

Ag 담지된 LaSrCoFeO₃ 섬유상 perovskite 촉매의 탄소 입자상 물질의 산화반응

이찬민*[†] · 전유권** · 황호정*** · 지윤성*** · 권오찬*** · 전옥성*** · 설용건***[†]

*한국생산기술연구원 청정생산시스템연구소 지능형청정소재 그룹

31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89

**School of Chemistry, University of St Andrews,

Fife, KY16 9ST, United Kingdom

***연세대학교 화공생명공학과

03722 서울시 서대문구 연세로 50

(2019년 3월 4일 접수, 2019년 4월 10일 수정본 접수, 2019년 4월 10일 채택)

Ag-Loaded LaSrCoFeO₃ Perovskite Nano-Fibrous Web for Effective Soot Oxidation

Chanmin Lee*[†], Yukwon Jeon**, Ho Jung Hwang***, Yunseong Ji***, Ohchan Kwon***, Ok Sung Jeon*** and Yong-Gun Shul***[†]

*Research Institute of Sustainable Manufacturing System, Intelligent Sustainable Materials R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology
89, Yangdaegiro-gil, Ipjang-myeon, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do, 31056, Korea

**School of Chemistry, University of St Andrews, Fife, KY16 9ST, United Kingdom

***Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University

50, Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul, 03722, Korea

(Received 4 March 2019; Received in revised form 10 April 2019; accepted 10 April 2019)

요 약

디젤엔진 시스템은 미세먼지 배출의 엄격해진 저감/제어 기준을 충족하기 위해서 산화촉매는 매우 중요한 기술 중에 하나이다. 본 연구에서는 효율적인 soot산화의 촉매로 Ag 나노입자가 loading된 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 섬유상 web 촉매를 제시하였다. 제조된 촉매는 FE-SEM, EDS mapping, XRD, XPS 분석을 통해 특성을 평가하였다. Soot 산화성능 측정결과 Ag의 효율적인 촉매특성과 증가된 soot입자와 표면의 접촉면적으로 인하여 50% 산화온도 평가(T₅₀ = 490 °C)에서 자연적인 산화보다 151 °C 가속화된 것을 확인하였다. 따라서 Ag가 loading된 촉매와 3차원적인 web 구조는 soot 산화에 효율적인 촉매후보군으로 확인하였다.

Abstract – The catalytic combustion of particulate matter (PM) is one of the key technologies to meet emission standards of diesel engine system. Therefore, we herein suggest Ag loaded La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ perovskite web catalyst. They were produced by the electrospinning method. FE-SEM, EDS mapping, XRD, XPS were studied to investigate the crystal and morphological structures of loaded Ag particles and La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ perovskite web catalyst. Following the catalytic soot oxidation, we found that the Ag loaded La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ perovskite web catalyst showed the higher catalytic activities (e.g., T₅₀ = 490 °C) than the only La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ perovskite web catalyst (e.g., T₅₀ = 586 °C). Thus, this finding suggests that Ag loaded La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ perovskite web catalyst can be a promising candidate for enhancing the soot oxidation.

Key words: Ag, LaSrCoFeO₃, Perovskite, Electro-spinning, Soot oxidation

1. 서 론

디젤엔진은 가솔린엔진과 비교하여 높은 연료효율 때문에 자동차, 선박의 수송 분야 및 건설기기 등에 많이 사용되고 있다. 하지만 연

료의 연소과정에서 발생하는 미세먼지(PM, particulate matter), 일산화탄소(CO), 질소화합물(NO_x) 등 대기 유해물질이 발생하고 있기 때문에 심각한 환경오염과 호흡기 질환의 원인이 되고 있다[1].

최근에는 디젤엔진 내연기관에서 배출되는 PM은 주로 70% 이상 soot입자와 가용성 유기성분(soluble organic fraction)으로 구성되어 있으며 이의 처리를 위한 배기가스 후처리 기술로 soot입자를 물리적으로 포획하는 디젤 미립자 필터(DPF, diesel particulate filter)시스템이 주로 적용되고 있는 실정이다. 하지만 DPF시스템의 필터성능을 유지하기 위해서는 축적된 soot입자들의 재생과정이 반드시 요

[†] To whom correspondence should be addressed.

E-mail: clee@kitech.re.kr, shulyg@yonsei.ac.kr

*이 논문은 연세대학교 설용건 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

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.

구된다[2]. 따라서 nitrogen dioxide를 이용한 재생방법 등 다양한 연구되고 있지만 일반적인 연소과정에서 충분하지 못한 NO₂ 공급 등 여러 한계점을 가지고 있다[3]. 또한, 500 °C 이상 고온에서의 직접적인 soot산화는 DPF시스템의 열손상의 원인이 된다[4]. 이러한 이유로 고효율의 soot산화 촉매개발을 위해 많은 연구가 진행 중이다.

최근에는 많은 연구자들이 고효율의 soot산화 촉매 후보군으로 ceria계 산화물[5], alkali-metal[6], spinel 산화물[7], perovskite 산화물[8,9] 등 다양한 물질들을 제안하고 있다. 특히 이중에 ABO₃ 구조를 가지는 perovskite 산화물은 뛰어난 열적 안정성과 높은 촉매활성도로 인하여 soot산화에 널리 이용되고 있다[10].

일반적으로 PM산화 반응에서의 heterogeneous 촉매 활성도는 촉매표면과 PM입자(solid reactant)사이의 contact point에 크게 영향을 받지만, 일반적인 perovskite 촉매의 pore 크기는 10 nm 이하로 soot 입자의 크기보다 작기 때문에 촉매의 inner pore까지 충분히 접촉하지 못하여 한계점을 가지고 있다[11,12]. 최근에 이러한 한계점을 해결하기 위해서 tree-dimensionally ordered macro-porous (3DOM) 산화물[13], cube[14], rod[15], fiber[16] 구조 등이 연구되고 있다. 특히, 본 연구팀은 전기방사를 이용한 perovskite 첨유상 구조와 일반적인 particle 구조의 직접적인 비교를 통한 soot산화 성능향상을 연구 진행하였다[17,18].

본 연구는 기존에 연구된 LaSrCoFeO₃ 첨유상의 촉매[17]의 활성도를 향상시키기 위하여 Ag 나노입자를 LaSrCoFeO₃ 나노첨유 표면위에 도핑하여 soot산화 특성을 확인하고자 한다. 기존 연구를 통하여 얻은 LaSrCoFeO₃의 최적화된 조성을 바탕으로 3차원 구조의 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 첨유상 촉매를 전기방사(electro-spinning)를 이용하여 제조하였다[17]. 또한, soot산화의 촉매활성도를 높이기 위해 Ag 나노입자를 LaSrCoFeO₃ 나노첨유 표면위에 loading하였다. 이렇게 제조된 Ag가 loading된 LaSrCoFeO₃ 나노첨유상 촉매는 3차원 계층적인 web구조(three-dimensional web)와 표면위에 loading된 Ag 나노입자로 인하여 향상된 soot산화 성능을 나타낼 것으로 기대한다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

본 연구에서는 전기방사를 이용하여 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 첨유상 촉매를 제조하였다. 먼저, Lanthanum nitrate hexahydrate (La(NO₃)₃·6H₂O, Sigma Aldrich), Strontium nitrate (Sr(NO₃)₂, Sigma Aldrich), Cobalt nitrate hexahydrate (Co(NO₃)₂·6H₂O, Sigma Aldrich), Iron nitrate nonahydrate (Fe(NO₃)₃·9H₂O, Sigma Aldrich)의 금속 산화물 전구체 nitrate를 stoichiometric ratio (La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8})에 따라 계산하여 용매인 N,N-dimethylformamide (DMF, 99.99%)에 용해되어 있는 12 wt% Polyvinylpyrrolidone (PVP, MW = 1,300,000) 용액에 순차적으로 첨가하여 상온에서 10시간동안 교반하였다. 준비된 전구체 혼합물은 18 kV, 1.2 mL h⁻¹ feed flow 조건에서 전기방사하였다. 이때 사용된 tip크기는 30G (0.15 mm, inner diameter)였고 tip과 drum collector 사이의 길이는 15 cm로 조절하였다. 또한, 전기방사 진행시 30% RH와 35 °C의 분위기를 유지하였다. 전기방사된 LaSrCoFe/PVP 첨유상 web은 상온에서 3시간 건조하였고 PVP와 nitrate 제거하고 perovskite구조 형성을 위해 800 °C에서 6시간동안 소성을 진행하였고 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 첨유상 web 촉매를 얻을 수

있었다. 다음으로는 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 첨유상 web 촉매 표면위에 4.5 wt% Ag 나노입자의 loading을 위하여 다음과 같은 impregnation process를 진행하였다. 먼저 Ag 4.5 wt% 비율로 계산된 AgNO₃와 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 첨유상 web촉매를 증류수 100 ml에 첨가하여 250 °C에서 교반하였다. 반응 후 500 °C에서 5시간 소성하여 최종적으로 4.5 wt% Ag가 loading된 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 첨유상 web 촉매를 제조하였다.

2-2. 촉매 특성 분석

제조된 촉매의 첨유 diameter와 형태의 분석을 위하여 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)을 사용하여 촉매 표면과 첨유크기를 관찰하였다. 또한, 표면 위에 loading된 Ag입자의 형태 및 표면 성분구조 분석도 FE-SEM (JSM-6701F, JEOL)과 energy dispersive spectroscopy (EDS) mapping을 사용하여 확인하였다. 촉매의 X-ray diffraction (XRD) pattern은 30 mA, 30 kV 조건의 Cu Kα source (λ = 1.54Å)를 사용하는 Miniflex AD11605 (Rigaku)장비로 측정하였다. 이때 측정조건은 scan 속도는 2° min⁻¹, scan 범위는 20~80° 이었다.

표면의 화학적 분석을 위해서 Al X-ray (K-alpha)를 사용하는 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Thermo U.K)로 샘플을 측정하였다. 추가적으로 binding energy는 C 1s (284.8 eV)로 calibration했다.

2-4. Soot산화 성능 측정

촉매의 soot 산화 반응성능을 평가하기 위하여 soot 샘플은 Sigma-Aldrich의 carbon black (CB)를 사용하였다. 먼저, 95 wt% 촉매와 5 wt%의 carbon black (CB, Sigma-Aldrich)를 spatula를 이용한 loose contact mode로 10 min 동안 혼합하였다[17]. 제조된 촉매/carbon black 혼합물은 thermogravimetric analysis (TGA, SDT Q600TA, Instruments)를 통하여 soot 산화 성능을 평가하였다. 반응의 조건은 air flow (21% O₂, 79% N₂) 분위기에서 0~800 °C 까지 10 °C min⁻¹로 승온하여 측정하였고, 산화가 시작하는 발화온도(T_{ig}), 50% 산화온도(T₅₀), 완전히 산화된 온도(T_g)의 3가지 측정온도를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매 특성분석

전기방사로 제조된 LaSrCoFe/PVP 첨유상 web은 800 °C에서 6시간동안 소성 전/후의 형태를 FE-SEM으로 분석한 결과를 Fig. 1에 나타냈다. Fig. 1(a)-(e)의 SEM 이미지와 같이 균일한 첨유상의 형태를 보였다. 또한, 150개의 fiber 샘플들을 임의로 수집한 결과를 바탕으로 fiber diameter distribution을 Fig. 1(c),(f)에 나타냈다, 소성 전/후에 평균 fiber diameter는 401 nm에서 136 nm로 약 33.9% 감소하였다. 이는 전기방사 과정에서 사용된 PVP가 제거되었고 그로 인하여 fiber안의 inter particulate사이가 축소된 원인으로 예상된다.

Fig. 2는 제조된 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 첨유상 web표면에 4.5 wt% Ag가 loading된 형태를 관찰하기 위해서 분석된 FE-SEM/EDS mapping 이미지이다. Fig. 2(a),(b) 결과와 같이 Ag 나노입자가 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 첨유상 web표면에 분산되어서 loading된 형태를 직접적으로 관찰되었다. 추가적으로 La, Sr, Co, Fe atom도 fiber안에 균일하게 분산되어 있는 표면형태를 Fig. 2c,d,e,f 이미지와 같이 관찰할 수 있었다.

Fig. 3의 XRD 패턴에서 볼 수 있듯이 (110), (111), (200), (210),

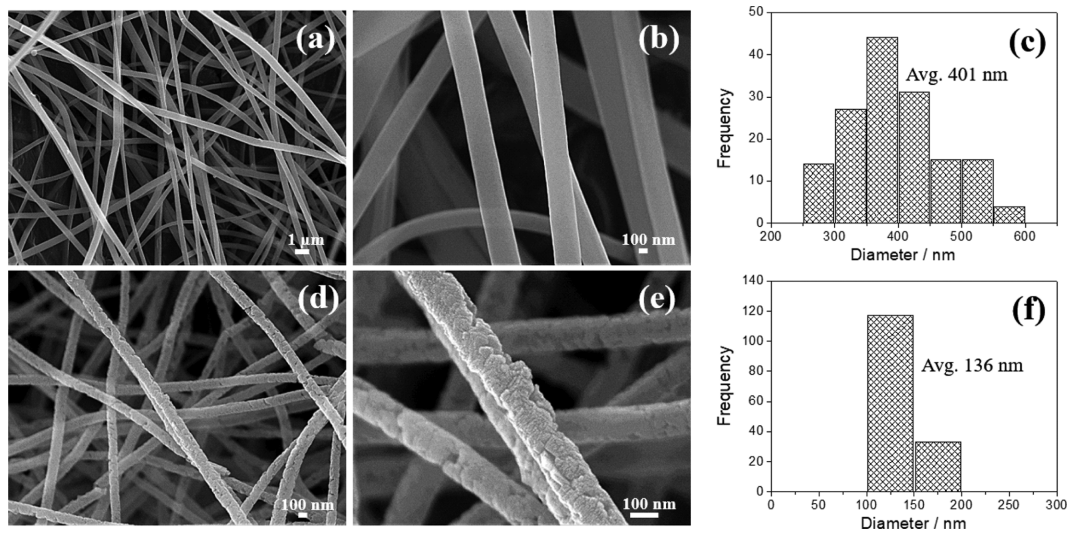


Fig. 1. SEM images of electro-spun nanofibers and fiber diameter distribution: (a-c) LaSrCoFe/PVP nanofibers web and (d-f) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ perovskite nanofibrous web calcined at 800 °C.

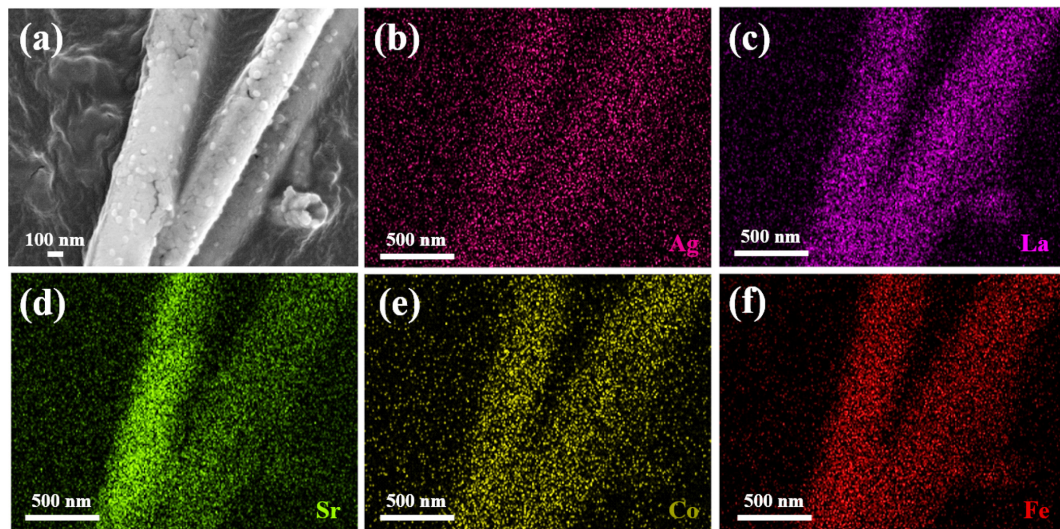


Fig. 2. SEM and EDS mapping images of 4.5 wt% Ag loaded $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ perovskite nanofibrous web.

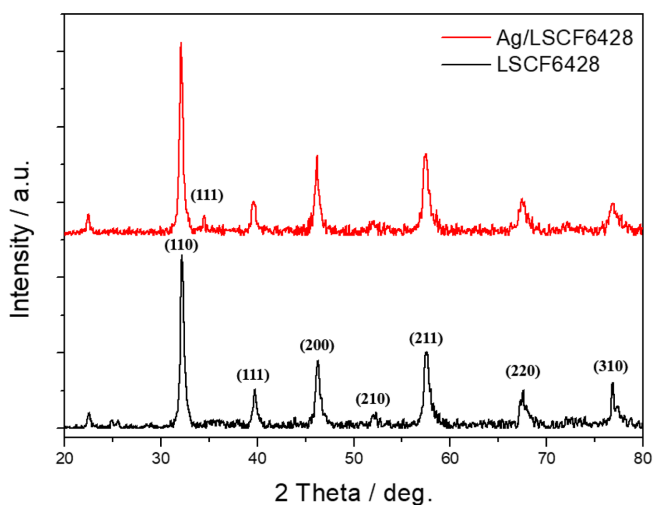


Fig. 3. XRD patterns of 4.5 wt% Ag loaded $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ and only $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ perovskite nanofibrous webs.

(211), (220), (310)의 페로프스카이트 산화물 구조의 주요 피크를 확인할 수 있었고 cubic 페로프스카이트 상을 나타냈다. 이 결과로 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 섬유상 web 촉매의 상이 제대로 형성된 것을 확인할 수 있었다. 또한 일반적으로 600~800 °C 사이에서는 rhombohedral 페로프스카이트 결정구조가 나타나지만 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 는 1000 °C 이상에서 소성한 경우에는 cubic에서 rhombohedral 구조로 변한다고 보고되고 있다[19]. 또한 Ag가 loading된 샘플의 경우 Ag (111) 결정면이 관찰되었는데 이 결과로 상기의 SEM/EDS mapping의 결과와 같이 Ag 나노입자가 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 섬유상 web표면에 성공적으로 분산된 것을 확인할 수 있었다.

추가적으로 Ag 나노입자의 loading 전/후의 표면구조 변화의 확인을 위해서 XPS 분석을 실행하였다. Fig. 4는 Ag 나노입자가 표면에 loading된 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 섬유상 web촉매의 Ag 3d 피크의 binding 에너지의 deconvolution 결과를 보여준다. 먼저 Ag가 loading되지 않은 경우에는 아무런 피크가 관찰되지 않았다. 반면에 Ag가 loading된 촉매 샘플은 368.6 eV와 374.6 eV에서 2개 피크가 확인되

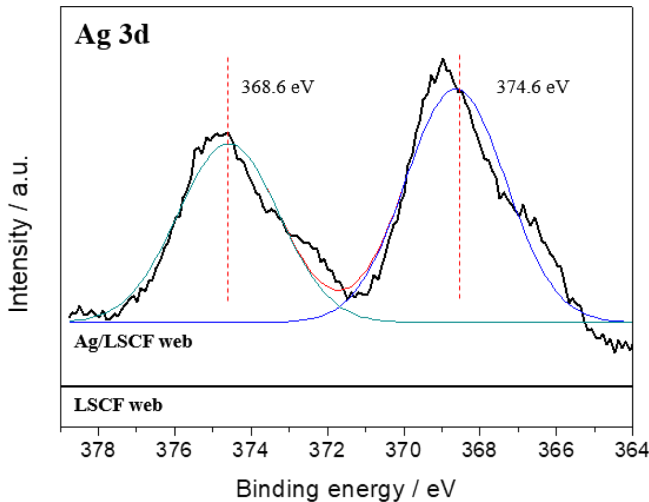


Fig. 4. XPS spectra of 4.5 wt% Ag loaded La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ and only La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ perovskite nanofibrous webs.

었다. 이 결과는 metallic Ag의 Ag 3d_{5/2} (368.6 eV), Ag 3d_{3/2} (374.6 eV) 피크를 각각 나타낸다[20]. 또한 2개의 피크 사이의 gap은 6.0 eV로 측정되었는데 이 결과도 Ag의 metallic 형태를 보여준다[21]. 이러한 Ag의 metallic 형태는 soot 산화반응에서 가스상의 산소를 활성산소 specie로 변경 시킬 수 있기 때문에 반응을 가속화 할 수 있는 중요한 영향이 된다고 보고되고 있다[22,23].

3-2. Soot 산화반응

Soot 산화 성능은 촉매와 carbon black의 혼합물(95:5 wt%)의 TGA 분석으로 측정하였다. 일반적으로 soot의 촉매 산화 측정은 TC (Tight Contact)와 LC (Loose Contact)모드에서 진행하지만 본 연구에서는 LC 모드에서만 진행하였다[16,17]. 왜냐하면 DPF 시스템과 같은 실제적인 환경에서는 촉매와 soot입자가 Tight contact되기 어렵기 때문에 보다 실증적인 soot 산화반응을 위해서 loose

contact 모드에서 평가되었다. 추가적으로 일반적인 경우에 TC 모드에서 LC 모드보다 산화온도가 빠르게 나타난다. 이는 TC 모드에서 촉매와 soot입자 사이에 접촉되는 면적이 증가하여 활성산소의 이동이 효율적으로 증가하기 때문이라고 보고되고 있다[16,17].

Fig. 5는 carbon black, La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 첨유상 web촉매, Ag가 loading된 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 첨유상 web촉매의 soot 산화 성능을 각각 보여준다. 먼저 촉매가 적용되지 않은 carbon black의 자연산화는 시작 발화온도(T_{ig}) 419 °C, 50% 산화온도(T₅₀) 641 °C, 완전히 산화된 온도(T_f) 689 °C를 각각 보여준다(Fig. 5b). 반면에 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 첨유상 web촉매는 T_{ig}는 397 °C, T₅₀는 586 °C, T_f 649 °C에서 각각 관찰되었다. Carbon black의 자연산화에 비해 50% 산화온도가 대략 55 °C가 가속되었다. 또한 Ag가 loading된 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 첨유상 web촉매의 경우도 T_{ig}는 365 °C, T₅₀는 490 °C, T_f 585 °C에서 각각 측정되었다. 이 결과는 carbon black 자연산화, La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 첨유상 web촉매의 T₅₀ 결과보다 151 °C, 96 °C 각각 가속화 되었다. 결과적으로 soot 산화가 가속화된 영향으로 Ag의 뛰어난 촉매속성과 3차원적인 첨유상 web (tree-dimensional web, 3DW)구조로 인한 soot입자를 물리적으로 포획하고 이로 인하여 soot 입자와 촉매표면의 접촉면적의 증가가 이뤄질 수 있기 때문이라고 볼 수 있다. 이러한 향상된 soot 촉매산화 활성도는 web첨유상의 촉매에 관한 기존의 연구와 일치경향을 나타낸다 [16,17].

4. 결 론

본 연구에서 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 첨유상 web촉매를 전기방사 방법을 사용하여 제조하였고 표면에 4.5 wt% Ag를 loading하여 soot 산화 촉매성능을 평가하였다. 최적화된 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ perovskite 첨유상 web촉매는 soot산화 반응에서 중요한 요소인 soot입자와 표면의 접촉면적을 효율적으로 증가 시킬 수 있는 구조로 제시되었다. 또한 보다 효율적으로 soot 산화반응을 가속화하기 위해서 Ag 나노입자를 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ perovskite 첨유상 web촉매 표면위에 loading 하였고 이는 SEM/EDS, XRD, XPS 분석으로 확인하였다. 이렇게 3차원적인 첨유상 web (tree dimensional web, 3DW)구조로 인하여 증가된 접촉면적과 metallic Ag specie의 고효율적인 촉매특성으로 Ag가 loading된 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ perovskite 첨유상 web촉매는 carbon black 자연적인 50% 산화 결과와 비교하여 151 °C 가속화 되었다. 따라서 Ag가 loading된 촉매와 3차원적인 web 구조는 soot 산화의 효율적인 방법으로 확인하였다.

감 사

본 연구은 한국생산기술연구원 청정생산시스템기술 연구개발사업 “화학 산업 유해환경 대응을 위한(변색) 시인성 프린팅 소재 기술 개발 (3/3) (kitech EO-19-0270)”의 지원으로 수행한 연구입니다.

References

1. Dockery, D. W., “Health Effects of Particulate Air Pollution,” *Ann Epidemiol*, **19**(4), 257-263(2009).
2. Koltsakis, G. C. and Stamatelos, A. M., “Catalytic Automotive

- Exhaust Aftertreatment,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, **23**(1), 1-39 (1997).
3. Görsman, C., “Catalytic Coatings for Active and Passive Diesel Particulate Filter Regeneration,” *Monatsh. Chem. Chem. Mon.*, **136**(1), 91-105(2005).
 4. Dwyer, H., Ayala, H., Zhang, S., Collins, J., Huai, T., Herner, J. and Chau, W., “Emissions from a Diesel Car During Regeneration of an Active Diesel Particulate Filter,” *J. Aerosol Sci.*, **41**(6), 541-552(2010).
 5. Krishna, K., Bueno-López, A., Makkee, M. and Moulijn, J. A., “Potential Rare Earth Modified CeO₂ Catalysts for Soot Oxidation: I. Characterisation and Catalytic Activity with O₂,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **75**(3-4), 189-200(2007).
 6. Castoldi, L., Matarrese, R., Lietti, L. and Forzatti, P., “Intrinsic Reactivity of Alkaline and Alkaline-earth Metal Oxide Catalysts for Oxidation of Soot,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **90**(1-2), 278-285 (2009).
 7. Xue, L., Zhang, C., He, H. and Teraoka, Y., “Catalytic Decomposition of N₂O over CeO₂ Promoted Co₃O₄ Spinel Catalyst,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **75**(3-4), 167-174(2007).
 8. Shimokawa, H., Kusaba, H., Einaga, H. and Teraoka, Y., “Effect of Surface Area of La-K-Mn-O Perovskite Catalysts on Diesel Particulate Oxidation,” *Catal. Today*, **139**(1-2), 8-14(2008).
 9. Li, Z., Meng, M., Zha, Y., Dai, Y., Hu, T., Xie, Y. and Zhang, J., “Highly Efficient Multifunctional Dually-substituted Perovskite Catalysts La_{1-x}K_xCo_{1-y}Cu_yO_{3-δ} Used for Soot Combustion, NO_x Storage and Simultaneous NO_x-soot Removal,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **121-122**(13), 65-74(2012).
 10. Peña, M. A. and Fierro, J. L. G., “Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides,” *Chem. Rev.*, **101**(7), 1981-2018 (2001).
 11. Stanmore, B. R., Brilhac, J. F. and Gilot, P., “The Oxidation of Soot: a Review of Experiments, Mechanisms and Models,” *Carbon*, **39**, 2247-2268(2001).
 12. Villani, K., Kirschhock, C. E. A., Liang, D., Tendeloo, G. V. and Martens, J. A., “Catalytic Carbon Oxidation Over Ruthenium-Based Catalysts,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, **45**, 3106-3109(2006).
 13. Zhang, G., Zhao, Z., Liu, J., Jiang, G., Duan, A., Zheng, J., Chen, S. and Zhou, R., “Three Dimensionally Ordered Macroporous Ce_{1-x}Zr_xO₂ Solid Solutions for Diesel Soot Combustion,” *Chem. Commun.*, **46**(3), 457-459(2010).
 14. Aneggi, E., Wiater, D., Leitenburg, C. de., Llorca, J. and Trovarelli, A., “Shape-Dependent Activity of Ceria in Soot Combustion,” *ACS Catal.*, **4**(1), 172-181(2014).
 15. Miceli, P., Bensaid, S., Russo, N. and Fino, D., “CeO₂-based Catalysts with Engineered Morphologies for Soot Oxidation to Enhance Soot-catalyst Contact,” *Nanoscale Res. Lett.*, **9**, 254 (2014).
 16. Lee, C., Park, J.-I., Shul, Y.-G., Einaga, H. and Teraoka, Y., “Ag Supported on Electrospun Macro-structure CeO₂ Fibrous Mats for Diesel Soot Oxidation,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **174-175**, 185-192(2015).
 17. Lee, C., Jeon, Y., Hata, S., Park, J.-I., Akiyoshi, R., Saito, H., Teraoka, Y., Shul, Y.-G. and Einaga, H., “Three-dimensional Arrangements of Perovskite-type Oxide Nano-fiber Webs for Effective Soot Oxidation,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **191**, 157-164 (2016).
 18. Lee, C., Jeon, Y., Kim, T., Tou, A., Park, J.-I., Einaga, H. and Shul, Y.-G., “Ag-loaded Cerium-zirconium Solid Solution Oxide Nano-fibrous Webs and Their Catalytic Activity for Soot and CO Oxidation,” *Fuel*, **212**, 395-404(2018).
 19. Waller, D., Lane, J. A., Kilner, J. A. and Steele, B. C. H., “The Structure of and Reaction of A-site Deficient La_{0.6}Sr_{0.4-x}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} Perovskites,” *Mater. Lett.*, **27**(4-5), 225-228(1996).
 20. Fadley, C. S. and Shirley, D. A., “Electronic Densities of States From X-ray Photoelectron Spectroscopy,” *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A: Phys. Chem. A*, **74A**(4), 543-558(1970).
 21. Gunawan, C., Teoh, W. Y., Marquis, C. P., Liffa, J. and Amal, R., “Reversible Antimicrobial Photoswitching in Nanosilver,” *Small*, **5**(3), 341-344(2009).
 22. Qu, Z., Cheng, M., Dong, X. and Bao, X., “CO Selective Oxidation in H₂-rich Gas over Ag Nanoparticles—effect of Oxygen Treatment Temperature on the Activity of Silver Particles Mechanically Mixed with SiO₂,” *Catal. Today*, **93-95**, 247-255(2004).
 23. Machida, M., Murata, Y., Kishikawa, K., Zhang, D. and Ikeue, K., “On the Reasons for High Activity of CeO₂ Catalyst for Soot Oxidation,” *Chem. Mater.*, **20**(13), 4489-4494(2008).