

γ -Al₂O₃ 촉매상에서 가수분해와 산화반응에 의한 SF₆ 촉매분해 특성

이선화, 박노국,[†] 윤석훈, 장원철,[‡] 이태진*

영남대학교 디스플레이화학공학부
712-749 경북 경산시 대동 214-1

[†]영남대학교 청정기술연구소
712-749 경북 경산시 대동 214-1

[‡](주)코캣
153-801서울특별시 금천구 가산동 60-18

(2009년 8월 19일 접수; 2009년 9월 7일 수정본 접수; 2009년 9월 14일 채택)

Catalytic Decomposition of SF₆ by Hydrolysis and Oxidation over γ -Al₂O₃

Sun Hwa Lee, No-Kuk Park,[†] Suk Hoon Yoon, Won Chul Chang,[‡] and Tae Jin Lee*

School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University
214-1 Dae-dong, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea

[†]Institute of Clean Technology, Yeungnam University
214-1 Dae-dong, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea

[‡]KOCAT Inc.
60-18 Gasan-dong, Geumchon-ku, Seoul 153-801, Korea

(Received for review August 19, 2009; Revision received September 7, 2009; Accepted October 14, 2009)

요 약

온실효과를 발생시킬 수 있는 SF₆는 고체 산 촉매상에서 물과 산소에 의해 가수분해 및 산화반응에서 황 및 불소화합물로 분해될 수 있다. 본 연구에서는 SF₆ 제거를 위한 고체 산 촉매로 γ -Al₂O₃가 사용되었으며, 반응온도와 공간속도에 따른 촉매활성이 조사되었다. 가수분해에 의한 촉매활성은 20,000 ml/g_{cat}·h의 공간속도와 973 K이상의 반응온도 조건에서 SF₆ 전화율이 거의 100% 달하는 최대값에 도달하였다. 공간속도가 45,000 ml/g_{cat}·h이하에서 SF₆ 전화율은 최대값이 유지되었다. 한편, 동일한 반응조건에서 산화반응에 의한 SF₆ 전화율은 약 20%정도였다. γ -Al₂O₃는 가수분해과정에서 α -Al₂O₃, 산화반응과정에서 AlF₃로 각각 변화됨을 SEM과 XRD분석에 의해 확인되었다. 산화반응 후 AlF₃는 20 μ m이상 성장되었고, 이들의 촉매활성은 낮은 표면적 때문에 매우 낮아졌다. 그러므로 SF₆의 분해를 위한 촉매반응은 산화반응보다는 가수분해가 유리하다고 판단된다.

주제어 : SF₆ 촉매가수분해, γ -Al₂O₃, AlF₃, α -Al₂O₃

Abstract : SF₆, which has a high global warming potential, can be decomposed to sulfur and fluorine compounds through hydrolysis by H₂O or oxidation by O₂ over solid acid catalysts. In this study γ -Al₂O₃ was employed as the solid acid catalyst for the abatement of SF₆ and its catalytic activity was investigated with respect to the reaction temperature and the space velocity. The catalytic activity for SF₆ decomposition by the hydrolysis reached the maximum at and above 973 K with the space velocity of 20,000 ml/g_{cat}·h, exhibiting a conversion very close to 100%. When the space velocity was lower than 45,000 ml/g_{cat}·h, the conversion was maintained at the maximum value. On the other hand, the conversion of SF₆ by the oxidation was about 20% under the same

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: tjlee@ynu.ac.kr

conditions. The SEM and XRD analyses revealed that the γ -Al₂O₃ was transformed to α -Al₂O₃ during the hydrolysis and to AlF₃ during the oxidation, respectively. The size of AlF₃ after the oxidation was over 20 μ m, and its catalytic activity was low due to the low surface area. Therefore, it was concluded that the hydrolysis over γ -Al₂O₃ was much more favorable than the oxidation for the catalytic decomposition of SF₆.

Keywords : Hydrolytic decomposition of SF₆, γ -Al₂O₃, AlF₃, α -Al₂O₃

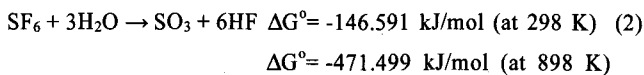
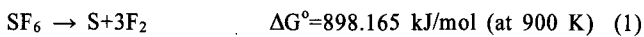
1. 서 론

온실가스 배출에 의해 지구온난화는 더욱 급속도로 진행되고 있다. 국내에서도 전체 온실가스 중 과불화탄소가 차지하는 비중이 해마다 늘고 있어 1999년 개정된 대기환경보전법 시행규칙에 따라 이산화탄소, 메탄, 이산화질소, 수소불화탄소, 육불화황, 염화불화탄소 등을 기후·생태계 변화유발물질로 지정하고 있다. SF₆은 절연성이 뛰어나 변압기, 절연개폐 장치 등의 절연 매체로 사용되며, 국내 주력산업인 전기·전자, 반도체, 자동차산업의 발전에 따라 그 사용이 증가할 것으로 예상된다.

SF₆을 처리할 수 있는 방법으로는 분리, 회수, 분해 등이 있으며, 최근에는 상대적으로 저농도인 SF₆을 처리하기 위해 연소, 열분해, 플라즈마분해 및 촉매분해 등에 초점이 맞추어지고 있다[1]. SF₆는 물리적으로 안정한 기체이지만 수분, 질소, 실리콘, 산소, 수소, 대기 등이 공존하는 환경에서 전기적/열적으로 분해될 때 발생하는 생성물은 모두 독성이 있으며 상당한 부식성을 가지고 있다. 불소 및 황을 포함하는 독성 생성물로는 S₂O₂F₁₀, CF₄, COF₂, F₂, HF, H₂S, NF₃, F₂O, SiF₄, SO₂, S₂F₁₀, SF₄, SO₂F₂, SOF₄, S₂O₂F₁₀ 등이 있다[2-7]. 이러한 생성물의 높은 반응성 및 독성 때문에 장치설계 단계는 매우 중요하다 할 수 있다.

SF₆는 GWP (100-year global warming potential)이 23,900으로써 CO₂가 1인데 비해 상당히 높은 온실효과를 초래한다 할 수 있으며, 또한 200년의 수명을 지니는 CO₂에 비해 SF₆의 수명은 3,200년으로 대기 중에서 오랫동안 지속되는 온실가스로 알려져 있다[2,6,8]. 그러므로 미량의 배출 또한 환경에 지대한 영향을 끼치는 것으로 완벽에 가까운 처리가 요구된다. 분리·회수를 통한 재생 및 제거 단계를 거치고도 제거되지 않은 미량의 가스들에 대한 처리를 알아보기 위해 저농도의 SF₆촉매 분해반응을 조사하였다.

SF₆의 분해과정은 Eq. 1과 같이 진행되는 단순 직접 열분해 반응에서는 양(+)의 값에 해당하는 깃스 자유에너지를 얻을 수 있으며, 이는 비자발적 반응으로 쉽게 분해되지 않는다는 것을 알 수 있다.



이러한 SF₆의 단순 열분해반응으로부터 자발적 반응으로 전환시킬 수 있는 방법으로는 Eq. 2와 같이 가수분해방법이 있다. SF₆와 수분 사이에 진행되는 가수분해 반응은 흡열반응으로써 고온일수록 분해가 용이한 자발적 반응을 유도할 수 있으므로 SF₆ 분해가 빠르게 진행된다. 그러나 고온에서 수행되는 촉매분해 반응에서는 촉매의 열적 안정성을 저하시키는 것으로 알려져 있다.

SF₆ 촉매분해 반응에서 적용 가능한 촉매로는 대부분 고체 산 촉매로 널리 알려져 있으며, 이 중에서도 Al₂O₃촉매가 가장 많이 이용되고 있다[9,10]. 본 연구에서는 상용 γ -Al₂O₃ 촉매를 이용하여 SF₆촉매분해반응을 수행하였다. SF₆분해반응에 있어서 H₂O와 O₂에 대한 영향을 살펴보았다. 또한 가수분해 조건에서의 반응온도, 시간, 그리고 공간속도의 변화에 따른 촉매 활성을 조사하였으며, 반응 전 후 촉매의 특성분석을 수행하였다.

2. 실험

2.1. 실험방법

SF₆분해를 위한 고정층 촉매반응장치를 Figure 1에 나타내었다. 반응물 중 가스상의 물질인 SF₆와 O₂는 유량조절기(mass flow controller, Brooks 5820 E, MFC)를 사용하여 반응기로 주입하였고, 액상인 H₂O는 syringe pump에 의해 0.6 ml/h씩 일정하게 주입되었다. 반응기는 부식에 강한 합금재질인 Inconel-600을 이용하였으며, 반응기에 충전된 촉매층에 열전대를 설치하여 전기로의 온도를 조절하였다. 또한 반응기는 수

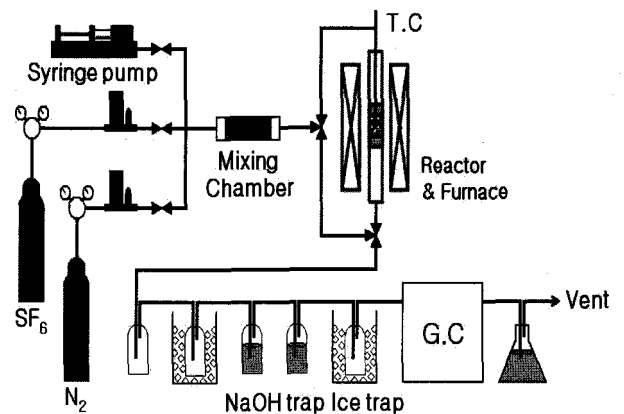


Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus for catalytic decomposition of SF₆.

직형 전기로를 통과하도록 수직으로 설치하였다. 반응기 전단 부에는 heating band가 장착되어 가열이 가능한 mixing chamber를 설치하였으며, SF₆의 가수분해를 위해 수분을 기화시켜 SF₆와 혼합되어 반응기로 유입되도록 하였다. 분해 생성물에 의한 배관의 막힘과 장비 손상을 방지하기 위하여 반응기 후단과 분석장비 사이는 테프론 재질의 튜브를 이용하였으며, NaOH 수용액 트랩을 설치하였다. 촉매분해반응은 상용 γ -Al₂O₃(Strem Chemicals Inc.)을 이용하여 N₂ 흐름 하에 반응 온도 773-1073 K 범위에서 반응실험을 수행하였다. 분해물질인 SF₆는 5,000 ppm로 고정하였고 N₂를 희석기체로 총 유량 100 cm³/min로 공간속도 20,000-60,000 ml/g_{cat}·h 범위에서 수행하였다. 반응 전과 후에 얻어지는 반응물 및 생성물들은 Hayesep Q (8 ft-length, 1/2 inch-O.D)칼럼과 열전도도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)가 장착된 기체크로마토그래피(Donam Ins., DS6200 model)를 반응기 후단과 온라인으로 연결하여 실시간으로 정성 및 정량분석하였다. SF₆전화율은 Eq. 3으로 계산하였다.

$$SF_6 \text{ Conversion} = (F_{SF6in} - F_{SF6out}) / F_{SF6in} \times 100 \quad (3)$$

2.2. 촉매의 특성분석

반응 전후 촉매의 결정성 변화를 살펴보기 위해 XRD (X-ray diffractometer, PANalytical Division) 분석을 수행하였다. 전압과 전류는 40 kV, 30 mA이고, 0.16 degree/min의 주사속도, 2θ = 10-80°의 범위에서 측정하였다. 촉매의 표면적은 고순도 He의 흐름 하에서 473 K로 2시간 이상 전처리 후, 액체질소 온도 하에서 질소흡착 BET (BET surface area analyzer, GEMINI 2375, Micromeritics)를 사용하여 P/P₀ = 0.05-0.3 범위 내에서의 측정하였다. 촉매 표면의 미세한 구조를 관찰하기 위해 EDS가 장착된 전계방사형 주사전자현미경 (FE-SEM/EDS, HITACHI, LTD)을 이용하였다. 반응 후 부산물을 분석하기 위해 사용한 FT-IR (Fourier transform infrared spectrometer, FTS-3000MX Excalibur)는 기체 포집기를 사용하여 기상의 반응 부산물을 wavenumber = 550-4,000 cm⁻¹ 범위에서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응온도 따른 촉매의 활성

가수분해와 산화반응을 위하여 반응물로 SF₆와 함께 H₂O와 O₂를 각각 반응기로 공급하였다. 반응물은 SF₆ : H₂O = 0.5 : 12.5, SF₆ : O₂ = 0.5 : 8.8의 부피비(vol%)로 공급하였으며, 공간속도는 N₂를 balance gas로 이용하여 20,000ml/g_{cat}·h으로 고정하였다. 반응온도에 따른 γ -Al₂O₃의 촉매활성을 조사하였으며, 반응온도는 773 ~ 1,073 K 범위에서 50 K간격으로 관찰하였다. 각각의 반응온도 조건에서 촉매분해반응에 의한 SF₆전화율을 Figure 2에 나타내었다. 반응온도가 증가될수록

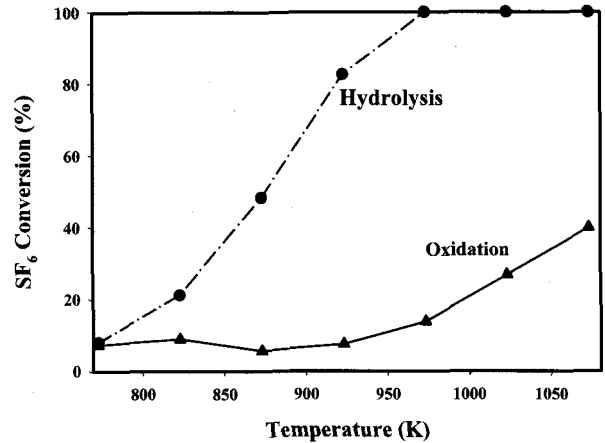


Figure 2. SF₆ conversions in the hydrolysis and oxidation at various temperatures.

SF₆전화율은 증가되었는데, 가수분해의 경우 973 K에서 SF₆전화율이 100%까지 증가되었다. 반면, 산화반응의 경우에는 973 K 까지 10%정도의 낮은 SF₆의 전화율이 유지되었으며, 973 K 보다 높은 온도영역에서는 반응온도가 증가될수록 전화율도 서서히 증가되는 경향을 나타내었다.

반응온도에 따른 SF₆전화율을 비교한 결과 973 K에서 SF₆를 거의 100% 분해 제거할 수 있는 최소반응온도임을 확인하였으며, 산화반응에서보다 가수분해반응에 의한 SF₆분해가 더욱 유리함을 알 수 있었다.

3.2. 반응시간에 대한 γ -Al₂O₃의 SF₆ 분해활성

SF₆분해를 위한 γ -Al₂O₃의 장기성능실험이 수행되었다. 반응후 100 h 동안 가수분해 및 산화반응에서 SF₆촉매분해반응에 의한 SF₆전화율을 Figure 3에 나타내었다. 반응물은 SF₆:H₂O = 0.5:12.5, SF₆:O₂ = 0.5:8.8의 부피비(vol%)로 주입하였으며, 공간속도는 20,000ml/g_{cat}·h으로 고정하였다. 반응온도에 따른 SF₆분해 실험으로부터 얻어진 결과와 마찬가지로

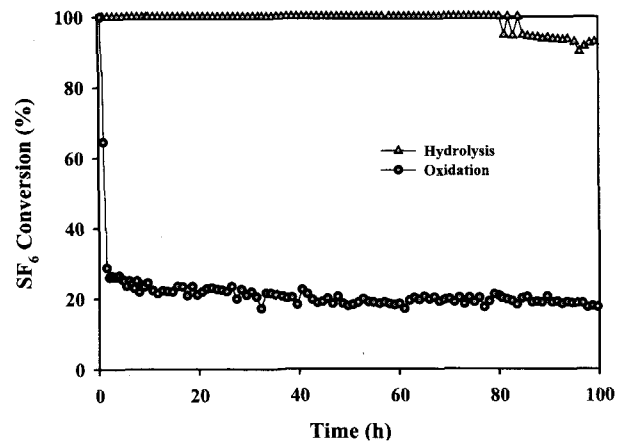


Figure 3. SF₆ conversions in the hydrolysis and oxidation for 100 h at 973 K.

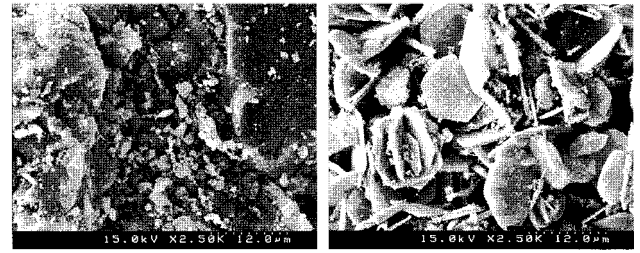
Table 1. BET surface area of fresh and reacted catalysts by hydrolysis and oxidation for catalytic decomposition of SF₆

Catalysts	BET surface area(sq. m/g)	
	Hydrolysis	Oxidation
Fresh	141	
Reacted	40	7

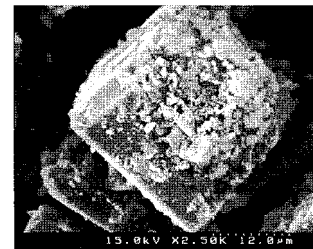
로 973 K에서 SF₆전화율은 가수분해와 산화반응에서 80 h 동안 각각 100%와 20% 정도인 것으로 나타났다. 한편 가수분해의 경우 80 h이후부터 SF₆전화율이 약 90% 정도까지 감소되었으며, 산화반응의 경우도 초기반응에서부터 서서히 SF₆전화율이 감소되는 경향이 나타났다.

Figure 3에 나타난 바와 같이 SF₆전화율의 감소에 대한 촉매적 변화를 알아보기 위하여 100 h 반응 후 촉매의 SEM, XRD, 그리고 BET 표면적 분석 등의 물성변화를 관찰하였다. 가수분해반응 후 SEM분석에 의해 관찰된 촉매의 표면은 Figure 4에 나타난 것과 같이 육각형의 판상구조로 변화되었으며, 산화반응 후 촉매의 형상은 육면체의 큰 결정으로 변화된 것으로 확인되었다. 두 반응에서 SF₆를 분해하는 동안 γ -Al₂O₃는 결정구조가 상당히 변화된 것으로 나타났다.

촉매의 구조적 변화를 조사하기 위하여 반응 전후 촉매의 XRD분석에 의한 결정구조를 Figure 5에 나타내었다. XRD분석에서 나타난 바와 같이 가수분해반응 후 촉매의 대부분이 α -Al₂O₃인 것을 알 수 있었으며, 산화반응 후 촉매는 대부분 AlF₃로 확인되었다. γ -Al₂O₃를 이용한 PFC 분해반응에서 촉매는 반응 후 생성물인 HF에 의해 그 형태가 AlF₃를 거쳐 α -Al₂O₃로 촉매변형이 일어난다고 한다[9].

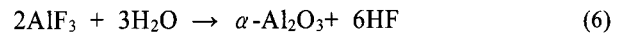
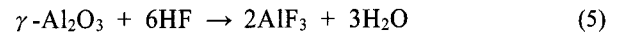


(a) (b)



(c)

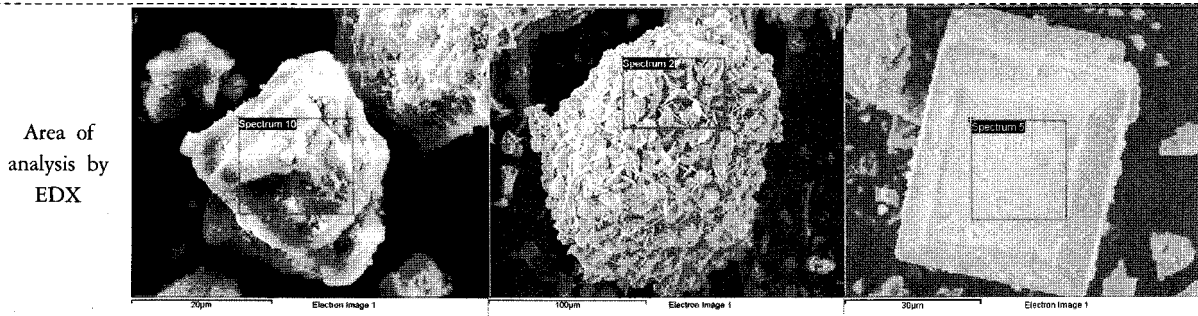
Figure 4. SEM images of (a) fresh γ -Al₂O₃ and (b) the catalysts after hydrolysis and (c) the catalysts after oxidation for 100 h at 973 K.



일반적으로 γ -Al₂O₃는 1,470 K 이상의 고온에서 열처리될 경우 표면적이 낮은 α -Al₂O₃로 전이되지만[11,12], 973 K에서

Table 2. Element compositions of fresh and reacted catalysts by hydrolysis and oxidation for catalytic decomposition of SF₆ measured with EDX

Elements	Fresh		Reacted			
			Hydrolysis		Oxidation	
	Weight, %	Atomic, %	Weight, %	Atomic, %	Weight, %	Atomic, %
O	54.84	67.19	49.42	62.23	-	-
Al	45.16	32.81	50.58	37.77	28.55	21.96
F	-	-	-	-	71.45	78.04
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00



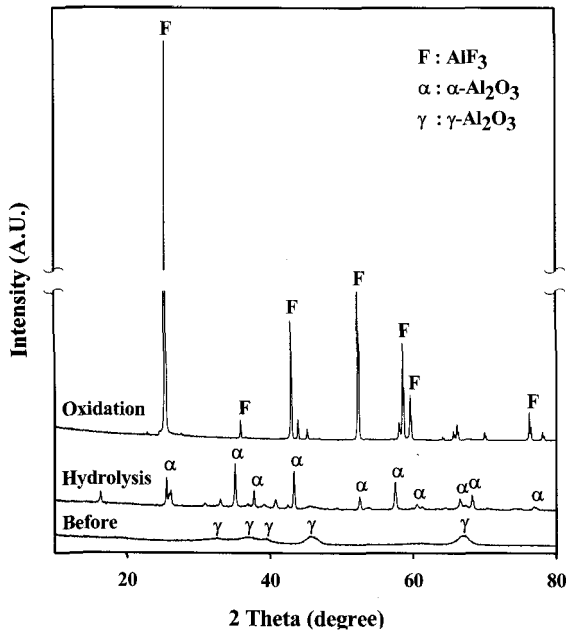


Figure 5. XRD patterns of fresh γ - Al_2O_3 and the catalysts after hydrolysis and oxidation for 100 h at 973 K.

육각판상구조의 α - Al_2O_3 로 전이되었다. Daimon and Kato [13]는 기체상의 HF, AlF_3 등이 Al_2O_3 의 c-축방향의 성장을 억제하면서 광물화제로 작용하기 때문에 육각의 판상구조를 가지는 α - Al_2O_3 결정이 생성된다고 보고하였다[14]. 한편, O_2 분위기에서 SF_6 의 산화반응 후 얻어진 촉매의 표면은 AlF_3 로 이루어져 있으나, 육각판상구조의 α - Al_2O_3 로 판단되는 결정은 거의 관찰되지 않았다. 이와 같은 결과로부터 γ - Al_2O_3 촉매는 수분의 영향에 따라 촉매의 결정구조변화가 달라짐은 알 수 있다.

촉매 중 일부 변형된 육각판상구조와 육면체구조의 결정들의 성분을 분석하기 위하여 EDX분석 결과를 Table 2에 나타내었다. XRD분석결과에서 나타낸 바와 같이 EDX분석에서도 가수분해반응과 산화반응에서 각각 α - Al_2O_3 와 AlF_3 의 생성이 확인되었다. SF_6 분해를 위한 가수분해 및 산화반응 후의 촉매들은 Table 1에 나타낸 것과 같이 표면적이 감소된 것으로 나타났는데, 이와 같은 결과는 미세 세공이 거의 없는 큰 결정인 α - Al_2O_3 와 AlF_3 로 변형되었기 때문이다. 그럼에도 불구하고 AlF_3 로 전환된 촉매는 SF_6 분해를 위해 상당히 낮은 촉매활성을 나타내었지만, 육각판상의 α - Al_2O_3 상에서는 높은 촉매활성이 유지되었다.

3.3. 분해생성물의 FT-IR 분석

반응온도에 따라 가수분해과정에서 포집된 기체상 화합물의 IR 흡수 스펙트럼을 Figure 6에 나타내었다. 약 2시간 동안 반응한 기체를 트랩 후단에서 기체분석용 IR-cell에 포집하여 FT-IR로 분석하였다. 반응 전에는 반응물인 SF_6 의 F-S-F 작용기에 해당되는 615 cm^{-1} , 942 cm^{-1} 에서 강한 흡수스펙트럼이 관찰되었다. SF_6 분해과정에서 반응기로부터 유출되는 기체상

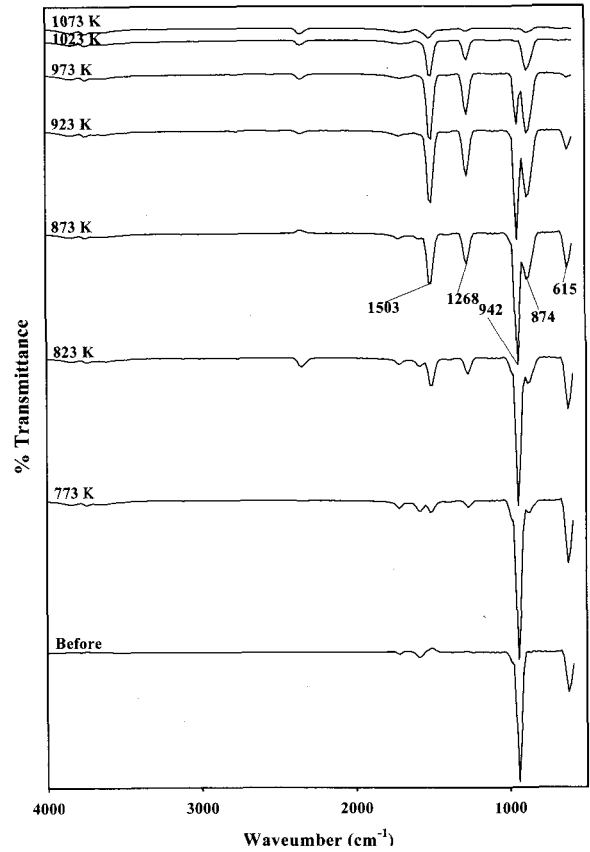


Figure 6. IR spectra by products produced by catalytic hydrolysis of SF_6 at various temperatures.

화합물의 흡수스펙트럼은 SF_6 에 해당되는 스펙트럼과 함께 1503 cm^{-1} , 1268 cm^{-1} , 874 cm^{-1} 에서도 흡수스펙트럼이 확인되었다. 반응온도가 증가됨에 따라 이들 스펙트럼의 흡수세기는 강해지고, SF_6 의 흡수스펙트럼은 약해지는 것으로 나타났다. GC 분석결과에서의 결과와 달리 IR분석에서는 973 K에서 미분해된 SF_6 가 발견되는데, 이는 분석기기의 최소검출한계 차이에 의한 것으로 GC상에서 확인되지 않은 극미량의 SF_6 가 IR에 의해 확인된 것이라 판단된다.

SF_6 분해로부터 생성된 1503 cm^{-1} , 1268 cm^{-1} 에서 나타나는 스펙트럼은 SO_2F_2 의 O=S=O 작용기에 해당되는 스펙트럼이며, 874 cm^{-1} 에서 나타나는 스펙트럼은 SO_2F_2 의 F-S-F 작용기를 나타내는 또 다른 스펙트럼이다[1]. 그러나 생성물에 의해서 흡수된 스펙트럼도 1,020 K 이상의 반응온도 조건에서는 모든 스펙트럼의 세기가 약해졌는데, 이는 고온에서 생성물들이 열 분해 되었기 때문이라 판단된다.

3.4. 공간속도의 영향

가수분해에 의한 SF_6 촉매분해반응에서 공간속도 변화에 따른 γ - Al_2O_3 의 촉매활성을 조사하였다. 반응물은 $\text{SF}_6:\text{H}_2\text{O} = 0.5:12.5$ 의 부피비(vol%)로 공급되었으며, 공간속도 20,000- 60,000 ml/g_{cat}·h 범위에서의 SF_6 전환율을 Figure 7에 나타내었다. 가수분해에 의한 SF_6 의 분해효율이 매우 높기

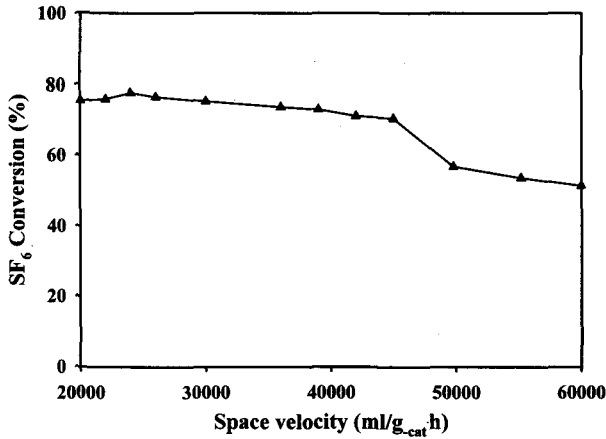


Figure 7. SF₆ conversions in the catalytic hydrolysis of SF₆ at various space velocity at 923 K.

때문에 촉매활성변화를 원활하게 관찰하기 위하여 923 K의 반응온도에서 실험이 수행되었다. 20,000-45,000 ml/g_{cat}·h 사이에서는 SF₆전화율의 변화가 거의 관찰되지 않았으나, 50,000 ml/g_{cat}·h 이상에서는 SF₆의 전화율이 급격하게 저하되는 것으로 확인되었다. γ-Al₂O₃를 SF₆분해용 촉매로 사용할 경우 비교적 높은 공간속도에서도 높은 촉매활성을 나타내었다. 이러한 자료는 실제 공정에 적용하였을 때 SF₆의 촉매 가수분해 처리량을 극대화할 수 있음을 알 수 있게 해준다.

4. 결 론

SF₆의 촉매분해반응에서 산소 및 물에 대한 영향을 조사하기 위해 γ-Al₂O₃촉매를 이용하여 가수분해와 산화반응을 수행하였다. 반응온도에 대한 반응성을 조사하였을 때 가수분해에 의한 분해반응의 적정온도는 973 K임을 확인하였다. 973 K에서 가수분해와 산화반응을 100 h 동안 수행한 결과, 두 반응에서의 촉매는 각각 육각판상 α-Al₂O₃, 육면체 AlF₃로의 변형이 일어났다. 반응후의 촉매는 모두 BET표면적이 절반 이하로 감소하였다. SF₆촉매분해반응에서 산화반응의 경우 SF₆전화율이 반응 1시간 이내에 급격히 감소해 20% 내외의 전화율을 유지하였다. 그러나 가수분해반응의 경우 80 h 이후 90% 정도로 감소하여 유지되었다. 가수분해반응에서의 촉매는 산화반응과 같이 촉매적 변형이 일어났지만 그 성능에 크게 관여하지 않음을 알 수 있었다.

가수분해반응에서 반응온도에 따른 부산물을 관찰하기 위해 수행한 IR분석에서 반응온도가 증가됨에 따라 SF₆에 해당하는 피크가 감소하고 SO₂F₂에 해당하는 피크가 증가함을 확인하였다. 1,023 K 이후의 고온에서는 열분해에 의해 부산물 및 반응물이 점차 분해됨을 알 수 있었다. 공간속도 20,000-45,000 ml/g_{cat}·h 사이 범위에서 전화율의 변화가 거의 없어 공간속도에 비교적 민감하지 않은 반응임을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 환경부 “차세대 핵심환경기술개발사업”으로 지원 받은 과제이다.

참고문헌

1. Jang, H. K., “Effect of H₂O on Thermal Destruction of SF₆ and Catalyst Screening Study,” M.S. Thesis, University of Soongsil, Seoul, 2002.
2. Tsai, W.-T., “The decomposition products of sulfur hexafluoride (SF₆): Reviews of environmental and health risk analysis,” *J. Fluorine Chem.*, **128**(11), 1345-1352 (2007).
3. Wang, Y.-F., Shih, M., Tsai, C.-H., and Tsai, P.-J., “Total Toxicity Equivalents Emissions of SF₆, CHF₃, and CCl₂F₂ Decomposed in a RF Plasma Environment,” *Chemosphere*, **62**(10), 1681-1688 (2006).
4. http://pdfserve.informaworld.com/144578_769136977_902624980.pdf.
5. James, D. R., Sauers, I., Griffin, G. D., Van Brunt, R. J., Olthoff, J. K., Stricklett, K. L., Chu, F. Y., Robins, J. R., and Morrison, H. D., “Investigation of S₂F₁₀ Production and Mitigation in Compressed SF₆-Insulated Power Systems,” *IEEE Electr. Insul. M.*, **9**(3), 29-40 (1993).
6. http://www.epa.gov/electricpower-sf6/documents/sf6_byproducts.pdf.
7. Griffin, G. D., Sauers, I., Christophorou, L. G., Easterly, C. E., and Walsh, P. J., “On the Toxicity of Sparked SF₆,” *IEEE Electr. Insul.*, **EI-18**(5), 551-552 (1983).
8. Chang, M. B., and Lee, H. M., “Abatement of Perfluorocarbons with Combined Plasma Catalysis in Atmospheric-pressure Environment,” *Catal. Today*, **89**(1-2), 109-115 (2004).
9. Xua, X.-F., Jeon, J. Y., Choi, M. H., Kim, H. Y., Choi, W. C., and Park, Y.-K., “A Strategy to Protect Al₂O₃-based PFC Decomposition Catalyst from Deactivation,” *Chem. Lett.*, **34**(3), 364-365 (2005).
10. Xua, X.-F., Jeon, J. Y., Choi, M. H., Kim, H. Y., Choi, W. C., and Park, Y.-K., “The Modification and Stability of γ-Al₂O₃ Based Catalysts for Hydrolytic Decomposition of CF₄,” *J. Mol. Catal A-Chem.*, **266**(1-2), 131-138 (2007).
11. Li, J., Wu, Y., Pan, Y., Liu, W., and Guo, J., “Influence of Fluorides on Phase Transition of α-Al₂O₃ Formation,” *Ceram. Int.*, **33**(6), 919-923 (2007).
12. Gaudon, M., Majimel, J., Heintz, J.-M., Feist, M., Dambournet, D., and Tressaud, A., “Fluorinated Transition Alumina with Al_{2-x/3}O_{3-x/3}F_x Compositions: Thermal, Chemical, Structural and Morphological Investigations,” *J. Fluorine Chem.*, **129**(12), 1173-1179 (2008).

13. Daimon, K., and Kato, E., "Morphology of Corundum Crystallized by Heating Mixture of η -Al₂O₃ and AlF₃," *J. Cryst. Growth*, **75**(2), 348-352 (1980).
14. Hartman, P., "The Attachment Energy as a Habit Controlling Factor : III. Application to Corundum," *J. Cryst. Growth*, **49**(1), 166-170 (1980).