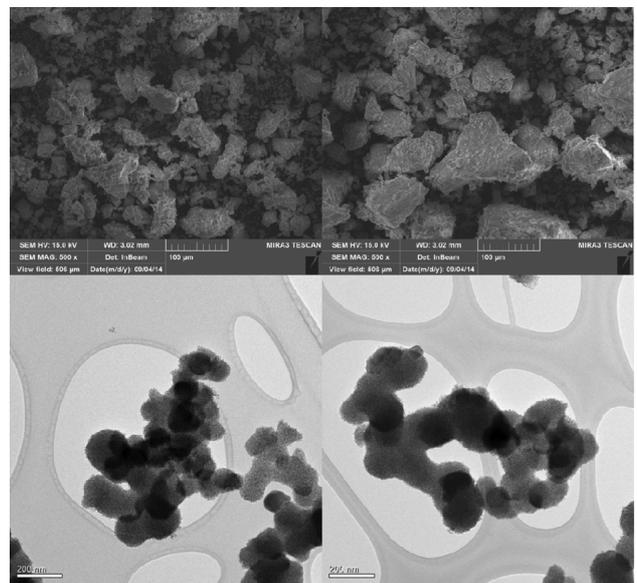


Fig. 3. Microstructural analysis of (a) CeO₂ and (b) MnO_x-CeO₂/TiO₂ by SEM and TEM.

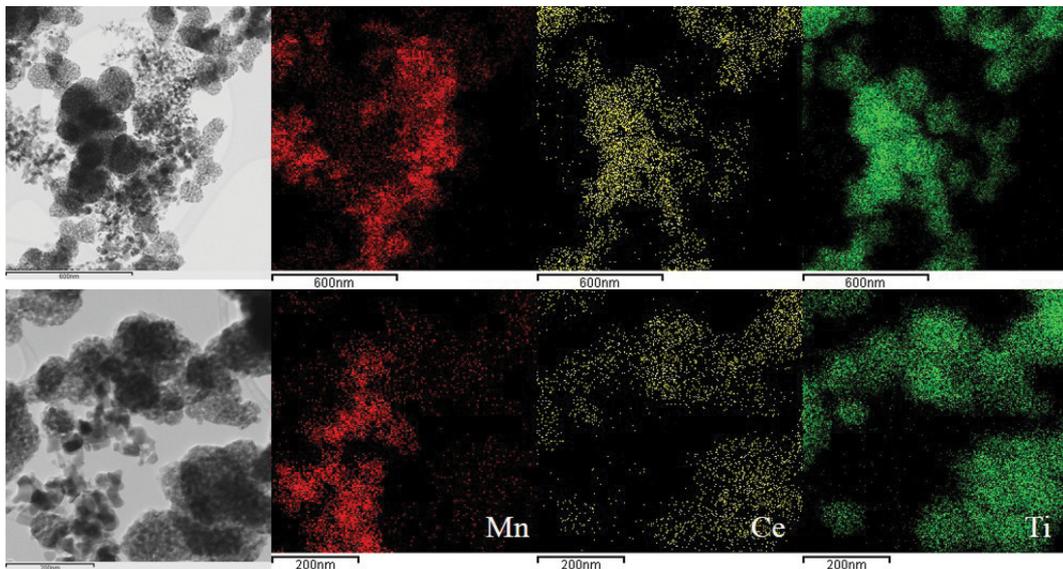


Fig. 4. TEM-EDS mapping of MnO_x-CeO₂/TiO₂.

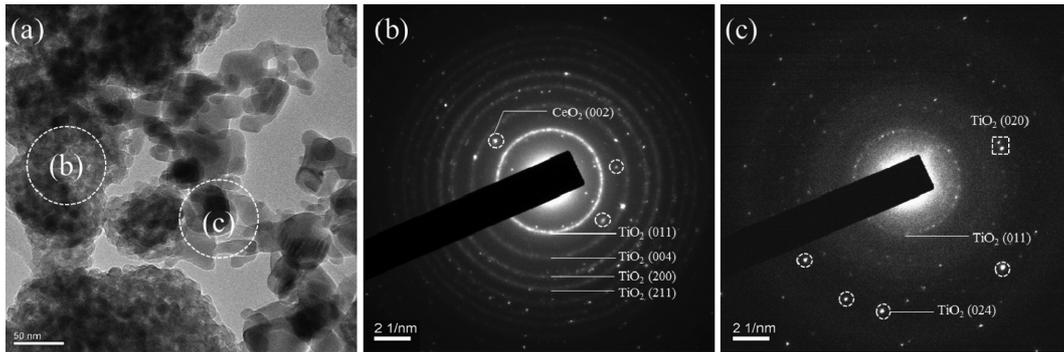


Fig. 5. High-resolution TEM image (a) and selected area electron diffraction pattern analysis (b, c).

입자의 크기와 형태의 관찰을 위해 미세 구조 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 입도 분석의 결과와 마찬가지로 CeO_2 의 경우 분말이 다양한 입도분포를 가짐을 확인할 수 있으며 $100\ \mu\text{m}$ 이상으로 입성장이 일어난 분말을 관찰할 수 있다. Nano size의 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 촉매를 관찰하기 위한 TEM 분석에서 3원계 촉매의 평균 입자사이저인 $200\ \text{nm}$ 크기의 분말을 다수 발견할 수 있었으며 $50\text{--}100\ \text{nm}$ 크기의 1차 입자들이 응집되어 $200\ \text{nm}$ 정도의 2차 입자를 형성하고 있음을 알 수 있다.

$\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 촉매 내에서 촉매물질들 간의 분산 상태를 관찰하기 위해서 TEM-EDS mapping 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. MnO_x , CeO_2 , TiO_2 를 동시에 관찰하기 위해 $1\ \mu\text{m}$ 정도의 큰 입자를 선택하여 분석하였고 CeO_2 와 TiO_2 의 분포가 거의 일치하며 MnO_x 는 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 와 물리적인 결합을 가진 채 분포되어 있음을 알 수 있다. 이러한 결과를 토대로 Ce와 Ti 간의 화학적 상호작용에 의해 CeO_2 의 응집이 완화된 것으로 판단된다[15, 16].

이러한 판단을 뒷받침 하기 위해 high-resolution TEM 분석과 각 부분에 대한 selected area diffraction pattern (SAED) 분석을 실시하였다. Fig. 5(a)는 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 촉매에 대한 high-resolution TEM image이며 Fig. 4에서도 확인할 수 있듯이 (b)로 표시된 부분과 (c)로 표시된 부분의 빔투과도와 입자의 형상이 확연히 차이남을 알 수 있다. 이는 Fig. 4에서도 알 수 있듯이 주로 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 가 공존하는 영역과 MnO_x 가 주로 존재하는 영역으로 나뉘기 때문이다. (b)로 표시된 부분이 더 짙은 색을 나타내는 데 이는 원자번호가 58번인 Ce의 존재로 인해 TEM의 전자빔이 MnO_x 이 주로 존재하는 영역보다 투과하기 어려운 원리에 의한 현상이다. 각 영역에 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 와 MnO_x 이 존재함은 SAED 패턴을 통해서 명확히 알 수 있다. Fig. 4(b)는 TEM image에 점선으로 표시된 영역에 대한 전자회절 패턴이며 링패턴과 함께 점패턴이 혼재된 전자 회절 패턴을 확인할 수 있다. 링패턴

은 촉매 입자 내에 다결정으로 분포하는 결정에 의한 회절패턴으로 1번째부터 4번째 링패턴까지의 각 면간 거리를 계산해보면 $0.352, 0.237, 0.189\ \text{nm}$ 로서 TiO_2 의 (011), (004), (200), (211)면과 일치함을 확인하였다. 이러한 링패턴 사이에 혼재되어 있는 점패턴 중 TiO_2 (011)면과 (004)면 사이에서 나타난 점패턴이 $0.271\ \text{nm}$ 의 면간거리를 가졌으며 이는 CeO_2 의 (002)의 면간거리와 일치하며 이를 통해 TiO_2 와 CeO_2 가 공존함을 알 수 있다. Fig. 1에 나타내었던 XRD 상에서 CeO_2 의 피크가 나타나지 않았던 것으로 CeO_2 가 비정질화 되어 분포되었다 판단하였지만 SAED 패턴을 통해 나노 사이즈의 CeO_2 가 일부 존재함을 확인하였다. Fig. 2(c)는 MnO_x 가 주로 분포하는 영역에 대한 전자 회절 패턴이며 희미하고 넓은 영역으로 분포하는 링패턴과 함께 다양한 점패턴이 관찰된다. (c) 영역에서도 일부 TiO_2 의 패턴을 확인할 수 있지만 그 양이 미비하였다.

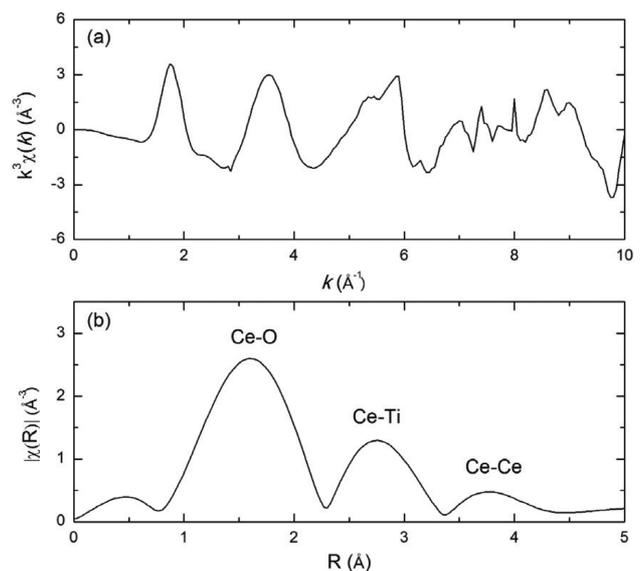


Fig. 6. (a) Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) $k^3\chi$ data; and (b) Fourier transform of the EXAFS $k^3\chi$ data at Ce L3-edge at room temperature (k range from 3 to $8\ \text{\AA}^{-1}$).

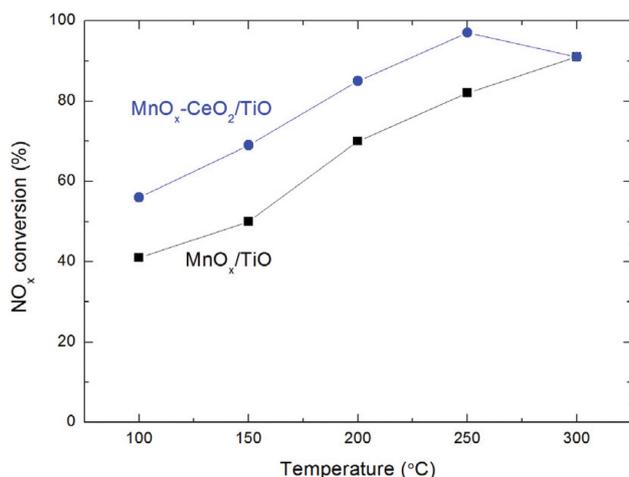


Fig. 7. NO_x conversion efficiency of $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ catalyst and CeO_2 -doped catalyst.

Ce-Ti 간의 상호작용을 명확히 확인하기 위해 Ce $L_{3\text{-edge}}$ 에 대한 extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) 분석을 실시하였으며 이를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)와 (b)는 각각 EXAFS 분석의 k -weighted EXAFS data와 Fourier transforms에 대한 값을 나타내었으며 이러한 분석을 통해 Ce 원자 주위의 국부적 원자 구조에 대한 정보를 얻을 수 있다. EXAFS 영역의 background를 제거한 흡수계수의 진동을 나타낸 Fig. 6(a)는 6 \AA^{-1} 이상의 영역에서 큰 노이즈를 나타낸다. 이는 CeO_2 의 비정질화에 따른 세륨 주위의 결합원자에 대한 규칙성이 감소하였음에 기인한 현상이다. 또한 Fig. 6(b)에서는 1 \AA 이상의 영역에서 3개의 큰 피크를 확인할 수 있으며 ~ 1.6 , ~ 2.7 , $\sim 3.8 \text{ \AA}$ 에 위치한 피크는 각각 Ce-O, Ce-Ti, Ce-Ce 결합을 나타낸다. 일반적인 세륨의 EXAFS의 경우 ~ 1.6 , $\sim 3.8 \text{ \AA}$ 부근의 큰 2개의 피크만을 가지는 것과는 다르게 $\sim 2.7 \text{ \AA}$ 의 피크의 존재가 $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2$ 에서 Ce가 가지는 국부적 원자 구조에 있어서의 특징이라 할 수 있다. 이러한 피크는 CeTiO_x 촉매의 EXAFS 연구에서도 확인할 수 있으며 Ce와 Ti의 상호작용의 가장 직접적인 근거가 된다[17].

궁극적으로 저온용($150^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$) SCR 촉매로서 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 의 CeO_2 첨가에 따른 질소산화물 제거 효율을 확인하기 위해 고정층 반응기를 이용한 촉매의 활성 평가를 진행하였으며 Fig. 7에 나타내었다. $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 와 CeO_2 를 첨가한 촉매 모두 250°C 이상에서 80% 이상의 질소산화물 제거 효율을 보였다. 저온 영역에서 촉매의 활성을 CeO_2 첨가에 따라 약 20% 정도 향상되었음을 확인할 수 있다. 이러한 효율 향상은 산소저장능을 가지는 CeO_2 의 첨가로 인해 촉매의 환원 반응에 필요한 산소이온의 공급·제거가 활발히 일어났기 때문으로 판단된다[18, 19].

4. 결 론

저온용 SCR 촉매인 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 의 촉매 활성을 높이기 위한 CeO_2 의 첨가 연구로서 3성분계 촉매 내에서 열적 안정성이 취약한 CeO_2 의 거동을 확인하였다. 낮은 열적 특성으로 인해 평균 $285 \mu\text{m}$ 정도의 큰 입도를 가진 단일 CeO_2 와는 달리 Ti 지지체와 함께 합성된 촉매의 경우 130 nm 정도로 줄어들었음을 확인하였다. 투과전자 현경을 이용한 EDS mapping를 통해 Ce-Ti의 강한 interaction이 nano-sized powder 제조의 원인인 것으로 확인하였다. 아울러 조촉매인 CeO_2 첨가로 인해 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매에 비해 저온영역에서 20% 이상의 효율 향상을 확인할 수 있었다. TiO_2 에 대한 효과로 제조된 나노 사이즈의 CeO_2 는 향상된 분산성을 가질 뿐만 아니라 산소저장능과 같은 기본 특성들도 함께 향상되었을 것이라 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2011-0030013).

References

- [1] H. Bosch and F. Janssen, Preface, *Catal. Today* 2 (1988) 369.
- [2] P.G.W.A. Kompio, A. Brückner, F. Hipler, G. Auer, E. Löffler and W. Grünert, "A new view on the relations between tungsten and vanadium in V_2O_5 single bond WO_3/TiO_2 catalysts for the selective reduction of NO with NH_3 ", *J. Catal.* 286 (2012) 237.
- [3] R.H. Gao, D.S. Zhang, X.G. Liu, L.Y. Shi, P. Maitarad, H.R. Li, J.P. Zhang and W.G. Cao, "Enhanced catalytic performance of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ microspheres for selective catalytic reduction of NO by NH_3 ", *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 191.
- [4] M.M. Shafer, B.M. Toner, J.T. Overdier, J.J. Schauer, S.C. Fakra, S. Hu, J.D. Herner and A. Ayala, "Chemical speciation of vanadium in particulate matter emitted from diesel vehicles and urban atmospheric aerosols", *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 189.
- [5] F. Kapteijn, L. Singoredjo, A. Andreini and J.A. Moulijn, "Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia", *Appl. Catal. B* 3 (1994) 173.
- [6] X.W. Liu, K.B. Zhou, L. Wang, B.Y. Wang and Y.D. Li, "Oxygen vacancy clusters promoting reducibility and activity of ceria nanorods", *J. Am. Chem. Soc.* 13c (2009) 3140.
- [7] X.J. Du, D.S. Zhang, L.Y. Shi, R.H. Gao and J.P.

- Zhang, "Morphology dependence of catalytic properties of Ni/CeO₂ nanostructures for carbon dioxide reforming of methane", *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 10009.
- [8] C. Fang, D.S. Zhang, L.Y. Shi, R.H. Gao, H.R. Li, L.P. Ye and J.P. Zhang, "Highly dispersed CeO₂ on carbon nanotubes for selective catalytic reduction of NO with NH₃", *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 803.
- [9] D.S. Zhang, L. Zhang, L.Y. Shi, C. Fang, H.R. Li, R.H. Gao, L. Huang and J.P. Zhang, "In situ supported MnO_x-CeO_x on carbon nanotubes for the low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃", *Nanoscale* 5 (2013) 1127.
- [10] G. Qi, R.T. Yang and R. Chang, "MnO_x-CeO₂ mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures", *Appl. Catal. B* 51 (2004) 93.
- [11] S.M. Lee, K.H. Park and S.C. Hong, "MnO_x/CeO₂-TiO₂ mixed oxide catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperature", *Chem. Eng. J.* 195-196 (2012) 323.
- [12] L. Liu, Z. Yao, B. Liu and L. Dong, "Correlation of structural characteristics with catalytic performance of CuO/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts for NO reduction by CO", *J. Catal.* 275 (2010) 45.
- [13] P. Esteves, Y. Wu, C. Dujardin, M.K. Dongare and P. Granger, "Ceria-zirconia mixed oxides as thermal resistant catalysts for the decomposition of nitrous oxide at high temperature", *Catal. Today* 176 (2011) 453.
- [14] J.R. Kim, K.Y. Lee, M.J. Suh and S.-K. Ihm, "Ceria-zirconia mixed oxide prepared by continuous hydrothermal synthesis in supercritical water as catalyst support", *Catal. Today* 185 (2012) 25.
- [15] P. Li, "Ce-Ti amorphous oxides for selective catalytic reduction of NO with NH₃: confirmation of Ce-O-Ti active sites", *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 9600.
- [16] J. Fang, H. Bao, B. He, F. Wang, D. Si, Z. Jiang, Z. Pan, S. Wei and W. Huang, "Interfacial and surface structures of CeO₂-TiO₂ mixed oxides", *J. Phys. Chem. C* 111 (2007)19078.
- [17] P. Li, Y. Xin, Q. Li, Z. Wang, Z. Zhang and L. Zheng, "Ce-Ti amorphous oxides for selective catalytic reduction of NO with NH₃: Confirmation of Ce-O-Ti active sites", *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 9600.
- [18] B.M. Reddy, A. Khan, Y. Yamada, T. Kobayashi, S. Loridant and J.C. Volta, "Structural characterization of CeO₂-TiO₂ and V₂O₅/CeO₂-TiO₂ catalysts by Raman and XPS techniques", *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5162.
- [19] X. Gao, Y. Jiang, Y. Zhong, Z. Luo and K. Cen, "The activity and characterization of CeO₂-TiO₂ catalysts prepared by the sol-gel method for selective catalytic reduction of NO with NH₃", *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 734.