

질소산화물 저감을 위한 Cu-SCR 촉매의 TiO₂ 첨가가 내구성에 미치는 영향

Effect on TiO₂ Addition of the Durability of Cu-SCR Catalysts for Nitrogen Oxide Reduction

서충길*†

Choong-Kil Seo*†

(Received received 13 January 2021, Revised 10 February 2021, Accepted 15 February 2021)

Abstract : This study is to investigate the effect on TiO₂ loading amounts to improve the durability of thermal aging and coking of commercial chabasite SCR catalysts. The 4. Cu-SCR+7wt%TiO₂ catalyst showed the highest NO_x conversion rate of 61% on average in the entire temperature range of 200~500 °C. The Cu-SCR catalysts containing on 2, 5, and 7wt%TiO₂ compared to fresh Cu-SCR catalyst decreased NO_x conversion rate to -19%, -19% and -20% under thermal aging conditions at 850 °C for 24 hours. The de-NO_x performance of the Cu-SCR+2wt%TiO₂ catalyst was improved. The promoter TiO₂ is acidic and has improved durability against carbon poisoning caused by oxidation of C₃H₆. 2. Cu-SCR+2wt%TiO₂ was improved the de-NO_x performance than other catalysts under the coking condition of 16.5 g/L C. When considering the evaluation of the thermal aging and durability against coking of the Cu-SCR commercial catalysts, the proper amounts of TiO₂ was 2wt%.

Key Words : Catalyst, Diesel engine, Zeolite, NO_x, Selective catalytic reduction, TiO₂

1. 서 론

최근에 COVID-19 전염병 확산으로 인하여 전 세계인구의 폭발적인 사망사고 증가와 사회·경제적인 피해가 가속화되고 있다. 또한 산업화로 인하여 야기되는 대기오염 등과 같은 환경문제를 해결하기 위하여 글로벌 저탄소화 정책을 추진하고 있다. 그 중 자동차는 차지하는 비중이 높아 내연기관에서 배출되는 유해가스 규제는 엄격하고, 전기자동차, 수소전기자동차와 같은 그린자동

차가 각광을 받고 있다. 그러나 그린자동차가 차지하는 점유율은 미미한 수준이고 전기자동차 화재와 같은 기술적인 진보와 편리하게 사용할 수 있는 인프라 구축 등 아직도 해결해야 할 문제가 산적해 있다. 그러나 현실적으로 수년 내 강력한 파워가 많이 요구되는 상용차, 건설기계 및 선박 등 분야는 디젤기관이 담당해야 하는 현실이다. 특히 자동차는 보급 대수가 많고 미세먼지와 지구온난화 등 지구환경과 인체에 미치는 영향이 크므로 내연기관용 유해가스 저감용 후처리 촉매

*† 서충길(ORCID:https://orcid.org/0000-0003-2205-2111) : 교수, 호원대학교 기계자동차공학과
E-mail : ckseo@howon.ac.kr, Tel : 063-450-7215

*† Choong-Kil Seo(ORCID:https://orcid.org/0000-0003-2205-2111) : Professor, Department of Mechanical & Automotive Engineering, Howon University.
E-mail : ckseo@howon.ac.kr, Tel : 063-450-7215

시스템의 연구개발은 중요하고 계속 이루어져야 한다.

디젤기관은 강력한 파워와 연비가 높고 이산화탄소(CO₂) 배출량이 가솔린기관에 비해 상대적으로 적은 장점(merit)이 있다. 연소 특성상 고온 연소반응 영역에서 질소산화물(NO_x), 지엽적인 환산반응 영역에서 입자상물질(Particulate Matter)이 많이 발생하는 문제점을 가지고 있다. 질소산화물(NO_x) 저감을 위한 자동차용 전처리와 후처리 기술들이 상용화되었다. 그 중 상용화된 자동차용 후처리 촉매시스템으로는 희박질소산화물흡착촉매(LNT¹⁾)와 선택적인축매환원(SCR)²⁻⁴⁾시스템이 있다. 폭스바겐 디젤게이트 이후로 연료경제성과 de-NO_x 성능이 우수한 Urea-SCR 촉매시스템이 디젤자동차에 적용되고 있다. 현행 상용화된 SCR 촉매는 Vanadia-SCR 촉매와 제올라이트 계열에 Cu, Fe-SCR 촉매로 크게 구분된다. 제올라이트(Zeolite) 촉매는 물리적인 구조를 개선시켜 열적 열화(thermal aging)와 coking에 대하여 내구성이 강한 차바사이트⁵⁻⁷⁾ Zeolite 계열의 Cu-SCR 촉매가 상용화되었다. 자동차용 촉매는 다른 산업용 촉매에 비해 고온의 배출가스에 노출되어 있고, 고 유량으로 인하여 부하가 많이 걸린다. 탄화수소(HC) 연료가 분해되면서 피독에 노출되어 있는 촉매의 내구성을 향상시키는 것은 아주 중요한 연구이다. 지지체 TiO₂는 anatase 결정 구조를 안정화시키고 촉매의 표면 산성(acidity)을 증가시키며, 조촉매 담지에 따른 내구성 증가를 위해 선행 연구를 진행하였다.⁸⁾

이 연구는 현재 상용 차바사이트 Cu-SCR 촉매를 대상으로 열적 열화, coking 양과 C₃H₆ 공존 시 피독에 대한 내구성 향상을 위하여 조촉매 TiO₂ 담지량에 따른 영향을 파악하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

Cu-SCR 촉매는 차바사이트 상용 촉매를 대상으로 열적 열화와 coking에 대한 내구성 향상을 위하여 TiO₂ 담지량을 0, 2, 5, 7wt% 4종류 촉매를 합침법으로 제조하였다. 상용 Cu-SCR의 코팅량은

약 180 g/L이며, TiO₂를 담체(substrate, 400CPSI: Cell Per Square Inch)에 함량별로 담지하였고, 500°C에서 2 h 동안 공기로 소성하였다.

Fig. 1은 TiO₂ 전구체의 SEM/TEM 이미지를 나타내고 있다. TiO₂는 열적으로 1,843°C에서 용융되며 약 20~100 nm급의 입자 크기로 원형과 각이진 형상을 나타내며 평균 30 nm급의 입자크기를 나타내고 있다. Fig. 2는 상용 Cu-SCR 촉매와 대표적인 조촉매 5wt%TiO₂를 담지한 Cu-SCR+5wt%TiO₂ 촉매의 SEM/SEM-EDX 분석 자료이다. SSZ-13 Zeolite는 2~3 nm 입자 크기로 주로 정사각형 구조로 정형화되어 있다.

5wt%TiO₂ 담지된 (b) Cu-SCR+5wt%TiO₂ 촉매는 제올라이트 위에 여러 촉매/조촉매가 분포되어 있다. Cu-SCR 촉매의 조성을 이루고 있는 물질은 Fig. 2(c) SEM-EDX 주피크와 보조피크를 통하여

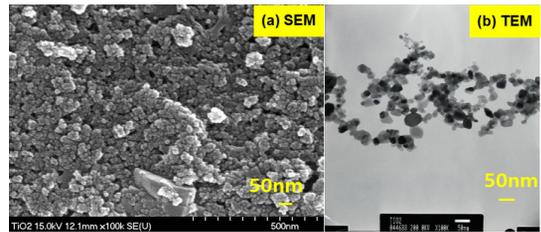


Fig. 1 SEM/TEM image of TiO₂ precursor

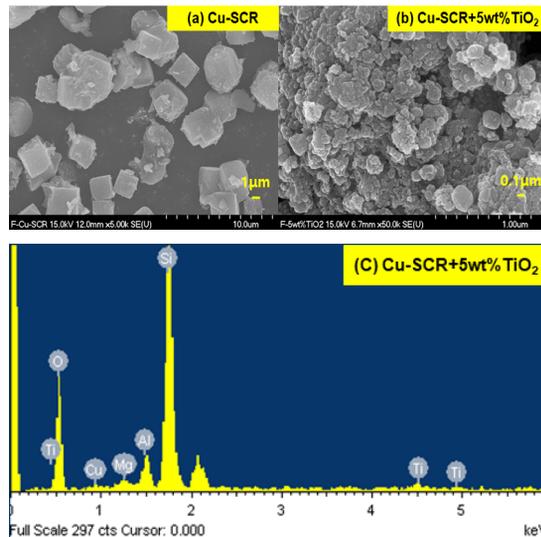


Fig. 2 SEM/SEM-EDX of Cu-SCR catalysts

확인할 수 있다. Table 1은 상용 Cu-SCR 촉매의 기본적인 사양을 나타내고 있다. SSZ-13 Zeolite 계열로써 Si/Al 비율은 19.65이다. Si, Al 비율에 따라 NH₃ 흡장량과 내구성에 영향을 끼친다. Table 2는 상용 Cu-SCR 촉매의 물리적인 사양을 나타내고 있다. BET 비표면적은 크고 pore size가 작아 물리적인 구조가 잘 발달되어 있다.

Table 3은 Cu-SCR 촉매의 de-NOx/CO 성능평가를 위한 모델가스반응장치의 배기가스 조건을 나타내고 있다. C₃H₆ 공존 시 C/N=9(1,500 ppm)을 설정하였고, 탄소 침적량 coking은 16.5 g/L C 조건으로 평가하였다. 촉매온도는 200~500°C 정상 상태(steady state) 조건에서 5분을 유지하면서 de-NOx/CO 성능을 측정하였다. 촉매의 2차원 표면 분석은 주사전자현미경인 SEM(JSM-7500F+EDS(Oxford) 분석기를 이용하였다. SCR 촉매의

Table 1 The total elements of powder of Cu-SCR catalyst(wt.%)

Catalyst	Type	Cu	Al	Si	Si/Al
Cu-SCR	SSZ-13	2.29	2.59	50.9	19.65

Table 2 Powder Specification of Cu-SCR catalyst

Catalyst	BET (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore size(nm)
Cu-SCR	639.33	0.52	3.25

Table 3 Model gas components for evaluation the performance of SCR catalysts

Gas components	Concentration
NO(ppm)	500
C ₃ H ₆ (ppm)	1,500 ppm
CO(ppm)	700
NH ₃ (ppm)	500
O ₂ (%)	10
H ₂ (ppm)	5,000 ppm
H ₂ O(%)	1.5
N ₂	Balance
SV(h ⁻¹)	28,000

물질의 형상과 사이즈를 분석하기 위해 TEM(JEM-2000FX II (200 kV), JEOL)을 이용하였다.

SCR 촉매의 유해가스 정화성능은 아래 식 (1)과 같이 계산하였으며, 촉매 반응 후의 가스 성분은 가스분석기(VarioPlus Industrial, MRU Instruments, Inc.)를 이용하여 1초 간격으로 정량적으로 측정하였다.

$$\text{NOx conversion(\%)} = (\text{NOx}_{\text{in}} - \text{NOx}_{\text{out}}) \times 100 / (\text{NOx}_{\text{in}}) \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 TiO₂ 담지량에 따른 열적 열화의 내구성 평가

자동차용 촉매는 다른 촉매에 비해 수분을 함유한 고온의 배기가스로 인하여 열화(aging)가 진행되어 촉매 성격이 저하된다. 열적 열화에 대한 촉매의 내구성 확보는 엄격한 배기가스 규제 충족에 있어서 중요하며, 200,000 km 상당 주행거리를 충족시켜야 한다. 이에 대한 연구가 많이 진행되어 왔고, 특히 TiO₂는 자동차 촉매에 많이 사용되는 조촉매로서, 담지량에 따른 de-NOx 성능 및 물리적인 특성을 파악하는 것은 중요하다.

Fig. 3은 TiO₂ 담지량에 따른 4종 Cu-SCR(Fresh) 촉매의 de-NOx 성능을 나타내고 있다. 상용 1. Cu-SCR 촉매는 200~500°C의 전체 온도영역에서 평균 58%의 NOx 정화 성능을 나타내고 있다. 4. Cu-SCR +7wt%TiO₂ 촉매는 200~500°C 전체 온도영역에서 평균 61%의 가장 높은 NOx 정화 성능과 window가 넓게 발달되어 있다. 이는 TiO₂ 담지량이 증가하면 환원 능력이 향상되어 de-NOx 성능을 향상시키기 때문이다.

Fig. 4는 TiO₂ 담지량에 따른 850°C 24 h 동안 열적 열화된 촉매의 NOx 정화 성능을 나타내고 있다. 상용 1. Cu-SCR 촉매에 비해 TiO₂ 함량이 증가하면 NOx 정화 성능이 감소되는 경향을 나타내고 있다. Fig. 5의 850°C 24 h 동안 열적 열화된 4종의 Cu-SCR 촉매의 경우, Fresh Cu-SCR 촉매(-11%)에 비해, TiO₂ 담지량이 2, 5, 7wt% 담지된 촉매는 -19%, -19%, -20%로 NOx 정화 성능이 감소하였다.

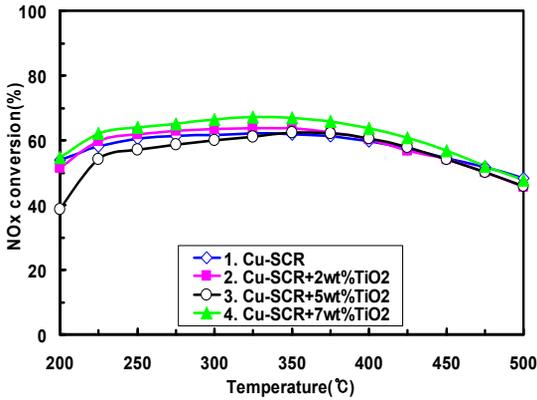


Fig. 3 De-NOx performance according to 4 type Cu-SCR Fresh catalysts

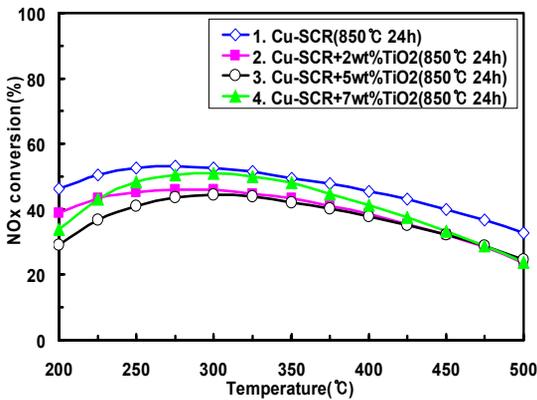


Fig. 4 De-NOx performance according to thermal aging of Cu-SCR catalyst

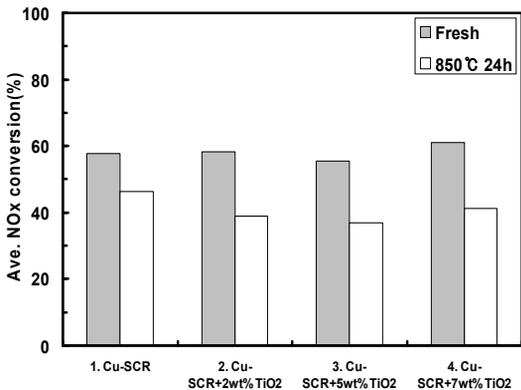


Fig. 5 Average De-NOx performance according to temperature of thermal aging of 4 type Cu-SCR catalysts

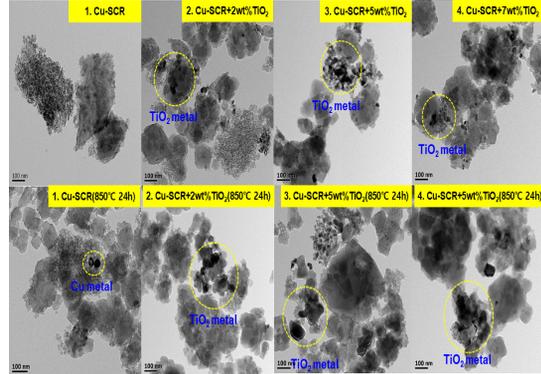


Fig. 6 TEM image according to thermal aging of Cu-SCR catalysts

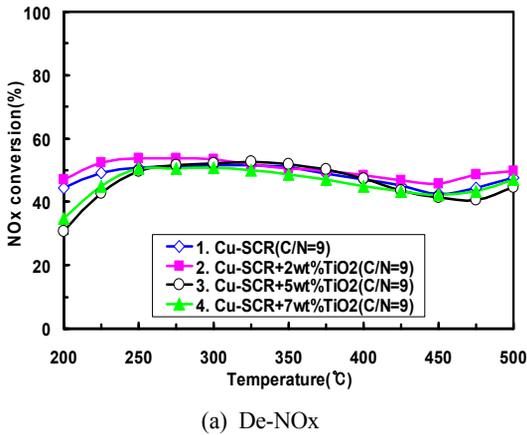
Fig. 6의 TEM 이미지에서 볼 수 있듯이 TiO₂ 함량이 증가할수록 동종 성분이 이동(migration), 응집(agglomeration) 및 소결(calcination)하는 과정을 통한다. 열적 열화로 인하여 촉매/조촉매가 응집되면, 촉매 활성에 필요한 더욱더 많은 에너지원이 필요하므로 촉매의 성능은 감소한다.

3.2 TiO₂ 담지량에 따른 C₃H₆ 공존시 영향

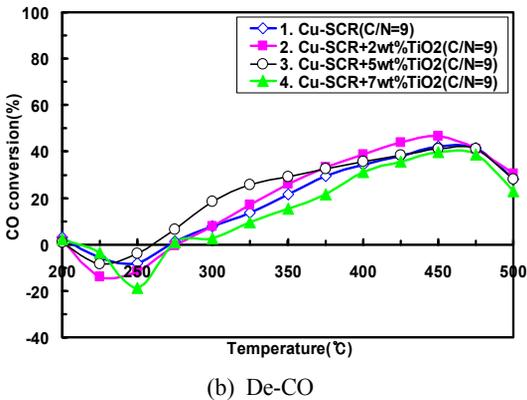
내연기관의 연소실(combustion chamber)에서 완전연소에 참여하지 못한 다양한 종류의 배기가스 중 탄화수소(HC)가 있다. 내연기관에서 배출되는 HC 성분 중 화합물 성분(paraffin, olefin, aromatic)에 따라 SCR 촉매에 미치는 영향이 있으나 선행연구⁸⁾를 살펴보면 불포화 구조를 가지고 있는 olefin 계열 C₃H₆이 산화되면서 NOx 환원 반응을 방해(blocking)한다. 따라서 반응성이 좋은 C₃H₆이 배기가스 중에 공존 시 TiO₂ 담지량이 de-NOx 성능에 미치는 영향을 파악할 필요가 있다.

Fig. 7은 4종류의 Cu-SCR 촉매가 C₃H₆ 공존(C/N=9) 따른 de-NOx/CO 성능을 나타내고 있다. 2. Cu-SCR+2wt%TiO₂ 촉매는 200, 375, 500°C 온도에서 47, 49, 50% de-NOx 성능을 나타내며 가장 높은 NOx 정화 성능을 나타내고 있다. 3, 4번 Cu-SCR 촉매는 1, 2번 Cu-SCR 촉매에 비해 소폭 de-NOx 성능은 감소하나 동일한 경향을 나타내고 있다. 조촉매 TiO₂ 함량이 많은 5, 7wt%가 담지된 3, 4번 Cu-SCR 촉매는 de-NOx 성능이 감소하는

경향을 나타내고 있다. TiO₂가 적정하게 2wt% 담지된 2. Cu-SCR+2wt%TiO₂ 촉매의 de-NOx 성능이 개선된 것은 조촉매 TiO₂는 산성(acidity) 계열로 C₃H₆가 산화하면서 발생하는 탄소 피독에 대하여 내구성이 향상되었기 때문이며, 너무 많은 양의 담지량이 포함될 경우, Cu의 분산도를 감소시켜 촉매의 활성을 저하시킬 수 있다. Fig. 7(b)의 de-CO 성능 경향을 살펴보면, 촉매온도 250℃ 이하 온도에서 C₃H₆가 산화하면서 중간생성물로 생성되는 CO의 생성으로 인하여 CO 정화 능력은 (-)를 나타내고 있으며, 300℃ 이상 온도에서 CO의 정화능력이 향상되고 있다. 조촉매 TiO₂가 2, 5wt%가 담지된 2, 3번 Cu-SCR 촉매의 De-CO 성능이 향상되었으며, 적정량(2, 5wt%)의 TiO₂가 담지될 때 De-NOx/CO 성능은 개선되었다.



(a) De-NOx



(b) De-CO

Fig. 7 De-NOx/CO performance according to C/N=9 ratio of Cu-SCR catalysts

3.3 TiO₂ 담지량에 따른 Coking과 H₂ 공존 시 영향

이 절에서는 탄소(DEGUSSA, Printex U) 16.5 g/L 을 촉매에 정량적으로 코딩한 후 4종류 Cu-SCR 촉매에 TiO₂ 담지량이 de-NOx 성능에 영향을 살펴 보았다.

Fig. 8은 4종류 Cu-SCR 촉매의 de-NOx 성능과 원도우 폭은 동일한 경향을 나타내고 있으나, TiO₂가 담지되는 않은 1. Cu-SCR 촉매는 400℃ 이상 온도에서 de-NOx 성능이 감소하고 있다. 전체 온도 영역에서 평균적으로 de-NOx 성능은 47%, 55%, 52%, 55%이며, TiO₂가 담지되지 않은 촉매보다도 TiO₂가 담지된 Cu-SCR 촉매의 16.5 g/L C 조건에서 NOx 환원반응이 향상되고 있다. 적정량 조촉매 2wt%TiO₂가 담지되면 coking 상태에서도 산화/환원 반응을 향상시킨다.

Fig. 9(a)의 1. Cu-SCR 촉매에서 Fresh 촉매에 비해 16.5 g/L C로 coking될 경우 de-NOx 성능이 급격하게 감소하고 있다. Fresh, coking 및 regeneration일 경우, NOx 정화 성능은 평균적으로 57, 48, 62%의 정화 성능을 나타내고 있다. 16.5 g/L C로 coking되면 SCR 촉매의 활성사이트를 막음(clogging)으로 인해 NOx 정화 성능이 저하되었기 때문이다. 650℃, H₂ 10%로 5분 동안 재생(regeneration)후 de-NOx 성능을 볼 때 Fresh 촉매에 비해 평균 5% 이상 상승하며, NOx 정화 성능 원도우(window) 또한 보다 넓게 형성되고 있다.

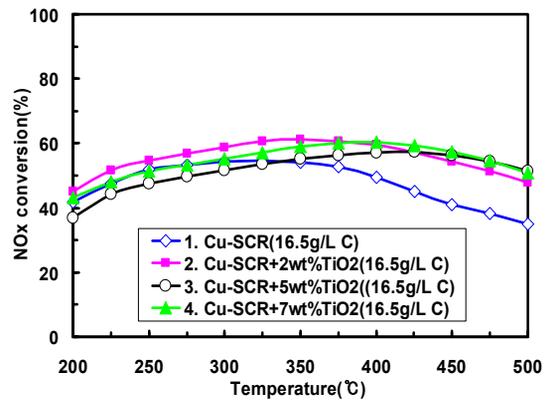
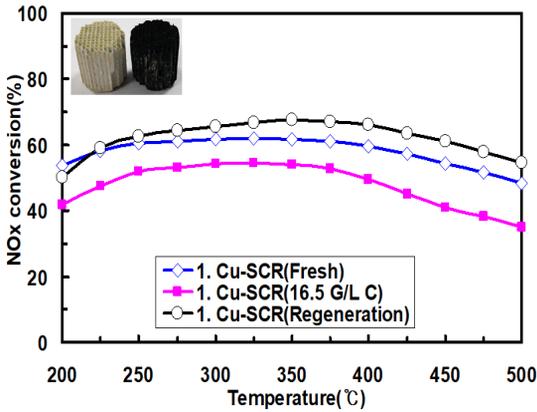
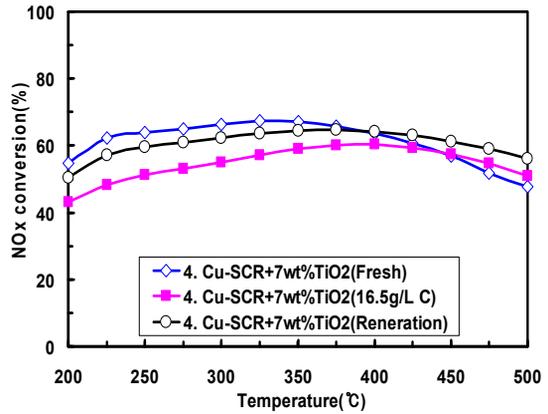


Fig. 8 De-NOx performance according to coking amount of Cu-SCR catalysts

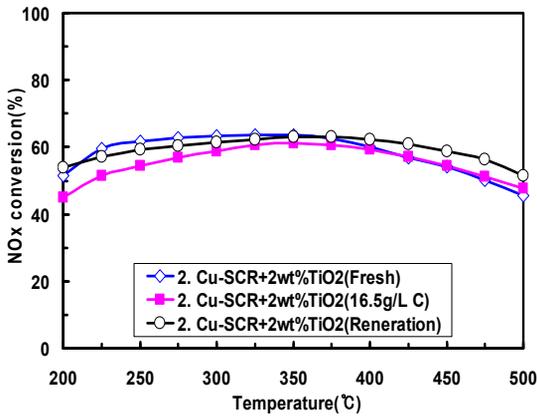


(a) 1. Cu-SCR



(d) 4. Cu-SCR+7wt%TiO₂

Fig. 9 De-NO_x performance according to coking amount of Cu-SCR catalysts



(b) 2. Cu-SCR+2wt%TiO₂

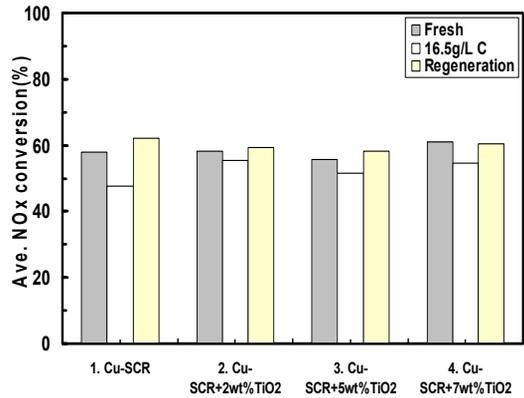
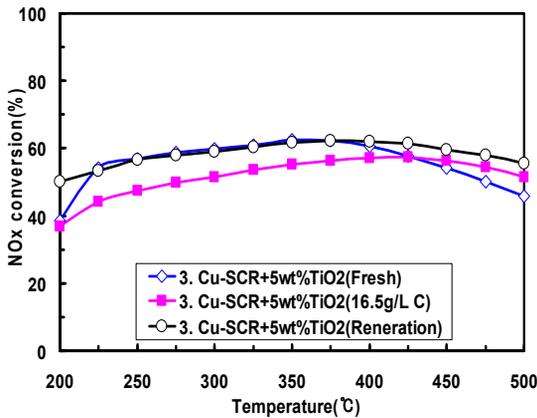


Fig. 10 Average De-NO_x performance according to coking/regeneration of 4 type Cu-SCR catalysts



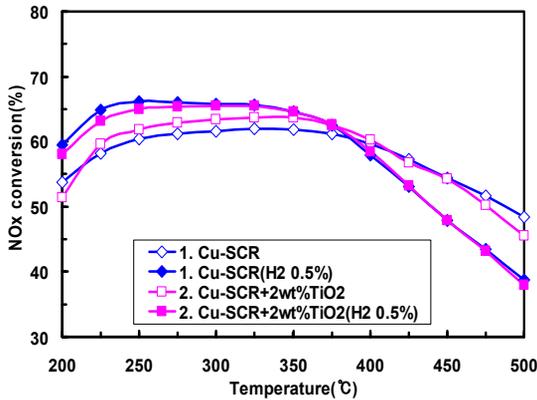
(c) 3. Cu-SCR+5wt%TiO₂

Fig. 9의 (b)-(d)에서 TiO₂가 2, 5, 7wt%가 담지된 Cu-SCR 촉매는 coking(16.5 g/L C) 조건에서, TiO₂가 담지되지 않은 1. Cu-SCR 촉매에 비해 전반적으로 de-NO_x 성능이 덜 감소하는 경향을 나타내고 있다. Fig. 10은 TiO₂ 담지량에 따른 4종류 촉매의 Fresh/coking/ regeneration 조건에서 200~500°C 전체 온도영역에서 평균적인 de-NO_x 성능을 나타내고 있다. 2wt%TiO₂가 담지된 2. Cu-SCR+2wt%TiO₂ 촉매는 58, 55, 59%의 가장 높은 de-NO_x 성능을 나타내고 있으며, 이는 조촉매

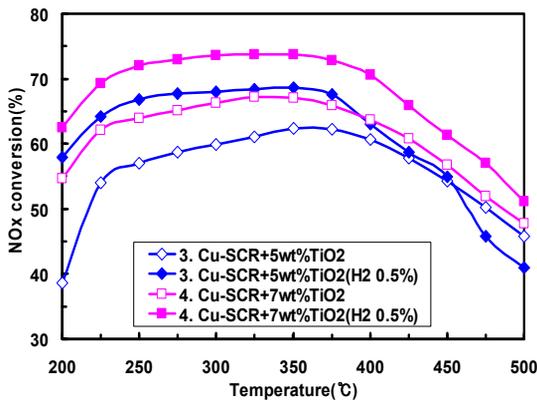
2wt%TiO₂가 적정량 담지되었을 때는 촉매의 코어를 막은 조건에서도 산화/환원반응을 촉진시켜 de-NOx 성능을 향상시킨다.

자동차용 촉매는 열적 열화, coking 및 공간속도가 증가함에 따라 촉매의 성능이 감소하며, 촉매의 성능 향상을 위한 연구가 계속되어야 한다. H₂는 활성이 좋은 가스로 자동차용 촉매의 환원제 역할 및 촉매활성을 개선시킬 수 있다.

Fig. 11은 H₂ 0.5%가 공존할 때, TiO₂ 함량이 De-NOx 성능에 미치는 영향을 파악하였다. 1-4번 Cu-SCR 촉매는 공통적으로 H₂ 0.5%가 공존하게 되면, 400℃ 이하 온도에서 de-NOx 성능이 약 5~10% 향상되며, 425℃ 이상 온도에서 반대로



(a) De-NOx



(a) De-NOx

Fig. 11 De-NOx performance according to H₂ coexistence of Cu-SCR catalysts

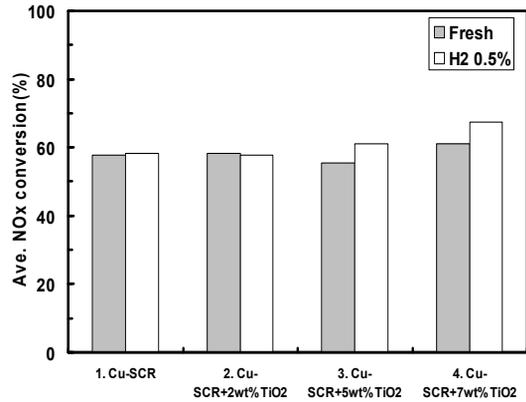


Fig. 12 Average De-NOx performance according to H₂ coexistence of Cu-SCR catalysts

de-NOx 성능이 감소하고 있다. 특히 저온에서 활성이 크며 H₂가 공존 시 NOx 분해 능력을 향상시키기 때문에 de-NOx 성능이 대폭 향상되었다. TiO₂ 담지량이 많은 5, 7wt%가 담지된 3, 4번 Cu-SCR 촉매는 Fresh 촉매에 비해 H₂ 0.5% 공존 시, 400℃ 이하에서 8~20% 이상 저온 영역에서 de-NOx 성능 개선이 대폭적으로 증가하였다. TiO₂ 함량이 제일 큰 4. Cu-SCR+ 7wt%TiO₂ 촉매의 de-NOx 성능이 가장 우수하다. TiO₂ 함량이 클수록 환원능력이 크며, H₂가 공존 시 NOx 분해 능력을 더욱 더 촉진시키므로 유해가스 저감 능력이 향상되었다. Fig. 12는 200~500℃ 온도 영역에서 평균적인 NOx 정화율은 Fresh에 비해 H₂ 0.5%가 공존할 경우, TiO₂가 0wt%(0.3%), 2wt%(-0.4%), 5wt%(5.4%), 7wt%(6.4%)가 담지된 Cu-SCR 촉매는 NOx 정화 성능이 비례적으로 향상되었다.

4. 결론

차바사이트 Cu-SCR 촉매의 열적 열화와 coking (C₃H₆ 공존 시 피독과 16.5 g/L coking) 대한 내구성 향상을 위하여 조촉매 TiO₂ 담지량에 따른 결과는 다음과 같다.

1) 4. Cu-SCR+7wt%TiO₂ 촉매는 200~500℃ 전체 온도영역에서 평균 61%의 가장 높은 NOx 정

화 성능과 윈도우(window)가 넓게 형성되었다. TiO₂ 담지량이 증가하면 환원 능력이 향상되기 때문이다.

2) 850°C 24 h 동안 열적 열화된 4종의 Cu-SCR 촉매의 경우, Fresh Cu-SCR 촉매(-11%)에 비해, 조촉매 TiO₂ 담지량이 2, 5, 7wt% 담지된 촉매는, -19%, -19%, -20%로 NOx 정화 성능이 감소하였다.

3) TiO₂가 2wt% 담지된 2. Cu-SCR+2wt%TiO₂ 촉매의 de-NOx 성능이 개선되었다. 조촉매 TiO₂는 산성(acidity) 계열로 C₃H₆가 산화하면서 발생하는 탄소 피독에 대해 내구성이 향상되었다.

4) 2wt%TiO₂가 담지된 2. Cu-SCR+2wt% 촉매는 16.5g/L C 조건에서 de-NOx 성능이 향상되었다.

5) H₂ 0.5%가 배출가스 중에 공존 시 TiO₂ 함량이 클수록 NOx 환원능력이 컸다. 특히 400°C 이하 온도에서 NOx 분해 능력을 촉진시켰다.

6) Cu-SCR 상용 촉매의 열적 열화와 coking에 대한 내구성을 평가를 고려할 때, 조촉매 TiO₂ 적정 담지량은 2wt%이었다.

후 기

이 연구는 호원대학교 교내연구비로 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

References

1. F. Frola, F. Prinetto, G. Ghiotti, L. Castoldi, I. Nova, L. Lietti and P. Forzatti, 2007, "Combined in situ FT-IR and TRM analysis of the NOx storage properties of Pt-Ba/Al₂O₃ LNT catalysts", *Catalysis Today*, Vol. 126, No. 7, pp. 81-89. (<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.10.010>)
2. F. Birkhold, U. Meingast, P. Wassermann and O. Deutschmann, 2007, "Modeling and simulation of the injection of urea-water-solution for automobile SCR De NOx-systems", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 70, No. 1-4, pp. 119-127. (<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.12.035>)
3. W. Zhang, G. Liu, J. Jiang, Y. Tan, Q. Wang, C. Gong, D. Shen and C. Wu, 2020, "Temperature sensitivity of the selective catalytic reduction (SCR) performance of Ce-TiO₂ in the presence of SO₂", *Chemosphere*, Vol. 243, No. 125419. (<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125419>)
4. L. Xuesong, W. Xiaodong, W. Duan and S. Lei, 2016, "Modification of Cu/ZSM-5 with CeO₂ for Selective Catalytic Reduction of NOx with Ammonia", *Journal of Rare Earths*, Vol. 34, No. 10, pp. 1004-1009.
5. Q. Ye, L. Wang and R. Yang, 2012, "Activity, Propene Poisoning Resistance and Hydrothermal Stability of Copper Exchanged Chabazite-like Zeolite Catalysts for SCR of NO with Ammonia in Comparison to Cu/ZSM-5", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 427-428, No. 3, pp. 24-34. (<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.026>)
6. K. S. Lee, 2019, "Selective Catalytic Reduction of Nitrogen oxide by Hydrocarbon over Cu/zeolite Catalysts", Dissertation for the degree of Ph. D., Tokyo Institute of Technology, pp. 67-72.
7. T. Usui, Z. Liu, S. Ibe, J. Zhu and C. Anand, 2018, "Improve the Hydrothermal Stability of Cu-SSZ-13 Zeolite Catalyst by Loading a Small Amount of Ce", *ACS Catalysis*, Vol. 8, No. 8, pp. 9165-9173. (<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01949>)
8. C. K. Seo, 2020, "Promoter Research for Improving the Durability of Thermal Aging and Coking of Commercial Chabazite SCR Catalysts", *Journal of Power Engineering*, Vol. 24, No. 5, pp. 32-40. (<https://doi.org/10.9726/kspse.2020.24.5.032>)