

## 디젤-분무 수소-공기 확산화염에서 생성된 철-함유 탄소입자의 촉매 산화반응 특성

김용호 · 김용태 · 김수형<sup>1</sup> · 이동근\*  
부산대학교 기계공학부, <sup>1</sup>)나노시스템공정공학과  
(2008년 4월 19일 접수, 2008년 7월 19일 채택)

## Catalytic oxidation kinetics of iron-containing carbon particles generated from diesel-sprayed hydrogen-air diffusion flame

Yongho Kim, Yong-Tae Kim, Soo Hyung Kim<sup>1</sup> and Donggeun Lee\*  
*School of Mechanical Engineering, Pusan Clean Coal Center, Pusan National University,  
Busan 609-735, Korea*

<sup>1</sup>*Department of Nanosystem and Nanoprocess Engineering, College of Nanoscience and  
Nanotechnology, Pusan National University, Busan 609-735, Korea*

(Received 19 April 2008, accepted 19 July 2008)

### Abstract

In this study, we devoted to kinetic measurement of the catalytic oxidation of iron-containing flame soot particles and better understanding the role of catalytic particles on carbon oxidation in particular at low temperature, targeting on autothermal regeneration of diesel particulate filter by diesel exhaust gas. Carbon-based Fe-containing particles generated by spraying ferrocene-doped diesel fuel in an oxy-hydrogen flame are tested and compared with a commercial carbon black powder for thermogravimetric analysis (TGA), secondary ion mass spectrometry (SIMS), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Induced coupled plasma-Atomic emission spectroscopy (ICP-AES), and High-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM). As a result, we found that a small amount of the ferrocene addition led to significant reductions in a on-set temperature and an activation energy of the carbon oxidation as well. An oxygenated surface complex forming at the particle surface could be thought as active species that would be readily consumed in particular at low temperature.

**Key words :** Flame soot, Oxidation, Ferrocene, Catalytic effect, Diesel particulate filter, Surface oxygenated complex

### 1. 서 론

\*Corresponding author.  
Tel : +82-(0)51-510-2365, E-mail : donglee@pusan.ac.kr

가솔린 엔진에 비하여 디젤엔진은 고압축비 희박

연소로 운전되기 때문에 통상적으로 약 20% 정도 낮은 CO, CO<sub>2</sub>, 미연 탄화수소 배출특성을 나타내어, 친환경 고효율 엔진으로 인식되어 왔다. 그러나 디젤 엔진은 가솔린엔진 대비 더 높은 질소산화물(Nitrogen Oxide)과 입자상물질(Particulate Matter)을 배출한다(Lahaye *et al.*, 1996). 이중 디젤입자상물질(Diesel Particulate Matter)은 폐에 침착되어 폐암 및 천식의 원인이 될 수 있다(McClure *et al.*, 1992; Christensen *et al.*, 1996; Muhle, 1999). 특히 최근 보고에 따르면, 입자상물질의 배출량 증가는 도시 거주자의 사망률과 강한 상관관계를 나타내므로(Muhle, 1999), 입자상물질에 대한 자동차 배출규제가 점점 강화되고 있다. 전통적인 대응기술로서, 연소시스템이나 연료시스템을 최적화함으로써 입자상물질의 배출을 줄이려는 연구가 먼저 진행되었다(Neeft *et al.*, 1997; Matthias *et al.*, 2000). 그러나 엔진으로부터 입자배출을 원천적으로 줄이는 것만으로는 엄격한 규제를 만족시키기 힘들다.

이에, 거의 모든 크기의 입자를 90% 이상 포집할 수 있는 고효율 디젤 입자상필터(Diesel Particulate Filter)를 이용하면 입자상물질의 배출을 강제적으로 저감시켜 배기규제를 충족할 수 있음을 보였다(Mayer *et al.*, 1998; Vincent *et al.*, 1999; Cook *et al.*, 2000). 그러나, 장기간 사용시 많은 입자상물질이 필터에 부착되어 엔진의 배압을 높이고 엔진의 성능을 저하시키는 문제를 유발하게 된다. 실제 엔진에 적용하기 위하여서는, 디젤 입자상필터에 쌓이는 입자를 연소/제거하기 위한 주기적인 재생이 필요하다. 현재까지, 전기적 가열 또는 추가 연료 연소를 통한 디젤 배출입자의 강제적인 연소 또는 Pt 등의 촉매가 담지된 세라믹 필터를 사용하여 고온의 배기가스에 의해 배출입자의 자발적인 연소를 유도하는 자연재생법 등이 제안되었다. 첫 번째 방법과 같이 추가적인 에너지의 사용은 엔진의 효율 측면에서 바람직하지 않다. 또한 귀금속 촉매 필터는 사용시간이 경과함에 따라 배출가스에 의한 촉매의 성능저하(Van Doorn *et al.*, 1992) 및 입자와 촉매의 불충분한 접촉으로 인한 촉매 효과의 저감 등의 문제가 있다. 이에 촉매특성이 있는 전이금속(Transition metal) 산화물(NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등) 입자를 디젤입자 또는 화염입자와 물리적으로 섞어 산화 촉매 특성을 비교 평가함으로써, 저가 고효율의 촉매를 발

표하여 왔다(Ciambelli *et al.*, 1990, 1993a, b; Neeft *et al.*, 1996, 1998; Neri *et al.*, 1997). Setzer *et al.* (1993)은 Cu, Fe, Co의 산화물은 Ni 또는 Zn 산화물보다 훨씬 큰 활성도를 나타냄을 보고하였고, Neeft *et al.* (1996)은 촉매입자와 탄소입자의 접촉이 좋을 경우 Co > V > Fe > La > Mn > Ni의 순서로 활성도를 보고하였다.

촉매입자와 탄소입자 간의 접촉정도를 향상시킬수록 촉매성능은 좋아지므로(Neeft *et al.*, 1996, 1998), 더 작은 크기의 촉매입자를 탄소입자 표면에 잘 분산시키는 것이 필요하다(Jiang *et al.*, 2000). 금속계 연료첨가제를 액상의 연료에 용해하여 디젤엔진에 분무하여 연소하면, 가장 작은 크기의 촉매입자를 탄소입자에 잘 분산시켜 최적의 촉매성능을 나타낼 것으로 기대된다. 그러나 물리적으로 혼합한 촉매-탄소입자의 산화 연구에 비하여, 연료첨가제가 도핑된 연료를 화염 또는 엔진에 분사하여 생성한 입자에 대해서는 훨씬 적은 수의 연구결과만 보고되었고, 현재까지 Cu, Fe, Ce, Mn, Pb 등을 함유한 용해성 첨가제가 검토되었다(Bonnefoy *et al.*, 1994; Lahaye *et al.*, 1994, 1996; Stanmore *et al.*, 1999). 다이옥신의 2차 배출과 같은 환경적인 문제가 보고된 Cu와 Pb(Mul *et al.*, 1997)를 제외하면, Ce와 Fe 계열의 첨가제가 유력한 후보군이 된다.

Lahaye *et al.* (1996)은 Ce 유기화합물(Cerium octoanate)을 2,500~5,000 ppmw로 액체연료에 혼합한 후 열분해하여 CeO<sub>2</sub>가 포함된 탄소입자를 생성하여 열분석을 수행하였다. 0.3 wt% Ce가 함유된 탄소입자의 산화 시작온도(On-set temperature)는 첨가하지 않은 경우인 500°C에서 375°C로 현격히 감소하였다. 그러나 3.5 wt%와 10 wt%로 첨가량을 늘릴 때, 예상과는 달리 425°C와 400°C로 증가하였다. 또한 탄소입자의 산화반응 활성화 에너지는 3 wt% Ce를 함유할 경우 170 kJ/mol(무첨가)에서 120 kJ/mol로 감소하였다. Stanmore *et al.* (1999)은 100 ppmw의 Ce를 첨가할 때, 엔진속도를 750, 1,750, 3,200 rpm으로 증가할수록 배출 입자의 Ce 함유율은 2.9에서 17 wt%로 증가하였다. 이때, 600°C 이하의 온도범위에서 3.6 wt% (750 rpm) 또는 6.9 wt% (1,750 rpm)에서 가장 높은 반응률을 나타내었다. 그러나, 이때 산화반응은 Ce가 첨가되지 않은 경우보다 약 75°C 감소한 600°C에서 종결되어 촉매성능이 기대만큼 크지 않았다. 또

한, Ce의 함유율과 촉매효과의 상관관계를 찾기 어려울 정도로 실험결과가 크게 분산되었고(그림 2), Ce의 존재유무와 관계없이 활성화 에너지( $\sim 210$  kJ/mol)는 거의 같아 Lahaye *et al.* (1996)과는 서로 배치된다.

본 연구에서는 Ce보다 좀더 좋은 촉매성능을 나타낼 것으로 기대 (de Soete, 1988; Neef *et al.*, 1996) 되고 인체에 무해한 산화물을 생성 (Yan *et al.*, 2005) 하는 Fe 계열의 연료첨가제인 페로신 (Ferrocene,  $(C_5H_{10})_2Fe$ )에 주목하였다. 또한 Fe 계열의 첨가제는 화염 또는 엔진에서 원천적으로 입자배출을 감소 (Kasper *et al.*, 1999; Vincent *et al.*, 1999; Kim *et al.*, 2005)시킴으로써, 디젤 필터의 재생 주기를 연장하는 추가 장점도 가진다. 그러나, Fe를 포함하는 연료첨가제에 관한 연구는 실제 디젤엔진에서 디젤필터의 재생 측정 (Vincent *et al.*, 1999), 엔진으로부터 원천적인 입자배출의 저감 (Kasper *et al.*, 1999), 에어로졸 상태에서 탄소산화 동특성의 관찰 (Higgins *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2005)과 촉매입자의 형성 메커니즘 (Lee *et al.*, 2006) 등과 같이 크게 제한된 범위에서만 이루어졌다. 즉, 입자의 물리/화학적 특성의 충분한 평가와 산화반응 동특성의 정량적인 연계를 제시하는 연구는 아직 발표되지 않았다. 이에 본 연구에서는 페로신의 첨가량을 변화하면서 생성된 디젤 입자의 물리화학적 특성과 산화반응 동특성과의 상관관계를 도출하고자 시도하였고, 특히 저온 산화반응의 촉진과 관련된 원인을 규명하여 디젤 필터의 재생 효율을 촉진하기 위한 기초 데이터를 제공하는 것에 연구 목적을 둔다.

## 2. 실험

디젤엔진으로 페로신이 첨가된 연료를 분사하여 Fe 담지 탄소입자를 생성할 경우는 엔진의 부하, 연료소모율 및 엔진의 종류에 따라 다양한 촉매함량의 입자가 생성 (Jung *et al.*, 2003, 2005; Lee *et al.*, 2006) 되어 전술한 바와 같이 그 산화특성은 크게 달라지므로, 더 원천적인 원인규명을 위하여서는 영향인자를 단순화할 필요가 있다. 또한 기존의 탄화수소 확산화염을 이용하여 탄소입자를 생성하는 경우 (Kim *et al.*, 2005)에는 화염자체에서 생성된 입자와 첨가

제로부터 생성된 촉매입자사이의 분율을 제어하기 힘들다. 따라서 본 연구에서는 그림 1에서 나타낸 바와 같이, 5개의 동심관으로 구성된 버너의 두 번째와 네 번째 관으로 수소와 산소를 분사하여 확산화염을 생성시켜 화염으로부터 탄소입자의 생성을 방지한다. 2.5기압의 아르곤으로 무화기 (Atomizer) 내부의 디젤유를 무화시키고 버너의 중심관을 통하여 분사한다. 아르곤, 수소, 산소의 분사유량은 각각 680 cc/min, 1.5 liter/min과 5.0 liter/min이다. 페로신을 디젤유에 0, 50, 500, 1,500 ppm의 다양한 비율로 자기교반 (Magnetic Stirring)시켜 화염중 발생된 입자에 포함된 철함유량을 조절하였다. 혼합 액적이 전송 중 관 내벽에 응축하는 것을 막기 위하여, 가스 공급관을  $100^\circ C$  정도로 가열하였다.

전송가스로서 공기를 사용하여 버너의 중심관으로 분사하면, 화염온도의 상승과 과다산소에 의하여 디젤 입자의 화염 중 산화가 활발히 진행되므로 입자 포집이 어려워진다. 실제 엔진에서 입자상물질은 공기부족/연료과다 지역에서 주로 발생하므로 (Lee *et al.*, 2005) 공기대신 액적 전송가스로서 아르곤을 사용하였다. 세 번째 관으로 0.5 liter/min의 질소를 분사하여, 수소와 산소의 접촉위치를 조절함으로써 화염온도 및 국소 연공비 (local fuel-air ratio)를 변화시킨다. 40 liter/min의 아르곤 가스를 버너 최외곽에 설치된 허니콤 (허니콤)을 통하여 분사하여 화염을 안정화 한다. 허니콤의 아래에는 메쉬 (Mesh)와 유리구슬 (Bead)를 설치하여 아르곤 가스가 버너 반경방향으로 일정하게 분사되게 하였다. 물론 냉각되는 Quartz 튜브를 그림 1에서처럼 수직 화염에 일정한 화염높이에 수평으로 위치시켰다. 그 튜브는 공기압 실린더 (Pneumatic cylinder)로 왕복하면서, 고온의 화염에 존재하는 탄소-철 혼합 입자를 Quartz 튜브위에 열영동 포집한다. 다양한 조합의 유량조건에서 발생된 화염입자의 포집량을 비교하여, 입자 포집량이 최대가 될 때의 가스 분사유량을 결정하여 이후 실험에 사용한다. 사용된 버너 및 포집장치는 우리의 이전 논문에서 자세히 언급되었다 (Lee and Choi, 2002).

상기 화염에서 4가지 페로신 첨가량 (0, 50, 500, 1,500 ppm)으로 생성된 입자의 산화반응율, Ash 잔류량과 반응시발온도 등은 열중량분석기 (TGA; Q50, TA Instrument)를 이용하여 측정된다. 또한 상용 카

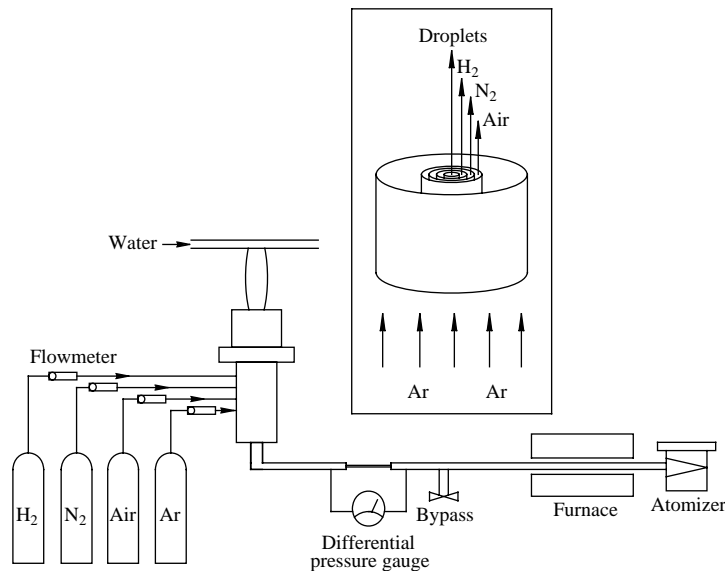


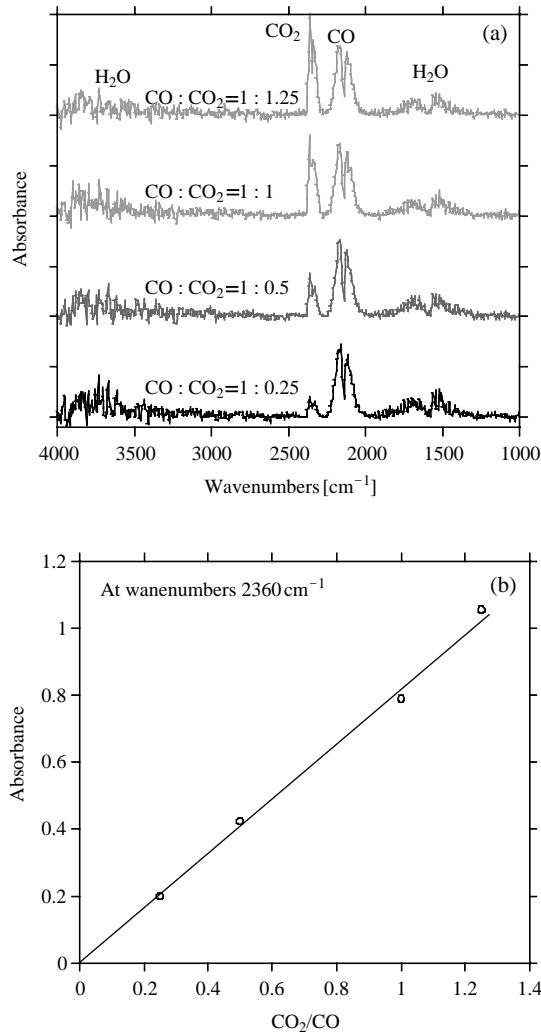
Figure 1. Schematic diagram of a hydrogen-air diffusion flame burner.

본블랙 파우더 (Printex-U, Degussa)를 표준샘플로서 사용하여 화염 입자의 산화반응 동특성 및 물성 등을 비교한다. 열중량법으로 반응율을 측정할 경우, 샘플의 초기질량에 따라 현상적인 반응률이 달라질 수 있으므로 (Mahadevan *et al.*, 2002) 열분석 실험에서 모든 샘플은 초기질량을 2 mg으로 일정하게 유지한다. 100 cc/min의 공기 유동하에서 4°C/min의 승온률로 700°C까지 가열할 때, 산화반응에 의한 샘플의 무게감소를 측정하여 산화반응율을 측정한다. 자세한 반응율 측정과정은 후술될 것이다. 각 샘플에 대해서는 최소 5번 이상의 반복실험을 통하여 실험의 재연성을 확인한다. 이러한 동적 열분석 (Dynamic TGA)을 통해 Fe 첨가량에 따른 반응성의 차이를 관찰하고, 300, 350, 400°C 등의 다양한 온도에서 등온 열분석 (Isothermal TGA)으로 촉매의 효과를 재확인한다.

입자에 수분 또는 휘발성 유기물 (Solid Organic Fraction, SOF)이 포함되면, 열분석 실험시 특히 저온에서 증발에 의하여 무게가 감소하고 이는 산화반응으로 오인될 수 있다. 따라서, 2 mg의 카본블랙, 0 ppm과 50 ppm의 Fe가 첨가된 샘플을 각각 300°C의 등온으로 유지하면서 공기를 1 lpm으로 흘릴 때, 발생되는 기체성분의 조성을 Gas-Cell FT-IR (Nicolet 380, Thermo Electron)를 이용하여 분석한다. 4 cm<sup>-1</sup>

의 정밀도로 1,000~4,000 cm<sup>-1</sup> 범위를 32회 Scan한 결과를 누적하여, 각 샘플에 대한 적외선 분광결과를 획득한다. 저온에서의 무게 감소가 산화반응에 의한 것이라면 CO와 CO<sub>2</sub>가 주된 생성물이 된다. 생성 기체의 성분을 정량분석하기 위하여 다음과 같이 Gas-Cell FT-IR의 보정실험을 수행하였다. 일정한 유량의 CO에 대하여 CO<sub>2</sub> 가스의 혼합비를 0.25에서 1.25까지 변화할 때, 혼합기체에 대하여 FT-IR 분광을 그림 2(a)에서와 같이 측정하였다. CO의 peak는 일정하지만 CO<sub>2</sub> 유량을 증가에 의하여 CO<sub>2</sub> peak이 커짐을 알 수 있다. 두 성분의 peak 면적비를 사전 혼합비와 비교하여 그림 2(b)에 제시하였다. 분광의 Peak는 초기 성분의 농도에 직접 비례하므로, 미지의 생성 가스에 대하여 FT-IR실험을 통하여 성분의 정량비교가 가능함을 알 수 있다.

200 kV 가속전압의 투과전자현미경 (TEM; H-7600, Hitachi)을 이용하여 화염 중 생성된 입자의 형상과 크기를 측정한다. 고해상도 투과전자현미경 (HR-TEM; JEM-2100F, Jeol)을 이용하여 철을 함유하는 입자 내부의 Fe와 탄소 성분의 미세구조와 결정성 (crystallinity)의 변화를 관찰한다. 전자현미경 관찰을 위하여, 화염에서 포집된 파우더를 유기용매에 부유시킨 뒤 투과전자현미경 그리드(grid)에 입자를 부착



**Figure 2.** A calibration of Gas-cell FTIR using standard CO and CO<sub>2</sub> mixtures: (a) FTIR spectra at various mixing ratio (b) calibration curve.

시키면, 입자에 존재하던 SOF가 유기용매에 녹거나 유기용매의 증발 시 집합체 (agglomerate) 입자의 구조가 변형될 수 있다. 이에 본 연구에서는 화염 내부에 존재하는 입자를 기상에서 탄소-코팅 및 SiO<sub>2</sub>가 코팅된 Cu 그리드에 국소 열영동 포집 (Lee *et al.*, 2002)하였다. 그림 1의 Quartz 튜브의 위치와 같은 86 mm 높이에서, 그리드를 1.2초 노출하여 화염 중앙의 입자를 포집하였다. 탄소-코팅 그리드는 코팅막이 얇기 때문에 선명한 형상을 얻을 수 있는 반면, SiO<sub>2</sub>가

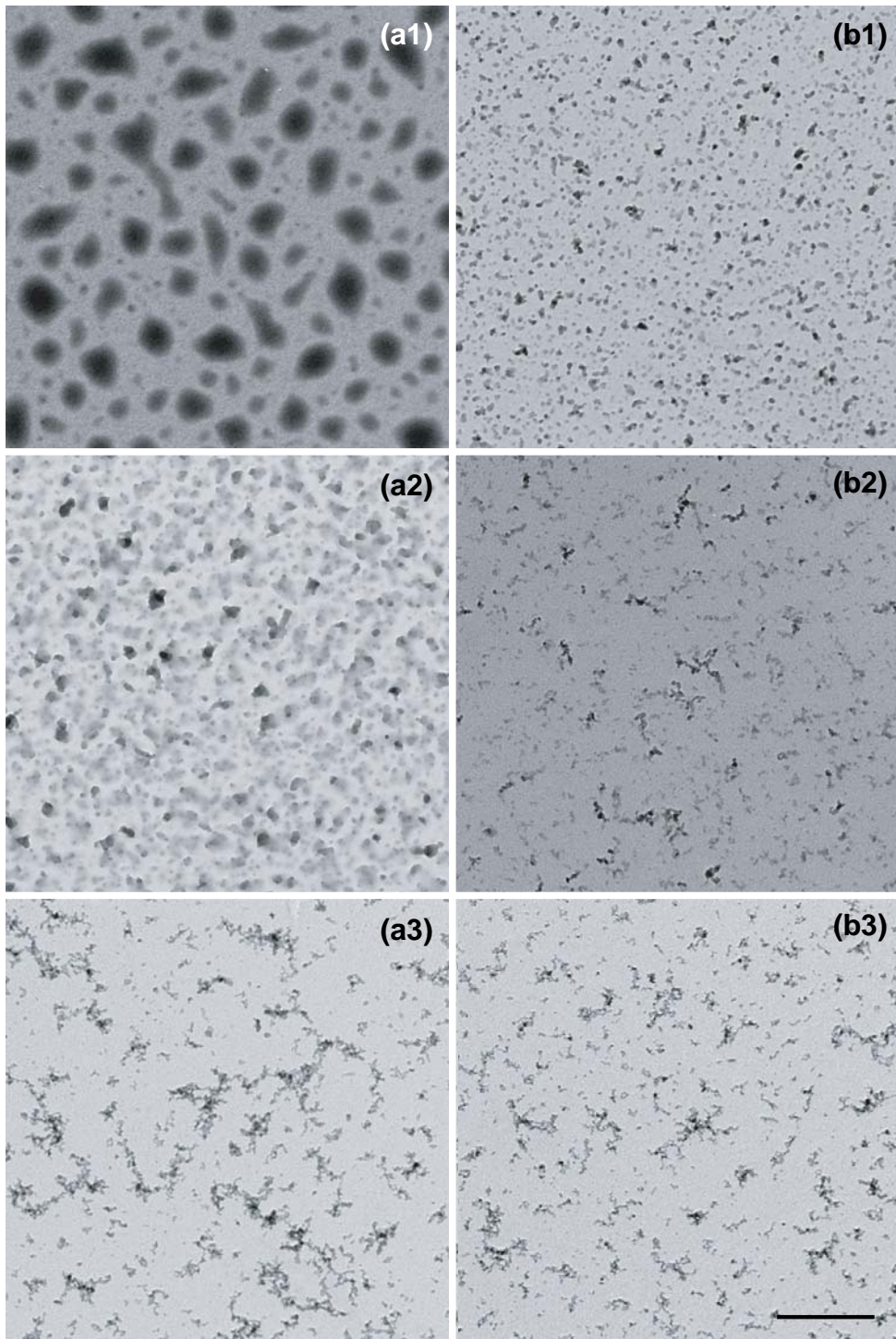
코팅된 그리드는 탄소를 포함하고 있지 않기 때문에 EDS (JEM-2100F, Jeol)를 이용한 Fe-C 복합입자의 원소조성 분석에 사용한다.

X-선 회절 (XRD; D/Max-2400, Rigaku)을 같은 입자 샘플에 대해 분석하여, 페로신 투여여부에 따른 입자의 결정 크기변화를 관찰한다. Cu K $\alpha$  X-ray (30 kV, 40 mA, 1,5418 Å)를 조사할 때 10~90°의 2 $\theta$  범위를 4°/min으로 스캔하여 XRD 분광을 획득한다. X-선의 파장에 해당되는 JCPDS 데이터베이스를 이용하여 결정상들의 성분 변화를 관찰한다 (Lee *et al.*, 2002). 또한 촉매성분의 유무에 따라 탄소입자의 미세 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여, 마이크로 Raman 분광 (inVia Raman Microscope, Renishaw Plc)을 사용하여 1,000~1,900 cm<sup>-1</sup>의 Raman shift 주파수 범위에서 2 cm<sup>-1</sup> 정밀도로 탄소입자의 D-와 G-밴드의 픽 위치와 강도를 측정하였다. ~10  $\mu$ m 직경의 샘플크기에 633 nm 파장의 He-Ne 레이저를 조사하여 적은 양의 샘플로도 좋은 감도를 유지할 수 있으며, 고순도 실리콘 웨이퍼 (Si<sub>111</sub>)를 이용하여 525 cm<sup>-1</sup> 위치에서 생성된 Stokes Raman 신호를 이용하여 장비교정을 하였다. 또한 샘플별로 1,000 W와 40.68 MHz RH 파워에서 동작하는 ICP-AES를 이용하여 화염샘플에 포함된 금속계 성분의 정량분석을 수행하였다.

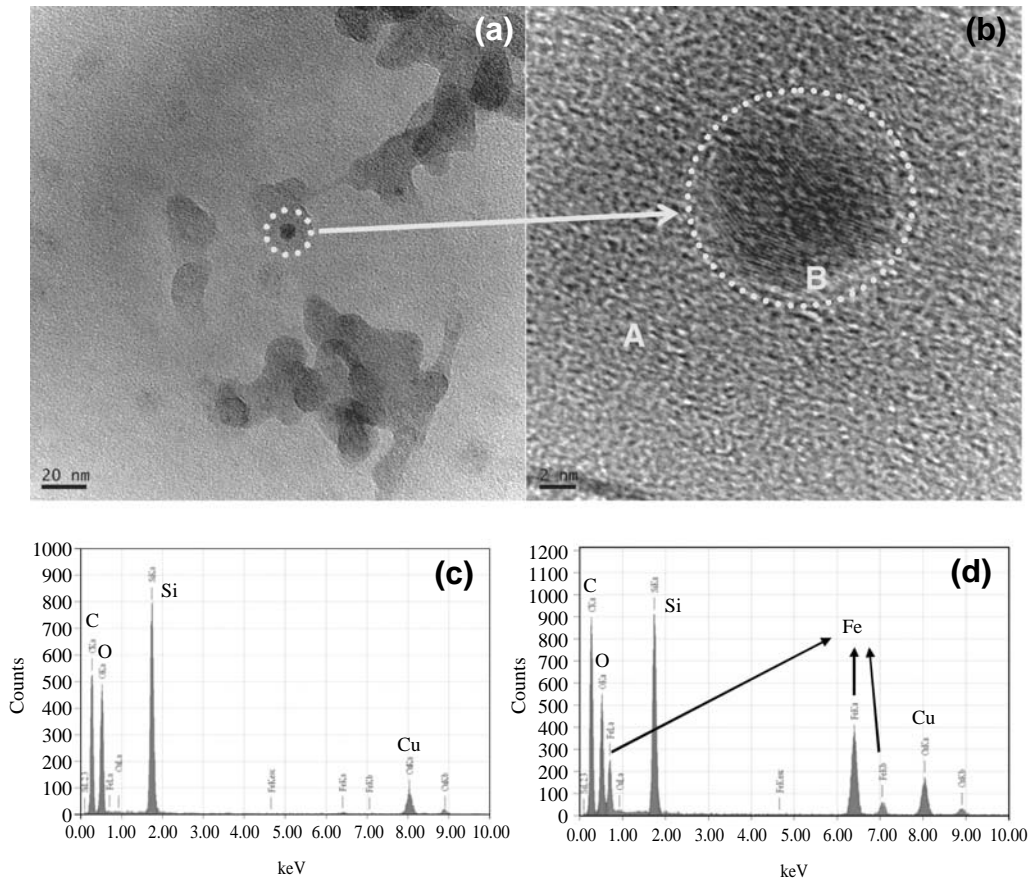
### 3. 결과 및 토의

#### 3.1 페로신 첨가에 의한 촉매입자의 생성과 분포

그림 1에서 나타난 바와 같이, 버너 상단의 정해진 높이에 수냉되는 Quartz 튜브를 위치시킨 후 왕복시켜 화염중 발생된 입자를 부착/포집한다. 페로신을 첨가하지 않는 경우, 그림 3(a1-a3)에 66, 76, 96 mm의 다른 높이에서 포집된 입자의 TEM 사진을 순서대로 제시하였다. 66 mm 높이에서는 100~250 nm 정도의 구름모양의 비성숙된 입자상을 나타내고, 76 mm에서는 구름상이 적어지고 좀더 성숙된 입자가 핵생성되는 것을 관찰할 수 있다. 96 mm로 더 하류로 가면, 30 nm 정도의 기본입자 (Primary particles)로 구성된 큰 집합체 (agglomerate)로 완전히 성숙되는 것을 볼 수 있다. 50 ppm의 페로신을 첨가할 때, 같



**Figure 3.** Evolution of soot particles in the flame: (a1), (a2) and (a3) represents the three heights of 66, 76, 96 mm for particle capturing, respectively. The bar represents 500 nm.



**Figure 4.** TEM image for 50 ppm Ferrocene-doped flame soot particles: (a) bright-field TEM image, (b) a magnified HR-TEM image for the dotted-circular region, (c) and (d) shows EDS spectra for A and B region in (c), respectively.

은 세 높이에서 입자의 TEM 사진을 그림 3(b1-b3)에서 나타내었다. 66 mm에서의 그림 3(b1)은 촉매 첨가가 되지 않은 76 mm의 입자 (그림 3(a2)) 보다 더 성숙하여 이미 핵생성이 활발히 진행되었음을 확인할 수 있다. 그림 3(a3)와 그림 3(b3)를 비교하면, 페로신을 투입할 때 집합체 입자의 크기가 더 작고 동시에 기본입자도 30 nm에서 20 nm로 작아지는 효과가 관찰된다. 즉 페로신이 기화된 액상 연료의 연소와 고체입자의 연소를 동시에 촉진하여 더 작은 기본입자로 구성된 더 작은 집합체 입자를 생성한다.

페로신 투입시 96 mm의 높이에서 포집된 입자의 확대된 TEM 사진을 그림 4(a)에 제시하였다. 그림에서 점선 원 부분의 질은 입자를 확대하여 그림 4(b)에 나타낸다. 그림에서 주변의 A부분의 비정질에 비

하여 B의 질은 입자는 밀도가 높고 결정이 잘 형성된 것을 확인하였다. 그림 4(b)의 A와 B 부분에 대하여 EDS 분석결과를 그림 4(c)와 (d)에 각각 나타내었다. TEM 촬영을 위해 SiO<sub>2</sub> 코팅된 Cu 그리드를 사용하였음을 고려할 때, 밝은 갈색 부분 A는 주로 탄소로 구성된 화염입자이고 B 부분은 Fe를 주로 포함하고 있으므로 페로신의 열분해 및 산화를 통해 생성된 것으로 사료된다. 약 5 nm 정도의 Fe 함유 입자의 결정상을 분석하기 위하여 HR-TEM으로 격자간격을 측정하여 문헌값과 비교한 결과, 대부분은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이지만 일부는 Iron Carbonate와 Iron Carbide로 구성됨을 알 수 있었다(그림 5 참조) 특히 작은 촉매입자를 화염 입자 표면에 잘 분산시킴으로써, Neeft *et al.* (1996, 1998)과 Jiang *et al.* (2000)이 발표한대로 촉매

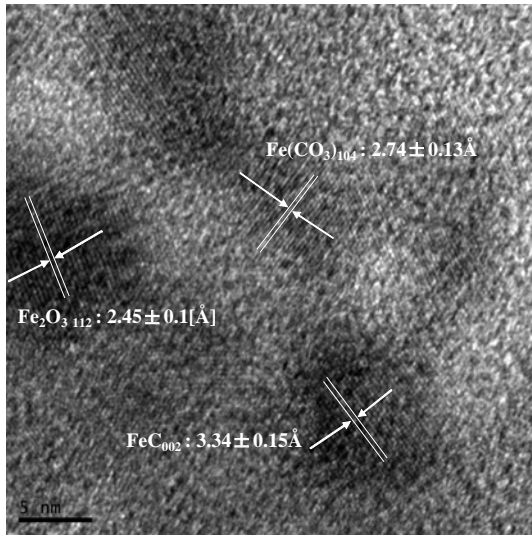


Figure 5. HR-TEM image showing three kinds of Fe-based catalytic nanoparticles.

와 탄소입자의 접촉을 극대화 하여 촉매성능이 기존의 대부분의 결과(물리적인 혼합)에 비하여 더 좋을 것으로 기대한다.

### 3. 2 디젤분무 화염입자의 촉매-산화반응 동특성 (Dynamic Characteristics) 변화

그림 6(a)는 전술한 샘플별 열분석 결과를 나타낸다. 페로신을 50 ppm 첨가했을 때 0 ppm의 경우보다 100°C 일찍 산화가 시작되며, 페로신 첨가량이 500, 1,500 ppm으로 증가할 수록 산화반응 시작점이 350°C, 320°C로 계속 감소함을 알 수 있다. 특히 페로신을 1,500 ppm 투여하는 경우, 산화반응온도가 고부하로 동작하는 기존 디젤 배기가스 온도 수준(~320°C) 까지 감소하여 자연재생의 가능성을 보여준다. 또한 산화반응의 종결온도 역시 산화반응이 촉진되는 만큼 낮아진다. 그림 6(b)에서처럼 50 ppm의 촉매를 첨가할 때 투입량 대비 가장 좋은 촉매 효과를 보이고, 더 첨가하면 그 첨가 효과가 점차 감소한다. 그림에도 불구하고, 산화반응은 촉매 투입량에 따라 지속적으로 향상된다. 이는 CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 촉매와 탄소성분의 무게비를 증가할 때 반응율이 향상되는 것을 보고한 Neef *et al.* (1998)과는 같은 경향이지만, 서론에서 기술한 Lahaye *et al.* (1996)의 최대효과 투

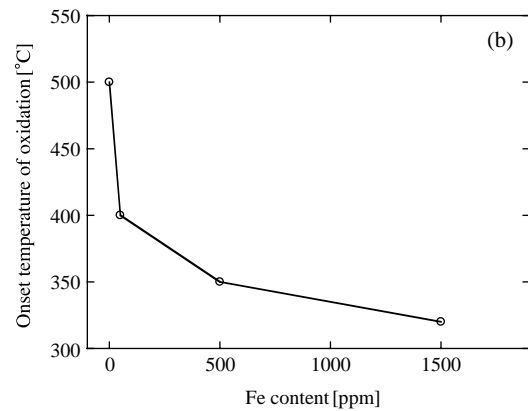
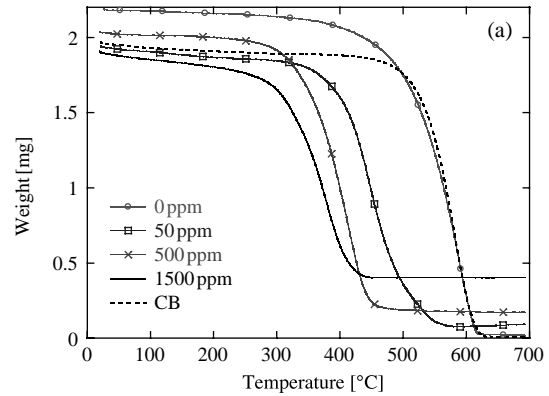


Figure 6. (a) Dynamic TGA profiles and (b) on-set temperatures for carbon black, and 0, 50, 500, 1,500 ppm ferrocene doped flame soot.

여량이 존재하는 것과는 다르다. 게다가 기존의 물리적인 혼합 실험에 비하여 훨씬 적은 양의 촉매를 투입하고서도 좋은 촉매성능을 나타내므로 이 차이는 전술한 바와 같이 화염에서 훨씬 작은 크기의 촉매입자가 생성되어 탄소입자에 잘 분산되어 있기 때문으로 사료된다.

반응이 종결된 후 잔류하는 회(Ash)의 함량은 열분석 결과에서 직접 결정할 수 있다. 그림 6(a)는 페로신 첨가량이 증가함에 따라 잔류 회의 양도 증가함을 보인다. 이는 Fe 성분의 회는 산화물로서 가스화 될 수 없기 때문에 첨가량이 증가할수록 회의 무게분율도 증가하는 것으로 이해된다. 그런데, 1,500 ppm (0.15%)의 페로신을 디젤유에 첨가한 경우에 반응 후 잔류 Ash는 첨가량에 비해 훨씬 증가하여 약



20 w%에 달한다. 이는 페로신에 의해 화염 중 탄소 입자의 연소가 촉진되어 탄소입자의 함량이 감소하므로, 상대적으로 Fe성분의 함량이 증가함을 의미한다.

페로신 첨가량을 달리할 때 생성된 입자에 존재하는 Fe의 무게분율을 ICP-AES를 이용하여 정량 분석하고 열분석을 통한 잔류 회의 함량과 비교하여 그림 7에 나타낸다. 산화반응전 샘플에 포함된 Fe의 함량은 페로신의 첨가량이 증가할수록 열분석후 잔류 회의 함량과 함께 비례하여 증가한다. 이는 Fe 성분이 페로신으로부터 생성되었음을 의미한다. 화염입자 샘플에 Fe 성분이 부분산화(FeOx; 0 < x < 1.5)된 상태로 존재하였다면, 열분석과정 후 완전 산화되어 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 존재할 것으로 예상된다. 샘플에 포함된 회의 무게는 산소결합에 의해 반응전 대비 최대 40% (최초 회의 조성이 금속 Fe인 경우)까지 증가하게 된다. 이러한 가정은 그림 7에서 잔류 회 함량이 ICP로부터 Fe 성분의 함량에 비해 약간 큰 것을 설명한다.

### 3. 3 산화반응 동력학 (Kinetics)에 미치는 촉매 효과

전절에서 보인 샘플별 산화반응 동특성 (Oxidation dynamic characteristics)의 차이를 정량적으로 평가하기 위하여, 각 샘플의 동적 열분석 결과로부터 다음과 같이 반응율 상수와 온도의 관계를 구하여 산화반응 활성화 에너지의 차이를 비교한다. 고체상 물질의 산화반응율은 다음의 식으로 묘사된다 (Raghu *et al.*, 2002).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \tag{1}$$

위에서 산화반응도  $\alpha$ 는 열분석 전후 샘플의 질량  $w_0$  과  $w_f$ 에 기초하여, 임의의 시간 또는 온도에서 샘플의 무게변화율  $(w_0 - w)/(w_0 - w_f)$ 로 정의한다. 일정한 승온율  $\beta = dT/dt = 4^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 샘플을 가열하는 동적 열분석의 경우 식(1)을 다음과 같이 변수 치환할 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} k(T) \cdot f(\alpha) \tag{2}$$

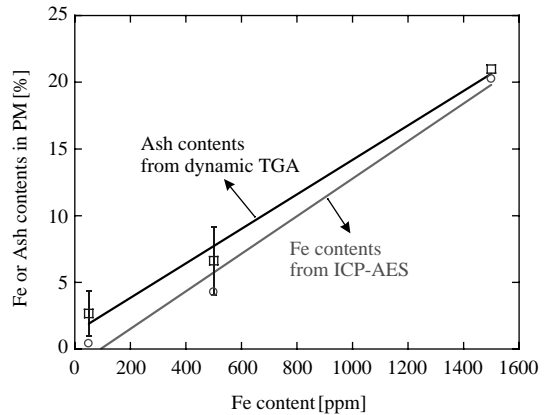


Figure 7. Determination of a metallic component and ash contents in the flame soot particles using ICP-AES and dynamic TGA.

위에서  $f(\alpha)$ 는 화학반응 동력학 모델을 나타내며 반응의 성질에 따라 다양한 수식으로 표현된다 (Criado *et al.*, 1990; Ettarh and Galwey, 1995). 예를 들면, 입자 내부와 표면 전체에서 반응하는 경우 1차 반응 모델 (Unimolecular decay law)로서  $f(\alpha) = 1 - \alpha$ 가 사용되고, 탄소입자의 산화와 같이 표면반응에 의해 전체의 부피가 감소하는 경우 축소구 (Contracting Sphere) 모델로서  $f(\alpha) = 3(1 - \alpha)^{2/3}$ 이 자주 사용되었다. 본 연구에서는 이 축소구 모델을 사용한다. 또한  $k(T)$ 는 반응율 상수로 온도에 따라 변화하며 Arrhenius 관계식 ( $k(T) = A \exp(-E/RT)$ )로 근사되고 식(2)를  $k(T)$ 에 대하여 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{\beta}{f(\alpha)} \frac{d\alpha}{dT} = k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{3}$$

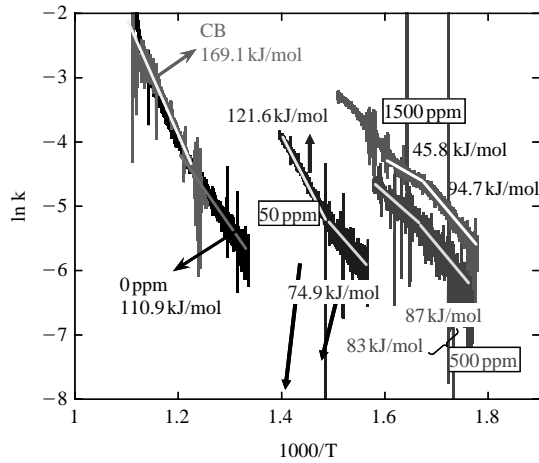
위 식에서 A는 반응 전구계수 (Prefactor), E는 반응 활성화에너지 그리고 R는 기체상수이다. 식 (3)에 로그를 취하면 다음 식과 같다.

$$\ln\left(\frac{\beta}{f(\alpha)} \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(k) = \ln(A) - \frac{E}{RT} \tag{4}$$

이에 동적 열분석 결과로부터 식(4)의 좌변은 온도의 역수에 선형적으로 반비례하게 되고 선형 피팅된 직선의 기울기로부터 활성화 에너지를 구한다. 본 연구에서 사용된 카본블랙 (CB)과 0, 50, 500, 1,500

ppm으로 페로신을 첨가한 화염 디젤 샘플에 대하여 Arrhenius 선도를 그림 8에 나타내었다. 위 식에서는 온도별 반응도의 변화율  $d\alpha/dT$ 를 사용하므로 그림에서처럼 상당한 변동을 나타내기 때문에, 반응도 변화가 작은 반응초기와 종결직전을 제외한 범위 ( $0.1 \leq \alpha \leq 0.9$ )에 대하여 그림에 표시하였다.

그림 6(a)의 TGA 곡선에서 0 ppm의 화염샘플은 250~450°C의 저온 구간에서 CB에 비하여 이미 반응이 진행되고 있음을 알 수 있고, 그림 8에서 0 ppm 샘플의 반응율이 저온부에서 더 높은 것과 일치한다. 대부분의 반응이 일어나는 450~600°C 구간에서는 거의 같은 반응율을 나타낸다. 특히, CB의 산화반응



**Figure 8.** Arrhenius plot of carbon black and flame soots at different ferrocene additions.

은 거의 전범위에서 선형의 Arrhenius 관계로 나타난 것에 비하여, 0 ppm 화염 샘플의 산화반응은 저온부에서 낮은 그리고 고온부에서 높은 활성화 에너지로 구분되어 발생한다. Fe의 첨가량을 50 ppm으로 높이면, 저온부와 고온부의 활성화 에너지는 74.9 kJ/mol과 121.6 kJ/mol로 각각 현저히 감소한다. 첨가량을 500, 1,500 ppm으로 더 증가하면, 특히 고온반응이 활성화에너지 감소에 의하여 가속되는 것으로 나타난다.

이를 기존에 보고된 활성화 에너지와 비교하기 위하여, 디젤입자, 화염 입자, CB 등의 다양한 탄소계열 입자에 대하여 보고된 산화반응 활성화 에너지를 촉매의 유무를 중심으로 표 1에 요약하였다. 촉매가 없는 경우, 상용샘플인 CB의 활성화 에너지는 150~170 kJ/mol 정도의 값을 가지므로 본 연구의 169.1 kJ/mol과 거의 일치한다. 반면에, 표 1에서 디젤 입자는 엔진 로드, 측정법, 사전 열처리 유무에 따라 촉매가 없는 경우에도 64~210 kJ/mol로 넓게 분포한다. 화염 입자(Soot)은 140~170 kJ/mol 정도의 활성화 에너지가 보고되었는데, 본 연구의 저온부(110.9 kJ/mol) 보다는 고온부와 더 가깝다. 기존의 화염 입자는 메탄, 아세틸렌 등의 산화반응을 통하여 생성된 탄소입자이지만, 본 연구에서는 화염중 디젤 액적을 분무/연소를 통하여 생성된 입자를 사용하였기에 오히려 디젤입자의 특성에 좀 더 가까운 특성을 나타내는 것으로 사료된다. 표 1에서 촉매를 투여한 경우 활성화 에너지가 10~100 kJ/mol 정도 감소하는 것을 볼 수 있다. 본 연구에서는 페로신을 첨가하여 저

**Table 1.** Comparisons of activation energies of oxidation reaction of various carbon-based particles in the absence or presence of catalysts from literatures.

References	Origin of the samples	Catalyst	E [kJ/mol]	
			Absence of catalyst	Presence of catalyst
Lahaye <i>et al.</i> (1996)	Soot	CeO <sub>2</sub>	170	120
Stanmore <i>et al.</i> (1999)	Diesel PM	CeO <sub>2</sub>	210	210
Ciambelli <i>et al.</i> (1994)	CB	Cu-V-K	151	100
Du <i>et al.</i> (1990)	Soot	Ca	145	120
Bokova <i>et al.</i> (2004)	CB	CeO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	163	63
Kim <i>et al.</i> (2005)	Soot	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	162	116
Jung <i>et al.</i> (2005)	Diesel PM	CeO <sub>2</sub>	110	102
Yezerets <i>et al.</i> (2003)	Diesel PM	—	64~126	—
Smith (1978)	Soot	—	142	—
Neeft <i>et al.</i> (1997)	CB	—	168	—

온부에서 약 15~35 kJ/mol의 활성화 에너지 감소와 고온부에서 45~115 kJ/mol의 감소를 확인하였다. 기존 연구의 결과와 정성적으로 일치하는 경향을 나타내지만, 촉매효과는 저온부보다 고온부에서 주로 발생되며, 저온부에서 50 ppm을 경계로 더 많은 촉매의 투여는 저온반응의 촉진에는 크게 영향을 미치지 못하는 것을 알 수 있다. 본 논문의 나머지에서 그 차이를 규명하고자 한다.

### 3. 4 디젤분무 화염입자의 저온 촉매-산화반응 특성과 표면 성분의 관계

열중량 분석법(TGA)의 원리를 고려할 때, 저온부에서의 반응도의 차이는 실제 산화반응 또는 휘발성 물질(H<sub>2</sub>O 또는 Solid Organic Fraction(SOF))의 증발에 의해서도 설명될 수 있다. 실제 반응에 기인한 것인지 확인하기 위하여 각 샘플을 300°C로 등온 가열할 때, 발생된 가스의 조성을 Gas-Cell FTIR을 이용하여 측정하였다. 그림 9(a-c)에 CB, 0 ppm과 50 ppm 샘플로부터 발생된 가스의 FTIR 분광결과를 나타내었다. CB에 비하여 0 ppm의 화염샘플로부터 저온에서 좀더 많은 CO<sub>2</sub>가 생성된다. 그러나 3,500~4,000 cm<sup>-1</sup>의 흡수 밴드를 가지는 수증기양은 거의 같으므로 초기 입자에 포함된 수분의 양은 유사할 것으로 생각된다. 또한 Stanmore *et al.* (1999)에 의하면 저속으로 가열시 SOF는 산화되기 보다는 증발한다. 이를 고려할 때, FTIR 분광에서 기상의 SOF성분이 관찰되지 않았기 때문에, 당초 입자에 미미한 양으로 존재하여 그림 6(a)에서 CB 대비 0 ppm 샘플의 저온 반응도의 차이를 설명하지는 않을 것으로 사료된다.

촉매가 첨가되지 않은 화염입자 또는 디젤입자의 산화반응은 입자 표면에서 주위 산소의 화학흡착, 표면산화복합체(Surface Oxygenated Complex, SOC)의 생성, SOC의 탈착에 의한 CO/CO<sub>2</sub>의 생성 등 단계적으로 발생한다(Ahmed *et al.*, 1987; Du *et al.*, 1990; Li *et al.*, 1998). 이 때 산소의 화학흡착과 SOC의 형성이 가장 느린 반응으로 전체 산화반응율을 결정(rate-determining)하는 단계로서 받아들여지고 있다. (de Soete, 1988; Mul *et al.*, 1998) 또한 저온 산화반응 중 입자의 미세구조가 변화하여 마이크로 스트레인(Microstrain)이 생성되므로, 또 다른 영향인자로서 산화반응율의 변화를 야기한다(Walker, 1990; Ishiguro *et al.*, 1991; Song *et al.*, 2006a) 이 모든 것은 무

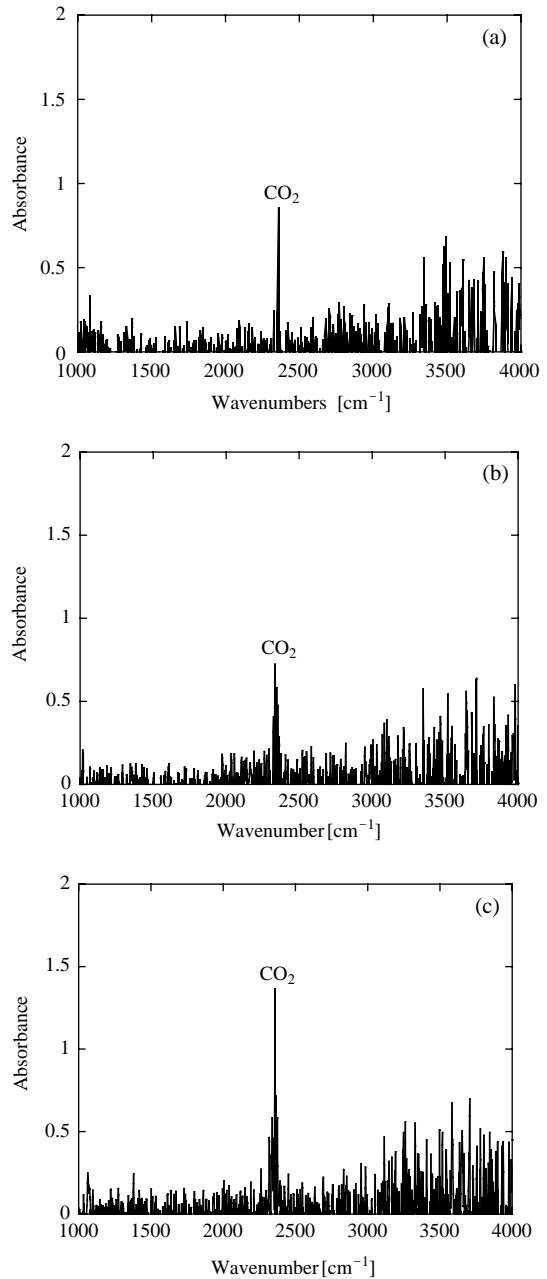


Figure 9. Quantitative determination of evolving gas composition during soot particle oxidation.

촉매의 디젤입자 또는 화염입자에 대한 것이고, 촉매의 존재 하에서도 같은 역할을 수행하는지 확인해볼 필요가 있다.

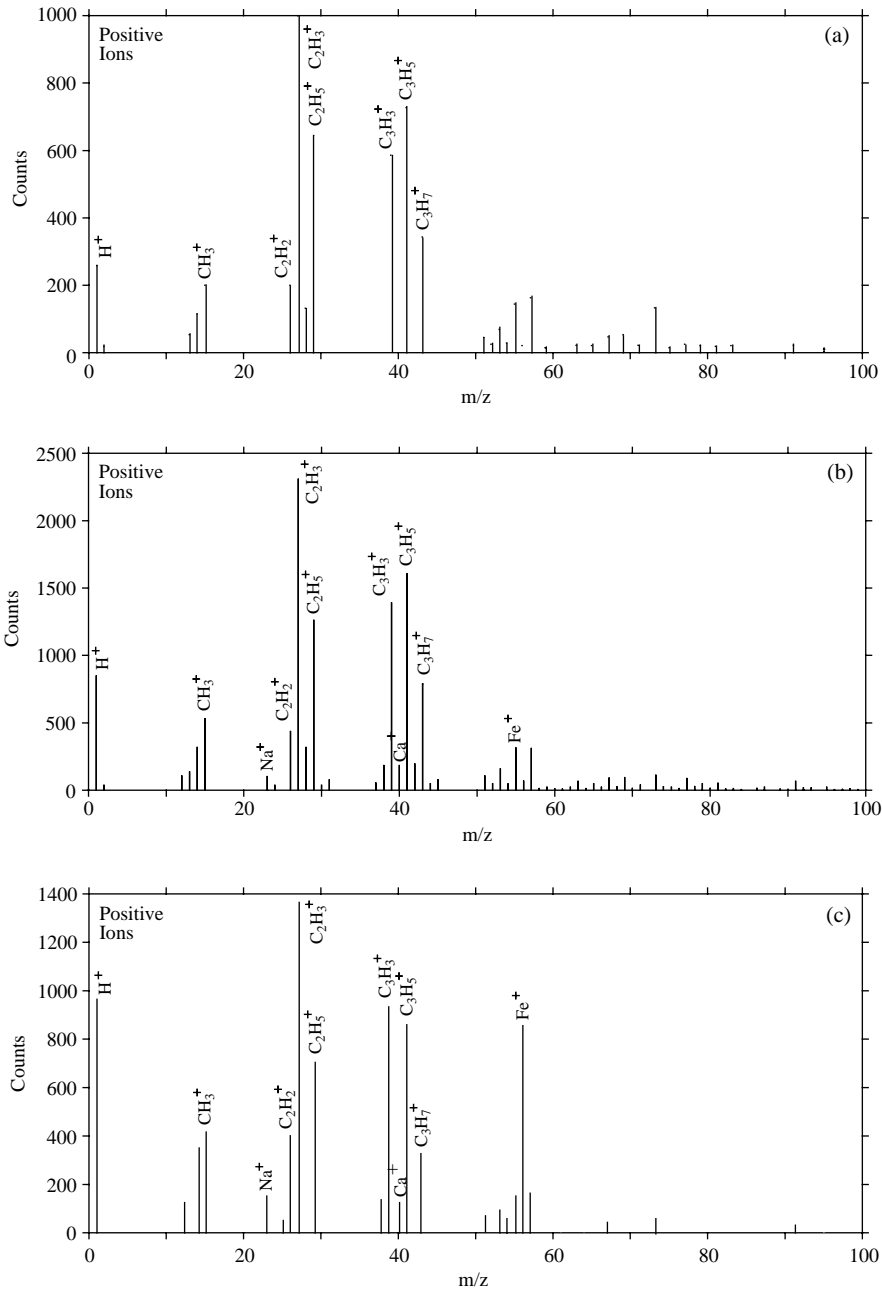


Figure 10. Positive SIMS spectra for (a) carbon black, (b) 0 ppm-Fe doped, (c) 500 ppm-Fe doped flame soot particles.

먼저 CB, 0 ppm, 50 ppm, 500 ppm 샘플의 표면성분을 SIMS를 이용하여 분석하여 양이온 SIMS 분광결과를 그림 10(a-c)에 나타낸다. 지면 관계상 50 ppm은 생략한다. 전체적인 분광 특성은 Kirchner *et al.*

(2003)의 디젤 배출 입자의 표면특성과 유사하다. 그림 10(a)와 (b)를 비교하면, SOF 성분이 화염샘플에서 더 많이 나타나고, 특히 화염샘플에서만 Na와 Ca의 알칼리 금속과 Fe 성분이 미량 발견되고 0 ppm과

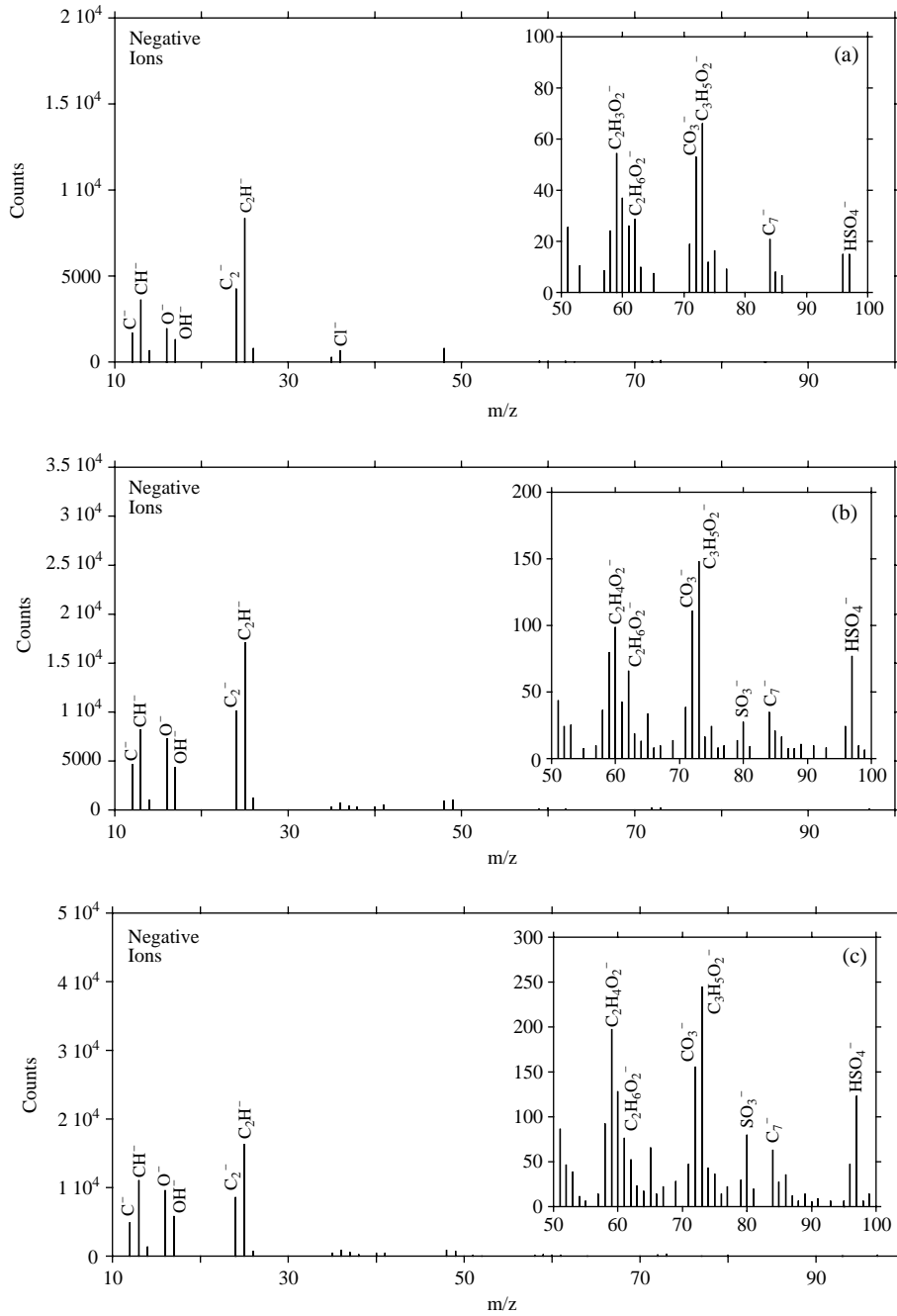


Figure 11. Negative SIMS spectra for (a) carbon black, (b) 0 ppm-Fe doped, (c) 50 ppm-Fe doped flame soot particles.

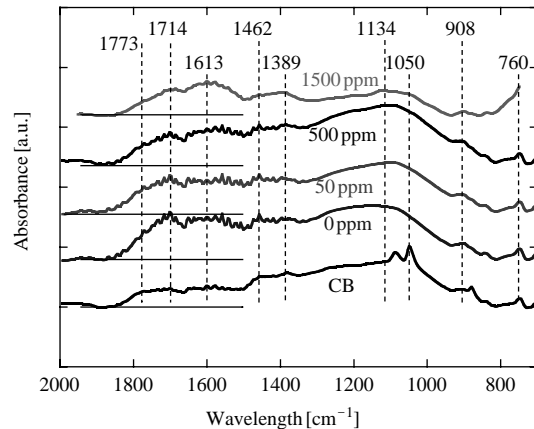
500 ppm 샘플의 그림 10(b)와 (c)에서 알칼리 금속 성분의 양은 거의 같다. 따라서 알칼리 금속은 분무/

연소되는 디젤유 자체에 포함되었던 미량 성분으로 사료되며, Ca 등과 같이 반응물을 향상시키는 산화촉

매로서 알려져 있다 (Du *et al.*, 1990; Neeft *et al.*, 1998) 이점은 CB와 0 ppm 화염 입자 샘플의 저온 반응도의 차이를 설명할 수 있다. 페로신 첨가량을 50 ppm과 500 ppm으로 증가할 때, Fe의 Peak이 급격히 증가한다. SIMS는 조사한 이온의 투과 깊이가 수 나노미터에 불과해 주로 표면조성 분석에 사용되므로 입자의 표면근처에 Fe 성분이 증가함을 나타낸다. 이때, 첨가량을 증가하면 SOF 성분이 다소 감소하여 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 SOF의 산화를 촉진한다고 보고한 Neri *et al.* (1997)의 결과와 같은 경향을 보이는 것 같다.

SOC의 증가유무를 판단하기 위하여 음이온 SIMS 결과를 그림 11에 제시한다. CB와 0 ppm 화염샘플을 비교(그림 11(a, b))하면 화염샘플에 SOF 성분이 더 많다. 음이온 SIMS에서는 50 ppm으로 페로신을 추가하여도 그림 11(b-c)에서처럼 SOF의 변화는 거의 없다. 삽입된 확대그림에서, CB에 비하여 화염샘플에 황산화물 Peak이 높은 것은 황이 미량 포함된 디젤 유를 분무/연소시켰기 때문이다. 질량/대전 비가 59와 73인 두 Peak은 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>와 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>로 규명되었고 두 종류의 Lactone, 즉 β-propiolactone과 γ-butyrolactone에 아주 가깝다. 또한 72 m/z 위치의 Peak은 Carbonate 성분으로 규명될 수 있다. Lactone은 탄소의 표면에 화학흡착된 SOC 성분중 특히 저온에서 불안정하여 N<sub>2</sub> 분위기에서도 해리되어 (Mul *et al.*, 1998) 무게감소를 유발한다. 이 SOC Peak은 CB보다 0 ppm의 화염샘플에서 더 크고 페로신을 첨가하면 더 커지므로 흥미롭게도 그림 8의 저온 산화반응부에서 활성화에너지의 감소와 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다. 비록 지면관계상 그림으로 제시하지는 않았지만 500 ppm 이상 증가하면 다시 SOC Peak이 감소하였고, 그림 8에서 500, 1,500 ppm으로 Fe 첨가량을 증가할 때 저온반응의 활성화 에너지가 다시 증가하는 것과 일치한다.

이러한 관점에서 샘플별로 lactone의 변화를 FTIR로 측정하였고 KBr로 희석된 CB, 0 ppm, 50 ppm, 500 ppm, 1,500 ppm 샘플에 대한 FTIR 분광 결과를 그림 12에 제시한다. Mul *et al.* (1998)은 다양한 전이 금속을 CB와 8:1의 무게비로 혼합한 후 부분 산화시킨 촉매함유 샘플을 질소에서 가열하면서 FTIR 분광을 측정하였다. 그들은 표 2에서 정리한 바와 같이 1,735 cm<sup>-1</sup>와 1,423 cm<sup>-1</sup> 위치의 lactone과 dimeric acid가 소모될 때, 1,857 cm<sup>-1</sup> (cyclic acid), 926 cm<sup>-1</sup>



**Figure 12.** FTIR spectra of carbon black, and 0 ppm-, 50 ppm-, 500 ppm- and 1,500 ppm-Fe doped flame soot particles; horizontal lines are drawn for comparison of each peak height.

**Table 2.** Oxidation responses of surface oxygenated complexes and their corresponding FTIR peaks of carbon black during oxidation (Mul *et al.*, 1998).

Absorption band [cm <sup>-1</sup> ]	Peak assignments	Variations during heating in N <sub>2</sub>
2300~4000	Carboxylic acid hydroxylic acid	—
1857	Cyclic acid anhydrides	Increase
1793	Cyclic acid anhydrides	—
1763~1738	Lactone (C=O)	Decrease
1617	Quinones (C=O)/ Carbon framework (C=C)	—
1423	Dimeric acid	Decrease
1500~1630	Carbon framework (C=C)	—
1300~1500	Carbonates	—
1000~1350	Ethers (C-O-C)	—
926	Epoxides	Increase
731	Aromatic C-H	—

(epoxidic acid)의 Peak이 증가함을 관찰하여 lactone을 가장 활성화된 SOC로 주장하였다. 그림 12에서 0 ppm 화염샘플의 lactone (1,714 cm<sup>-1</sup>)과 quinone (1,613 cm<sup>-1</sup>)이 CB에 비해 높은 함량을 나타낸다. 이는 전술한 SIMS의 결과와 일치한다. 그러나, 화염샘플에서 페로신 첨가량을 0 ppm에서 50 ppm으로 늘릴 때, SIMS의 결과와는 다르게 lactone과 quinone이 미량 감소한다. FTIR은 투과성이 큰 전외선 영역

에서 입자 전반에 걸친 lactone 함량을 측정하므로, 0에서 50 ppm으로 페로신을 첨가하면 입자의 내부의 lactone이 미량 감소하는 것으로 생각된다. 반면에, SIMS에서 측정가능한 투과깊이는 1~10 nm에 불과하므로 입자의 표면에 생성된 lactone, 즉 활성 SOC (SIMS 결과)를 측정하게 되고, 페로신을 첨가하면 표면의 활성 SOC가 더 증가한 것으로 사료된다. 후술할 반응모드를 고려하면, 본 연구에서 사용된 샘플은 표면산화에 의해 주도되므로, SIMS 결과가 전체 반응율을 더 잘 나타낸다고 볼 수 있다. 첨가량을 50 ppm에서 500, 1,500 ppm으로 현격히 늘리면 표면과 입자 내부 모두 lactone과 quinone이 감소하는 것을 SIMS와 FTIR의 결과로부터 알 수 있고, 그림 8의 저온반응의 활성화 에너지가 74.9, 87, 94.7 kJ/mol로 증가하는 것의 부분적인 이유가 된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는, 페로신을 첨가한 디젤유를 수소-공기 확산화염에 분무하여 Fe 계열의 촉매 담지 화염입자를 생성하여 1) 촉매의 투여량에 따라 화염중 입자 배출의 원천 저감, 2) 화염입자의 산화반응 특성의 향상 등 촉매효과의 정량화, 3) 화염입자의 물리/화학적 특성화 등을 연계하여 저온과 고온에서 촉매현상을 규명하였다. 페로신 첨가량을 증가할 때, 산화 반응율이 크게 향상되고 활성화 에너지가 크게 감소함을 관찰하였고 특히 저온에서 촉매의 존재로 인한 활성 SOC의 생성과 결정성의 저하 등이 원인이 되었다.

#### 감사의 글

이 연구는 한전 전력기반조성사업센터 지원의 부산대학교 화력발전에너지분석기술센터 사업과 산업자원부 지원의 “미래형 자동차 배기가스 제로화 기술개발”과제의 일부로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

Ahmed, S., Back, M.H., and Roscoe, J.M. (1987). A kinetic

model for the low temperature oxidation of carbon, *Combustion and Flame*, 70, 1-16.

Bonnefoy, F., Gilot, P., Stanmore, B.R., and Prado, G. (1994). A comparative study of carbon black and diesel soot reactivity in the temperature range 500~600°C; effects of additives, *Carbon*, 32, 1333-1340.

Bouchez, M., and Denenthon, J.B. (2000). Strategies for the control of particulate regeneration, *SAE Technical Paper*, 2000-01-0472.

Cheng, A., and Harriott, P. (1986). Kinetics of oxidation and chemisorption of oxygen for porous carbons with high surface area, *Carbon*, 24, 143-150.

Christensen, R., Hansen, M.B., Schramm, J., Binderup, M.-L., and Jorgensen, V. (1996). Mutagenic activity of the soluble organic fraction of exhaust gas particulate from direct injection diesel engine, *SAE Technical Paper*, 961977.

Ciambelli, P., Corbo, P., Parrella, P., Sciato, M., and Vaccaro, S. (1990). Catalytic oxidation of soot from diesel exhaust gases: 1. Screening of metal oxide catalysts by TG-DTG-DTA analysis, *Thermochimica Acta*, 162, 83-89.

Ciambelli, P., d'Amore M., and Palma, V. (1993a). Low temperature carbon particulate oxidation on a Cu/V/K catalyst. *Catalysis Today*, 17, 71-78.

Ciambelli, P., d'Amore M., Palma, V., and Vaccaro, S. (1994). Catalytic combustion of an amorphous carbon black, *Combustion and Flame*, 99, 413-421.

Cook, S.L. (2000). Secondary emissions when using fuel additives for regeneration, In 4th International ETH Conference on Nanoparticle Measurement, *OCTEL*, 52.

Criado, J.M., Ortega, A., and Gotor, F. (1990). Correlation between the shape of controlled-rate thermal analysis curves and the kinetics of solid-state reactions, *Thermochimica Acta*, 157, 171-179.

Dementhon, J.-B., Martin, B., Richards, R., Rush, M., Williams, D., Bergonzini, L., and Morelli, P. (1997). Novel additive for particulate trap regeneration, *Revue de L'institut Francais du Petrole*, 52(4), 441-452.

De Soete, G. (1988). Catalysis of soot combustion by metal oxides, In *Western states section meeting*, Salt Lake City, March, The Combustion Institute, pp. 21-22,

Du, Z., Sarafim, A.F., and Longwell, J.P. (1990). Activation energy in temperature-programed desorption: Modelling and application to the soot-oxygen system,

- Energy and Fuels*, 4, 296-302.
- Ettarh, C., and Galwey, A.K. (1995). Thermal analysis of anhydrous mixtures of calcium nitrate and selected metal oxides, *Thermochimica Acta*, 261, 125-139.
- Floess, J.K., Longwell, J.P., and Sarofim, A.F. (1988). Intrinsic reaction kinetics of microporous carbons. 2. Catalyzed chars, *Energy and Fuels*, 2, 756-764.
- Garo, A., Prado, G., and Lahaye, J. (1990). Chemical aspects of soot particles radiation in a laminar methane-air diffusion flame, *Combust. Flame*, 79, 226-233.
- Higgins, K.J., Jung, H., Kittelson, D.B., Roberts, J.T., and Zachariah, M.R. (2003). Kinetics of diesel nanoparticle oxidation, *Environmental Science and Technology*, 37, 1949-1954.
- Howard, J.B., and Kausch, W.J. (1980). Soot control by fuel additives, *Progress in Energy and Combustion Science*, 6, 263-276.
- Ishiguro, T., Suzuki, N., Fujitani, Y., and Morimoto, H. (1991). Microstructural changes of diesel soot during oxidation, *Combustion and Flame*, 85, 1-6.
- Ismail, I.M.K., and Walker, Jr. P.L. (1989). Detection of low temperature carbon gasification using DSC and TGA, *Carbon*, 27, 549-559.
- Jiang, W., Nadeau, G., Zaghbi, K., and Kinoshita, K. (2000). Thermal analysis of the oxidation of natural graphite-effect of particle size, *Thermochimica Acta*, 351, 85-93.
- Jung, H., Kittelson, D.B., and Zachariah, M.R. (2003). The influence of engine lubrication oil on diesel nanoparticle emissions and kinetics of oxidation, *SAE Technical Paper*, 2003-01-3179.
- Jung, H., Kittelson, D.B., and Zachariah, M.R. (2004). Kinetics and visualization of soot oxidation using transmission electron microscopy, *Combustion and Flame*, 136, 445-456.
- Jung, H., Kittelson, D.B., and Zachariah, M.R. (2005). The influence of a cerium additive on ultrafine diesel particle emission and kinetics of oxidation, *Combustion and Flame*, 142, 276-289.
- Kasper, M., Siegmann, K., and Sattler, K. (1999). The influence of fuel additives on the formation of carbon during combustion, *Journal of Aerosol Science*, 30, 217-225.
- Kim, S.H., Fletcher, R.A., and Zachariah, M.R. (2005). Understanding the difference on oxidative properties between flame and diesel soot nanoparticles: The role of metals, *Environmental Science and Technology*, 39(11), 4021-4026.
- Kirchner, U., Vogt, R., Natzeck, C., and Goschnick, J. (2003). Single particle MS, SNMS, SIMS, XPS, and FTIR spectroscopic analysis of soot particles during AIDA campaign, *Journal of Aerosol Science*, 34, 1323-1346.
- Kittelson, D.B., Watts, W.F., and Johnson, J.P. (2006). On-road and laboratory evaluation of combustion aerosols-Part 1: Summary of diesel engine results, *Journal of Aerosol Science*, 37, 913-930.
- Lahaye, J., Boehm, P., and Ehrburger, P. (1994). Metallic additives in soot formation and post-combustion. In *Soot formation in combustion: mechanisms and models*, Bockhorn, H., Berlin, Springer, pp. 307-315.
- Lahaye, J., Boehm, P., Chambrion, P., and Ehrburger, P. (1996). Influence of cerium oxide on the formation and oxidation of soot, *Combustion and Flame*, 104, 199-207.
- Lee, D., and Choi, M. (2002). Coalescence enhanced synthesis for nanoparticles to control size, morphology and crystalline phase at high concentrations, *Journal of Aerosol Science*, 33, 1-16.
- Lee, D., Miller, A., Kittelson, D.B., and Zachariah, M.R. (2006). Characterization of metal-bearing diesel nanoparticles using single-particle mass spectrometry, *Aerosol Science and Technology*, 37, 88-110.
- Lee, E.J., Oh, K.C., and Shin, H.D. (2005). Soot formation in inverse diffusion flames of diluted ethene, *Fuel*, 84, 543-550.
- Lee, K.B., Thring, M.W., and Beer, J.M. (1962). On the rate of combustion of soot in a laminar soot flame, *Combustion and Flame*, 6, 137-145.
- Li, C., Minh, C.L., and Brown, T.C. (1998). Kinetics of CO and CO<sub>2</sub> evolution during the temperature-programmed oxidation of coke deposited on cracking catalysts, *Journal of Catalysis*, 178, 275-283.
- Mahadevan, R., Lee, D., Sakurai, H., and Zachariah, M.R. (2002). Measurement of condensed phase reaction kinetics in the aerosol phase using single particle mass spectrometry, *The Journal of Physical Chemistry. A*, 106, 11083-11092.
- Mayer, A., Czerwinski, J., Matter, U., Wyser, M., Scheidegger, P., Kieser, D., and Weidhofer, J. (1998). VERT: diesel nano-particulate emissions: properties and reduction strategies. Society of Automotive Engineers, *SAE Technical Paper*, 980539.
- McClure, B.T., Bagley, S.T., and Gratz, L.D. (1992). The influence of an oxidation catalytic converter and fuel



- composition in the chemical and biological characteristics of diesel exhaust emission, *SAE Technical Paper*, 920854.
- Muhle, H. (1999). Toxic and carcinogenic effects of fine particles-observation and hypotheses. In *International ETH workshop on nanoparticle measurement*, Zurich, ETH, Paper 2.
- Mul, G., Neeft, J.P.A., Kapteijn, F., and Moulijn, J.A. (1997). Catalytic oxidation of model soot by chlorine based catalyst, In *CaPOC 4*, Brussels, pp. 323-332.
- Mul, G., Neeft, J.P.A., Kapteijn, F., and Moulijn, J.A. (1998). The formation of carbon surface oxygen complexes by oxygen and ozone; the effect of transition metal oxides. *Carbon*, 36, 1269-1276.
- Nagle, J. (1992). *Fifth conference on carbon*, Strickland-Constable R.F., London: Pergamon Press, pp. 154.
- Neeft, J.P.A., Makkee, M., Moulijn, and J.A. (1996). Catalysts for the oxidation of soot from diesel exhaust gases. I. An exploratory study. *Applied Catalysis B*, 8, 57-78.
- Neeft, J.P.A., Nijhuis, T.X., Smakman, E., Makkee, M., and Jacob, A.M. (1997). Kinetics of the oxidation of diesel soot, *Fuel*, 76, 1129-1136.
- Neeft, J.P.A., Makkee, M., and Jacob A.M. (1998). Catalytic oxidation of carbon black-I. Activity of catalysts and classification of oxidation profiles, *Fuel*, 77, 111-119.
- Neri, G., Bonaccorsi, L., Donato, A., Milone, C., Musolino, M.G., and Visco, A.M. (1997). Catalytic combustion of diesel soot over metal oxide catalysts, *Applied Catalysis B*, 11, 217-231.
- Osswald, S., Flahaut, E., and Gogotsi, Y. (2006). In situ Raman spectroscopy study of oxidation of double- and single-wall carbon nanotubes, *Chemistry of Materials*, 18, 1525-1533.
- Otto, K., Sieg, M.H., Zinbo, M., and Bartosiewicz, L. (1980). The oxidation of soot deposits from diesel engines, *SAE Technical Paper*, 800336.
- Rakaszawski, J.F., and Parker, W.E. (1964). The effect of group IIIA-IVA elemental and their oxides on graphite oxidation, *Carbon*, 2, 53-63.
- Ritrievi, K.E., Longwel, J.P., and Sarofim, A.F. (1987). The effects of ferrocene addition on soot particle inception and growth in premixed ethylene flames, *Combustion and Flame*, 70, 17-31.
- Setzer, G., Schutz, W., and Schuth F. (1993). Transition metal compound oxide catalysts for lowering the light-off temperature of particles from diesel exhaust. In *Proceedings 10th international congress on catalysis*, Budapest, Hungary, Amsterdam, Elsevier, pp. 2629-2632.
- Silva, I.F., and Lobo, L.S. (1990). Uncatalysed and MoO<sub>3</sub>-catalysed carbon-oxygen reaction: A kinetic study, *Journal of Catalysis*, 126(2), 489-495.
- Smith, I.W. (1978). The intrinsic reactivity of carbons to oxygen, *Fuel*, 57, 409-414.
- Song, H., Ladommatos, N., and Zhao, H. (2001). Diesel soot oxidation under controlled conditions, *SAE Technical Paper*, 2001-01-3673.
- Song, J., Alam, M., Boehman, A.L., and Kim, U. (2006a). Examination of the oxidation behavior of biodiesel soot, *Combustion and Flame*, 146, 589-604.
- Song, J., Wang, J., and Boehman, A.L. (2006b). The role of fuel-borne catalyst in diesel particulate oxidation behavior, *Combustion and Flame*, 146, 73-84.
- Stanmore, B., Brilhac, J.-F., and Gilot, P. (1999). The ignition and combustion of cerium-doped diesel soot, *SAE Technical Paper*, 1999-01-0115.
- Yezerets, A., Currier, N.W., and Eadler, H.A. (2003). Experimental determination of the kinetics of diesel soot oxidation by O<sub>2</sub>-modeling consequences, *SAE Technical Papers*, 2003-01-1833.
- Van Doorn, J., Meriaudeau, P., Perrichon, V., Chevrier, M., and Gauthier, M. (1992). Effect of support material on the catalytic combustion of diesel soot particulates, *Applied Catalysis B-Environmental*, 1(2), 117-127.
- Vincent, M.W., Richards, P.J., Dementhon, J.B., and Martin, B. (1999). Improved diesel particulate filter regeneration performance using fuel soluble additives. Society of Automotive Engineers, *SAE Technical Paper*, 1999-01-3562.
- Walker, P.L. Jr. (1990). An old but new material revisited, *Carbon*, 28, 261-279.
- Wallis, D.J., Browning, N.D., Megaridis, C.M., and Nellist, P.D. (1996). Analysis of nanometer-sized pyrogenic particles in the scanning transmission electron microscope, *Journal of Microscopy*, 184, 185-194.
- Yan, S., Zhang, D., Gu, N., Zheng, J., Ding, A., Wang, Z., Xing, B., Ma, M., and Zhang, Y. (2005). Therapeutic effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles combined with magnetic fluid hyperthermia on cultured liver cancer cells and xenograft liver cancers, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5(8), 1185-1192.
- Zhang, J., and Megaridis, C.M. (1996). Soot suppression by ferrocene in laminar ethylene/air nonpremixed flames, *Combustion and Flame*, 105, 528-540.