

# Fuel-Borne Catalyst와 Perovskite로 구성된 복합촉매 시스템에 의한 디젤 탄소입자상 물질의 연소반응: 반응성과 Perovskite 촉매조성 ( $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$ ; $\text{A}' = \text{K}, \text{Sr}$ ; $0 \leq x \leq 1$ ; $\text{B} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}$ )의 상관관계

이대원<sup>†</sup> · 성주영\* · 이관영\*,\*\*,\*<sup>†</sup>

강원대학교 화학생명공학부 화학공학전공  
 24341 강원도 춘천시 강원대학길 1

\*고려대학교 화공생명공학과  
 02841 서울특별시 성북구 안암로 145

\*\*고려대학교 그린스쿨 대학원  
 02841 서울특별시 성북구 안암로 145

(2017년 10월 31일 접수, 2017년 11월 21일 수정본 접수, 2017년 11월 29일 채택)

## Combustion of Diesel Particulate Matters under Mixed Catalyst System of Fuel-Borne Catalyst and Perovskite: Influence of Composition of Perovskite ( $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$ ; $\text{A}' = \text{K}, \text{Sr}$ ; $0 \leq x \leq 1$ ; $\text{B} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}$ ) on Combustion Activity

Dae-Won Lee<sup>†</sup>, Ju Young Sung\* and Kwan-Young Lee\*,\*\*,\*<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, 1, Gangwondaehak-gil, Chuncheon-si, Gangwon-do, 24341, Korea

\*Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, 145, Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul, 02841, Korea

\*\*Green School, Korea University, 145, Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul, 02841, Korea

(Received 31 October 2017; Received in revised form 21 November 2017; accepted 29 November 2017)

### 요 약

최근 선진국을 중심으로 고연비-저배출 내연기관 (디젤) 자동차 보급의 필요성이 대두되면서 기존 촉매후처리 장치의 저온성능 강화를 위한 기술적 방안들이 시급히 요구되고 있다. 본 논문에서는 디젤엔진 배출 탄소입자상 물질의 연소반응에 있어 연료함유 촉매(Fuel-Borne Catalyst)와 페로브스카이트(Perovskite)의 복합촉매 시스템이 보이는 상용모델촉매 대비 우수한 저온 연소성능과 이의 Perovskite 촉매 조성에 대한 의존성에 관해 논하였다. Fe/Ce 계열 연료함유 촉매가 A-site 원소(La)에 K이 부분치환되고, B-site 금속이 Fe인 Perovskite 촉매와 복합화될 때 상대적으로 우수한 저온 연소성능 개선효과가 관찰되었다. 이를 관찰하기 위해 연료함유 촉매가 함유되거나 함유하지 않은 탄소 입자상 물질과 다양한 조성의 La 계열 Perovskite 촉매를 혼합한 고정층에 대한 온도상승 산화반응 실험(Temperature-Programmed Oxidation)을 수행하였으며, 이산화탄소 생성과 질소산화물 농도 저하 패턴의 연동특성을 통해 두 촉매의 상호 연계작용을 유추하였다.

**Abstract** – As the internal combustion engine vehicles of high fuel efficiency and low emission are demanded, it becomes important to procure technologies for improving low-temperature performance of automotive catalyst systems. In this study, we showed that the combustion rate of diesel particulate matter is greatly enhanced at low temperature by applying fuel-borne catalyst and perovskite catalyst concurrently. It was tried to examine the correlation between elemental composition of perovskite catalyst and combustion activity of mixed catalyst system. To achieve this goal, we applied temperature-programmed oxidation technique in testing the combustion behavior of perovskite-mixed particulate matter bed which contained the element of fuel-borne catalyst or not. We tried to explain the synergetic action of two catalyst components by comparing the trends of concentrations of carbon dioxide and nitrogen oxide in temperature-programmed oxidation results.

Key words: Diesel aftertreatment, Particulate matters (PM), Perovskite, Fuel-borne catalyst (FBC), Diesel particulate filter (DPF)

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: stayheavy@kangwon.ac.kr, kylee@korea.ac.kr

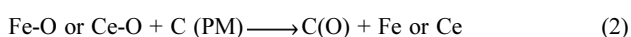
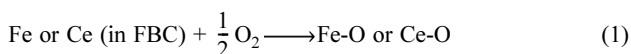
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. 서 론

압축착화(High Pressure Ignition) 방식 희박연소(Lean Burn Combustion)에 근거한 디젤엔진을 동력으로 사용하는 경유(디젤) 자동차는 보급초기에 출력이 우수하고 지구온난화를 야기하는 CO<sub>2</sub> 배출이 적은, 효율적이고 미래지향적인 자동차로 인식되었다. 하지만 희박연소 조건에 의해 질소산화물(NO<sub>x</sub>), 탄소입자상 물질(Particulate Matters, 이하 PM), 미연탄화수소 등의 배출량이 상대적으로 높기 때문에, 환경오염 배출가스 규제 대응기술이 디젤자동차 보급에 요구되는 가장 중요한 기술적 사안 중 하나로 대두되었다. 따라서 유럽과 미국을 중심으로 세계 각 지역에서의 NO<sub>x</sub>와 PM 배출규제는 해를 거듭할 수록 급격히 강화되어 왔고 2000년대 초반에 이르러서는, 엔진내부의 연소를 제어하는 것만으로는 규제치를 만족할 수 없는 상황에 이르게 되었다. 이에 따라 엔진 전자제어 기술과 촉매가 중심이 된 후처리 장치를 접목하는 것이 기술적인 주요 대응방안이 되었으며 이러한 기술적 트렌드는 현재 시점까지 계속되고 있다. NO<sub>x</sub> 배출을 제어하기 위한 후처리촉매 기술로는 SCR (Selective Catalytic Reduction), LNT (Lean NO<sub>x</sub> Trap) 시스템이 있으며 PM 배출에 대한 후처리 촉매 기술로는 CDPF (Catalyzed Diesel Particulate Filter), CRT (Continuous Regeneration Trap)가 있다. CDPF와 CRT는 백금(Pt)계 촉매를 이용하여 배출가스 중 NO를 NO<sub>2</sub>로 산소산화하고, 이 NO<sub>2</sub>를 산화제로 이용해 디젤입자상 필터(Diesel Particulate Filter, DPF)에 포집된 PM을 연소시킴으로써 DPF를 연속적으로 재생(Regeneration)하는 것을 원리로 한다. 하지만 PM의 효과적인 연소를 위해서는 포집-재생 균형 온도(Balance Point Temperature)인 250 °C 이상으로 배출가스 온도를 유지하는 것이 요구되고, 이를 위해서는 엔진내부에 연료를 추가적으로 분사하여 배출가스 온도를 높여주는 조작이 필요한데 이는 차량의 연비를 저하시키는 주요요인이 된다. 하지만 각 국가별로 CO<sub>2</sub> 배출권 문제로 인해 내연기관 차량의 연비향상을 강제하고 있는 작금의 상황은 배출가스 제어기술 적용에 큰 부담으로 작용하고 있다. 최근에 사회적으로 큰 파장을 일으킨 '디젤 스캔들'은 차량연비를 높이기 위해 추가연료 분사 메커니즘을 인위적으로 최소화하거나 배제시킨 차량제작사의 조작행위에 근거한다.

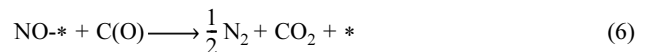
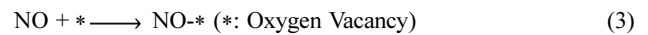
이러한 연유로 고연비-저배출 내연기관 자동차를 구현할 수 있는 원천기술의 개발이 시급히 요구되어 있으며 2012년 미국 에너지부가 주관한 US Drive Workshop에서는 후처리 장치의 저온성능을 개선하여 작동개시 온도를 150 °C 이하로만 낮출 수 있다면 '고연비-저배출'의 기술적 구현이 가능하다고 보고한 바 있다[1].

이에 본 연구에서는 디젤 PM 연소의 저온 반응속도 개선을 위해 Fuel-Borne Catalyst (FBC)와 Perovskite 촉매를 조합하는 방안을 연구하였다. FBC는 Fe, Ce 등의 금속유기화합물 형태의 연료첨가제로서 디젤연료에 FBC를 일정량 녹인 상태에서 엔진을 운전할 경우, PM 입자 크기가 작아지고 산소조성이 늘어나는 등, 보다 연소 반응에 유리한 조건을 갖춘 PM 입자의 생성이 가능하다. 또한 PM 조직에 분산된 Fe, Ce 등 활성금속의 촉매작용에 의해 PM 표면 상에 -C(O) 작용기를 생성함으로써(아래 반응식 (1), (2)) PM의 연소 반응을 촉진시킬 수 있는 것으로 알려져 있다[2].



Perovskite는 PM과 NO<sub>x</sub>의 동시저감이 가능한 촉매로 일본의 Teraoka 연구그룹에서 최초로 보고된 이후로 지난 20년간 전세계적으로 매우 활발히 연구되어 온 촉매물질이다. Perovskite는 A<sup>3+</sup>B<sup>3+</sup>O<sub>3</sub> 구조의 금속산화물로서 PM 연소촉매로는 A-site 금속으로 La, B-site 금속으로 Fe, Co, Mn, Cr, Cu 등이 사용된다 [3]. 일반적으로, B-site 금속의 선정을 통해 산소결합의 활성 조절이 가능하고 A-site 금속에 +2가 금속을 부분 치환함으로써 산소결합의 표면농도를 증가시킬 수 있어 산화-환원(Redox) 활성 제어가 용이한 것으로 널리 알려져 있다.

Teraoka 그룹의 연구[3]에 따르면, PM-NO<sub>x</sub> 동시저감 반응은 NO와 O가 Perovskite 표면의 산소결합에 화학흡착된 후(식 (3), (4)), 흡착산소종이 PM 표면으로 고체-고체 계면간 이동하여 C(O) 작용기가 만들어 지고 (식 (5)) 이 작용기가 Perovskite 표면의 NO 흡착종과 고체-고체 계면상에서 반응하면서 N<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>가 생성되고 산소결합이 재생되는 (식 (6)) 메커니즘을 따르는 것으로 알려져 있다.



여기서 본 연구진은 C(O) 형성이 단계 (4)와 (5)의 복합화된 과정을 거치기 때문에 전체반응속도에 미치는 영향이 클 것으로 예상했다. 이에 따라 FBC를 적용하여 PM을 생성하고 이를 DPF 상에서 포집하여 Perovskite 촉매에 의해 연소시키는 전략을 채용한다면, 잘 알려져 있는 FBC의 PM 연소촉진 효과를 기대할 수 있을 뿐 아니라, Perovskite 촉매반응 메커니즘 중 (5) 단계를 FBC의 (1), (2) 단계 작용을 통해 촉진시킴으로써 - 즉, C(O) 생성을 가속시킴으로써 - Perovskite 촉매 단독으로 사용했을 때보다 PM 연소성능을 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 기대했다.

이와 같은 예상은 적중하여 FBC와 Perovskite (La<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>, x ≤ 0.5) 동시적용에 따른 상승효과로 PM 연소 속도가 전반적으로 개선되는 것을 확인할 수 있었다[4]. 하지만, 본 연구진은 이 과정에서 수행된 Perovskite 조성의 최적화 연구 결과들을 아직까지 문헌을 통해 보고한 적이 없다. 따라서 본 논문에서는 Fe/Ce계 FBC와 Perovskite (La<sub>1-x</sub>A'<sub>x</sub>BO<sub>3</sub>; A' = K or Sr, 0 ≤ x ≤ 1, B = Fe, Cr, Mn)로 구성된 복합촉매 시스템의 PM 연소성능이 Perovskite 촉매조성에 의존하는 특성을 살펴보고, PM 연소메커니즘 상에서 FBC와 Perovskite 촉매가 어떻게 상호 상승작용을 만들어 가는지에 관해 논하고자 한다.

## 2. 실 험

### 2-1. PM 샘플의 제조

PM 샘플의 제조는 40 W 상용 디젤버너(Olympia, SL-3)를 자체적으로 개조한 PM 발생기 상에서 수행되었다. 상용 디젤버너들은 PM 발생량이 기준치 이하가 나오도록 설계되어 있기 때문에 충분한 양의 PM 샘플을 얻기 위해서는 연료 대비 공기 주입량을 줄이는 방향으로 장치의 개조가 필요하였다. 따라서 팬(fan)의 공기주입 단면적을 25% 수준으로 줄여 공기 주입량을 감소시켰으며 Default로 장착된 분사노즐(3.79 l/h)보다 분사량이 큰 노즐(3.88 l/h)을 버너에

장착하여 연료 분사량을 인위적으로 증가시켰다. 연료는 시중에서 구매한 초저유황경유(Ultra-Low Sulfur Diesel, 이하 ULSD, 황함량 < 15 ppm)를 사용했으며, FBC로는 Ce과 Fe가 주된 촉매성분인 Rhodia 사의 DPX-1000을 사용하였다. FBC 혼합량은 FBC+ULSD 혼합물에서 Ce 원소 농도가 100 ppm이 되도록 조정하였다. 디젤버너 작동시작 시점을 기준으로 30분 동안 PM 샘플을 채집하였고, 일반 ULSD 연료를 사용하여 얻은 샘플을 “Model PM,” FBC+ULSD 혼합연료를 사용하여 얻은 샘플을 “FBC Model PM”으로 명명하였다.

## 2-2. PM 샘플의 특성분석

PM 샘플들의 원소분석은 원소분석기(Elemental Analyzer, EA, CE Inst.: Flash EM 112)와 유도결합 플라즈마 원자방출분광기(Inductively-Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES, ISA Jobin Yvon: 138 Ultrac)을 이용하여 수행되었다. 입도 분석은 Scanning Electron Microscope (SEM, Hitachi: S-4300E)과 Transmission Electron Microscope (TEM, Fei: Tecnai 20) 이미지 상에서 100개 이상의 입자들을 대상으로 수행되었다. PM 샘플의 Soluble Organic Fraction (SOF) 정량 분석은 PM 샘플 채취 후 온도 25 °C, 상대습도 45%의 항온항습 조건에서 24 시간 동안 샘플을 정지시킨 후, dichloromethane (대정화금, 99.8%)을 용매로 이용한 Soxhlet 추출법을 통해 수행되었다.

## 2-3. 촉매의 제조 및 특성분석

5 wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자(Sumitomo, 평균기공부피 = 5 cm<sup>3</sup>/g)에 적정농도의 H<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt·6H<sub>2</sub>O (Aldrich, 99.9%) 수용액을 함침시킨 후 대기 조건에서 700 °C, 3시간 소성하여 제조하였다.

Perovskite 촉매는 증발건조법을 통해 제조하였다. 각 구성금속의 Acetate 전구체 (Aldrich) 수용액들을 목표 원소비에 해당하는 비율로 혼합한 후 회전 농축기(Rotary Evaporator, Eyla: N-1300) 상에서 물을 증발시켰다. 회수한 침전물을 100 °C 대기조건에서 24시간 동안 건조한 후, 대기조건의 고온 소성로에서 400 °C에서 1시간, 950 °C에서 10시간의 2단계를 거쳐 소성하였다.

제조된 Perovskite 촉매들에 대해서는 Cu-Kα (λ = 1.54056 Å)를 광원으로 이용한 X선 회절 분석법(X-Ray Diffraction, XRD, Rigaku: D/Max-2500VL/PC)을 통해 결정구조를 분석하였고, 질소흡착법을 원리로 한 Brunauer-Emmett-Teller 분석법(BET, Micrometrics: ASAP 2010)을 통해 비표면적을 측정하였다.

## 2-4. 반응실험

반응실험은 PM 고정층에 반응기체를 흐르게 하는 구조의 Semi-Batch Reactor 상에서 Temperature-Programmed Oxidation (TPO) 절차를 통해 수행되었다. PM - 촉매 혼합물은 PM 샘플(40 mg), 촉매(18 mg), SiC (400 mg, Aldrich: 200-450 mesh)을 몰타르 상에서 15분 동안 ‘긴밀접촉 혼합’(Tight-Contact Mixing) 하여 제작하였으며, 내경 9.6 mm의 석영반응기 중간위치에 고정층 형태로 충전하였다. 반응가스는 총 유량 100 cc/min의 500 ppm NO, 5% O<sub>2</sub>, He (Balance) 혼합가스를 사용하였고 200°C로 예열하여 반응기에 공급되었다. TPO 반응은 PM 고정층의 온도를 250에서 700 °C에서 1 °C/min 올리면서 수행되었다. PM 고정층에서 반응기체의 체류시간은 GHSV = 20,453/h였다. 연소생성물인 CO, CO<sub>2</sub>는 Carboxene-

1000 컬럼(60-80 mesh, 10 ft, Supelco)과 열전도검출기(Thermal Conductivity Detector, TCD)가 장착된 기체 크로마토그래피(Gas Chromatography, GC, 영린기기: ACME6000)를 이용하여 정량분석을 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. PM 샘플의 특성분석

PM 제조기를 사용하여 합성한 PM 샘플들의 SEM/TEM 분석결과를 Fig. 1에 제시하였다. 두 샘플 모두 PM 입자간 상호 인력으로 인해 여러 1차 입자가 뭉쳐 2차 입자를 형성하고 있으며, TEM 이미지 상에서 가능했을 때 1차 입자는 20~100 nm 크기의 분포를 보였다. 이는 제조된 PM 샘플들이 입자크기 측면에서 통상적인 디젤 엔진 PM 입자와 유사하다고 말할 수 있다[5,6]. TEM 이미지 상에서 100개 이상의 1차 입자들을 대상으로 한 평균입자 크기는 Model PM이 75 nm, FBC Model PM이 69 nm로 FBC의 촉매작용에 의해 연료의 연소반응이 촉진되면서 입자크기의 성장이 소폭 억제되는 것을 확인할 수 있었다. FBC의 첨가효과는 PM 샘플들의 원소성분 및 SOF 분석결과들에서도 확인할 수 있었다. Table 1의 정량분석 결과에 의하면 FBC 첨가에 따라 PM에 포함되어 있는 산소의 조성이 4.8%에서 6.6%로 증가하는 반면 SOF 함량은 26.9%에서 24.7%로 소폭 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 FBC 성분인 Fe과 Ce의 촉매작용에 의해 연소실 내 산소가 활성화되고 PM 조직 내에 상대적으로 더 많이 산소가 포함되는 동시에 미연탄화수소 발생이 억제되면서 이로부터 유래하는 SOF의 PM 조직 내 함량이 줄어드는 것을 의미한다. 한편 제조된 두 PM 샘플들이 실제 12 L 디젤엔진으로부터 얻은 PM 샘플(Table 1의 Engine PM)과 비교했을 때 화학적 조성과 입자 크기 측면에서 크게 다르지 않고, FBC 첨가가 PM 특성에 미치는 영향이 실제 엔진 적용사례와 유사하게 재현되었다는 점에서 자체적으로 제조한 PM 샘플이 본 연구에서 사용될 PM 반응물로 타당하다고 판단하였다.

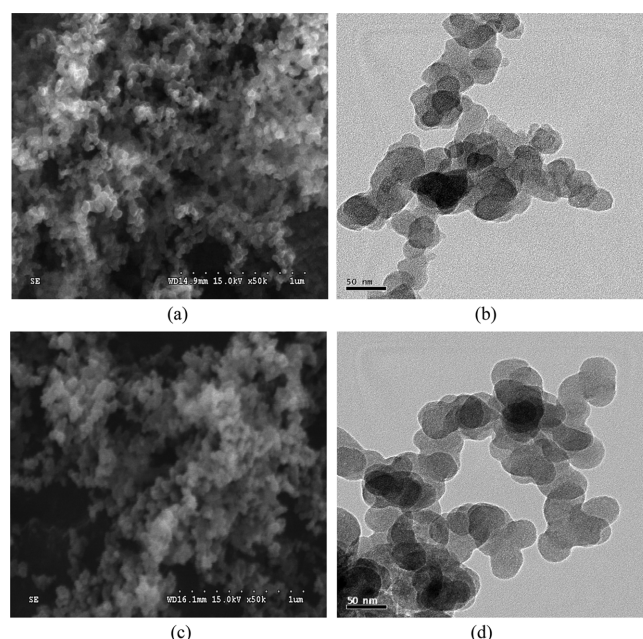


Fig. 1. (a) SEM and (b) TEM images of Model PM; (c) SEM and (d) TEM images of FBC Model PM.

**Table 1. Elemental compositions (EA results) and SOF contents (Soxhlet extraction results) of PM samples**

Component	Plain PM (wt%)	FBC PM (wt%)	Engine PM <sup>1)</sup> (wt%)
C	86.2	86.5	82.4
H	0.4	0.5	0.4
O	4.8	6.6	9.2
Others	8.6	6.4 (Fe: 1.45%, Ce: 0.14%)	8.0
SOF	26.9	24.7	31.9

<sup>1)</sup>Engine PM: the PM sample obtained from 12L Euro 4 diesel engine operated using commercial ULSD fuels.

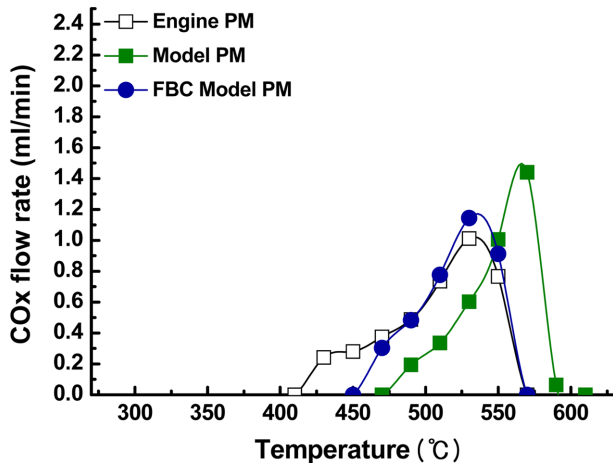


Fig. 2. TPO results of three PM samples under non-catalytic reaction conditions; Fixed bed=PM (40 mg)+SiC (418 mg); Gas composition: NO (500 ppmv), O<sub>2</sub> (8 vol.%), He (Balance); Gas flow rate=100 mL/min (GHSV=10,453/h); Temperature=250~700 °C, Ramp rate=1 °C/min.

### 3-2. 무촉매 조건에서의 PM 연소반응 특성

Perovskite 촉매에 의한 PM 연소반응을 실험하기 전에, 무촉매 조건에서 PM 샘플만을 사용한 연소반응 실험결과를 Fig. 2에 제시하였다(이 실험결과와 일부는 본 저자들의 이전 문헌에 동일한 내용이 보고된바 있다[4]).

Model PM은 Engine PM에 비하여 연소반응이 보다 높은 온도에서 진행되는 것을 알 수 있는데, 이는 앞서 Table 1에서 제시된 바와 같이 Model PM이 Engine PM 대비 산소함량과 SOF 함량이 낮아 조성 측면에서 연소에 불리한 특성을 지니고 있기 때문이다. 한편 Model PM과 FBC Model PM의 반응결과를 비교하면 FBC 첨가에 따라 TPO 곡선 온도구간이 저온으로 이동함을 알 수 있어, FBC에 의한 PM 연소개선 효과를 확인할 수 있었다.

### 3-3. ABO<sub>3</sub>-type Perovskite 촉매 적용에 따른 PM 연소반응 특성: 촉매조성의 영향

#### 3-3-1. 제조된 Perovskite 촉매들의 특성화 분석결과

Fig. 3에 본 연구에 사용된 촉매들의 XRD 분석결과를 제시하였다.

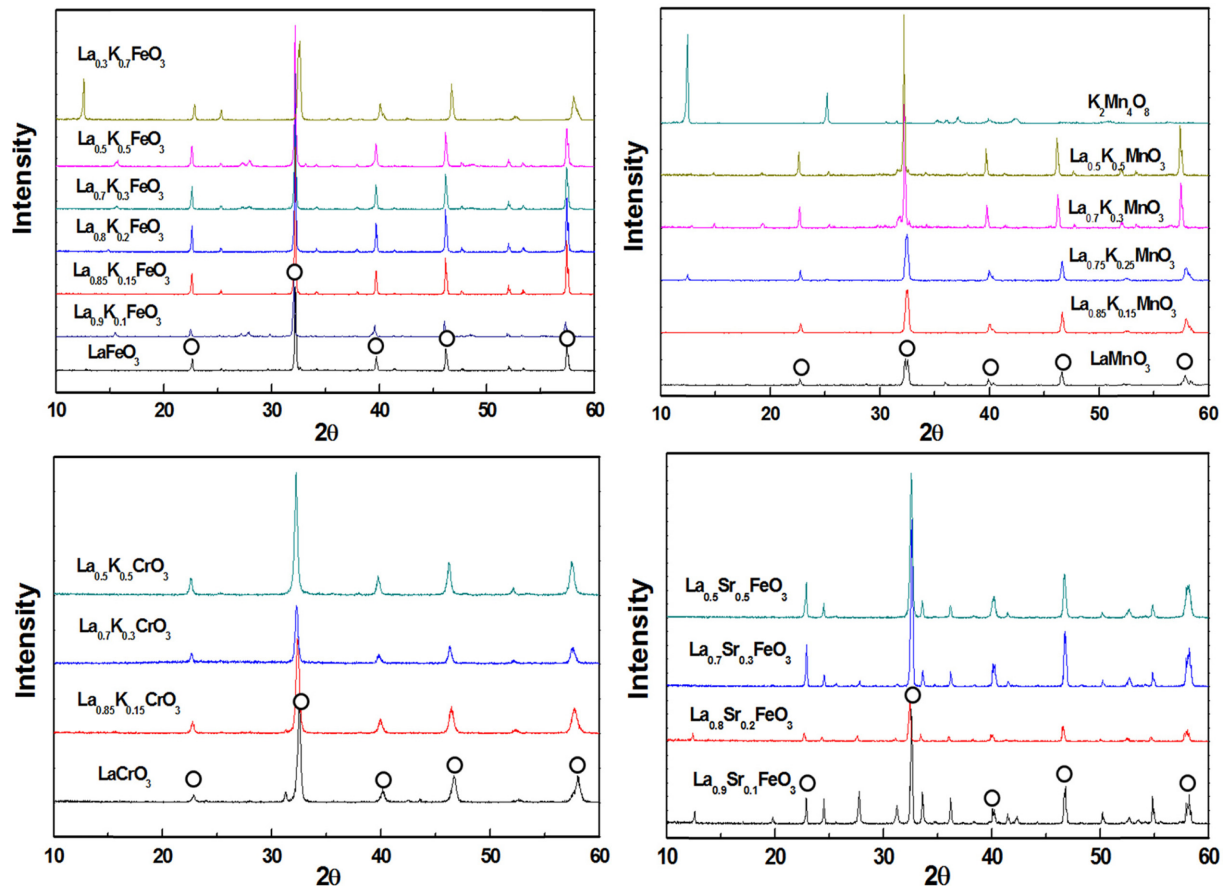


Fig. 3. XRD patterns of perovskite catalysts (O: perovskite): La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>BO<sub>3</sub>; A'=K or Sr, 0 ≤ x ≤ 1, B=Fe, Cr, Mn.

사용된 촉매들은 기본적으로  $ABO_3$  구조의 Perovskite 촉매들로, A 금속은 La이거나 La를 주성분으로 하고 K 혹은 Sr이 부분치환되어 있고 B 금속은 Fe, Cr, Mn 중 하나이었다( $La_{1-x}A'_xBO_3$ :  $A' = K$  or  $Sr$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ,  $B = Fe, Cr, Mn$ ). 이 촉매들은 본 저자들의 이전 발표 문헌[30]과 타 연구그룹의 문헌들[7-12]을 통해 PM 연소반응에서의 효과적인 촉매활성이 보고된 Perovskite 촉매들이다.

제조된 샘플들은 대부분 Perovskite가 주된 결정상이었으며, K 혹은 Sr 치환 치환량( $x$ )이 증가함에 따라, Perovskite 단위격자 크기가 커져 회절피크들의 2 $\theta$  위치가 작은 값의 방향으로 조금씩 이동됨을 확인할 수 있었다. 또한 잘 알려져 있는 대로 일정 치환량 이상(예:  $La_{1-x}K_xFeO_3$ 의 경우  $x \geq 0.7$ ,  $La_{1-x}K_xMnO_3$ 의 경우  $x \geq 0.3$ )에서 Perovskite 결정구조가 일부 붕괴되면서 구성원소의 산화물들에 해당되는 Peak들이 관찰되었다.

한편 제조된 촉매들의 비표면적(BET area)은 촉매조성에 대한 특정한 의존성 없이 4-6  $m^2/g$ 의 작은 값들을 보였다.

### 3-3-2. A-site 금속이 순수한 La으로 구성된 $LaBO_3$ ( $B = Fe, Cr, Mn$ ) 촉매를 이용한 PM 연소반응 결과

A-site 금속이 순수한 La으로 구성된  $LaBO_3$  ( $B = Fe, Cr, Mn$ ) 촉매들의 PM 연소반응(TPO) 실험을 Model PM과 FBC Model PM을 대상으로 각각 수행하여 그 결과들을 Fig. 4에 제시하였다.

Model PM의 경우, 세가지 Perovskite 촉매를 사용했을 때 연소 개시 온도가 낮아지고 활성온도 영역 전반에 걸쳐 연소반응 속도가 증가하는 것이 관찰되었으나, FBC Model PM의 경우는 Perovskite 촉매 적용에 따라 연소개시 온도가 낮아지는 효과는 있으나 그 이상 온도에서 연소속도는 크게 변화가 없었다. 이 결과들은 디젤 PM 연소반응에 있어 순수한 La으로 A-site가 구성된 Perovskite와 FBC 간에는 동시 적용에 따른 시너지효과가(이어서 제시될 A-site 부분치환 Perovskite와 FBC 촉매조합들에 비해) 상대적으로 크지 못함을 의미한다.

### 3-3-3. A-site 부분치환 촉매( $La_{1-x}A'_xBO_3$ : $A' = K; B = Fe, Cr, Mn$ )를 이용한 PM 연소반응 결과

Fig. 5~7에 걸쳐 A-site 금속 일부를 K으로 부분치환 시킨 Mn,

Cr, Fe 계열 Perovskite 촉매를 이용한 PM의 연소반응 결과들을 제시하였다. 각 그림들에서는 A-site 금속에 K 부분치환이 수행되지 않은, 순수한 La으로만 구성된 Perovskite 촉매의 연소반응 결과가 함께 비교되어 K 부분치환에 따른 연소성능 개선 여부와 그 정도를 판단할 수 있다. 또한 Fig. 5-7에 제시된 다양한 PM 샘플 - Perovskite 촉매 조합들의 상호 연소성능 비교를 돕기 위해 각 조합을 실험했을 때의 연소 개시온도(TPO 개시온도)와 최대 TPO 신호가 관찰되는 온도(TPO Peak 온도)를 정리하여 Table 2에 제시하였다.

Fig. 5 하단에 제시된 Mn 계열 Perovskite ( $La_{1-x}K_xMnO_3$ )의 경우 K 부분치환량의 증가에 따라 TPO 연소패턴이 저온을 향해 큰 폭으로 이동되는 경향을 보여 K 부분치환이 PM 연소성능을 크게 향상시킴을 알 수 있다. 하지만 샘플 PM이 Model PM에서 FBC Model PM으로 바뀔 경우, K 부분치환량의 변화에 따라 TPO 연소패턴이 크게 변화하지 않았다. 이는 PM 연소반응에 있어서 Mn 계열 Perovskite와 FBC간의 시너지 효과가 크지 않음을 뜻한다.

Fig. 5 하단에 제시된 Cr 계열 Perovskite ( $La_{1-x}K_xCrO_3$ )의 경우는 K 부분치환에 의해 PM 연소성능이 개선됨이 관찰되었지만 앞서 제시된 Mn 계열 Perovskite에 비해 개선정도가 크지 않았고 FBC와의 상호연계 촉매작용에 의한 시너지 효과도 뚜렷이 관찰되지 않았다.

하지만 Fe 계열 Perovskite ( $La_{1-x}K_xFeO_3$ )를 사용한 연소실험 (Fig. 6)에서는 K 부분치환 효과뿐만 아니라 FBC와의 상화연계에 의한 시너지 효과까지 분명하게 관찰되었다. K 부분치환량( $x$ )이 Perovskite 결정구조가 안정하게 유지되는  $x = 0.5$ 까지 증가할 수록 연소개시 온도가 낮아지면서 연소속도가 전반적으로 높아짐을 알 수 있으며, FBC Model PM을 연소시킬 경우, 일반 Model PM 연소반응 결과와 비교하여 TPO 패턴이 더 낮은 온도영역에 위치하였다. 이는 Table 2에서 FBC Model PM을 사용했을 때 TPO 개시온도와 Peak 온도가 Model PM을 사용했을 때보다 더 낮음을 통해 보다 명확히 확인할 수 있다. 이러한 FBC와의 조합을 통한 시너지 효과는 시도된 Perovskite 촉매들 중에서  $La_{1-x}K_xFeO_3$ 가 가장 우수했다.

Table 2에 의하면  $La_{0.5}K_{0.5}FeO_3$ 이 Model PM 및 FBC Model PM과 조합되었을 때 TPO 개시온도와 TPO Peak 온도가 각각 310,

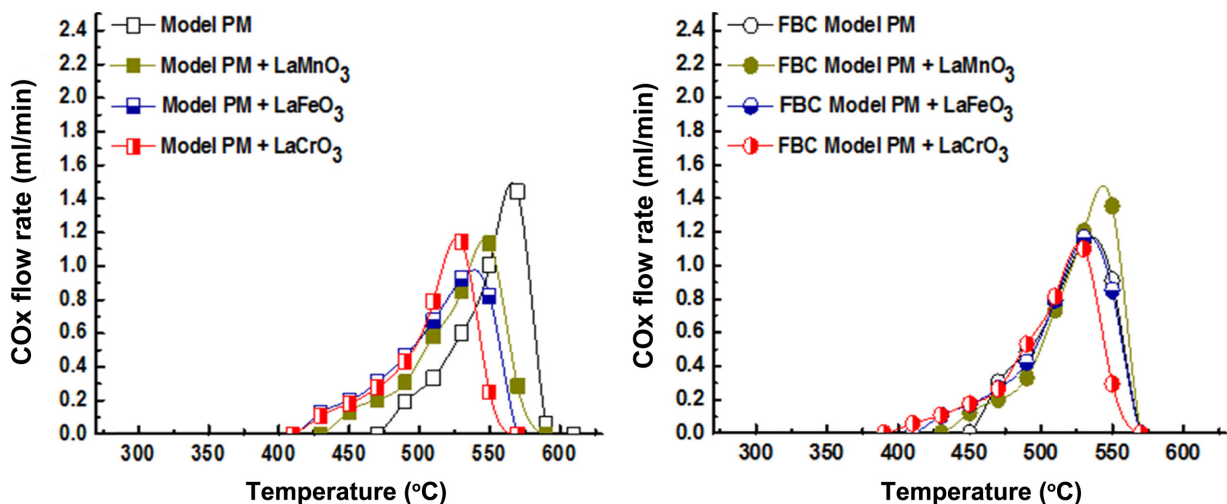


Fig. 4. TPO results of PM samples under  $LaBO_3$  ( $B = Fe, Cr, Mn$ ) catalysts; Fixed bed = PM (40 mg) + Catalyst (18 mg) + SiC (400 mg); Gas composition: NO (500 ppmv),  $O_2$  (8 vol.%), He (Balance); Gas flow rate = 100 mL/min (GHSV = 10,453/h); Temperature = 250~700  $^{\circ}C$ , Ramp rate = 1  $^{\circ}C/min$ .

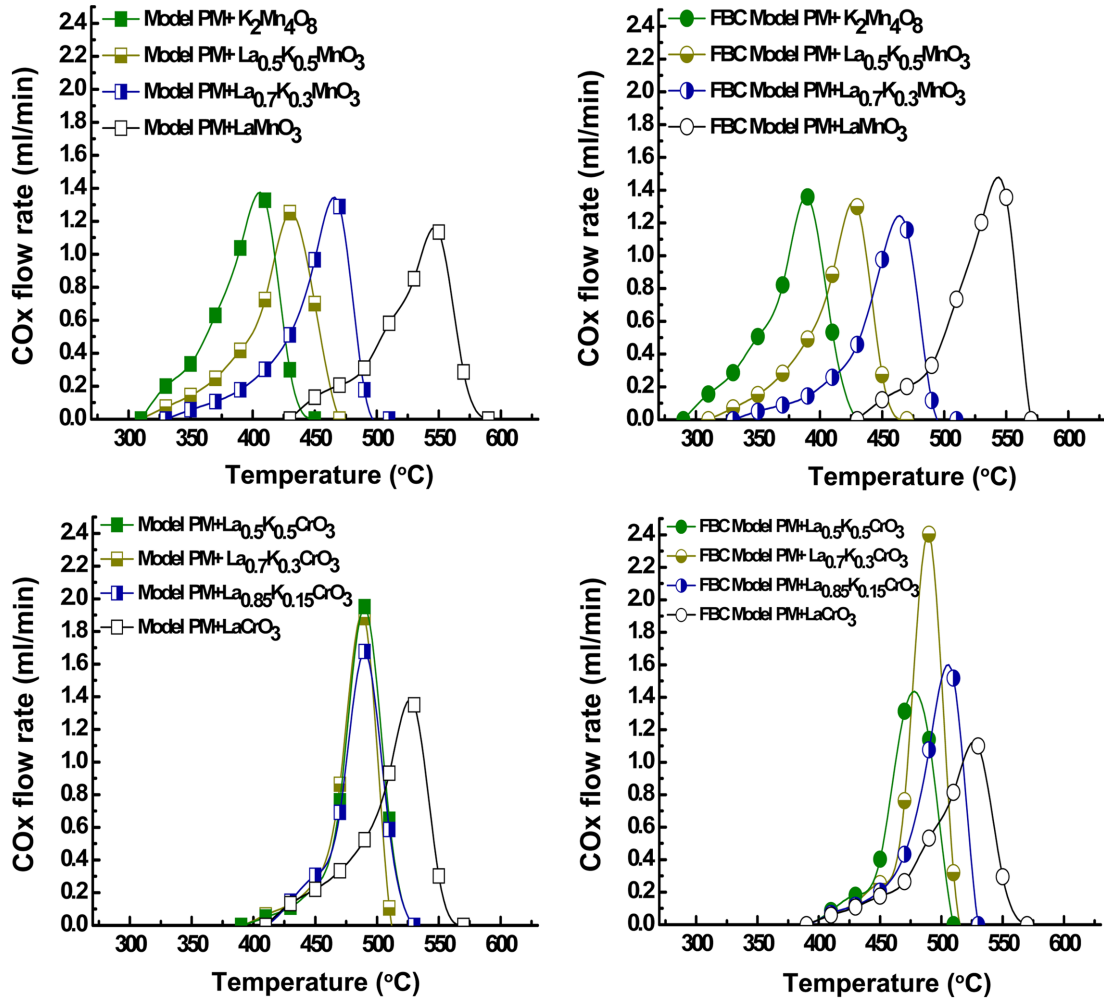


Fig. 5. TPO results of PM samples under  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CrO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) catalysts; Reaction conditions are same as in Fig. 4.

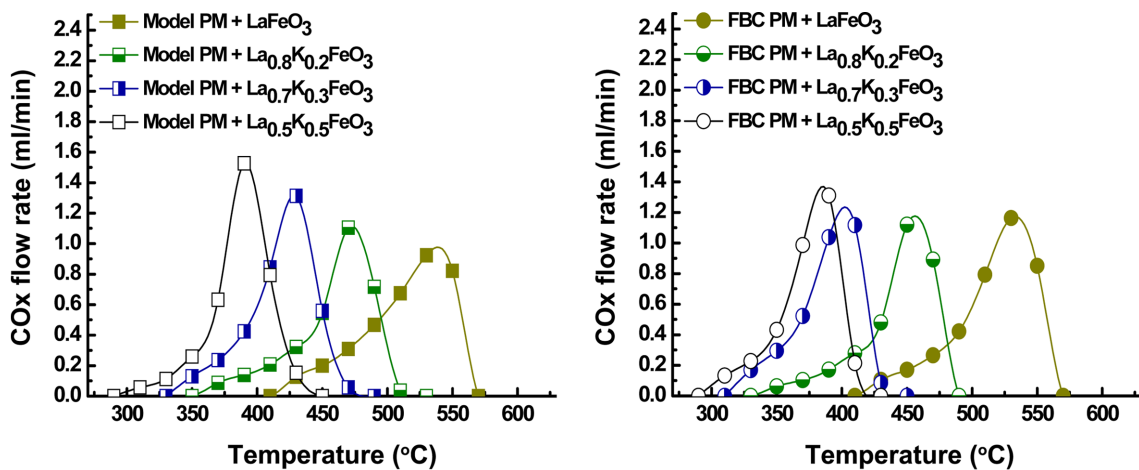


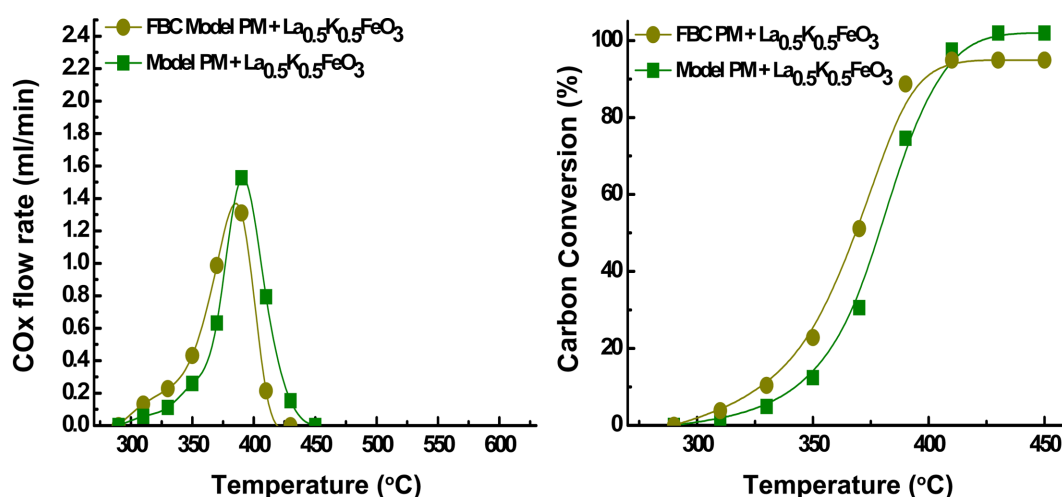
Fig. 6. TPO results of PM samples under  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{FeO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) catalysts; Reaction conditions are same as in Fig. 4.

390 °C로 동일한 수치들을 보였으며 이들은 시도된 조합들 중에서 FBC Model PM -  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  조합과 더불어 가장 우수한 수치결과를 보이는 경우라 할 수 있다. 하지만 Fig. 7에서 두 조합을  $\text{CO}_x$  생성 속도나 탄소전환율 측면에서 비교했을 때,  $\text{La}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{FeO}_3$  - FBC Model PM 조합이  $\text{La}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{FeO}_3$  - Model PM 조합보다 활성온도

구간 전반에 걸쳐 우수함을 알 수 있다. 한편, 전자의 경우 최종적으로 누적 탄소전환율이 100%에 도달하지 못하고 92%에 머무른 이유는  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  농도 측정이 연속적으로 수행되지 못하고 GC를 이용해 일정 시간간격마다 수행됨에 따라 Carbon Balance가 100%에 못 미쳤기 때문이다.

**Table 2.** TPO initiation<sup>1)</sup> and TPO peak<sup>2)</sup> temperatures for various PM sample - Perovskite catalyst combinations

Catalyst	PM Sample	Model PM		FBC Model PM	
		TPO initiation temperature (°C)	TPO peak temperature (°C)	TPO initiation temperature (°C)	TPO peak temperature (°C)
	LaMnO <sub>3</sub>	450	550	450	550
	La <sub>0.7</sub> K <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	350 (-100) <sup>3)</sup>	475 (-125) <sup>3)</sup>	350 (-100) <sup>3)</sup>	475 (-125) <sup>3)</sup>
	La <sub>0.5</sub> K <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>	350 (-100) <sup>3)</sup>	425 (-125) <sup>3)</sup>	350 (-100) <sup>3)</sup>	425 (-125) <sup>3)</sup>
	K <sub>2</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	325 (-125) <sup>3)</sup>	410 (-140) <sup>3)</sup>	310 (-140)	390 (-160) <sup>3)</sup>
	LaCrO <sub>3</sub>	425	530	410	530
	La <sub>0.85</sub> K <sub>0.15</sub> CrO <sub>3</sub>	425 (±0) <sup>3)</sup>	490 (-40) <sup>3)</sup>	410 (±0) <sup>3)</sup>	510 (-20) <sup>3)</sup>
	La <sub>0.7</sub> K <sub>0.3</sub> CrO <sub>3</sub>	410 (-15) <sup>3)</sup>	490 (-40) <sup>3)</sup>	410 (±0) <sup>3)</sup>	490 (-40) <sup>3)</sup>
	La <sub>0.5</sub> K <sub>0.5</sub> CrO <sub>3</sub>	410 (-15) <sup>3)</sup>	490 (-40) <sup>3)</sup>	410 (±0) <sup>3)</sup>	470 (-60) <sup>3)</sup>
	LaFeO <sub>3</sub>	430	525	430	525
	La <sub>0.8</sub> K <sub>0.2</sub> FeO <sub>3</sub>	370 (-60) <sup>3)</sup>	470 (-55) <sup>3)</sup>	350 (-80) <sup>3)</sup>	450 (-75) <sup>3)</sup>
	La <sub>0.7</sub> K <sub>0.3</sub> FeO <sub>3</sub>	350 (-80) <sup>3)</sup>	425 (-100) <sup>3)</sup>	330 (-100) <sup>3)</sup>	410 (-115) <sup>3)</sup>
	La <sub>0.5</sub> K <sub>0.5</sub> FeO <sub>3</sub>	310 (-120) <sup>3)</sup>	390 (-135) <sup>3)</sup>	310 (-120) <sup>3)</sup>	390 (-135) <sup>3)</sup>
	La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> FeO <sub>3</sub>	390 (-40) <sup>3)</sup>	510 (-15) <sup>3)</sup>	370 (-60) <sup>3)</sup>	475 (-50) <sup>3)</sup>
	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> FeO <sub>3</sub>	390 (-40) <sup>3)</sup>	510 (-15) <sup>3)</sup>	390 (-40) <sup>3)</sup>	510 (-15) <sup>3)</sup>
	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> FeO <sub>3</sub>	410 (-20) <sup>3)</sup>	575 (+50) <sup>3)</sup>	390 (-40) <sup>3)</sup>	510 (-15) <sup>3)</sup>
	La <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> FeO <sub>3</sub>	390 (-40) <sup>3)</sup>	510 (-15) <sup>3)</sup>	370 (-60) <sup>3)</sup>	510 (-15) <sup>3)</sup>
	5wt.% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	375	520	350	490

<sup>1)</sup>TPO initiation temperature: the lowest temperature when CO<sub>x</sub> was first detected during TPO test<sup>2)</sup>TPO peak temperature: the temperature when max CO<sub>2</sub> concentration was detected during TPO test<sup>3)</sup>The value in each parenthesis implies the deviation from the reference value (the value of non-substituted, LaBO<sub>3</sub> catalyst)**Fig. 7.** Comparison of Model PM and FBC Model PM in TPO results under La<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>FeO<sub>3</sub> catalyst: (Left) CO<sub>x</sub> flow rate; (Right) Carbon conversion; Reaction conditions are same as in Fig. 4.

따라서 가장 연소성능이 우수한, 즉, 가장 낮은 온도에서 PM이 연소되는 촉매 조합은 FBC Model PM - K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> 및 FBC Model PM - La<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>FeO<sub>3</sub> 조합이라 할 수 있다.

한편 Fe 계열 Perovskite 구조의 A-site에 Sr을 부분 치환했을 때 (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>)는 K 부분치환 치환과 비교하여 연소개선 효과가 상대적으로 작았으며, Sr 치환량에 따른 연소성능 변화도 체계적인 경향성을 보이지 못했다(Fig. 8, Table 2). 앞서 Fig. 3의 XRD 결과에서 보인 바와 같이 본 연구에서 제조된 Sr 부분 치환 샘플들이 순수한 Perovskite 결정구조를 이루지 못했다는 점도 이러한 결과에 일조했겠지만, 결과들을 전반적으로 놓고 비교했을 때 Sr 부분치환이 K 부분치환이 PM 연소성능 측면에서 열등하다고 결론 내릴 수 있다.

Fig. 9에는 본 연구 결과를 대표하는 촉매조합이라 할 수 있는 FBC - La<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>FeO<sub>3</sub> 촉매조합을 귀금속(Pt) 기반의 비교군 촉매와 TPO 성능을 비교하였다. 여기서 첫 번째 비교군은 FBC - 5 wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조합(비교군 1)으로 이는 FBC 분사와 Pt 기반 CDPF를 기반으로 한 상용 FBC 촉매연소시스템의 촉매모델이라 할 수 있다. 두 번째 비교군은 5 wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매만을 이용한 경우(비교군 2)로 CDPF 혹은 CRT 상용시스템에 대한 촉매모델이라 할 수 있다. 비교군 1과 비교군 2를 비교했을 때 FBC 분사를 전제한 비교군 1 (TPO 개시/Peak온도 = 350/490 °C)이 비교군 2 (TPO 개시온도 = 375/520 °C)에 비해 연소성능이 보다 우수함을 알 수 있다. 한편 FBC - La<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>FeO<sub>3</sub> 촉매조합은 이 비교군 촉매들과 비교했을 때 월등하게 우수한 PM 연소성능을 보이고 있다(TPO 개시온도 =

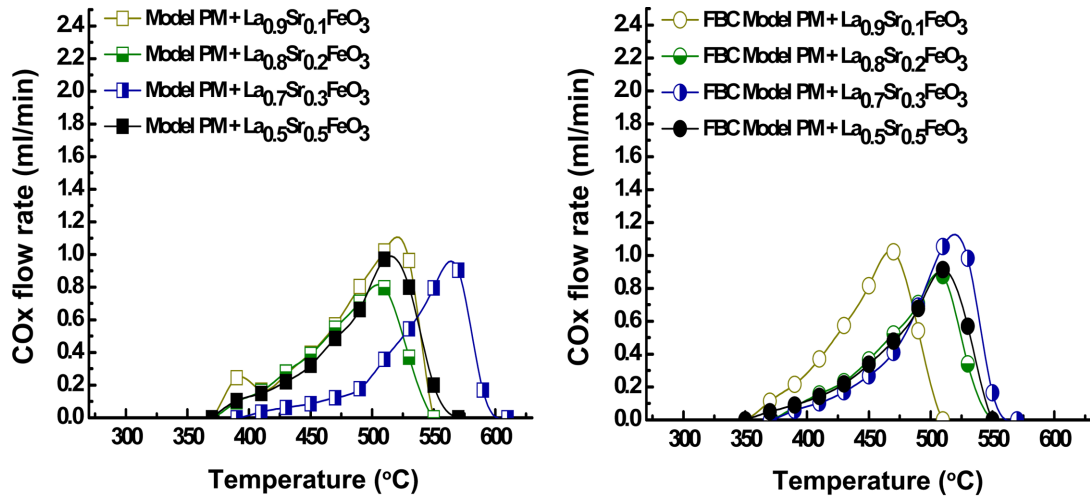


Fig. 8. TPO results of PM samples under  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) catalysts; Reaction conditions are same as in Fig. 4.

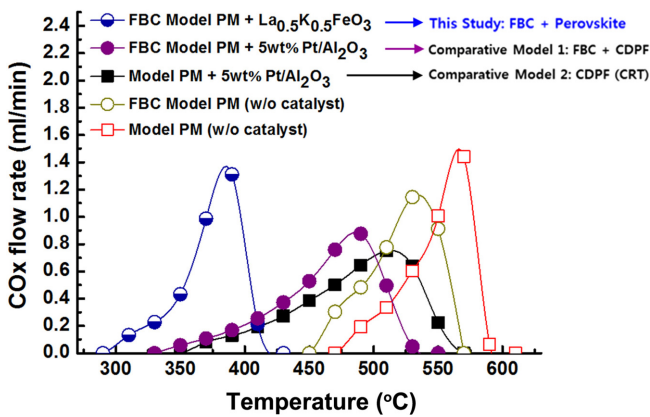


Fig. 9. PM oxidation activities of commercial model catalyst systems and FBC - Perovskite combined catalyst system (this study); Reaction conditions are same as in Figure 4.

310/390 °C, 이상 Table 2). FBC - 5 wt% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매조합(비교 군 1)과 비교했을 때 TPO 개시온도는 40 °C, TPO Peak 온도는 무려 100 °C 이상 낮음을 알 수 있다. 이상과 같은 비교결과는 FBC와 Perovskite 촉매조합을 활용했을 때 상용 DePM 시스템들을 구성하는 촉매들을 상화하는 연소성능을 기대할 수 있음을 의미한다.

앞서 가장 우수한 연소성능을 보인 촉매조합에 포함된 Perovskite 촉매들은 모두 K를 A-site 격자금속으로 포함시키고 있다. K는 PM 연소반응에 대한 활성금속은 아니지만 다양한 촉매구조체에 포함되어 연소반응 속도를 촉진시키는 조촉매 성분으로 잘 알려져 있다 [7-14]. 특히 Perovskite ( $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{BO}_3$ )의 경우 La(+3)보다 산화가가 낮은 K(+1)가 부분치환되면 B site 금속(+3) 일부의 산화가가 증가하거나, 구조체 내부에 산소결함이 형성되는데 ( $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{BO}_{3-\delta}$ ), 이 산소결함 상에서의 분자산소 흡착을 통해 PM을 연소시킬 수 있는 산소활성종인  $\alpha$ - 및  $\beta$ -산소가 형성되는 것으로 알려져 있다 [12]. 또한 이러한 산소결함은 NO (혹은  $\text{NO}_2$ )에 대한 흡착점으로도 작용할 수 있으며, NO ( $\text{NO}_2$ )의 흡착세기는 B-site 금속의 종류에 의존하게 된다 [3,7,15]. 본 연구에서 시도된 반응에서는 FBC에 의해 PM 표면에  $-\text{C}(\text{O})$  작용기가 형성되고 이를 연소하는데 필요한

NO나  $\text{NO}_2$ 를 Perovskite 촉매가 충분히 빠른 속도로 공급해야 하는데, 시도된 K-부분치환 촉매들의 산소결함 중 B-site 금속이 Fe인  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 의 산소결함이 가장 적절한 NO ( $\text{NO}_2$ ) 흡착세기를 가져서 FBC와 가장 우수한 시너지 효과를 도출할 수 있었던 것으로 추측된다.

Perovskite 산소결함에 흡착된  $\text{NO}_x$  흡착종은 표면이동을 통해 PM 표면에 형성되어 있는  $-\text{C}(\text{O})$  작용기와 고체-고체 계면에서 접촉하면서  $-\text{C}(\text{O})$  작용기는  $\text{CO}_2$ 로 산화되는 동시에  $\text{NO}_x$ 는  $\text{N}_2$ 로 환원되는 것으로 알려져 있는데 이로 인해 Perovskite는 PM- $\text{NO}_x$  동시저감 성능을 갖춘, 즉 PM이  $\text{NO}_x$ 의 환원제로 작용하는 것을 촉진시킬 수 있는 촉매로 잘 알려져 있다 [3,4,8-10,16-19]. Fig. 10에는 본 연구의 대표적인 Perovskite - PM 샘플 조합이라 할 수 있는  $\text{La}_{0.7}\text{Kr}_{0.3}\text{FeO}_3$  - FBC Model PM의 TPO 반응에서 관찰되는  $\text{CO}_2$  및  $\text{NO}_x$  농도변화 추이가 제시되어 있다. 이 그림에서는  $\text{NO}_x$  농도가 감소하는 패턴이  $\text{CO}_2$  유량이 증가하는 패턴에 정확히 연동하여 변화하고 있고,  $\text{CO}_2$  생성이 최대치에 도달하는 450 °C 근방에서  $\text{NO}_x$  농도가 300 ppm까지 감소하여 최대 40%  $\text{NO}_x$  전환율을 보이는 것을 확인할

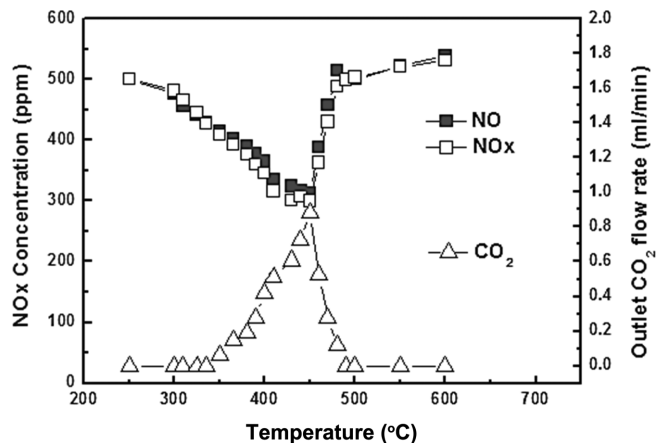


Fig. 10. Simultaneous PM- $\text{NO}_x$  removal under FBC -  $\text{La}_{0.7}\text{Kr}_{0.3}\text{FeO}_3$  combined catalyst system (TPO Test); Reaction conditions are same as in Fig. 4.

## References

1. Zammit, M., DiMaggio, C., Kim, C., Lambert, C., Muntean, G., Peden, C., Parks, J. and Howden, K., "Future Automotive After-treatment Solutions: The 150 °C Challenge Workshop Report," US Drive Workshop, November, Southfield, Michigan (2012).
2. Reichert, D. Bockhorn, H. and Kureti, S., "Study of the Reaction of NO<sub>x</sub> and soot on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in Excess of O<sub>2</sub>," *Appl. Catal., B*, **80**(3-4), 248-259(2008).
3. Teraoka Y. and Kagawa, S., "Simultaneous Catalytic Removal of NO<sub>x</sub> and Diesel Soot Particulates," *Catal. Surv. Jpn.*, **2**, 155-164(1998).
4. Lee, D.-W., Sung, J. Y., Park, J., Hong, Y.-K., Lee, S. H., Oh, S.-H. and Lee, K.-Y., "The Enhancement of Low-temperature Combustion of Diesel PM Through Concerted Application of FBC and Perovskite," *Catal. Today*, **157**, 432-435(2010).
5. Harris, S. J. and Maricq, M. M., "Signature Size Distributions for Diesel and Gasoline Engine Exhaust Particulate Matter," *J. Aerosol Sci.*, **32**, 749-764(2001).
6. Kim, J., Park, Y., Kwon, S., Hwang, J. and Ko, J., "Understanding of Theories for Diesel Vehicular Particulate Matters and its Removal Technologies," A report from National Institute of Environmental Research (NIER, Republic of Korea), p.3, (2013).
7. Lee, D.-W., Song, S.-J. and Lee, K.-Y., "Reduction of Lean NO<sub>2</sub> with Diesel Soot over Metal-exchanged ZSM5, Perovskite and  $\gamma$ -alumina Catalysts," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(2), 452-458(2010).
8. Teraoka, Y., Nakano, K., Shangguan, W. and Kagawa, S., "Simultaneous Catalytic Removal of Nitrogen Oxides and Diesel Soot Particulate over Perovskite-related Oxides," *Catal. Today*, **27**, 107-113(1996).
9. Teraoka, Y., Kanada, K. and Kagawa S., "Synthesis of La-K-Mn-O Perovskite-type Oxides and Their Catalytic Property for Simultaneous Removal of NO<sub>x</sub> and Diesel Soot Particulates," *Appl. Catal., B*, **34**, 73-78(2001).
10. Shangguan, W. F., Teraoka Y. and Kagawa, S., "Promotion Effect of Potassium on the Catalytic Property of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for the Simultaneous Removal of NO<sub>x</sub> and Diesel Soot Particulate," *Appl. Catal., B*, **16**(2), 149-154(1998).
11. Russo, N., Fino, D., Saracco G. and Specchia, V., "Promotion Effect of Potassium on the Catalytic Property of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for the Simultaneous Removal of NO<sub>x</sub> and Diesel Soot Particulate," *J. Catal.*, **229**(2), 459-469(2005).
12. Fino, D., Russo, N., Saracco G. and Specchia, V., "The Role of Suprafacial Oxygen in Some Perovskites for the Catalytic Combustion of Soot," *J. Catal.*, **217**(2), 367-375(2003).
13. López-Suárez, F. E., Bueno-López, A., Illán-Gómez, M. J., Ura, B. and Trawczynski, J., "Potassium Stability in Soot Combustion Perovskite Catalysts," *Top. Catal.*, **52**, 2097-2100(2009).
14. Atribak, I., Bueno-López, A., García-García, A., Navarro, P., Frías, D. and Montes, M., "Catalytic Activity for Soot Combustion of Birnessite and Cryptomelane," *Appl. Catal., B*, **93**, 267-273(2010).
15. Suzuki, T., Kyotani, T. and Tomita, A., "Study on the Carbon-Nitric Oxide Reaction in the Presence of Oxygen," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2840-2845(1994).
16. Peng, X., Lin, H., Shangguan, W. and Huang, Z., "A Highly Efficient and Porous Catalyst for Simultaneous Removal of NO<sub>x</sub> and Diesel Soot," *Catal. Commun.*, **8**(2), 157-161(2007).

수 있다. 이와 같은 결과는 Perovskite와 FBC 조합 촉매에 의한 PM 연소반응이 Perovskite 촉매의 PM-NO<sub>x</sub> 동시저감 메커니즘을 기반으로 진행되고 있음을 간접적으로 증명하고 있다. 결국에는 PM에 포함되어 있는 FBC 금속들(Fe, Ce)이 -C(O) 작용기 형성을 촉진하고 Perovskite 촉매(La<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>)가 적절한 크기의 흡착세기를 지닌 NO<sub>x</sub> 흡착종을 충분히 확보함으로써 저온에서 PM의 CO<sub>2</sub>로의 연소속도(아울러 NO<sub>x</sub>의 N<sub>2</sub> 등으로의 환원속도)가 효과적으로 상승할 수 있었던 것으로 예상된다.

## 4. 결 론

상용 디젤버너 개조를 통해 자체 제작한 PM 제조기를 이용하여, 실제 디젤엔진에서 배출되는 PM과 유사한 물리/화학적 특성을 갖춘 PM 샘플들을 제조할 수 있었다. Fe/Ce FBC가 적용된 100 ppm Ce 농도의 ULSD 연료를 사용해 얻은 FBC Model PM 샘플은 일반 ULSD 연료를 사용해 얻은 PM 샘플에 비해 PM 입자크기가 작고 SOF 함량이 적으며 산소 조성이 더 높았는데, 이는 통상적으로 알려져 있는 FBC 적용에 따른 PM의 물리/화학적 특성 변화의 추세와 일치했다. 또한 TPO 연소실험에서 FBC Model PM은 일반 Model PM 보다 저온에서 높은 연소속도를 보였으며 이를 통해 FBC에 의한 PM 연소 개선효과도 확인할 수 있었다. FBC PM은 Perovskite 촉매들과 조합되었을 때 그 연소속도가 더욱 개선되었는데, A-site 금속이 순수한 La로 구성된 LaBO<sub>3</sub> (B = Fe, Cr, Mn) 촉매들보다는 K가 부분치환된 촉매들(La<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BO<sub>3</sub>; B = Fe, Cr, Mn)이 FBC Model PM과 조합되었을 때 저온 연소속도가 더욱 크게 개선되었다. 시도된 Perovskite 촉매들 중 La<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 촉매가 가장 우수한 저온 연소속도 개선효과를 보였는데, 상용 DePM 시스템인 CDPF 혹은 CRT의 모델촉매로 적용된 5 wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 Model PM을 조합한 경우보다 TPO 개시온도는 40 °C, TPO Peak 온도는 100 °C 이상이 낮아지는 결과를 보였다. 한편 Sr이 부분치환된 Perovskite 촉매들은 K 부분치환 촉매들에 비해 상대적으로 연소속도 개선효과가 작았다. La<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 촉매가 가장 좋은 성능을 보인 이유는 B-site 금속으로 Fe를 사용함으로써 가장 적절한 NO<sub>x</sub> 흡착세기를 지닌 산소결합을 형성할 수 있었고, K 부분치환을 통해 Perovskite 구조를 안정적으로 유지시키는 가운데 이 산소결합의 수를 효과적으로 증가시켜 적절한 흡착세기를 지닌 NO<sub>x</sub> 흡착종의 양을 충분히 증가시킬 수 있었기 때문으로 추측된다. 이러한 NO<sub>x</sub> 흡착종들이 FBC 성분에서 PM 표면에 형성된 -C(O) 작용기들과 고체-고체 계면상에서 반응하여 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>가 생성되는데, La<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> - FBC Model PM 조합을 통해 이러한 표면흡착 중간체들의 높은 형성속도를 유도함으로써 결과적으로 시도된 촉매 조합들 중 가장 우수한 저온 PM 연소속도 개선효과를 얻을 수 있었던 것으로 예상된다.

## 감 사

1. 이 논문은 2017년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구사업임(NRF-2016R1A5A1009592).
2. 본 연구는 2015년 강원대학교 대학회계 학술연구조성비로 연구하였음.

17. Wang, K., Qian, L., Zhang, L., Liu, H. and Yan, Z., "Simultaneous Removal of  $\text{NO}_x$  and Soot Particulates over  $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$  Perovskite Oxide Catalysts," *Catal. Today*, **158**(3-4), 423-426(2010).
18. Li, Z., Meng, M., Li, Q., Xie, Y., Hu, T. and Zhang, J., "Fe-substituted Nanometric  $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  Perovskite Catalysts Used for Soot Combustion,  $\text{NO}_x$  Storage and Simultaneous Catalytic Removal of Soot and  $\text{NO}_x$ ," *Chem. Eng. J.*, **164**(1), 98-105(2010).
19. Li, Z., Meng, M., Dai, F., Hu, T., Xie, Y. and Zhang, J., "Performance of K and Ni Substituted  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$  Perovskite Catalysts Used for Soot Combustion,  $\text{NO}_x$  Storage and Simultaneous  $\text{NO}_x$ -soot Removal," *Fuel*, **93**, 606-610(2012).