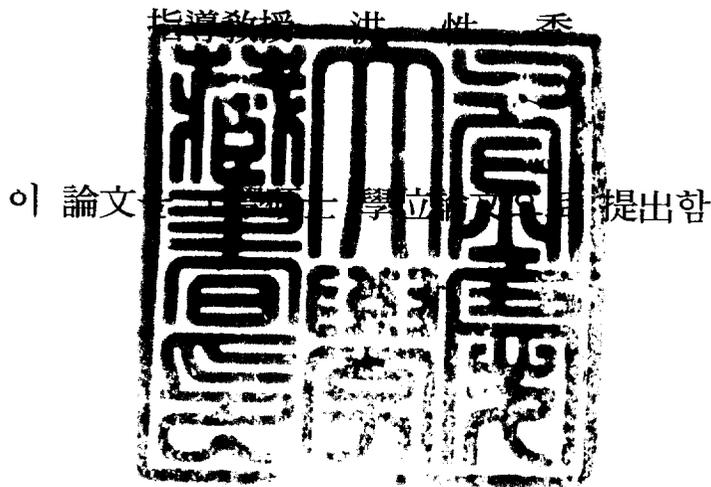


工學碩士 學位論文

LaMnO<sub>3</sub> 페로브스카이트형 산화물에서의  
입자상물질의 연소반응



2005年 2月

釜慶大學校 大學院

化學工學科

李 勇 和

# 李勇和의 工學碩士 學位論文을 認准함

2004年 12月

主	審	工學博士	周	昌	植	
委	員	工學博士	李	民	圭	
委	員	工學博士	洪	性	秀	

# Catalytic Combustion of Carbon Particulates over $\text{LaMnO}_3$ Perovskite-type Oxides

Yong-hwa, Lee

*Department of Chemical Engineering*

*Graduate School*

*Pukyong National University*

## Abstract

We have studied the catalytic combustion of soot particulate over perovskite-type oxides prepared by malic acid method. The catalysts were modified to enhance the activity by substitution of metal into A or B site of perovskite oxide. In addition, the reaction conditions, such as temperature,  $\text{O}_2$  concentration have been studied. The effect of  $\text{NO}_x$  introduced into reactants were also examined. In the  $\text{LaMnO}_3$  catalyst, the partial substitution of alkali metals into A site enhanced the catalytic activity in the combustion of soot particulate and the activity was shown in the order:  $\text{Cs} > \text{K} > \text{Na}$ . In the  $\text{La}_{0.7}\text{Cs}_{0.3}\text{MnO}_3$  catalyst, the substitution of Fe showed no effect on the ignition temperature. The ignition temperature decreased with decreasing  $\text{O}_2$  concentration and contact time. In the  $\text{LaMnO}_3$  catalyst, the partial substitution of Cs into A site enhanced the catalytic activity in the combustion of soot particulate and in the Cs-substituted oxide, the ignition temperature of carbon particulate slightly decreases in the order  $\text{Mn} > \text{Ni} > \text{Fe}$  of B site metal cation. The carbon particulate played an important role on the reduction of NO but NO had little effect on the oxidation of carbon particulate.

# 목 차

목 차 .....	i
List of Figures .....	iii
List of Table .....	vi
1. 서 론 .....	1
2. 이 론 .....	10
2.1. 페롭스카이트형 복합산화물에 대한 문헌조사 .....	10
2.1.1. 페롭스카이트형 산화물의 구조 .....	10
2.1.2. 페롭스카이트형 산화물의 촉매 특성 .....	13
2.1.3. A 및 B 이온에 따른 촉매 활성의 변화 .....	14
2.1.4. 격자산소결함과 양이온결함 .....	15
2.1.5. 페롭스카이트형 산화물 촉매의 표면 특성 .....	16
2.2. 디젤엔진의 입자상 물질의 제거 반응에 대한 촉매의 개발에 대한 연 구배경 .....	18
2.2.1. 금속산화물 촉매 .....	18
2.2.2. 알칼리족 금속 촉매 .....	19
2.2.3. Ag 및 Cu-based catalysts .....	20
3. 실 험 .....	22
3.1. 촉매의 제조 .....	22
3.1.1. 페롭스카이트형 촉매의 제조 .....	22

3.1.2. 능금산법 .....	24
3.2. 실험장치 및 방법 .....	24
3.3. 승온환원실험 .....	27
4. 결과 및 고찰 .....	30
4.1. 촉매의 물성조사 .....	30
4.1.1. 열 분석에 의한 다단계 승온 처리법 .....	30
4.1.2. 열 분석에 의한 입자상 물질의 연소특성 .....	32
4.1.3. X-선 회절분석 .....	34
4.2. Lanthanoid계 촉매의 A site 치환에 따른 연소반응성의 비교 .....	37
4.3. Lanthanoid계 촉매의 B site 치환에 따른 연소반응성의 비교 .....	47
4.4. 산소농도의 영향 .....	56
4.5. NO의 영향 .....	58
4.5.1. 입자상 물질과 NO의 동시 제거 .....	58
5. 결 론 .....	63
6. 참고문헌 .....	64

## List of Figures

Fig. 1. Schematic diagram of the contents and the scope of this study.	9
Fig. 2. Unit cell of ideal perovskite-type oxide. ....	12
Fig. 3. Schematic diagram of catalyst preparation by malic acid method. .....	23
Fig. 4. Schematic diagram of experimental apparatus. ....	26
Fig. 5. Schematic diagram of experimental apparatus used in TPR. ....	28
Fig. 6. Thermogravimetric analysis and differential thermal analysis curve for the precursor of $\text{La}_{0.7}\text{Cs}_{0.3}\text{MnO}_3$ : (heating rate 10K/min.) .....	31
Fig. 7. TG spectra of carbon particulates with catalysts. ....	33
Fig. 8. X-ray diffraction patterns of perovskite oxides. ....	36
Fig. 9. Temperature programmed reaction of removal of carbon particulate over perovskite oxides(A site= Na, K, Cs). ....	39
Fig. 10. TPR profiles measured for various $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{CoO}_3$ oxides calcined at 600°C for 12hr ; (a) $\text{La}_{0.7}\text{Cs}_{0.3}\text{MnO}_3$ , (b) $\text{La}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{MnO}_3$ , (c) $\text{La}_{0.7}\text{Na}_{0.3}\text{MnO}_3$ .....	40
Fig. 11. Temperature programmed reaction of combustion of carbon particulate over perovskite oxides(A site= $\text{Cs}_{0.1}$ , $\text{Cs}_{0.3}$ , $\text{Cs}_{0.4}$ ) .....	42
Fig. 12. TPR profiles measured for various perovskite type oxides ; (a) $\text{La}_{0.9}\text{Cs}_{0.1}\text{NiO}_3$ , (b) $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{NiO}_3$ , (c) $\text{La}_{0.6}\text{Cs}_{0.4}\text{NiO}_3$ .....	43

Fig. 13. Temperature programmed reaction of combustion of carbon particulate over perovskite oxides( $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{MnO}_3$ , $x= 0.1, 0.2$ 0.3, 0.4, 0.5) .....	45
Fig. 14. TPR profiles measured for various $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{MnO}_3$ oxides : a) $x=0.1$ , b) $x=0.2$ , c) $x=0.3$ , d) $x=0.4$ , e) $x=0.5$ .....	46
Fig. 15. Temperature programmed reaction of combustion of carbon particulate over perovskite oxides (B site = Mn, Fe, Ni, Cd). ...	48
Fig. 16. TPR profiles measured for various $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{MnO}_3$ oxides (B site = Mn, Fe, Ni, Cd). .....	49
Fig. 17. Temperature programmed reaction of combustion of carbon particulate over various $\text{La}_{0.7}\text{Cs}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ oxides (X = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ). .....	51
Fig. 18. TPR profiles measured for various $\text{La}_{0.7}\text{Cs}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ oxides (X = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ). .....	52
Fig. 19. TPR profiles measured using $\text{La}_{0.6}\text{Cs}_{0.4}\text{MnO}_3$ perovskite oxides .....	54
Fig. 20. TPR profiles measured using $\text{La}_{0.7}\text{Cs}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskite oxides .....	55
Fig. 21. Temperature programmed reaction of combustion of carbon particulate at various oxygen concentration over $\text{La}_{0.7}\text{Cs}_{0.3}\text{MnO}_3$ catalyst. ....	57

Fig. 22. Outlet CO<sub>2</sub> concentration during temperature programmed  
reaction over La<sub>0.7</sub>Cs<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> at the various reaction conditions.  
..... 60

Fig. 23. Outlet CO<sub>2</sub> concentration during temperature programmed  
reaction over La<sub>0.7</sub>Cs<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> at the various NO concentration.  
..... 62

## List of Table

Table 1. California and U.S. federal heavy-duty engine emissions standards. ....	3
Table 2. Global emission estimate, NO <sub>x</sub> and NO. ....	6
Table 3. Operating condition for X-ray diffraction. ....	35

## 1. 서론

오존층 파괴, 지구의 온난화, 산성비, 그리고 광화학 스모그등 지구의 환경 문제가 날로 심각해짐에 따라 이의 원인 물질에 대한 규명과 오염원 제거를 위한 기술 개발에 자동차 엔진이나 발전소, 공장 보일러, 가정용 난방 기구와 같은 고온 열원에서 배출되는 배기 가스의 주성분인 CO, CO<sub>2</sub>, 불완전 연소에 의해 생성된 탄화 수소, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> 및 분진 등이 지구의 환경을 오염시키는 주원인 물질중의 일부이다. 이중 현재 자동차에서 배출되는 일산화탄소, 탄화수소, 질소산화물 및 분진이 전체 대기오염의 50% 이상을 차지하고 있다. 따라서 자동차의 대기오염 문제를 해결하기 위해서 자동차에서 배출되는 이들 오염물질을 제거하는 것이 첩경이며 이를 위한 다각적인 노력이 진행되어 왔다. 일찍이 미국에서는 캘리포니아주에서 발생한 광화학 스모그 사건 이후로 자동차에서 배출되는 오염물질에 대한 규제를 시작하였고, 1975년부터 자동차에서 배출되는 오염물질을 정화시킬 수 있는 촉매전환기를 설치하도록 하였다. 우리 나라에서도 이러한 추세에 따라 가솔린이나 디젤엔진의 자동차에 대한 촉매전환 장치의 설치가 의무화되면서 대기오염원을 줄이기 위한 움직임이 대두되었다.

이러한 노력들은 대부분이 휘발유자동차에 대해서만 집중되어 왔다. 특히 삼원촉매장치의 사용과 더불어 배출가스 재 순환방식(EGR)을 사용하여 오염물질의 배출을 크게 줄일 수 있었다. 그러나 디젤자동차는 휘발유자동차에 비해 에너지 소비효율이 좋을 뿐만 아니라 연료의 저가 등으로 인해 대부분의 대형 자동차와 중장비들에 장착되어 있으므로 여기서 배출되는 오염물질도 처리할 필요성이 대두되었다. 특히 디젤 자동차에서 많이 배출

되는 입자상 물질에 대한 규제는 이미 오래 전부터 시행되고 있으며, 그 밖의 오염물질에 대한 규제도 강화되고 있다. Table 1에서 나타나는 것처럼 앞으로 배기가스에 대한 규제가 더욱 강화될 것으로 생각된다.

이러한 디젤 자동차에서 배출되는 오염물질로서는 일산화탄소, 탄화수소, 질소산화물 및 입자상 물질 등을 들 수 있으나 디젤엔진은 공기가 비교적 충분한 상태에서 운전되므로 일산화탄소와 탄화수소는 휘발유자동차에 비해 크게 문제화되지 않으나 입자상 물질과 NO<sub>x</sub>는 자동차 오염물질로서 크게 문제시되고 있어 이에 대한 효과적인 처리가 필요한 실정이다. 이에 대한 처리기술로서 연소실 개선, 연료분사계의 개선, 흡기계의 개선 및 배출가스의 재순환 등을 이용하고 있으나 아직 완벽한 기술로서 인정받지 못하고 있는 실정이다.

한편 디젤자동차에서 많이 배출되고 있는 입자상 물질은 크게 용해성 유기물질(Soluble Organic Fraction:SOF), soot 및 황화물로 구성된다[1]. 따라서 배기가스 성분중 대부분 탄화수소로 구성되어 있는 SOF, 기상 탄화수소, CO 및 냄새성분의 제거가 요구된다. 이와 같은 배출가스를 정화시키는 기술은 크게 대체연료로의 전환, 경유의 고품질화, 엔진성능의 개선 및 후처리장치의 부착 등으로 구분되며 이들은 상호보완적이다.

후처리 기술은 경유엔진에서 배출되는 배기가스 내에 포함된 공해물질을 운행조건에서 연속적으로 제거하는 기술로서 배기가스내의 매연을 여과제로 여과 및 포집하는 여과기술과 포집된 입자상 물질을 운행조건에서 연속적으로 연소시켜 여과장치를 재생시키는 재생

**Table 1. California and U.S. federal heavy-duty engine emissions standards**

Standards	Trucks(g/BHP-hr)		Buses(g/BHP-hr)	
	NO <sub>x</sub>	PM	NO <sub>x</sub>	PM
1984-1987 Federal	10.7	N/A	10.7	N/A
1988-1989 Federal	10.7	0.6	10.7	0.6
1990 Federal	6.0	0.6	6.0	0.6
1991 Federal	5.0	0.25	5.0	0.25
1991 California	5.0	0.25	5.0	0.1
1993 Federal	5.0	0.1	5.0	0.1
1994 Federal	5.0	0.1	5.0	0.7
1994 California	5.0	0.1	5.0	0.5
1996 Federal	5.0	0.1	5.0	0.5
1998 Federal	4.0	0.1	4.0	0.5
2004 Proposal	2.0	0.1		

기술로 나누어진다. 이들 후처리기술 중에서 필터 트랩 방식은 매우 높은 여과효율을 나타내므로 세계적으로 활발한 연구가 진행되고 있으며 현재 실차실험 및 상업화단계의 개발도 추진되고 있다. 그러나 외국의 유수의 기술을 종합해 볼 때 필터 트랩 방식의 입자상 물질 제거 장치는 control 장치의 복잡성, 내구도와 가격 등의 문제로 기술개발이 완성되지 못하고 있는 실정이다.

한편 디젤자동차에서 배출되는 입자상 물질을 촉매를 사용하여 저감시키는 촉매전환장치는 여러 장점을 갖는데 입자상 물질의 저감뿐만 아니라 CO, 탄화수소 및 냄새성분과 알데히드, PAH, nitro-PAH와 같은 기상 또는 입자상 물질에 결합된 유해물질 까지도 제거한다. 또한 장치구조가 간단하고 가격이 저렴하며 더욱이 연료 소모율이 상대적으로 낮아 자동차의 변경이 필요하지 않아 쉽게 장착할 수 있다. 따라서 이와 같이 높은 활성을 가진 촉매가 개발되면 flow-through 지지체에 담지시켜 사용하면 트랩 시스템과 같이 입자상 물질을 여과한 후 재생하여야 하는 재생 시스템의 복잡성, 난해성 및 고가의 문제점을 해결할 수 있다.

이와 같은 입자상 물질의 제거에 효과적인 촉매로서는 여러 가지의 금속 산화물들이 많이 연구되어 왔다. 즉 PbO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub> 및 CuO 등이 입자상 물질의 산화반응에 좋은 활성을 나타내고 있다. 또한 귀금속 촉매로서 Pt 및 Pd 등이 우수한 촉매로 보고되어 있으며, 부반응인 이산화황의 산화를 억제하는 바나듐산화물이 조촉매로 사용된다.

한편 스모그 형성과 산성비 그리고 인체에 해로운 영향을 미치는

NO<sub>x</sub>의 경우 대부분은 토양과 물에 존재하는 미생물의 활동, 번개 등[2]에 의해서 자연적으로도 생성되지만 Table 2에 나타난 바와 같이 그 주원인은 화석 연료의 고온 연소 반응 중 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 반응에 의해 생성되며 전체 NO<sub>x</sub> 배기량의 약 42%를 차지하고 있다.

**Table 2. Global emission estimate, NO<sub>x</sub> and NO [8]**

Source	Estimate of NO <sub>x</sub> emissions*	Estimate of NO <sub>x</sub> emissions <sup>†</sup>
	Emission of NO <sub>x</sub> , Mt(N)/y [Percentage(%)]	Emission of NO <sub>x</sub> , Mt(N)/y <sup>□□</sup> [Percentage(%)]
Human activities		
Fossil Fuel combustion, excluding aircraft	21[42]	[26~50]
High flying aircraft		[0~5]
Biomass burning	12[24]	[11~49]
NH <sub>3</sub> oxidation		[0~10]
Sub-total	33[66]	
Natural activities		
Microbial activity	8[16]	[11~25]
Lightning	8[16]	[7~22]
Input from stratosphere	0.5[1]	[1~2.5]
Sub-total	16.5[33]	
Total	50(+25)[100]	39.2~55

이 화석에너지의 사용으로 인해 NO<sub>x</sub>의 배출량은 급속히 증가하고 있으나, NO<sub>x</sub> 제거 기술이 없고 이에 대한 연구도 미비한 상태이다. 따라서 우리 나라에서도 NO<sub>x</sub>의 생성을 억제하는 연소법의 개발과 함께 배기 가스 처리 대책을 수립하는 것은 매우 시급한 과제라 할 수 있다.

연소 후 배기가스 중에 포함된 NO<sub>x</sub>의 배출을 저감하는 방법에는 수용액의 사용 여부에 따라 습식법과 건식법으로 크게 나눌 수 있다. 이중 건식법이 경제적이고 공정이 단순하며 NO<sub>x</sub> 제거 효율 또한 높기 때문에 바람직한 방법으로 인정되고 있다. 건식법 중에는 암모니아를 환원제로 사용하여 NO<sub>x</sub>를 선택적으로 제거하는 선택적 촉매 환원법, 촉매에 의해 NO<sub>x</sub>를 무해한 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>로 직접 분해하는 촉매 분해법 그리고 표면적이 큰 분자체나 활성탄을 이용한 흡착법 등 여러 기술이 있지만, 현재 90% 이상으로 NO<sub>x</sub>를 제거할 수 있는 방법은 선택적 환원 기술이 현재까지 많은 연구가 진행되고 있으며 일본을 비롯한 구미 각국에서 상용화되고 있다.

그러나 선택적 촉매 환원 기술은 많은 양의 환원제를 필요로 하며, 미반응한 환원제인 암모니아가 제2의 공해 물질인 암모니아와 암모니아 화합물을 발생시키는 단점이 있다. 이들 방법 중에서 가장 미래 지향적인 기술로는 후처리법 중에서 촉매에 의해 NO<sub>x</sub>를 분해하는 방법이다[3, 4]. 따라서 세계적으로 많은 연구가 진행되고 있으며, 특히 촉매로서 제올라이트 및 금속 산화물 등이 많이 사용되고 있다.

그러나 위와 같이 입자상 물질과 NO<sub>x</sub>의 제거 촉매에 대하여 많

은 연구가 진행되고 있으나 아직까지 입자상 물질과 NO<sub>x</sub>의 제거 촉매가 완전히 실용화되지 못하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 이러한 산화반응에서 우수한 활성을 나타내고 있는 복합금속 산화물인 페롭스카이트계 촉매를 새로운 제조법으로 제조하여 입자상 물질을 효과적으로 제거하고자 한다. 특히 본 연구실에서 란타노이드계 페롭스카이트 촉매를 능금산법으로 제조하여 표면적을 크게 증가시킨 적이 있는데, 이 제조법에 의하면 고상반응법에 비해서 반응활성이 크게 증가하는 것을 알았다. 따라서 이들 촉매의 활성을 조사하고 제조된 촉매의 특성분석과 실제 배출가스의 조건에서 활성이 큰 촉매를 개발하고 반응 메카니즘을 규명을 하고자 한다.

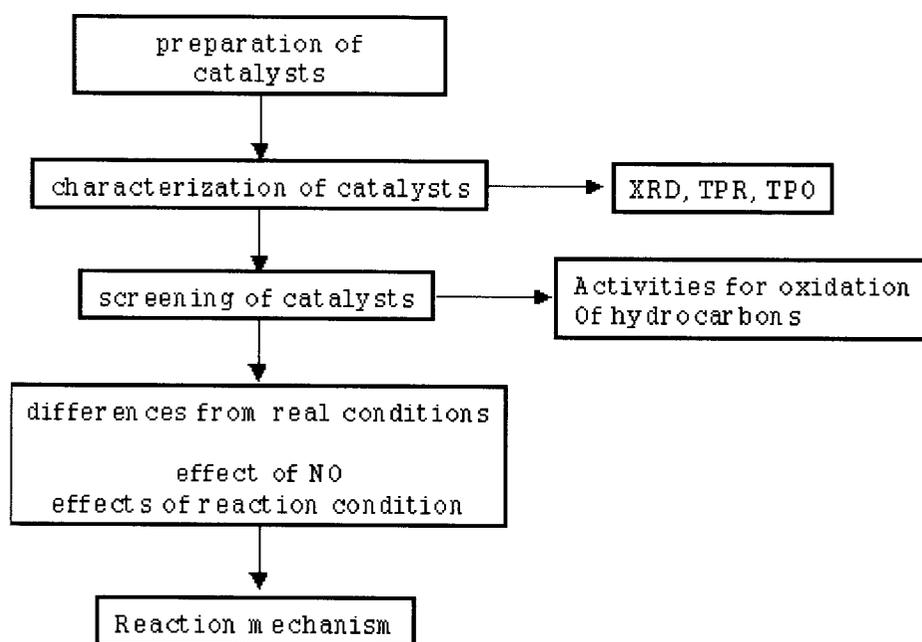


Fig. 1. Schematic diagram of the contents and the scope of this study

## 2. 이 론

### 2.1. 페롭스카이트형 복합산화물에 대한 문헌조사

앞에서 언급하였던 것처럼 페롭스카이트형 복합산화물은 여러 가지의 산화환원반응에서 높은 활성을 보여주고 있는데, 이들은 대부분 고상반응법으로 제조되는 경우에 표면적이 불과 몇  $\text{m}^2/\text{g}$  정도로 매우 적으므로 표면적을 증가시키기 위한 새로운 제조방법의 도입이 매우 필요한 실정이다. 따라서 본 연구에서 사용하고 있는 능금산법의 경우에는 표면적이 수십배 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

이러한 페롭스카이트는 이미 오래 전부터  $\text{ABO}_3$ 의 구조를 가지고 있는 복합산화물로서 물리학자들에 의해 그 성질이 많이 연구되어져 왔고 또한 격자산소의 결함 등의 성질로 인해 촉매반응에서도 많이 이용되어 왔다. 따라서 이들에 대한 성질에 대해서 조사한 것을 다음에 자세히 나타내었다.

#### 2.1.1. 페롭스카이트형 산화물의 구조

천연광으로 얻어지는 페롭스카이트인  $\text{CaTiO}_3$ 와 같은 구조를 갖는  $\text{ABO}_3$ 조성의 산화물을 페롭스카이트형 산화물이라고 하는데, 그 구조와 전기적, 자기적, 광학적 성질들은 물리학자들의 많은 연구에 힘입어 비교적 잘 알려져 있다[15]. 이상적인 페롭스카이트형 산화

물의 구조는 Fig 2와 같으며,  $ABO_3$  조성의 산화물이 페롭스카이트구조를 이루려면 A, B 및 산소의 이온반경  $r_A, r_B, r_O$ 가

$$0.7 \sim 0.75 < \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} < 1$$

의 관계를 만족하여야 한다[15-17]. A는 이온 반경이 큰 희토류금속, 알칼리 금속, 알칼리토금속 또는  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$  등의 이온으로 12개의 격자 산소로 둘러 싸여 있는 dodecahedral site에 위치하며 직접적인 촉매작용을 하지는 않는 것으로 알려져 있다. 한편 B는 이온 반경이 작은 전이금속 이온으로서 6개의 격자 산소에 싸여 있는 octahedral site에 위치하고 촉매작용에 직접적인 관계가 있다고 알려져 있다[8].

A 및 B이온의 산화수의 합이 6이면 아무런 결함도 없는 이상적인 페롭스카이트 구조가 이루어지지만, A 또는 B의 일부가 다른 이온 A' 또는 B'로 치환되어도 페롭스카이트 구조는 유지될 수 있다. 치환하는 이온의 산화 수와 치환되는 이온의 산화수가 다를 때에는 다른 양이온의 산화수가 일부 변하여 평균산화수의 합이 6이 되던가, 아니면 A점 양이온의 수가 부족한 상태로 페롭스카이트 구조를 이룰 수도 있고 (양이온결함), 또는 산소의 수가 3보다 작은 상태로 페롭스카이트 구조를 이룰 수도 있다(격자산소결함). 양이온 결함 중 A점 이온의 결함은 많이 알려져 있으나 B점 이온의 결함은 거의 알려져 있지 않다[5,6].

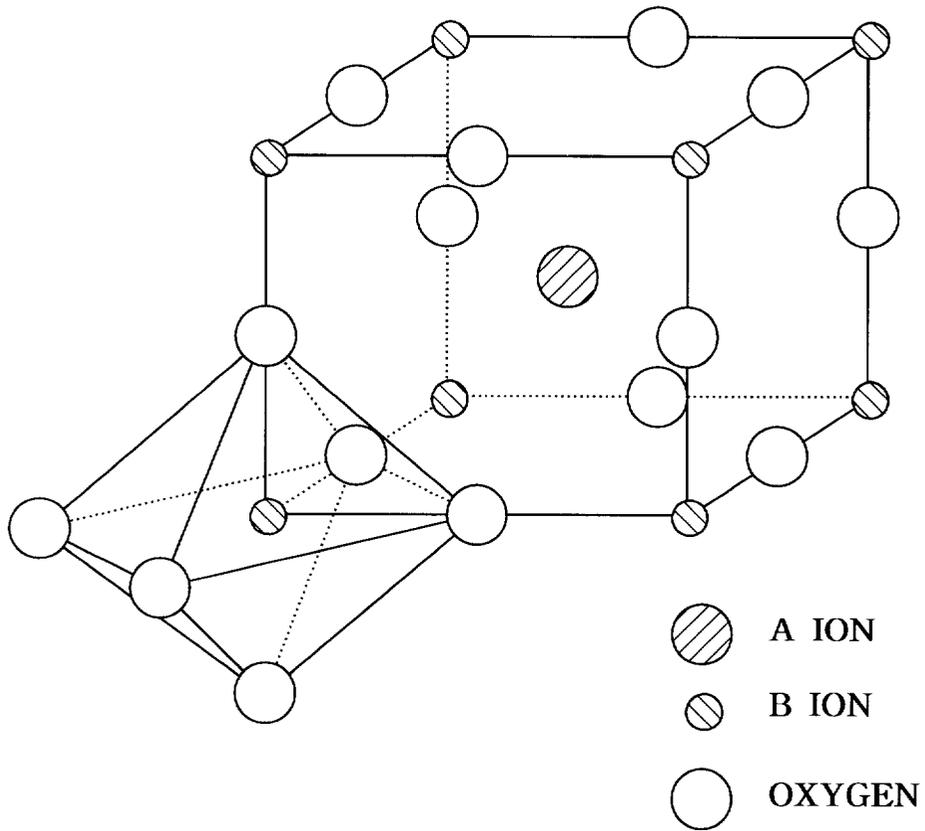


Fig. 2. Unit cell of ideal perovskite-type oxide.

### 2.1.2. 페롭스카이트형 산화물의 촉매 특성

물리적 성질이 비교적 상세하게 알려져 있음에도 불구하고 페롭스카이트형 산화물들을 촉매로 사용하려는 시도는 1970년 이전에는 거의 없었다. 조사된 바로는 1953년 Parravano가  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ 를 촉매로 하여 CO를 산화시킴으로써 전기 저항의 온도 계수와 촉매 활성을 연관지으려 한 것이 가장 오래된 문헌이었다. 한편 Dickens와 Whittingham은 전극 개발을 목적으로  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ 등에서 산소 재결합 반응을 연구한 바 있고, 1970년 Meadowcroft[11]는 전극 재료로서 백금 대신  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$  및  $\text{LaCoO}_3$ 를 사용할 수 있다고 발표하였다.

Voorhoeve등은 Re를 희토류 금속이라고 할 때,  $\text{Re}_{1-x}\text{Pb}_x\text{-MnO}_3$  및  $\text{ReCoO}_3$ 의 CO 산화 반응 활성이 백금 촉매와 견줄 만하고 납에 의한 피독이 적으므로 백금 촉매의 대체가 가능하다고 주장하였는데 이 때부터 페롭스카이트형 산화물 촉매에 대한 연구가 본격화되었다.

Pedersen 과 Libby는 희토류금속을 분리하지 않고 제조한  $\text{ReCoO}_3$ 촉매의 활성도 크다고 하여 La이외의 희토류 금속의 사용 가능성을 시사하였고, 1973년 Voorhoeve등은  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ 촉매가 NO 환원 반응에서 Ru촉매보다  $\text{NH}_3$ 를 적게 생성한다고 보고하여 삼원촉매로서의 가능성을 시사하는 등 연구열이 고조되었다. 그러나, Yao는  $\text{LaCoO}_3$ 의 비활성이  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 보다 못하다고 주장하였고, Schlatter 등은 Voorhoeve등의 결론이 실제 상황과 크게 다를 수도 있다는 의

건을 제시하기도 하였다.

### 2.1.3. A 및 B 이온에 따른 촉매 활성의 변화

페롭스카이트형 산화물의 촉매 활성은 주로  $ABO_3$ 의 B에 의해 크게 좌우된다. Voorhoeve[6]는 B점이 Co 및 Mn일 경우가 Cr, Ni, Fe일 경우보다 CO산화반응에 대한 활성이 높다고 주장하였다. 그의 설명에 따르면, 저온에서의 CO산화반응은 표면에 흡착한 산소가 주로 반응하는 'suprafacial'한 반응으로서, B점이 Co 또는 Mn일 경우 B 이온의  $t_{2g}$ 궤도에는 전자가 다 채워져 있고  $e_g$ 궤도에는 전자가 거의 비어있는 상태이므로 CO흡착이 가장 용이하기 때문에 촉매 활성이 높다고 하였다.

Goodenough[5]의 분류에 의하면 A 및 B점이 한 가지 원소로만 이루어져 있는 것 중에서는  $LaCoO_3$ 의 경우가  $t_{2g}$ 궤도에는 전자가 거의 채워져 있고  $e_g$ 궤도에는 전자가 거의 비어 있는 상태이다. 또한  $LaCoO_3$ 의 CO 산화 반응 활성이 B가 다른 이온일 때보다 높으므로 현재로서는 Voorhoeve의 주장이 그대로 받아들여지고 있다.

한편 B이온의 종류에 따라 산소의 결합에너지가 달라지는데  $N_2O$  분해 반응에 대한 활성이 산소의 결합에너지가 작은 순서인  $LaCoO_3 > LaFeO_3 > LaMnO_3 > LaNiO_3 > LaCrO_3$ 의 순이라고 보고한 바 있다[16].

A 이온의 일부를 다른 이온으로 치환시켜 B의 활성을 증가시키려는 시도도 많이 있었고, B 산화반응에서  $La_{1-x}M_xMnO_3$ 의 M에 따른 활성은  $Ba \approx Sr \approx Ca > Pb$ 의 순이라고 하였다. 따라서 A를 어떤 다른 원소로 치환하는 효과는 B가 어떤 원소인가에 따라 다르지만, 표면적의 변화 또는 B이온과 격자 산소와의 결합력의 변화가 촉매 활성에 주된 변화를 주는 것으로 생각되고 있다.

#### 2.1.4. 격자산소결합과 양이온결합

격자산소결합은 격자산소가 반응에 참여하는 'intrafacial'한 반응에서 촉매활성과 깊은 관계가 있는 것으로 보이는데, 페롭스카이트형 산화물 촉매 상에서의 배기가스 정화를 위한 촉매반응 중에는 환원반응이 특히 격자산소결합과 연관성이 깊은 것으로 알려져 있다 [5]. 촉매활성과 격자산소결합을 연관시켜 보려는 연구는 Bauerle등이 페롭스카이트형 산화물촉매를 CO로 전처리하면 활성이 좋아진다고 보고하면서부터 본격화되었다.

McCarthy[9]등은  $ReMnO_3$ 에서 A점의 희토류금속을 달리하여 격자산소결합의 생성정도를 연구한 결과 A의 이온반경이 작을수록 격자 산소 결합이 많아진다고 보고하였다. 또한  $LaMnO_3$ 의 A를 Pb로 치환시킬 때의 격자산소가 Sr로 치환시킬 때보다 더 불안정하다고 하였다.

양이온결함에 대한 연구는 격자산소결함에 비하여 그리 많지 않은 편이다. Shimizu 와 Hara[10]는 CO산화반응에 대한 BaTiO<sub>3</sub>촉매의 활성점은 A점 격자결함이라고 하였으며, 저온에서는 CO<sub>2</sub>의 탈착이 율속 단계이고, 380~500℃에서는 반응기체의 흡착이 율속 단계라고 하였다.

한편 intrafacial한 반응에서의 A점 양이온결함은 A점 이온의 치환과 같은 맥락에서 연구되고 있는데 A점 결함이 있으면 그 주위에 격자산소결함이 생기기 쉽고 이 격자 산소결함은 산화되기 쉽기 때문에 환원 반응에 대한 촉매 활성이 증가하는 것으로 알려져 있다 [5].

### 2.1.5. 페롭스카이트형 산화물 촉매의 표면 특성

촉매표면의 성질을 연구하는 방법에는 여러 가지가 있으며 그 중 페롭스카이트형 산화물 촉매에 대한 연구는 XPS 등의 표면 분석기기를 이용한 표면의 전자적 성질 규명과, 진공 또는 상압에서의 흡착 실험을 통한 표면 흡착 종의 특성 연구 및 TPD를 통한 표면 흡착 종의 탈착 거동 연구 등을 중심으로 진행되어 왔다.

1963년 Amenomiya와 Cvetanovic[11]에 의해 시작된 TPD이론은 Cvetanovic과 Amenomiya 및 Falconer와 Schwarz에 의해 정립되었다. TPD는 소량의 촉매를 반응기에 충전하여 어떤 물질을 흡착시

킨 후 흡착되지 않은 여분의 흡착 물질을 제거한 다음 비활성인 운반기체를 흘려주며 온도를 일정한 속도로 상승시켜 흡착된 물질이 탈착하는 모양을 관찰하는 기법이다. 한편 TPR은 TPD와 비슷하나 반응물을 흘려주면서 승온하여 운반 기체 중에 포함되어 있는 물질이 반응한다는 점에서 다르다.

TPD를 통하여 많은 정보를 얻을 수 있다. initial coverage가 다른 상태에서의 탈착 온도로부터 또는 full coverage일 때의 탈착피크 모양[12]으로부터 탈착 반응의 차수를 얻을 수 있는데, 1차 탈착반응인 경우는 탈착 피크가 비대칭인 반면, 2차 탈착 반응일 때는 피크가 대칭을 이룬다. Chan등[13,14]에 의하면 반응 차수를 알고 있을 때, TPD 피크의 반치폭( $W_{1/2}$ )과 3/4치폭( $W_{3/4}$ )으로부터 탈착 반응의 활성화 에너지를 계산할 수 있다. 또한, 가열 속도를 달리하거나 유속을 달리하여 얻은 일련의 TPD 곡선들로부터 preexponential factor와 반응열[15]도 구해진다.

이러한 TPD 기법이 페로브스카이트형 산화물 촉매에 이용된 것은 극히 최근의 일이다. Nakamura은 상압하에서  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$  상의 산소 TPD 결과로부터 Sr의 치환정도가 클수록 촉매가 환원되기 쉽다고 보고 하였다. 또한  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$  촉매상의 산소 TPD 와 XPS 분석을 통하여 800°C 이전에 넓게 나타나는 흡착 산소의 탈착띠와 격자 산소의 탈착띠를 확인하였다.

한편 TPD와 유사하거나 온도를 일정한 속도로 올리지 못하고 순식간에 가열하여 얻은 스펙트럼을 FDS(Flash Desorption Spectrum)라 하는데, TPD와 유사한 결과를 얻을 수 있다. 극초 진공하에서

LaCoO<sub>3</sub> 촉매상의 CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>의 FDS를 얻어내어 CO의 흡착 상태가 서로 다른 반응기구를 통하여 산화된다고 하였다.

## 2.2. 디젤엔진의 입자상 물질의 제거 반응에 대한 촉매의 개발에 대한 연구배경

현재 세계적으로 자동차의 배출가스의 기준이 점차 강화되어지면서 NO<sub>x</sub> 및 입자상물질의 저감에 대한 기술개발에 대한 연구를 박차를 가하고 있는 실정이다. 특히 여러 가지 면에서 유리한 점이 많은 촉매를 사용하는 저감 장치의 개발에 많은 투자를 하고 있는 실정이다.

이들 입자상 물질에 대한 촉매의 개발은 여러 가지 금속산화물, 알칼리족 금속, Cu-based metal, Co-based metal 등이 연구되었다.

### 2.2.1. 금속산화물 촉매

Soot나 탄소상물질의 산화반응에 대한 금속산화물 촉매들은 모델 반응 또는 엔진시험 등에서 많이 연구되었다. 실제로 이들이 촉매로 사용되거나 또는 연료에 첨가제로서 공급되는 두 가지 형태로 사용되고 있다. 후자의 경우에는 연료 속에 지속적인 공급과 그 활

성의 측정이 어렵기 때문에 촉매로 사용하는 경우에 대한 연구가 많이 진행되었다. 실제로 연료의 첨가제로서는 세륨, 구리, 납, 철 및 알칼리 금속산화물들이 사용된 것으로 보고되고 있다[10]. 이 중  $CeO_2$ 의 경우에는 첨가제로서는 활성이 매우 낮으나 soot의 산화반응에서 촉매로서의 활성은 매우 높은 것으로 보고되고 있다.

이 밖에도 많은 종류의 금속산화물들이 촉매로서 활성을 조사한 결과들이 보고되고 있다. 많은 연구자들에 의하면 Pb, Co, V, Mo 및 Mn 산화물들이 활성이 큰 것으로 보고되고 있다[18]. 반면에 Zr, Ba, Zn, Mg, Nb, W 및 Sn산화물들은 활성이 낮은 것으로 보고되고 있다.

또한 산화물 촉매에서 유의해야 할 점은 실제의 배출가스의 조건에서 상당한 기간동안 안정된 상태를 유지하여야 한다. 실제로  $Ag_2O$ 는 500K에서 분해하므로 촉매로서의 열적 안정성이 거의 없는 것으로 알려져 있다. 또한  $La_2O_3$ 는 공기분위기에서 비교적 불안정하여 물이나  $CO_2$ 를 흡수하여  $La(OH)_3 \cdot 2x(CO_3)_x$  형태로 변한다고 보고하고 있다. 그리고 CaO는 soot나 탄소상물질과 쉽게 반응하여 산화물, 수산화물 및 탄산염의 혼합물의 형태로 존재한다고 보고되고 있다[19].

### 2.2.2. 알칼리족 금속 촉매

알칼리족 금속들은 탄소의 물, CO<sub>2</sub>, 산소와의 가스화반응에서 비교적 자세히 연구되었다. 알칼리 탄산염에 의한 cellulose char의 산화반응에서 알칼리족 금속의 활성의 순서는 Cs > K > Na > Li의 순서인 것으로 보고되고 있다[16]. 그러나 이들의 가스화반응은 반응온도가 매우 높고 대부분의 촉매는 활성탄에 함침법으로 첨가되었다.

한편 loose contact한 연소조건에서도 알칼리족 금속의 활성은 비슷한 순서를 가지는 것으로 보고되고 있으며, 이들의 탄산염이나 수산화물 상태의 염에서도 비슷한 결과를 나타내고 있다.

### 2.2.3. Ag 및 Cu-based catalysts

AgVO<sub>3</sub>의 활성에 대한 Hartig에 의한 보고에 의하면, AgVO<sub>3</sub>를 트랩에 washcoat하여 제조된 촉매를 사용하여 soot를 50%정도 줄였다고 한다. 그러나 연소온도가 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 사용한 경우보다 다소 높은 것으로 보고하고 있다.

또한 Ag를 Mn과 함께 사용하면 synergetic 효과를 보여주고 있으며, 연소온도도 위의 경우보다 훨씬 낮은 것으로 보고되고 있다. 이밖에도 Inui[20] 등에 의하면 Au를 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 TiO<sub>2</sub> 등에 담지 시킨 촉매를 사용하면 상당한 양의 soot를 제거할 수 있다고 보고되고 있다.

일반적으로 Cu는 산화반응에서 좋은 활성을 나타내는 것으로 알려져 있는데, 특히 Cu/K/Mo/Cl 형태의 촉매는 매우 높은 활성을 보여주고 있는 것으로 보고되고 있다. 또한 Cu를  $ZrO_2$ 나  $Al_2O_3$  등에 담지 시킨 촉매에서도 비교적 높은 활성을 보여주고 있다고 한다 [21].

### 3. 실험

#### 3.1. 촉매의 제조

##### 3.1.1. 페롭스카이트형 촉매의 제조

페롭스카이트형 산화물을 제조하는 방법으로는 고상반응법, 공침법, 냉동건조법, 미스트 분해법, 및 구연산법등이 있고 최근에 변형된 구연산법으로서 Malic acid 법과 공침법의 변형인 분무 분해법등이 있다.

대부분의 페롭스카이트형 산화물들은 각 전구 물질들을 고온에서 반응시켜 얻는 고상반응법으로 손쉽게 제조할 수 있으며, 또한 거의 대부분의 페롭스카이트형 산화물들은 고온에서 소성하기만 하면, 표면적은 작지만 만족할 만한 구조를 갖게 된다. 이에 비하여 공침법과 냉동 건조법은 과정이 복잡하지만 저온에서 소성 하므로 표면적이 비교적 큰 촉매를 얻을 수 있으며, 미스트 분해법과 구연산법은 더 낮은 온도에서도 페롭스카이트형 산화물을 얻을 수 있고 분무 분해법은 비표면적이 넓은 페롭스카이트의 제조에 이용되고 있는 분무 건조법과 구연산 착화물법의 장점을 결합한 새로운 방법이 알려져 있다.

페롭스카이트 촉매는 제조 방법에 따라 활성의 차이가 매우 심한데, 본 연구실에서 NO<sub>x</sub> 제거에 관한 연구결과등에 의하면 능금산법으로 제조한 촉매가 훨씬 높은 활성을 보여주는 것을 알았으므로 능금산법으로 촉매를 제조하였으며, 그 제조 방법을 Fig. 3에 나타내었다.

그리고, 이 방법으로 제조되어진 촉매의 세라믹스 담체로의 코팅은 촉매의 실차 적용 즉 실제 환경하에서의 적용을 위한 예비 공정이 되고 촉매의

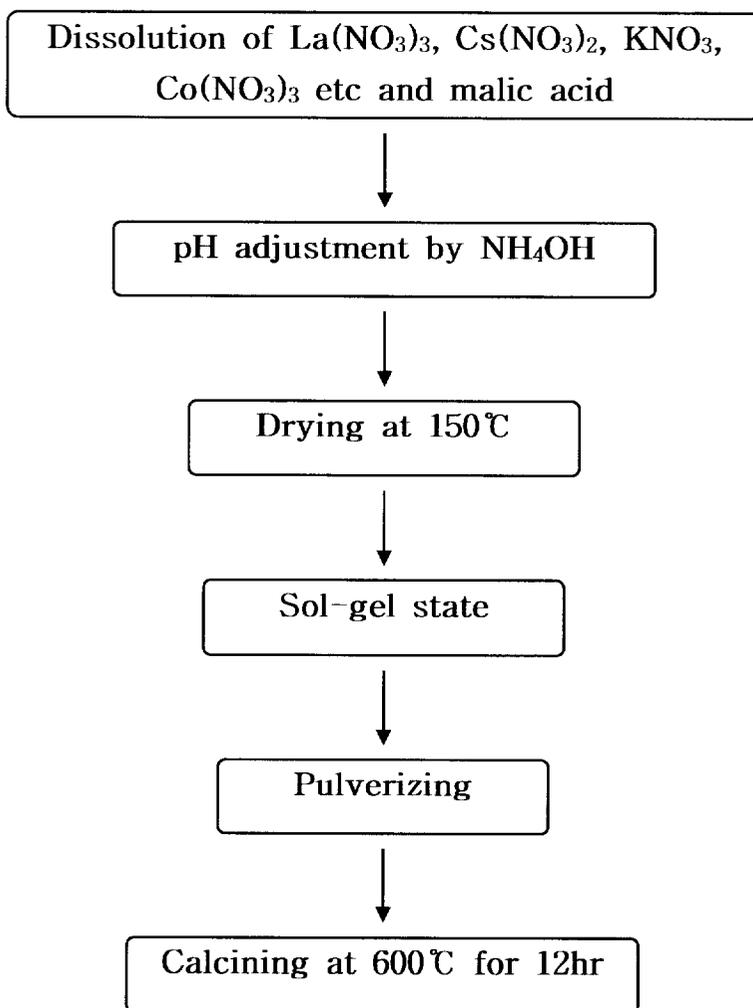


Fig. 3. Schematic diagram of catalyst preparation by malic acid method.

제조 공정 못지 않게 중요한 부분을 차지한다고 할 수 있다.

### 3.1.2. 능금산법

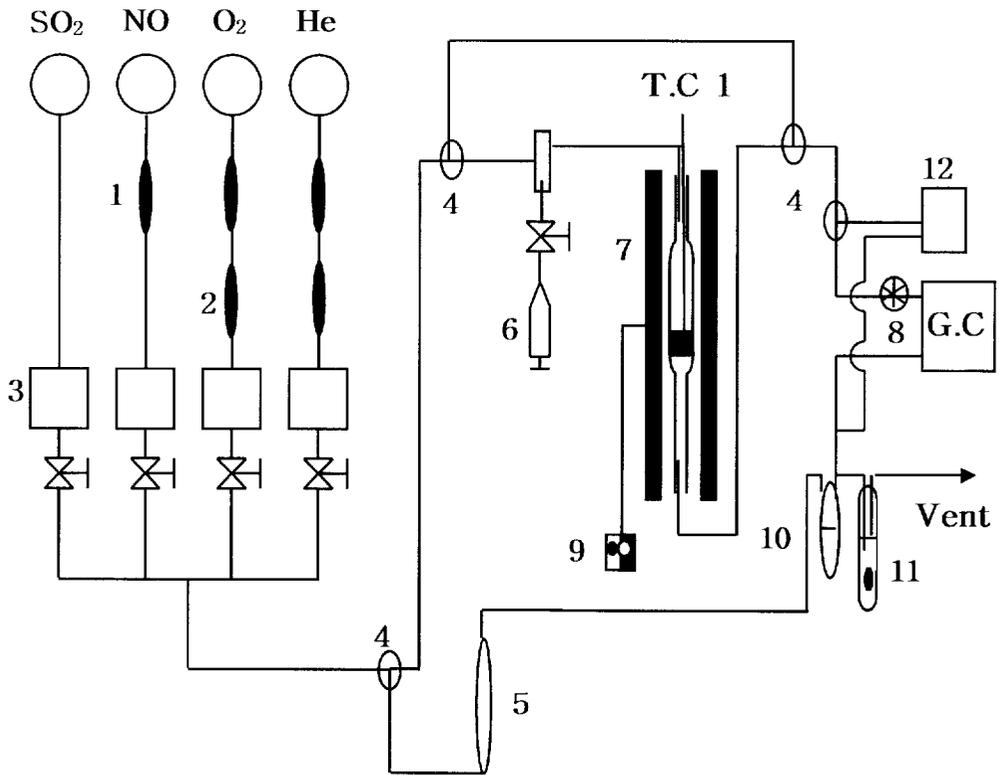
전구 물질로서 각각 해당 금속의 질산염을 원하는 비만큼 칭량한 후 능금산과 섞어 증류수 100cc에 녹여 용액으로 만든 후 10%로 희석시킨 암모니아수를 서서히 적가하였으며, 전체 용액을 충분히 교반하여 pH가 4.0이 되도록 조절하였다. 이후 150℃의 건조기에서 충분히 건조시켜 다공질로 만들었다. 이를 잘 분쇄한 후 전기로에서 200℃에서 30분, 350℃에서 30분, 600℃에서 12시간 소성하여 촉매 분말을 제조하였다.

위의 모든 과정에서 불순물의 영향을 극소화하기 위해 초순수를 사용하였으며, 적절한 pH값과 다단계 승온 처리 온도의 값은 각각 XRD와 열분석 실험 결과를 이용하여 결정하였다.

## 3.2. 실험장치 및 방법

탄소입자의 산소에 의한 연소반응은 고상촉매, 고상(탄소입자) 및 기상 반응물(산소)간의 반응으로 진행된다. 고체상태의 탄소입자를 계속적으로

공급하기가 곤란하므로 고상반응물을 촉매와 함께 섞어 공급한 다음 기상 반응물을 계속적으로 흘려주면서 반응온도를 일정한 비율로 상승시키는 temperature programmed reaction(TPR) 기술을 사용하였다. 자세한 실험 장치는 Fig. 4에 나타내었다. NO는 헬륨으로 희석된 1% 농도의 가스를



- |                           |                              |
|---------------------------|------------------------------|
| 1. Moisture Trap          | 2. Oxygen Trap               |
| 3. Metering Valve         | 4. Three way Selection Valve |
| 5. Bubble Flow Meter      | 6. Water Syringe Pump        |
| 7. Reactor Heater         | 8. 6-Port Valve              |
| 9. Temperature Controller | 10. Water Removal Trap       |
| 11. Exhausted Gas Trap    | 12. NO analyser              |

Fig. 4. Schematic diagram of experimental apparatus.

filter와 moisture trap 과 oxygen trap를 거쳐 사용하였고, O<sub>2</sub>는 moisture trap을 거쳐서, 헬륨은 99.999%의 고순도 가스를 moisture trap 과 oxygen trap을 거친 후 사용했다. 각 가스의 유량은 micrometering valve를 사용하여 조절하였다. 반응기는 석영관으로 fixed bed를 사용하였고 반응 온도는 200℃부터 1℃/min의 속도로 600℃까지 승온시키면서 실험을 실시하였다. 반응물은 NO를 넣지 않는 경우에는 O<sub>2</sub>의 농도를 4vol%로 고정하고 헬륨을 희석 가스로 사용하여 전체 유량을 100cc/min으로 조절하고 GHSV가 30,000 l/kg-cat · hr로 일정한 조건에서 반응 실험을 실시하였다.

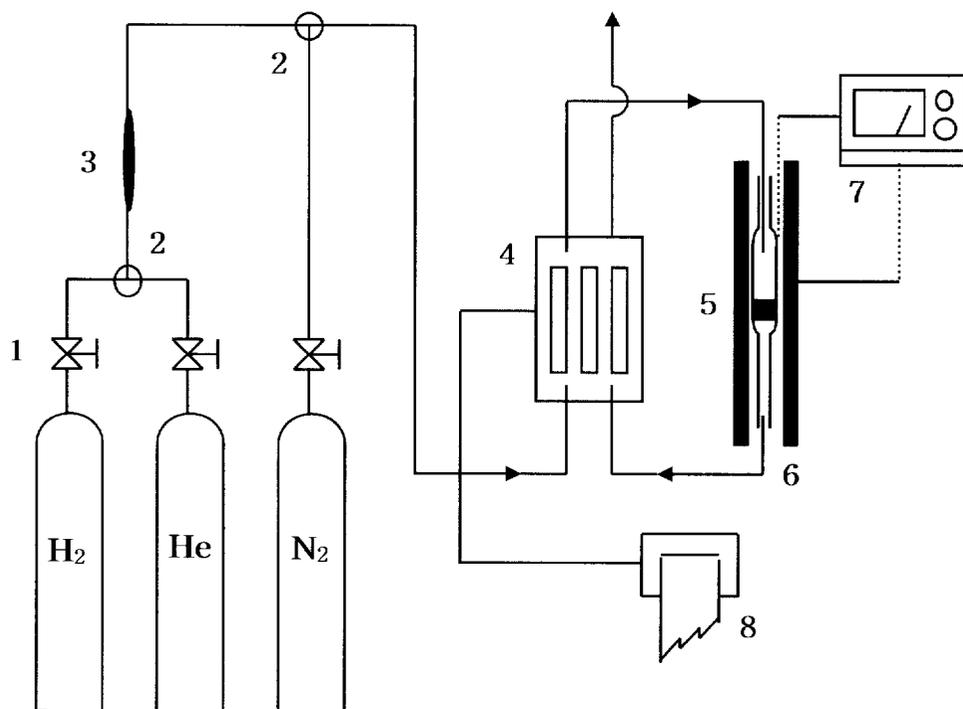
탄소입자는 디젤 soot와 조성이 비슷한 carbon black(Printex U, Degussa Co.)을 사용하였고, 촉매에 대해 5wt%로 섞어서 agate mortar에서 충분히 미세한 분말로 같은 다음 200mg을 반응기에 충전시키고 반응가스를 흘리면서 실험하였다.

분석은 기체 크로마토그래피를 사용하였으며 충전물질로서는 Propak Q를 사용하였다.

### 3.3. 승온환원실험

담지된 촉매의 산화 및 환원 상태를 알아보기 위해 승온환원실험(TPR: temperature-programmed reduction)을 행하였고, 장치는 Fig. 5에 나타내었다. 반응기는 석영관을 사용하였고, 반응기의 중앙에 촉매를 충전하고 석영솜으로 일정량의 시료를 지탱하도록 하였다. 환원 기체로는 헬륨으로 희

석



- |                           |                    |
|---------------------------|--------------------|
| 1. Micrometering valve    | 2. Three way valve |
| 3. Oxy-trap               | 4. TCD cell        |
| 5. Electrical furnace     | 6. Quartz reactor  |
| 7. Temperature programmer | 8. Recorder        |

Fig. 5. Schematic diagram of experimental apparatus used in TPR.

된 5% 수소를 사용하였고, oxy-trap으로 미량의 산소를 제거하여 사용하였다. 운반 기체는 두 유로로 나누어져 한 쪽은 반응기를 통과하여 TCD로 향하고 다른 한 쪽은 직접 reference를 통과하여 TCD로 향하게 하였다.

분석은 gas chromatograph (Shimazu 14A)의 TCD detector를 사용하였다. 사용된 시료량은 20mg이었으며, 승온온도는 촉매층에 파묻힌 thermocouple에 의해 연결된 온도 조절기(HY-P100)에 의해 1분당 10℃의 가열 속도로 상온에서 900℃까지 선형적으로 증가하도록 하였다. 이렇게 온도를 승온하는 중에 동반되는 수소의 소모량을 적분기로 측정하여 TPR profile을 얻었다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 촉매의 물성조사

#### 4.1.1. 열분석에 의한 다단계 승온 처리법

제조하고자 하는 촉매의 각 금속 성분에 해당하는 질산염과 malic acid를 녹여 pH를 4.0으로 조절한 용액을 150°C에서 건조시키면 sol-gel 상태를 거쳐 건조된 분말상이 얻어지며 이 전구체를 그대로 600°C에서 소성하는 경우, SrCoO<sub>3</sub>등의 많은 불순물이 섞이게 된다.

이 불순물은 malic acid가 일시에 분해되어 생기는 CO 또는 CO<sub>2</sub>가 먼저 몸체상을 빠져나가기 전에 Sr이온과 결합하여 생성되는 것으로 추정된다.

이를 방지하기 위해 600°C에서 소성하기 전에 적절한 승온처리가 필요하다. Fig. 6에 공기 분위기 하에서 분말 전구체의 온도 상승에 따른 무게 감소를 나타내었다. 150~280°C의 온도 구간에서의 첫 번째 무게 감소는 NO<sub>3</sub>와 free malic acid의 분해로 인한 것이고, 330~380°C의 온도 구간에서의 두 번째 무게 감소는 malic complex의 분해, 그리고 530~620°C의 온도 구간에서의 세 번째 무게 감소는 Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 Sr(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 분해에 의한 것으로서 이는 구연산법에 대한 문헌상의 보고로 뒷받침된다. 세 번째 무게 감소 단계는 페롭스카이트 구조로 결정화가 일어나면서 여분의 격자 산소가 제거되는 반응이 진행되는 것으로 결정화에 중요한 역할을 하는 단계이다[10]. 따라서 각 처리 단계에서 충분한 반응 시간을 주는 것이 페롭스카이트 단일상을 얻는데 중요하다. 이에 따라 이후의 실험에 사용한 촉

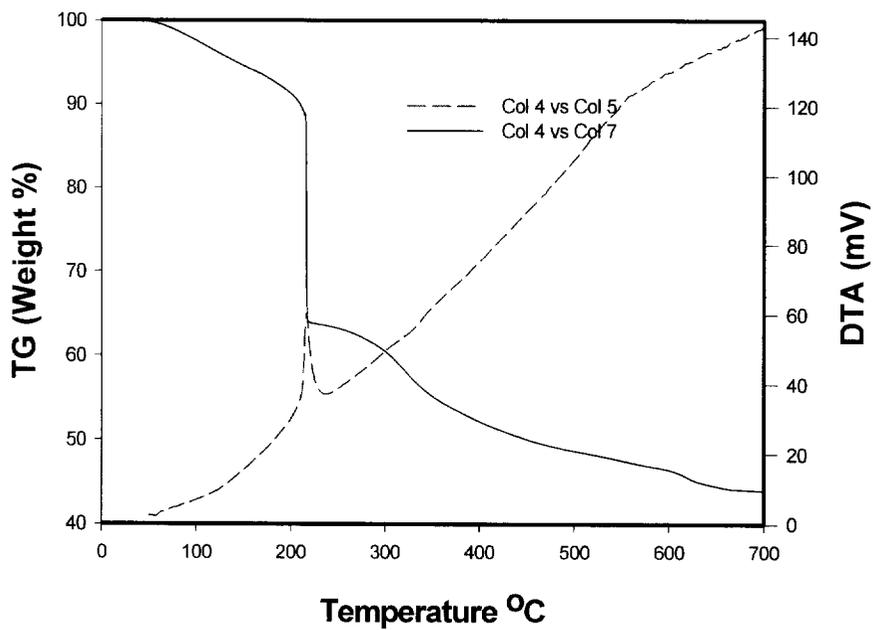


Fig. 6. Thermogravimetric analysis and differential thermal analysis curve for the precursor of  $\text{La}_{0.7}\text{Cs}_{0.3}\text{MnO}_3$  (heating rate = 10K/min).

매들은 200℃에서 30분, 350℃에서 30분, 600℃에서 12시간 최종 소성 하였다.

#### 4.1.2. 열분석에 의한 입자상 물질의 연소특성

촉매 상에서 입자상 물질의 연소특성을 파악하기 위해 촉매와 입자상 물질을 혼합하여 열분석 실험을 행하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 본 실험에서 사용한 입자상 물질은 carbon black(Degussa사, Printex-U)으로서 매연의 성분과 가장 비슷한 것으로 알려져 있다.

촉매를 혼합하지 않은 순수한 carbon black의 경우에는 연소가 개시되는 온도가 500℃ 이상인 것을 볼 수 있는 반면에 촉매를 혼합한 경우에는 연소개시온도가 상당히 낮아지는 것을 볼 수 있다. 특히  $\text{La}_{0.7}\text{Cs}_{0.3}\text{MnO}_3$  촉매를 혼합한 경우에는 개시온도가 200℃ 이상 감소하는 것을 볼 수 있다.

또한 입자상 물질이 전부 연소되는 온도도 400℃ 부근으로서 나타났다. 즉 이와 같은 결과는 페롭스카이트형 촉매는 입자상 물질의 연소속도를 촉진시킨다는 것을 의미하고 있다.

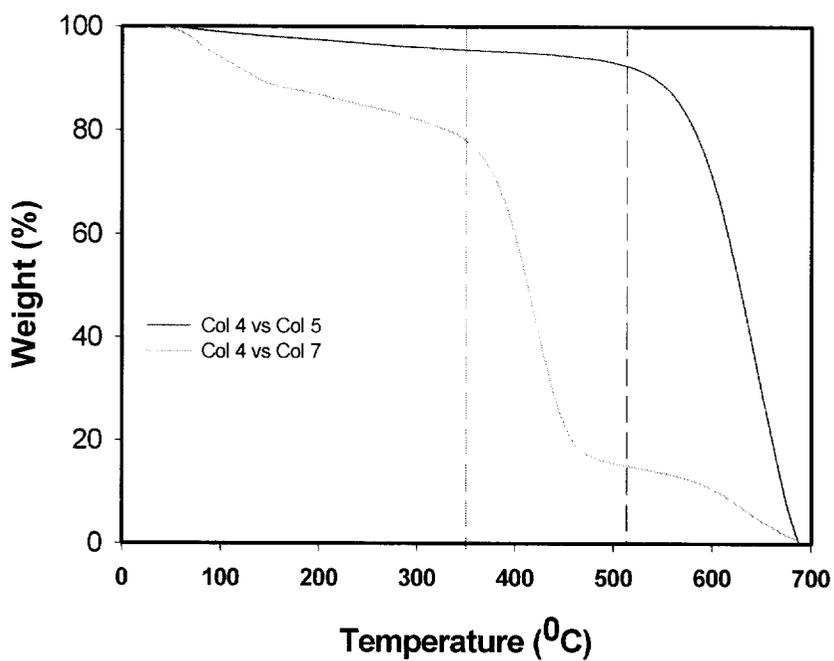


Fig. 7. TG spectra of carbon particulates with catalysts (carbon only, carbon +  $\text{La}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{MnO}_3$  heating rate = 1K/min).

### 4.1.3. X-선 회절분석

본 실험에서 제조한 촉매에 대하여 X-선 회절 분석기를 이용하여 페롭스카이트 구조의 생성 여부와 그 생성 정도를 알아보았다. 분석 조건은 Table 3과 같고, 분석 결과 중 일부를 Fig 8에 나타내었다.

페롭스카이트 산화물의 경우 Cuka의 X-ray를 사용할 때 위 Fig. 8에서 나타낸 것과 같이  $33^\circ$  부근에서 강한 회절선이 나타나는 것으로 보아 문헌 보고 값과 일치하는 것으로부터 단순 입방체를 갖는 순수한 페롭스카이트 구조가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

Table 3. Operating condition for X-ray diffraction

---

Cu target, Ni Filter  
Time Constant ; 1 sec  
Range ; 4000cps  
Angle ; 10~80 °  
Scanning Speed ; 4 °/min  
Slit  
    DS ; 1°  
    RS ; 0.3 mm  
    SS ; 1°  
30 kV, 15mA

---

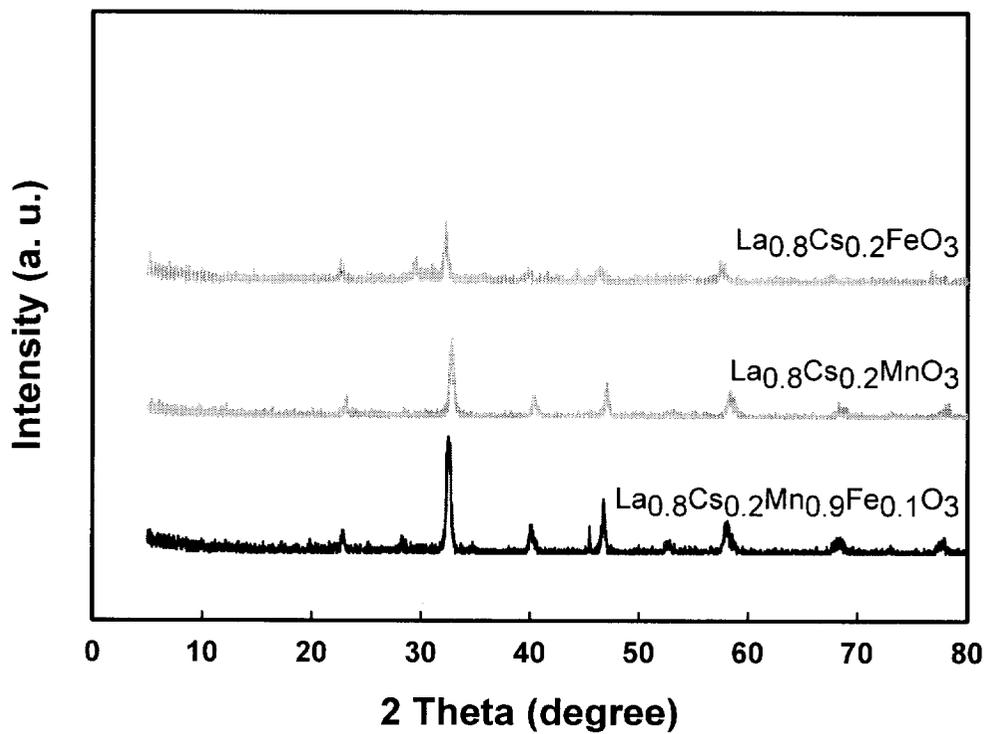


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of perovskite oxides.

## 4.2. Lanthanoid계 촉매의 A site 치환에 따른 연소반응성의 비교

탄소입자의 산소에 의한 연소반응은 고상촉매, 고상(탄소입자) 및 기상 반응물(산소)간의 반응으로 진행된다. 고체상태의 탄소입자를 계속적으로 공급하기가 곤란하므로 고상 반응물을 촉매와 함께 섞어 공급한 다음 기상 반응물을 계속적으로 흘려주면서 반응온도를 일정한 비율로 상승시키는 temperature programmed reaction(TPR) 기술을 사용하였다. 촉매를 넣지 않고 탄소입자만을 연소시킬 때에는 500℃에서 연소가 개시되었으나(Fig. 7), 촉매를 탄소입자와 함께 넣은 경우에는 350℃ 이하의 온도에서 연소가 개시되는 것을 볼 수 있었다. 또한 온도가 상승함에 따라 배출되는 이산화탄소의 양이 증가하여 최대를 보이다가 급격히 감소하는데, 이것은 탄소입자가 전부 연소되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 9에서 페롭스카이트 촉매의 A site에 다른 금속을 치환시켰을 경우의 탄소입자의 연소반응에 따른 이산화탄소의 배출량을 나타내었다. 여기서 사용한 촉매들은 본 연구실의 탄소입자 제거반응에서 높은 활성을 보여 주었던 Cs 및 K, Na로 치환된 촉매를 이용하여 각각의 촉매에 대한 연소 반응성을 측정 한 것이다.

한편 A site에 알칼리족 금속을 치환시키면 연소반응의 활성이 크게 증가하는 것으로 알려져 있는데, 본 연구에서도 Cs를 치환시킨 촉매는 연소 개시온도를 가장 낮추는 것을 볼 수 있다.

일반적으로 연소반응에서는 산소가 관여하게 된다. 따라서 페롭스카이트 산화물들의 산화환원특성을 알아보기 위하여 승온환원실험(TPR : Temperature programmed reduction)을 행하여 그 결과를 Fig. 10에 나타

내었다. 그림에서 나타나듯이 Cs으로 치환된 경우에는 환원 피크가 낮은 온도에서 나타나는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과로부터 A site에 Cs이 치환되면 환원이 매우 용이하게 일어난다는 것을 의미한다. 즉 낮은 온도에서 촉매의 환원이 용이하다는 것은 촉매 내에 존재하는 산소의 흡탈착이 쉬워진다는 것을 의미하게 되고 입자상 물질의 연소반응에서 필요한 산소의 공급이 용이해지므로 반응성이 증가하는 것으로 생각된다. 그림에서 연소개시 온도를 보면 Cs>K>Na의 순서로 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이것은 일반적으로 탄소의 수소나 물에 의한 가스화 반응에서 알칼리족 금속은 높은 활성을 보여주고 있으며 그 순서는 Cs>K>Na와 같다. 이러한 반응은 알칼리탄산염에 의한 cellulose char의 산화반응에서도 같은 순서로 반응활성이 나타난다고 보고하고 있다. 한편 Teraoka[22]등에 의하면 페롭스카이트형 산화물의 A site에 알칼리족 금속을 치환시키면 촉매의 연소반응성이 증가한다고 보고하고 있다. 특히 K가 A site에 일부 치환되면 hexagonal 구조를 가지게되며 페롭스카이트 구조에 산소공백을 생성시키거나 B site 이온을 산화시킨다고 보고하고 있다.

즉 페롭스카이트 구조의 변화를 야기시켜 산화반응의 활성을 증가시키는 것으로 생각된다. 또한 치환된 알칼리 금속들은 탄소입자들의 표면을 활성화시킴으로서 연소반응 속도를 증가시키는 것으로 생각된다.

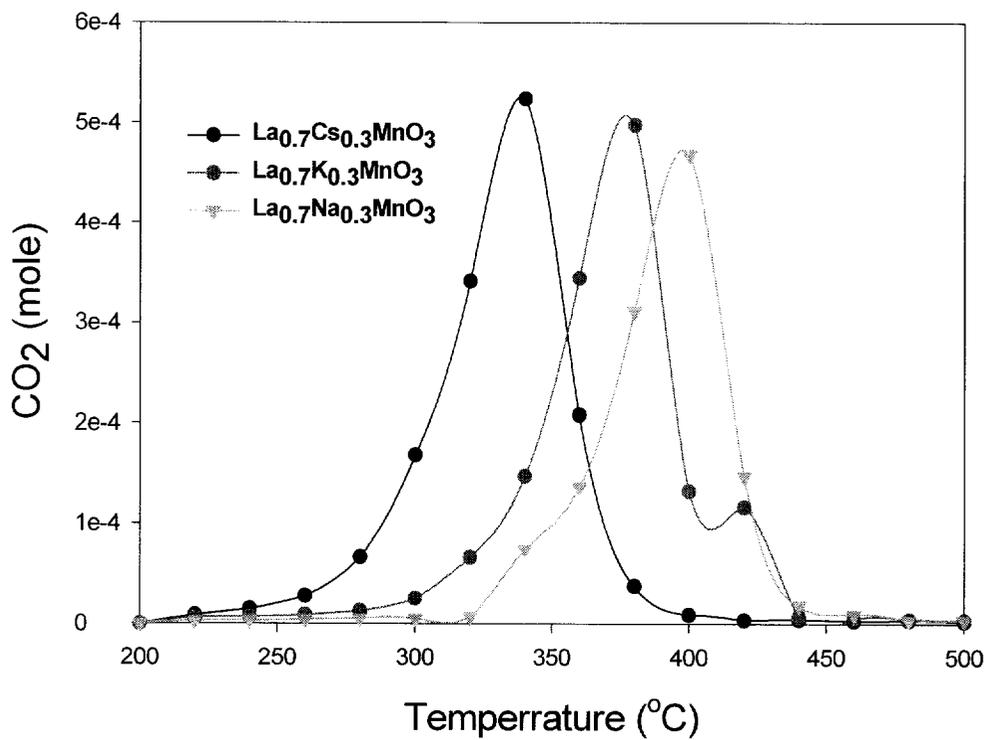


Fig. 9. TPR of removal of carbon particulate over perovskite oxides ( heating rate = 1k/min, 4% O<sub>2</sub>).

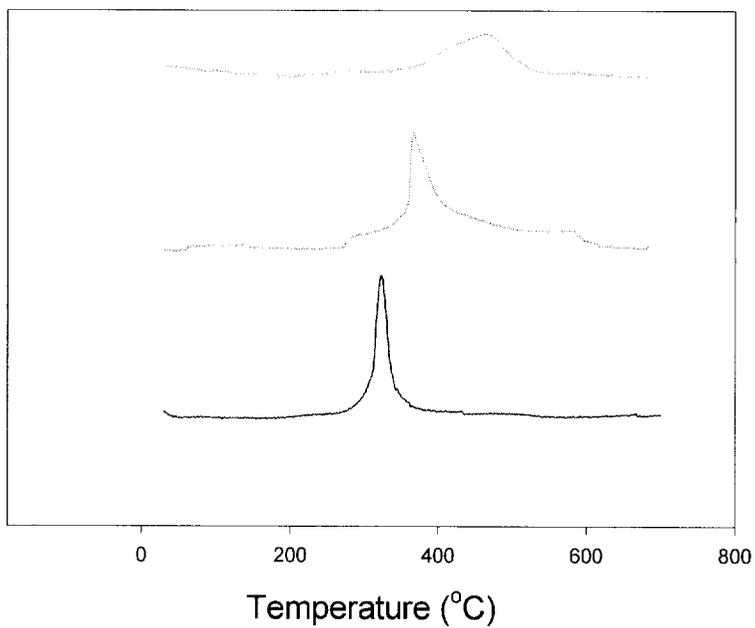


Fig. 10. TPR profiles measured for various perovskite oxides calcined at 600 °C for 12hrs (heating rate =10 K/min, gas mixture = 5% H<sub>2</sub>/He)  
(a) La<sub>0.7</sub>Cs<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>, (b) La<sub>0.7</sub>K<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> and (c) La<sub>0.7</sub>Na<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>.

한편 흥미로운 결과로서 알칼리족 금속의 크기가 커질수록 반응활성을 더욱 증가시키는 것을 볼 수 있는데, 이것은 지속적인 연구로서 정확한 이유를 밝혀야겠지만 금속이온의 크기가 커질수록 페롭스카이트 구조의 변화를 더욱 크게 야기시켜 산화반응의 활성을 더욱 증가시키는 것으로 생각된다.

또한 Cs양을 달리하여 치환된 촉매들의 연소특성을 연구하기 위하여 연소반응실험(temperature programmed reaction)의 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 Cs양을 A site에 0.1, 0.3, 0.4를 치환한 촉매 연소반응 활성은 치환된 Cs양이 0.3일 경우 가장 낮은 온도에서 연소반응 피크가 형성되었으며, 더 많은 양을 치환하여 실험한 실시했을 때에는 오히려 연소반응피크가 상승하는 것을 볼 수 있다. 따라서 낮은 온도에서 나타나는 피크가 연소반응에서 직접적으로 관여하므로 이 피크의 크기가 증가할수록 반응성이 증가할 것으로 예상된다. 즉 앞에서도 언급한 것처럼 연소반응에 관여하는 산소의 공급이 용이해짐으로써 입자상 물질의 연소를 도와줄 수 있는 산소의 이동이 잘 일어나게 된다.

Fig. 12에서는 위 촉매의 환원 특성을 보여주고 있는데, Fig. 11의 연소반응온도가 낮게 나타난 촉매일 경우 환원피크도 낮은 온도에서 형성되는 것을 확인할 수 있다.

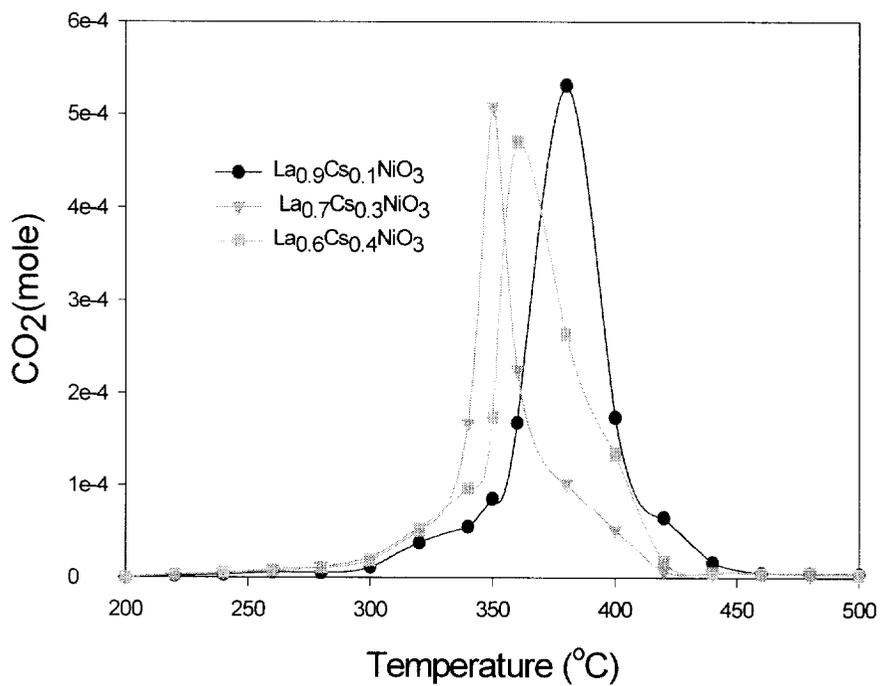


Fig. 11. TPR of combustion of carbon particulate over perovskite oxides ( heating rate = 1K min, 4%O<sub>2</sub>).

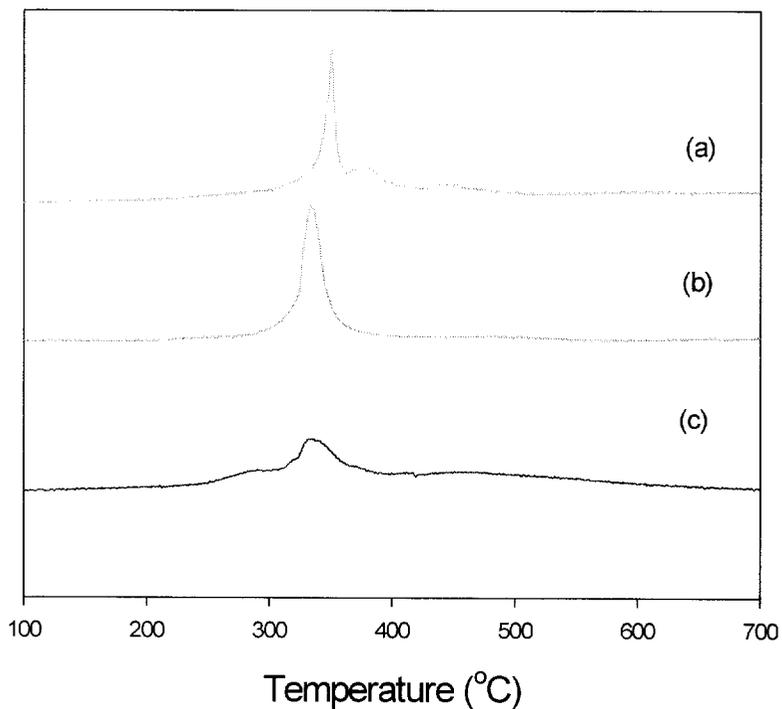


Fig. 12. TPR profiles measured for various perovskite oxides calcined at 600 °C for 12hrs (heating rate =10 K/min, gas mixture = 5% H<sub>2</sub>/He)  
 (a) La<sub>0.9</sub>Cs<sub>0.1</sub>NiO<sub>3</sub>, (b) La<sub>0.7</sub>Cs<sub>0.3</sub>NiO<sub>3</sub> and (c) La<sub>0.6</sub>Cs<sub>0.4</sub>NiO<sub>3</sub>.

Fig. 13에서는 A site에 가장 높은 활성을 보여준 Cs을 치환량을 달리 하여 제조한 촉매를 사용하여 탄소입자의 연소반응에 대한 활성을 나타내었다.

그림에서 나타나듯이 Cs의 치환량이 증가함에 따라 최대연소 온도를 보이며 온도가 증가하다가 치환량이 0.3 이상이 되면 최대연소 온도가 상승하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 페롭스카이트형 산화물의 A site에 알칼리 금속이 치환되면 oxygen vacancy site를 증가시켜 산화반응의 활성을 증가시키기 때문으로 생각된다. 그러나 Cs의 치환량이 증가함에 따라 결정격자내에 Cs의 양은 증가하게 되는데, 격자 내에서의 용해도 한계를 벗어남으로서 페롭스카이트 산화물의 표면에만 존재함으로써 촉매활성의 증가에 도움이 되지 못하기 때문으로 생각된다.

이와 같은 결과도 승온환원실험으로 확인할 수 있는데, Fig. 14에서 나타나듯이 Cs의 치환량을 증가시키면 Cs의 치환량이 0.1 경우 가장 높은 온도에서 피크가 나타났으나 Cs의 치환량이 0.3일 때 가장 낮은 온도에서 피크가 형성되었고 점점 더 양이 증가함에 따라 고온에서 피크가 형성되는 것을 볼 수 있었다.

치환량이 0.3 이상인 경우 환원피크는 점차 작아지는 것을 볼 수 있다. 그래서 연소반응의 반응성이 더 이상 증가하지 않는 것은 Cs의 치환량이 0.3인 경우에 가장 적절한 산소공백을 가지기 때문으로 생각된다.

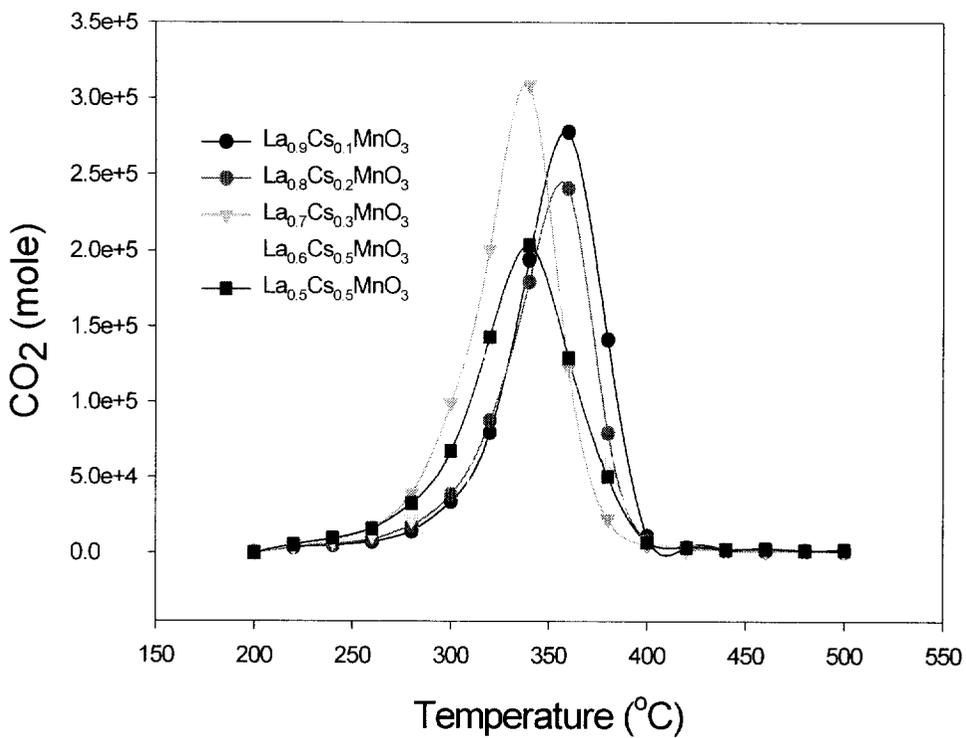


Fig. 13. TPR of combustion of carbon particulate over perovskite oxides ( heating rate = 1K min, 4%O<sub>2</sub>).

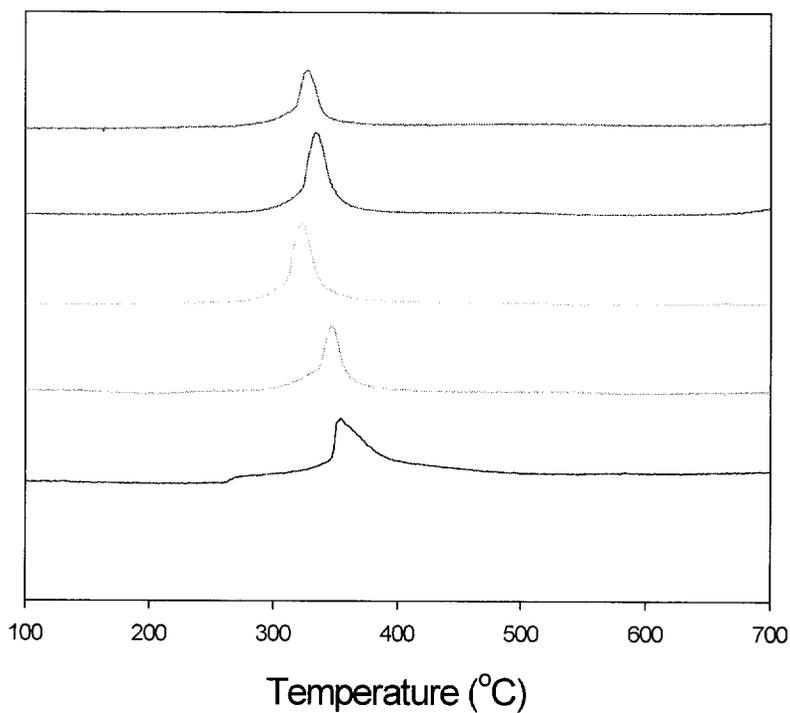


Fig. 14. TPR profiles measured for various perovskite oxides calcined at 600 °C for 12hrs (heating rate =10 K/min, gas mixture = 5% H<sub>2</sub>/He)  
 (a) La<sub>0.9</sub>Cs<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>, (b) La<sub>0.8</sub>Cs<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>, (c) La<sub>0.7</sub>Cs<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>  
 (d) La<sub>0.6</sub>Cs<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> and (e) La<sub>0.5</sub>Cs<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>.

### 4.3. Lanthanoid계 촉매의 B site 치환에 따른 연소반응성의 비교

페롭스카이트형 산화물의 촉매 활성은 주로  $ABO_3$ 의 B에 의해 크게 좌우된다. Voorhoeve[6]는 B점이 Mn일 경우가 Cr, Ni, Fe일 경우보다 CO산화반응에 대한 활성이 높다고 주장하였다.

Fig. 15에서는 A site에 Cs을 치환시키고 B site에는 Mn, Fe, Ni, Cd를 치환시킨 촉매들에 대한 연소반응의 활성을 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 반응성은 B site에 Mn으로 치환한 경우 가장 높은 활성을 보였다. 이것은 Mn-based 페롭스카이트형 산화물이 Fe-based 페롭스카이트형 산화물보다 기상산화반응에서 높은 활성을 보여준다.

Fig. 16에서는 위 촉매의 환원 특성을 나타내었다. 그림을 보면 B site Mn, Ni로 치환된 촉매는 가장 낮은 온도 부근에서 비교적 선명한 피크가 형성되었고, Fig. 15에서 볼 수 있듯이 비교적 다른 촉매에 비해 좋은 활성을 나타내었다. 또한 B site에 Cd로 치환된 촉매는 낮은 온도 부근에서 가장 좋은 활성을 나타내고 있다. 그러나 B site에 Fe로 치환한 경우에는 가장 낮은 온도에서 환원피크를 보여주고 있으나, 활성이 약해 연소온도가 높은 온도에서 형성되는 것을 Fig. 15에서 볼 수 있다.

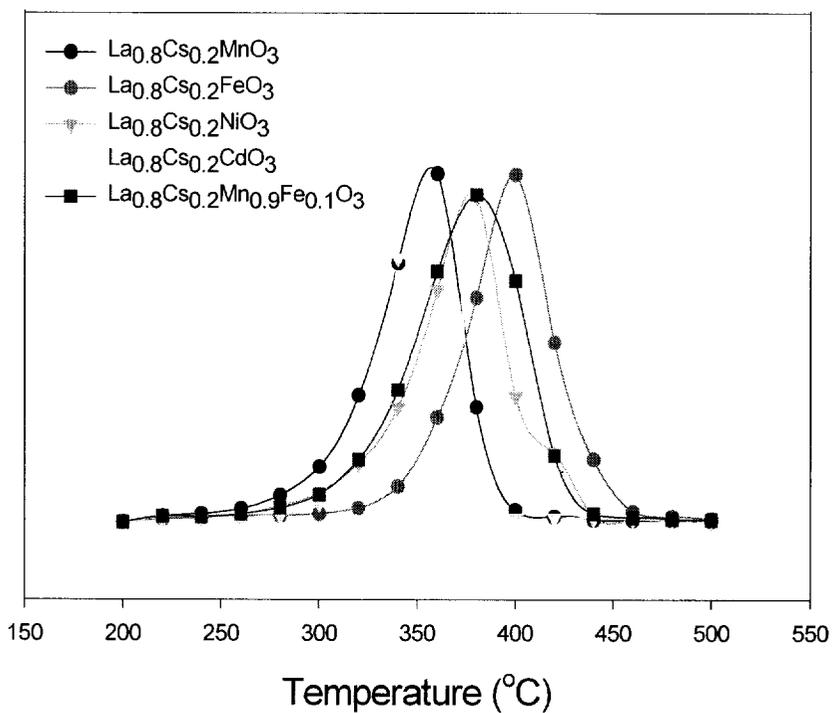


Fig. 15. TPR of combustion of carbon particulate over perovskite oxides ( heating rate = 1K min, 4%O<sub>2</sub>).

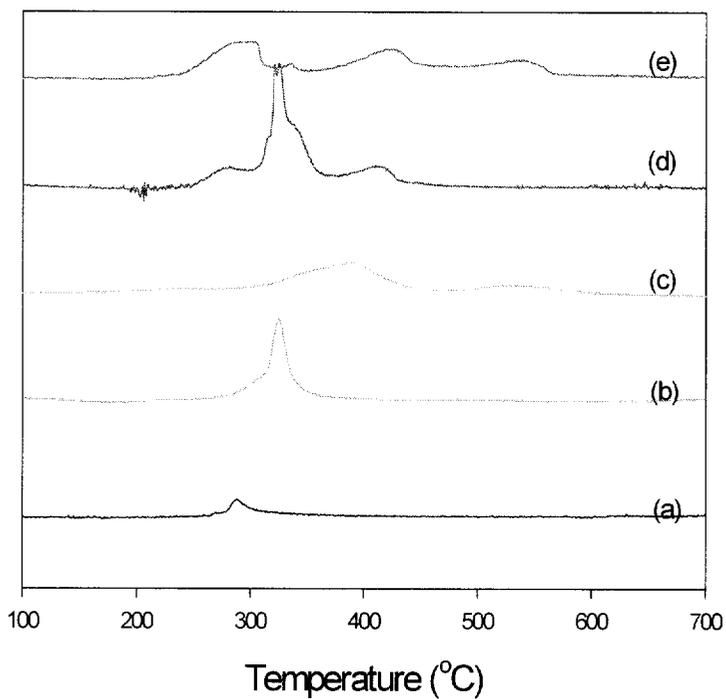


Fig. 16. TPR profiles measured for various perovskite oxides calcined at 600 °C for 12hrs (heating rate =10 K/min, gas mixture = 5% H<sub>2</sub>/He)

(a) La<sub>0.8</sub>Cs<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>, (b) La<sub>0.8</sub>Cs<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>  
(c) La<sub>0.8</sub>Cs<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub>, (d) La<sub>0.8</sub>Cs<sub>0.2</sub>NiO<sub>3</sub> and (e) La<sub>0.8</sub>Cs<sub>0.2</sub>CdO<sub>3</sub>.

Fig. 17 에서는 B site에 Fe를 0.1, 0.2, 0.3, 0.4를 치환시킨 촉매들에 대한 연소 활성을 비교하였다. 일반적으로 Fe을 치환시킨 경우 좋은 활성을 나타내는 것으로 알려져 있으나 본 실험에서는 Fe의 량이 증가할수록 활성이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 18 에서는 위 촉매에 대한 환원특성 실험을 실시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 Fe의 치환 량이 증가할수록 활성피크의 온도가 상승하는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 17, Fig. 18에서 볼 수 있듯이 Fe의 치환 량이 증가할수록 산소에 대한 촉매의 흡착, 탈착 능력이 떨어져 촉매 활성이 저하되는 것으로 생각이 된다.

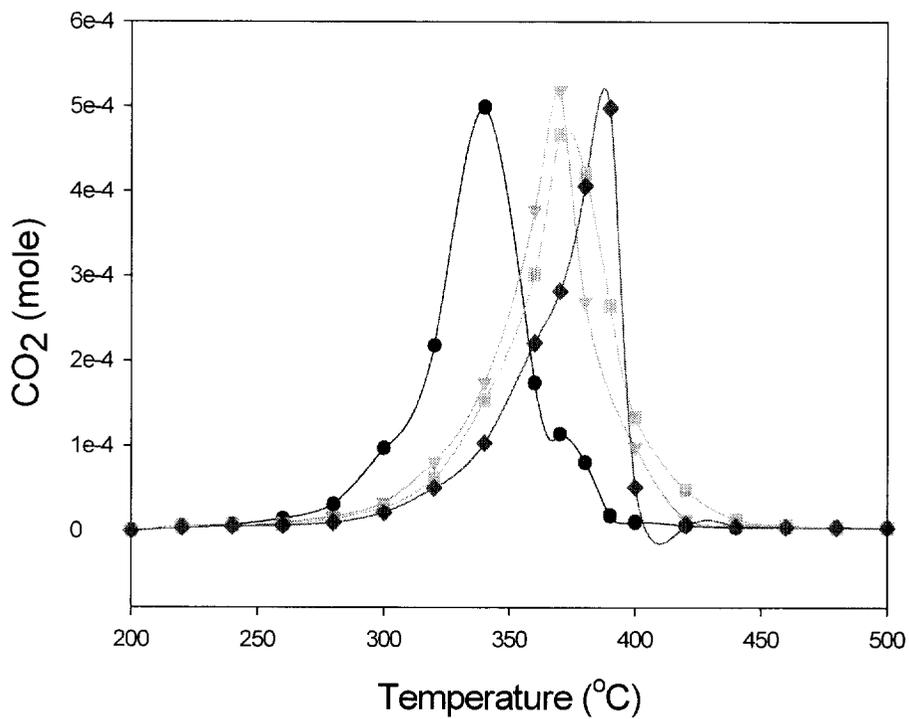


Fig. 17. TPR of combustion of carbon particulate over perovskite oxides (heating rate = 1K min, 4%O<sub>2</sub>).

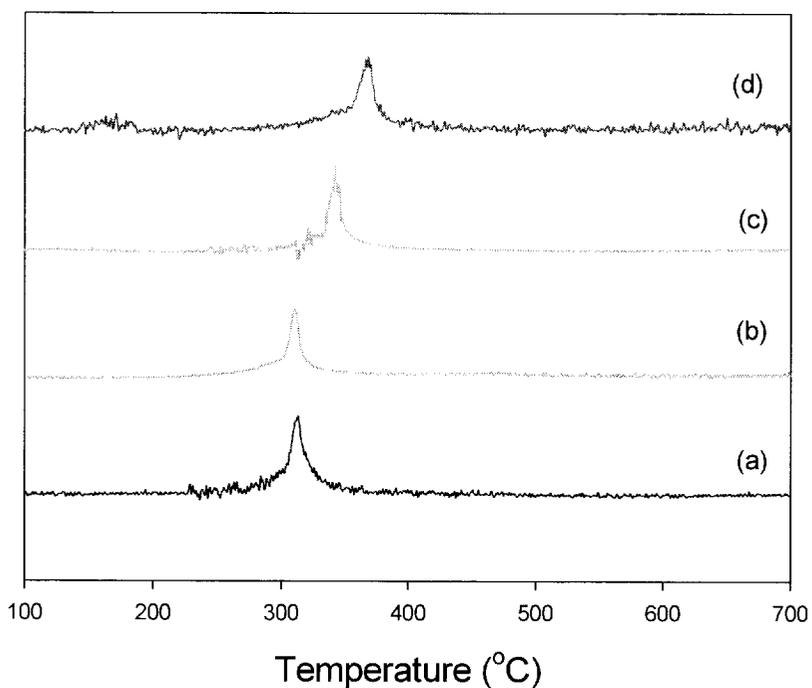


Fig. 18. TPR profiles measured for various perovskite oxides calcined at 600 °C for 12hrs (heating rate =10 K/min, gas mixture = 5% H<sub>2</sub>/He)  
 (a) La<sub>0.7</sub>Cs<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>, (b) La<sub>0.7</sub>Cs<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>  
 (c) La<sub>0.7</sub>Cs<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> and (d) La<sub>0.7</sub>Cs<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>

Fig. 19에서는  $\text{La}_{0.6}\text{Cs}_{0.4}\text{MnO}_3$  촉매를 이용하여 승온환원실험에 대한 프로파일을 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 촉매에 흡착된 산소가 수와 결합하여 물을 형성하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 20에서는  $\text{La}_{0.7}\text{Cs}_{0.3}\text{MnO}_3$  촉매를 이용하여 승온환원실험에 대한 프로파일을 보여주고 있고, 역시 물이 형성되는 것을 알 수 있다. 그리고 활성 피크 모양이 Fig. 19 그림 매우 선명하게 나타난다. 이것은 양호한 활성을 가진 촉매를 의미하며 실제로 Fig. 19보다는 Fig. 20의 촉매가 좋은 활성을 보였다.

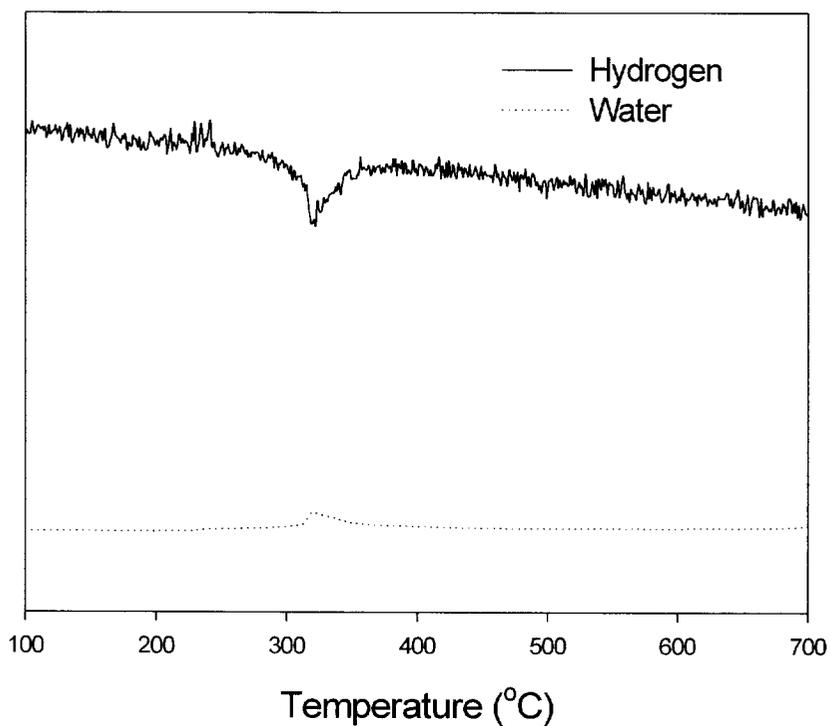


Fig. 19. TPR profiles measured using  $\text{La}_{0.6}\text{Cs}_{0.4}\text{MnO}_3$  perovskite oxides calcined at 600 °C for 12hrs (heating rate = 10 K/min, gas mixture = 5%  $\text{H}_2/\text{He}$ ).

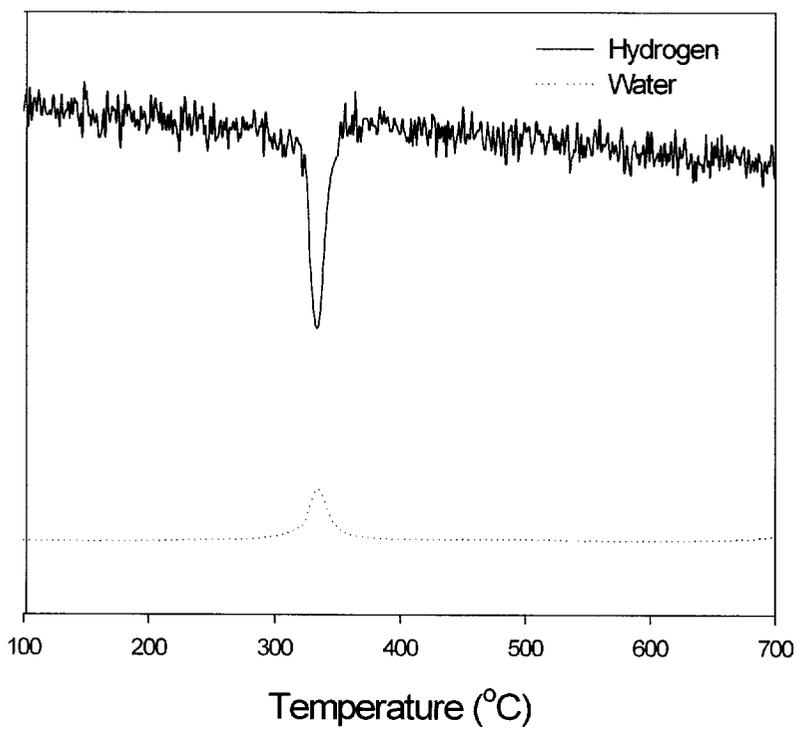


Fig. 20. TPR profiles measured using  $\text{La}_{0.7}\text{Cs}_{0.3}\text{MnO}_3$  perovskite oxides calcined at 600 °C for 12hrs (heating rate = 10 K/min, gas mixture = 5%  $\text{H}_2/\text{He}$ ).

#### 4.4. 산소농도의 영향

Fig. 21에서는 산소의 농도에 따른 탄소입자상 물질과 산소의 TPR 실험 결과를 대해 나타내었다.

산소의 분압이 증가함에 따라 연소개시와 연소완결 온도가 점점 낮아지는 것을 볼 수 있으며, TPR 곡선이 좁아지는 것을 볼 수 있다. 그러나 TPR 곡선의 전체 면적은 거의 일정하였다. 또한 산소를 전혀 넣지 않은 경우에도 고온에서 이산화탄소가 배출되기 시작하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 격자내의 산소가 탄소입자를 연소시키는데 사용되기 때문으로 생각된다. 또한 1%의 산소를 포함하는 반응물에서 촉매의 활성은 약간 떨어졌고 2% 이상의 산소 농도에서는 산소 농도가 촉매 활성화에 영향을 미치지 않았다.

Ahlström[23]등에 의하면 디젤엔진으로부터 얻어진 soot를 촉매를 사용하지 않고 연소시킬 때 산소의 농도가 증가함에 따라 연소개시 온도가 낮아지는 것을 보고하고 있으며, Ciambelli[24]등도 Cu-K-V 촉매상에서 soot와 산소와의 반응에서 산소분압에 따라 같은 결과를 보여주는 것으로 보고하고 있다. 또한 이들은 연소속도는 산소분압의 제곱근에 비례한다고 보고하고 있다.

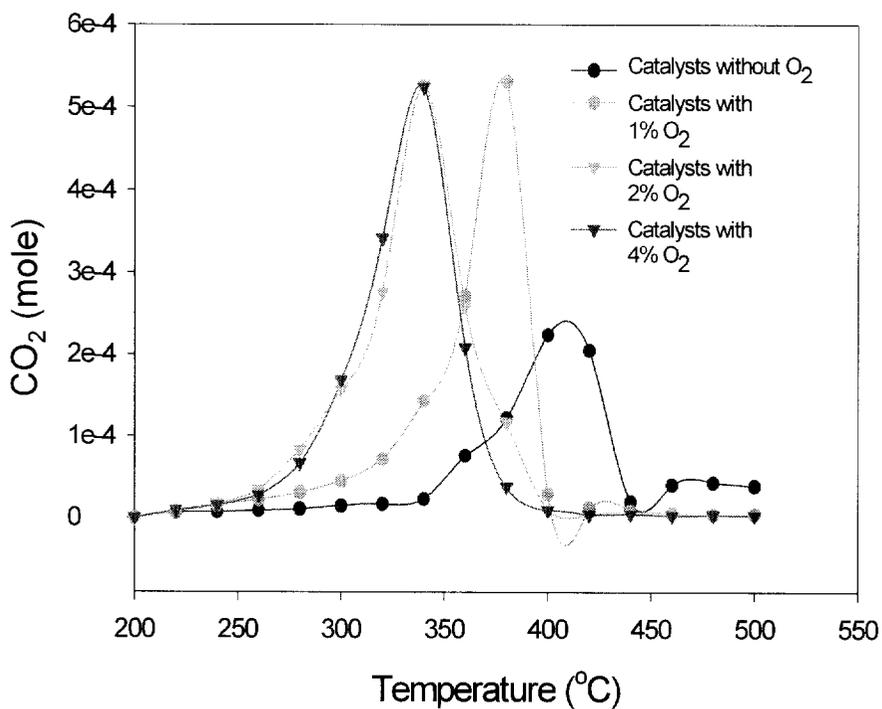


Fig. 21. TPR of combustion of carbon particulate at various oxygen concentration over  $\text{La}_{0.7}\text{Cs}_{0.3}\text{MnO}_3$  catalysts (heating rate = 1K/min).

## 4.5. NO의 영향

### 4.5.1. NO를 함유한 입자상 물질의 제거

디젤엔진에서 배출되는 배기가스 중에는 입자상 물질 뿐만 아니라 NO가 함유되어 있다. NO는 이동원에서 약 83%가 배출되는 것으로 보고되고 있다. 그러므로 실제로 입자상 물질 및 NO의 제거가 동시에 이루어질 수 있는 촉매의 개발이 필요한 실정이다.

Fig. 22는  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$  촉매에 대하여 반응조건들을 변화시켰을 때 배출되는 이산화탄소 량의 변화를 나타낸 그림이다.

산소를 넣지 않고 NO만을 공급하였을 경우에는 Fig. 22의 산소를 넣지 않고 촉매와 입자상 물질만을 넣었을 경우와 거의 비슷한 형태의 활성 피크에서 이산화탄소가 배출되는 경향을 보여주고 있으며, NO를 산소와 함께 공급한 경우에도 산소만을 공급한 경우와 거의 비슷한 경향을 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 반응물중의 NO가 연소반응에 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 의미하고 있으며 오히려 반응초기에는 연소반응을 부분적으로 도와주는 역할을 한다는 것을 의미하고 있다. 즉 탄소와 NO와의 반응에 의해 이산화탄소와 질소가 생성된다고 생각된다. 이와 같은 결과는 Teraoka등[25]의 보고와 잘 일치하고 있다.

위의 실험에서 볼 수 있듯이 산소가 포함되지 않은 촉매에 대하여 NO의 첨가는 오히려 활성이 약간 좋아졌다. 이와 같은 결과는 NO가 열적으로 분해되어 이때 발생한 산소가 입자상 물질의 산화 반응에 산화제로서의 역할을 한다고 생각되어진다.

촉매와 산소, NO를 모두 공급하는 경우에는 약 330℃ 정도에서 이산화

탄소의 배출이 최대 값을 보였다. 이 결과는 NO를 공급하지 않았을 경우와 비슷한 결과를 보여주었다. 이것은 입자상 물질의 산화 반응에 NO가 거의 영향을 주지 않는다고 생각되어진다.

촉매가 존재하지 않는 경우에는 Fig. 22의 이산화탄소 배출량과 비교할 때 NO가 촉매와 존재하는 경우와 비교해 높은 온도에서 열적으로 분해된다. 이 결과로  $\text{La}_{0.7}\text{Cs}_{0.3}\text{MnO}_3$ 가 NO의 환원에 효과적인 촉매로 생각되어진다.

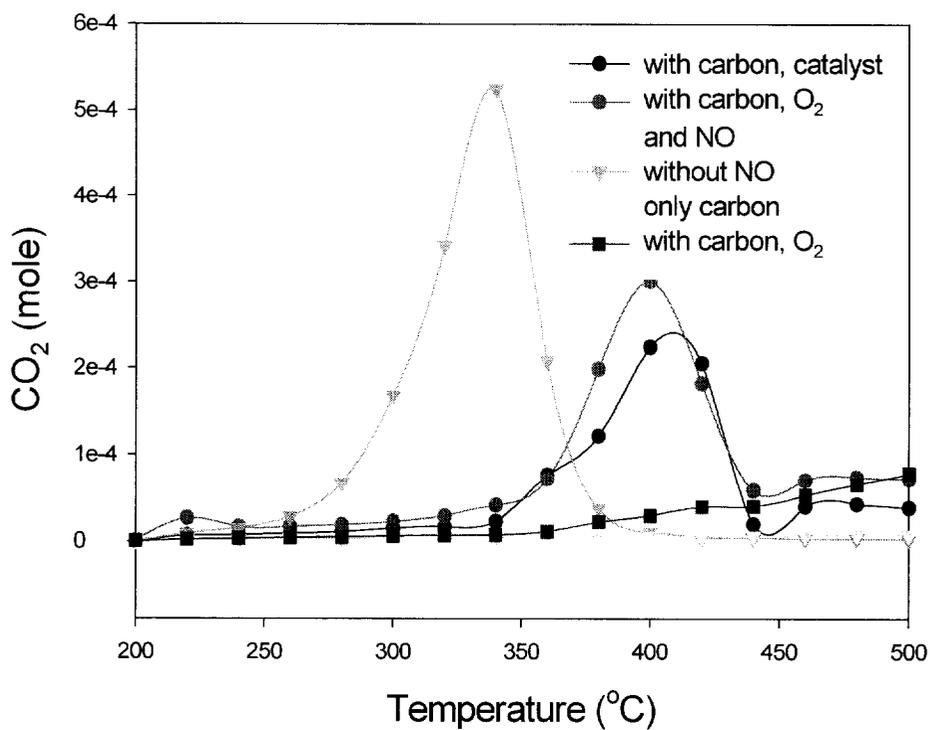


Fig. 22. Outlet CO<sub>2</sub> concentration during temperature programmed reaction over La<sub>0.7</sub>Cs<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> at the various reaction condition (heating rate = 1K/min, NO = 500ppm, O<sub>2</sub> = 4%).

Fig. 23는  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$  촉매에 4%  $\text{O}_2$ 와 500, 1000ppm의 NO를 공급할 경우의 TPR 결과이다. 입자상 물질의 산화 반응은 NO 농도에 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다.

한편, NO와 산소를 함께 공급한 경우에는 NO의 환원이 탄소입자가 전부 소모되면 거의 진행되지 않는 것을 볼 수 있는데, 이것은 탄소입자가 NO의 환원반응에서 환원제로 작용하고 있다는 것을 의미하고 있다. 또한 이산화탄소의 생성속도는 NO의 영향을 거의 받지 않는 것을 볼 수 있는데, 이것은 산소가 반응물에 공급되는 경우에는 NO에서 얻어지는 산소에 비해 양이 매우 크므로 주로 앞에서 언급한 표면에 흡착된 산소에 의해서 탄소입자가 산화되기 때문으로 생각된다. 또한 NO가 산소의 존재 하에서는 용이하게  $\text{NO}_2$ 로 산화되는 것으로 알려져 있고, 이와 같이 생성된  $\text{NO}_2$  역시 촉매표면에서 NO와 산소원자상태로 분해하게 된다. 따라서 앞에서 언급한 두 반응기구의 복합된 형태로 반응이 진행되는 것으로 생각된다.

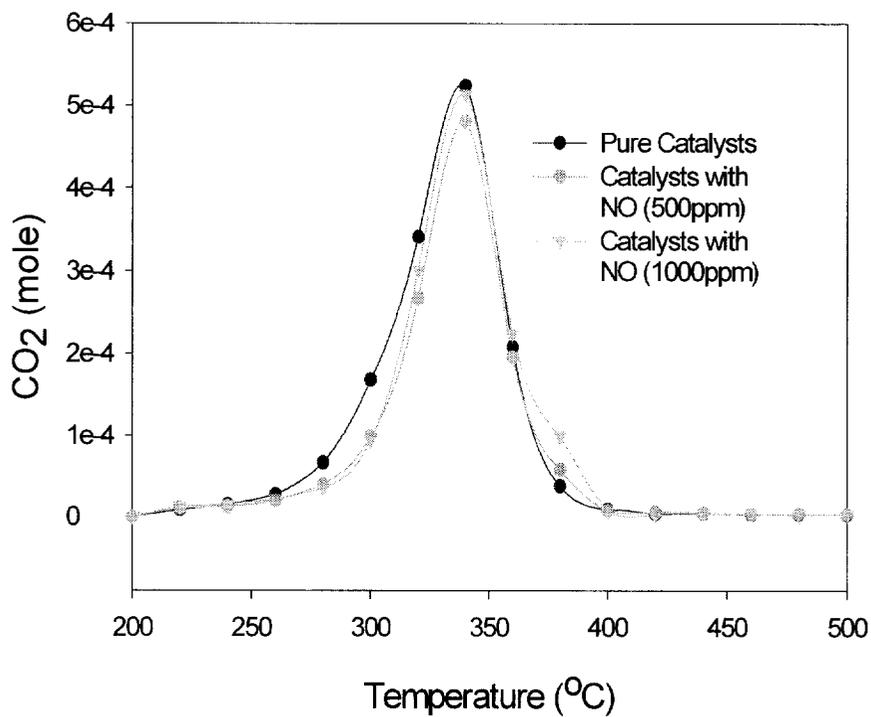


Fig. 23. Outlet CO<sub>2</sub> concentration during temperature programmed reaction over La<sub>0.7</sub>Cs<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> at the various NO concentration (heating rate = 1K/min, 4% O<sub>2</sub>).

## 5. 결 론

페롭스카이트형 촉매 상에서 입자상 물질의 연소반응을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 페롭스카이트 촉매의 전구체에 대해서 열 분석 자료를 분석한 결과 촉매의 형성 단계는 3단계로 나타났다. 그래서 이 후의 촉매의 조성은 단계별 승온 조성을 하였다.
2. 페롭스카이트형 촉매를 사용하면 촉매를 사용하지 않은 경우에 비해 탄소 입자상 물질의 연소개시 온도를 200℃ 이상 낮출 수 있었다.
3.  $\text{LaMnO}_3$ 형의 기본 촉매 구조에서 A site에 알칼리족 금속을 치환시키면 연소개시 온도가 낮아졌고, 알칼리족 금속은  $\text{Cs} > \text{K} > \text{Na}$ 의 순서로 연소활성을 증가시켰다. 그러나 B site에 Fe를 일부 치환했을 경우 오히려 활성이 떨어지는 결과를 가져왔다.
4.  $\text{LaMnO}_3$ 형의 기본 촉매 구조에서 A site에 치환된 Cs의 량이 0.3 경우 가장 좋은 활성을 보여 주었고 그 이상 치환했을 경우는 오히려 활성이 감소하는 현상을 나타내었다.
5. 산소의 농도가 증가함에 따라 연소개시 온도는 낮아졌으나 2% 이상의 산소 농도에서는 이산화탄소의 생성속도는 산소 분압의 영향을 별로 받지 않았다.
6. 반응물 중에 첨가된 NO는 입자상 물질의 연소반응에 영향을 주지 않았다.

## 6. 참고문헌

1. R. M. Heck and R. J. Farrauto, "Catalytic air pollution controll", VNR press, 246(1993).
2. S. D. Lee(Ed): "Nitrogen Oxides and their effect on health", Ann Arbor Publishers, Michigan, 382(1980).
3. J. B. Kim, W. Y. Lee, H. K. Lee and H. I. Lee, "A Study on automobile exhaust gas control by perovskite-type oxide catalysts", *Hwahak Konghak*, **26**(5), 535(1988).
4. 남인식, "촉매", **3**, 5(1987)
5. F. S. Galasso, "Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds", *Mat. Res. Bull.*, 3(1969).
6. R. J. H. Voorhoeve, "Advaned material in catalysis", Academic Press, New York, 129(1977).
7. J. B. Goodenough, "Progress in Solid State Chemistry" Pergamon, Oxford, **5**, 145(1971).
8. H. C. Yao and M. Shelef, "The surface interaction of O<sub>2</sub> and NO with manganous oxide", *J. Catal.*, **31**, 377(1973).
9. G. J. McCarthy, P. V. Gallagher and C. Sipe, "Crystal chemistry of catalyst materials. I. Composition and unit cell parameters of REMnO<sub>3</sub> phases prepared in air", *Mat. Res. Bull.*, **8**, 1277(1973).
10. J. P. A. Neeft, M. Makkee and J.A. Moulijn, "Metal oxides as catalysts for the oxidation of soot", *Fuel. Process, Technol.*, **64**,

295(1996).

11. Y. Amenomiya and R. J. Cvetanovic, "Application of flash desorption method to catalyst studies. I. ethylene-alumina system", *J. Phys. Chem.*, **67**, 144(1963).
12. E. E. Ibok and D. F. Ollis, "A reply to criado, malet, munuera, and rives-arnau", *J. Catal.*, **66**, 39(1980).
13. C. M. Chan, R. Aris and W. H. Weinberg, "An analysis of thermal desorption mass spectra. I.", *Appl. Surf. Sci.*, **1**, 360(1978).
14. C. M. Chan and W. H. Weinberg, "An analysis of thermal desorption mass spectra. II.", *Appl. Surf. Sci.*, **1**, 377 (1978).
15. F. M. Lord and J. S. Kittelberger, "On the determination of activation energies in thermal desorption experiments", *Surf. Sci.*, **43**, 173(1974).
16. 김종성, "페롭스카이트형 산화물 촉매를 사용한 메탄올 자동차 배기가스 정화에 관한 연구", 석사학위논문, 서울대학교, 61(1986).
17. 배재용, "페롭스카이트형 산화물 촉매를 이용한 자동차 배기가스 정화에 관한 연구", 석사학위 논문, 서울대학교, 53(1987).
18. J. P. A. Neeft, M. Makkee and J. A. Moulijn, "Catalysts for the oxidation of soot from diesel exhaust gases. I. An exploratory study", *Appl. Catal., B*, **8**, 57(1996).
19. D. Cazola-Amosros, A. Linares-Solano and F. Kapteijn, "Assessment of the CO<sub>2</sub>-Carbon gasification catalyzed by calcium. a transient Isotopic study", *Carbon*, **32**, 423(1994).

20. T. Inui, T. Otawa and Y. Takwgami, "Enhancement of oxygen transmission in the oxidation of active carbon by the composite catalyst" *J. Catal.*, **76**, 84(1982).
21. G. Mul, J. P. A. Neeft, F. Kapteijn, M. Makkee and J. A. Moulijn, "Soot oxidation catalyzed by a Cu/K/Mo/Cl catalyst: evaluation of the Chemistry and performance of the catalyst", *Appl. Catal., B*, **6**, 339(1995).
22. Y. Teraoka, K. Nakano, W. F. Shangguan and S. Kagawa, "Simultaneous catalytic removal of nitrogen oxides and diesel soot particulate over perovskite-related oxides", *Catal. Today*, **27**, 107(1996).
23. A. F. Ahlstrom and C.U.I. Odenbrand, "Combustion characteristics of soot deposits from diesel engines", *Carbon*, **27**, 475(1989).
24. P. Ciambelli, P. Corbo, P. Parrella, M. Scialò and S. Vaccaro, "Catalytic oxidation of soot from diesel exhaust gases : 1. Screening of metal oxide catalysts by TG-DTG-DTA analysis", *Thermochim. Acta*, **162**, 83(1990).
25. W. F. Shangguan, Y. Teraoka and S. Kagawa, "Kinetics of soot-O<sub>2</sub>, soot-NO and soot-O<sub>2</sub>-NO reactions over spinel-type CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst", *Appl. Catal. B*, **12**, 237(1997).

## 감사의 글

먼저 지금까지 저를 아낌없이 사랑해 주시고, 후원해 주신 부모님께 감사드리며, 그리고 교수님, 여러 선배, 후배들님께 감사를 드립니다.

## 연구실적

1. 이용화, 안길홍, 임창규, 문성우, 오창욱, 이근대, 홍성수, 복합 Electro-Fenton 반응을 이용한 난 분해성 물질의 분해, 추계 공업화학회 (2003).
2. 이용화, 김준호, 문성우, 오창욱, 이근대, 홍성수, 페롭스카이형 촉매를 이용한 입자상 물질의 분해, 추계 공업화학회(2003).
3. 이용화, 류영복, 한연희, 노병호, 오창욱, 이근대, 홍성수, 스피넬형 금속 산화물을 이용한 입자상물질의 분해, 춘계 공업화학회(2004).
4. 이용화, 이근대, 박성수, 홍성수, LaMnO<sub>3</sub>형 페롭스카이트 산화물에서 입자상 물질의 촉매연소반응, 한국환경과학회지, 13(7), 619(2004).