Clean Technol., Vol. 29, No. 2, June 2023, pp. 126-134

청정환경기술

N_2O 분해를 위한 γ-Al_2O_3 촉매에 관한 연구

이은한[1,2], 김태우[1,2], 변세기[1], 서두원[1], 황효정[1], 백주은[1], 정의순[3], 김한성[2**], 이신근[1*]

[1]한국에너지기술연구원,
대전시 유성구 가정로 152
[2]연세대학교 화공생명공학과,
서울특별시 서대문구 연세로 50
[3]유니셈,
경기도 화성시 장지남길 10-7

(2023년 4월 17일 접수; 2023년 5월 17일 수정본 접수; 2023년 5월 22일 채택)

A study on γ-Al_2O_3 Catalyst for N_2O Decomposition

Eun-Han Lee[1,2], Tae-Woo Kim[1,2], Segi Byun[1], Doo-Won Seo[1], Hyo-Jung Hwang[1],
Jueun Baek[1], Eui-Soon Jeong[3], Hansung Kim[2**], and Shin-Kun Ryi[1*]

[1]High Temperature Energy Conversion Laboratory, Korea Institute of Energy Research (KIER), 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Republic of Korea
[2]Department of Chemical and Biological Engineering, Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 03722, Republic of Korea
[3]UNISEM, 10-7, Jangjinam-gil, Hwaseong-si, Gyeonggi-do 18510, Republic of Korea

(Received for review April 17, 2023; Revision received May 17, 2023; Accepted May 22, 2023)

요 약

직접촉매분해기술은 반도체 및 디스플레이 산업에서 아산화질소(N_2O)의 배출을 완화할 수 있는 유망한 기술이다. 본 연구는 7대 온실가스 중에 하나인 N_2O 직접촉매분해를 위한 γ-Al_2O_3 촉매에 관한 것이다. 실험에 사용한 γ-Al_2O_3 촉매는 뵘석 분말을 사용하여 압출 성형하여 제조하였으며, 반응은 직경 약 5 mm 크기로 분쇄한 촉매를 직경 25.4 mm (1인치) 반응기를 사용하여 수행하였다. N_2O 농도는 약 1%가 되도록 공급하였으며, 온도는 550-750 ℃, 압력은 상압, GHSV는 1800-2000 h^{-1}에서 촉매반응 특성을 확인하였다. 분위기 가스로는 질소, 공기 그리고 공기+수분을 공급하여 N_2O 분해 특성과 산소의 영향 및 스팀의 영향을 확인하였다. 촉매 내구성은 N_2 분위기에서 수행하였는데, 700 ℃에서 350 시간 동안 연속 운전을 통해 확인하였다. 실험 결과 불활성 분위기(N_2)일 경우 700 ℃에서 N_2O 분해율이 100%에 가까운 수준까지 도달함을 확인하였고, 공기와 수분을 공급할 경우 분해율이 낮아짐을 확인하였다. 내구성 실험 결과 350 시간동안 촉매성능저하는 없었다. 따라서 뵘석 분말로 제조한 γ-Al_2O_3 촉매는 N_2O 분해 특성에 우수할 뿐만 아니라 내구성 또한 우수하여 전자 산업을 비롯하여 질산제조공정 등 산소와 수분이 존재하는 경우에도 적용 가능할 것으로 기대한다.

주제어 : 아산화질소, N_2O분해, 직접촉매분해, 비귀금속촉매, γ-Al_2O_3

Abstract : Direct catalytic decomposition is a promising method for controlling the emission of nitrous oxide (N_2O) from the semiconductor and display industries. In this study, a γ-Al_2O_3 catalyst was developed to reduce N_2O emissions by a catalytic decomposition reaction. The γ-Al_2O_3 catalyst was prepared by an extrusion method using boehmite powder, and a N_2O decomposition test was performed using a catalyst reactor that was approximately 25.4 mm (1 in) in diameter packed with approximately 5 mm of catalysts. The N_2O decomposition tests were carried out with approximately 1% N_2O at 550 to 750 ℃, an ambient pressure, and a GHSV=1800-2000 h^{-1}. To confirm the N_2O decomposition properties and the effect of O_2 and steam on the N_2O decomposition, nitrogen, air, and air and steam were used as atmospheric gases. The catalytic decomposition tests showed that the 1% N_2O had almost completely disappeared at 700 ℃ in an N_2 atmosphere. However, air and steam decreased

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: h2membrane@kier.re.kr; Tel: +82-42-860-3155; Fax: +82-42-860-3133
**To whom correspondence should be addressed
E-mail: elchem@yonsei.ac.kr; Tel: +82-2-2123-5753

doi: 10.7464/ksct.2023.29.2.126 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licences/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

the conversion rate drastically. The long term stability test carried out under an N_2 atmosphere at 700 ℃ for 350 h showed that the N_2O conversion rate remained very stable, confirming no catalytic activity changes. From the results of the N_2O decomposition tests and long-term stability test, it is expected that the prepared γ-Al_2O_3 catalyst can be used to reduce N_2O emissions from several industries including the semiconductor, display, and nitric acid manufacturing industry.

Keywords : Nitrous oxide, N_2O decomposition, Direct catalytic decomposition, Noble metal-free catalyst, γ-Al_2O_3

1. 서 론

산업혁명 이후 급격한 온실가스 배출로 인하여 지구온난화로 인한 기후변화 현상이 점차 가시화되고 있는 가운데 세계 각국에서는 온실가스 배출 저감에 관한 관심이 고조되고 있다. 온실가스는 크게 CO_2와 Non-CO_2 분류하는데 CH_4, 아산화질소(N_2O), PFCs, HFCs, SF_6, 삼불화질소(NF_3) 등이 대표적인 Non-CO_2이다. 특히, Non-CO_2 온실가스들은 CO_2에 비하여 배출량은 적지만, Table 1에서 보는 것과 같이 지구 온난화 지수(Global warming potential, GWP)가 CO_2에 비해 21~23,900배에 달하고 대기중 수명이 12~50,000년으로 매우 높아 이산화탄소보다 온실효과가 매우 높은 것이 특징이다[1]. 특히, N_2O는 최근 배출량이 증가하고 있고 GWP가 310으로 높으며, 수명 또한 120 년으로 길기 때문에 1997년부터 온실가스에 포함하고 배출량을 규제하고 있다[2,3]. 최근 연구결과에 따르면 N_2O배출량은 지속적으로 증가하여 2050년까지 대기 중 농도가 약 두배에 이를 것으로 예상한다[4]. 따라서 N_2O는 더 이상 지구온난화에 미치는 영향을 무시할 수 없는 상황이므로 환경을 보호하기 위해서 전 세계 모든 국가 및 국제 기구는 N_2O 배출 저감을 위한 다양한 노력을 하고 있다[5,6].

N_2O는 Table 2에서 보는 것과 같이 자연발생과 인위발생으로 나눌 수 있으며, 육상, 해양 및 대기에서 자연적으로 발생하고 화석연료 연소, 생태소각, 농업 비료 사용 그리고 화학 및 전자 산업활동 등에서 인위적으로 발생한다[7,8]. 농지를 제외한 N_2O의 인위 발생원을 살펴보면, 산업, 에너지, 운송이 가장 큰 비중을 차지한다. 특히, 산업 배출원 중 하나인 화학물질 생산 공정에는 아디프산 생산, 질산 생산 등이 대표적인데, 1990년 이후 2004년까지 아디프산 및 질산 생산 증가에 따라 N_2O 배출량 또한 증가하였다[9]. 하지만, 2000년대 중반부터 청정개발체제(Clean development mechanism, CDM) 사업이 시작되면서 N_2O 배출량은 낮은 수준을 유지하고 있다[5]. 그러나 최근 반도체, 디스플레이 그리고 태양광 산업 성장과 더불어 N_2O 사용량이 다시 늘어나고 있다[10]. 반도체 공정에서는 용도별로 다양한 가스를 사용하는데, SiH_4와 함께 SiO_2 산화막을 증착시키는 CVD 공정에 N_2O를 사용하고[11], 최종 생성물의 수율 저하를 방지하기 위한 웨이퍼 세정용으로도 많은 양의 N_2O를 사용한다[12]. 세정용 가스에는 N_2O 뿐만 아니라 NF_3도 사용하는데, NF_3는 온실가스 중 하나로 CVD 공정 후에 챔버 벽면에 남아있는 잔류물을 제거하는데 사용하는데[13], NF_3를 처리하는 과정에서 산소와 반응하여 N_2O를 생성하기도 한다[14]. 우리나라에서 반도체와 디스플레이 산업은 13대 주력산업이기 때문에 그 규모와 생산량은 갈수록 커지고있다[15]. 특히, 반도체와 디스플레이의 수요 급증에 따라 N_2O 배출량이 증가하고 반도체 업계에서는 지속적으로 신규 공장을 투자하므로 N_2O 배출량 또한 비례해서 증가할 것으로 예상한다. 따라서 반도체 산업에서는 N_2O 배출량 감소를 위한 N_2O 저감 공정이 필수적이다.

N_2O 배출을 저감하기 위해서는 사용을 제한하거나, 더욱 적극적인 방법으로 발생한 N_2O를 분해하여 제거할 수 있다[17]. 분해기술에는 열분해, 비선택적촉매환원, 선택적촉매환원 그리고 직접촉매분해(deN_2O) 기술이 있다[7]. 이 중에서 N_2와 O_2로 분해하는 deN_2O (Equation (1))은 높은 분해 효율, 경제성, 간편성 그리고 에너지 효율이 높은 장점이 있다[18,19]. DeN_2O 반응에 사용하는 촉매는 ion-exchanged metal zeolites[20,21], noble metals (NMs)[22,23] 그리고 metal oxides (MOs)[24,25]

Table 1. Atmospheric lifetimes and GWP of greenhouse gases [2]

Greenhous gases	Atmospheric lifetime (yr)	GWP
CO_2	50-200	1
CH_4	12	21
N_2O	120	310
CF_4	50,000	6,500
C_2F_6	10,000	9,200
C_3F_8	2,600-7,000	7,000
C_4F_8	3,200	8,700
SF_6	3,200	23,900
CHF_3	250-390	11,700
NF_3	50-740	8,000

Table 2. Natural and anthropogenic of N_2O emission in Mt N_2O-N/yr (megatons of N_2O in equivalent nitrogen units per year) [7,16]

N_2O emission sources		Mt N_2O-N/yr
Natural	Terrestrial	6.6
	Marine	3.8
	Atmospheric sources	0.6
Anthropogenic	Agriculture	4.1
	Biomass burning	0.7
	Industry, energy, and transport	0.9
	Wastewater	0.2
	Ocean	0.2
	Solvent and other	0.05
	Aquaculture	0.05

등이 대표적이다. Ion-exchanged metal zeolites는 넓은 온도 범위에 걸쳐서 우수한 N_2O 분해 특성을 갖지만, 고온에서 hydrothermal 안정성이 낮은 단점이 있다[20]. Ru와 Rh가 대표적인 NMs 촉매는 저온에서 N_2O 분해에 효과적이지만, 산소와 같은 잔류 가스의 다른 구성 요소에 매우 민감하고, 귀금속 촉매 사용으로 경제성이 낮다[4,26]. 따라서 산업에 적용하기 위해서는 비교적 저렴한 NMs-free metal oxide 촉매 개발이 시급하다[27].

$$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2 \quad (1)$$

본 연구의 목적은 반도체 및 디스플레이 생산 공정에서 배출되는 N_2O를 직접촉매분해 기술로 저감하기 위한 연구이다. 본 연구에서는 뵘석 분말을 소형 압출기로 압출성형하여 γ-Al_2O_3 촉매를 제조하고 N_2O 분해 반응을 수행하였다. 제조한 γ-Al_2O_3 촉매의 N_2O 분해 특성을 확인하기 위하여 질소, 공기 그리고 공기+수분을 분위기 가스로 공급하여 분해 반응을 수행하였다. 또한, 산업에 적용 가능성을 확인하기 위하여 100 시간 내구성 실험을 수행하였으며, X-ray diffraction (XRD), Brauner-Emmet-Teller (BET), field emission scanning electron microscope/energy-dispersive X-ray spectroscopy (FE-SEM/EDS) 분석을 활용하여 장기 내구성 실험 전과 후 촉매의 결정 구조, 구성물질 특성을 확인하였다.

2. 실험방법

2.1 촉매 제조

N_2O 분해 반응을 위한 γ-Al_2O_3 촉매는 뵘석 분말을 압출 방식으로 제조하였으며, 촉매 제조 과정은 Figure 1에 나타내었다. γ-Al_2O_3 촉매는 뵘석 분말(Sasol high purity, 50 nm)과 증류수 비율을 각각 1 : 0.8 비율로 지퍼백에 넣은 다음 압출에 적합하도록 1시간 동안 반죽하여 사용하였다. 촉매는 실험실규모 소형 압출기를 사용하여 Figure 1에서 보는 것과 같이 4개의 홀과 4개의 그루브(4H4G)로 구성된 형태로 제조하였다. 압출 성형한 촉매는 80 ℃에서 12시간 건조 후 700 ℃에서 4시간동안 공기 분위기에서 머플퍼니스를 사용하여 소성하였다. 제조한 γ-Al_2O_3 촉매는 분쇄 후 직경 약 5 mm로 선별하여 N_2O 분해 실험에 사용하였다.

2.2 N_2O 촉매 분해 실험

N_2O 분해 반응은 수직형 퍼니스, 촉매 반응기, mass flow controllers (MFC, Alicat Co.), water pump (NS, NP-KX-210) 그리고 가스크로마토그래피(GC, Agilent, HP 7890)로 구성된 실험실 규모의 촉매실험장치(Figure 2)를 사용하여 수행하였다. Figure 1에서 제조한 4H4G 촉매를 분쇄 후 Figure 2와 같이 직경 약 5 mm로 선별하여 N_2O 분해에 사용하였다. 직경 약 5 mm 크기로 선별한 γ-Al_2O_3 촉매를 직경 1 inch 크기로 제작한 Inconel 600 소재의 반응기에 20 mL 주입한 후 수직형 퍼니스 중간 부분에 촉매가 위치하도록 설치하였다. 분해 반응은 Table 3에 나타낸 바와 같이 각 조건별로 공급 가스와 온도를 변화하며 성능을 확인하였다. N_2, air와 N_2O는 MFC를 사용하여 각 조건별로 반응기로 공급하였으며, steam은 water pump를 사용하여 반응기 장입 전 수직형 퍼니스에서 예열 후 공급하였다. 조건별 실험을 수행하기 위하여 온도는 5 ℃ min^{-1}으로 승온하였으며, 각 온도별로 2시간 이상 분해 성능을 확인하였다. 조건별 실험 수행 후 case 1의 조건을 이용하여 700 ℃에서 350 시간 동안 연속 운전을 통해 촉매 내구성을 확인하였다. 반응 전과 후의 N_2O 농도는 80/100 Porapak Q column (6 ft, SS)와 thermal conductivity detector (TCD)가 장착된 GC를 사용하여 측정하였으며, N_2O 분해율은 equation (2)로 계산하였다.

$$N_2O\ conversion\ rate = \frac{(N_2O)_{in} - (N_2O)_{out}}{(N_2O)_{in}} \times 100 \quad (2)$$

여기서, (N_2O)는 몰수이다.

2.3 촉매 분석

제조한 γ-Al_2O_3 촉매의 결정성과 장기 내구성 실험 후 γ-Al_2O_3 촉매의 결정성 변화를 확인하기 위하여 XRD (SmartLab

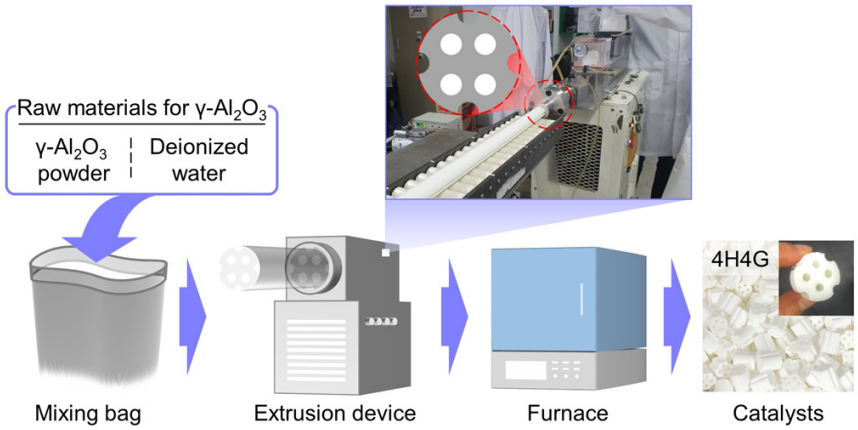

Figure 1. Schematic diagram for γ-Al_2O_3 catalyst manufacturing process.

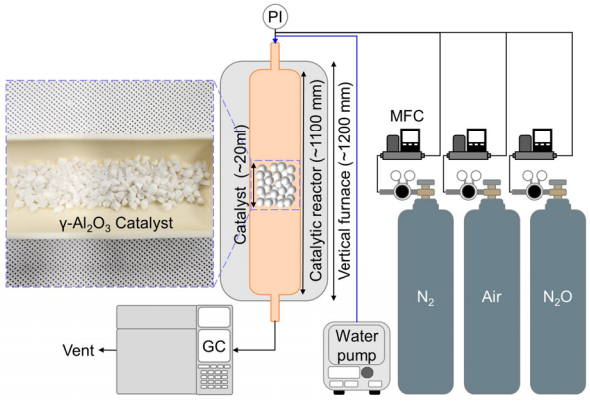

Figure 2. Schematic diagram for N_2O decomposition test system.

High Temp, Rigaku) 분석을 수행하였으며, 전압 45 kV, 전류 200 mA 그리고 2θ=10-90°의 범위에서 측정하였다. 장기 내구성 실험 전후 γ-Al_2O_3 촉매의 표면적 변화를 확인하기 위하여 BET (3Flex 3500, Micromeritics) 분석을 수행하였으며, 진공 분위기에서 150 ℃로 전처리 후 -196 ℃에서 P/P_0=0.01-0.99 범위를 측정하였다. γ-Al_2O_3 촉매의 내구성 실험 전후 모폴로지 및 성분은 SEM (Novanano SEM 450, FEI)/EDS (QuantaX200, Bruker)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 N_2O 촉매 분해 반응

제조한 γ-Al_2O_3 촉매의 N_2O 분해 특성을 확인하기 위하여 Table 3에 나타낸 조건을 이용하여 N_2O 분해 반응을 수행하였고, 결과는 Figure 3에서 보는 것과 같다. 불활성 분위기에서의 촉매 성능을 확인하기 위하여 밸런스 가스로 질소만 공급하였다. 온도에 따른 N_2O 분해 결과 반응 온도가 증가할수록 N_2O 전환율이 증가하였고 550 ℃에서 약 83%였던 분해율이 700 ℃에 도달했을 때 99.5%까지 증가함을 볼 수 있다. Table 4에 기존 N_2O 분해에 관한 연구들을 비교하였다. 본 연구에서 사용한 γ-Al_2O_3 촉매는 99% 이상 N_2O를 분해하기 위해서는 상대적으로 고온이 필요하였다. 이는 귀금속 혹은 전이금속을 촉매활성 물질로 사용한 기존 연구들과 달리 매우 간단한 방법인 압출성형법으로 제조한 단일산화물인 γ-Al_2O_3를 촉매로 사용했기 때문이다. N_2O 직접분해반응은 아래 3단계를 포함한다[28].

$$N_2O + * \rightarrow N_2O^* \quad (3)$$

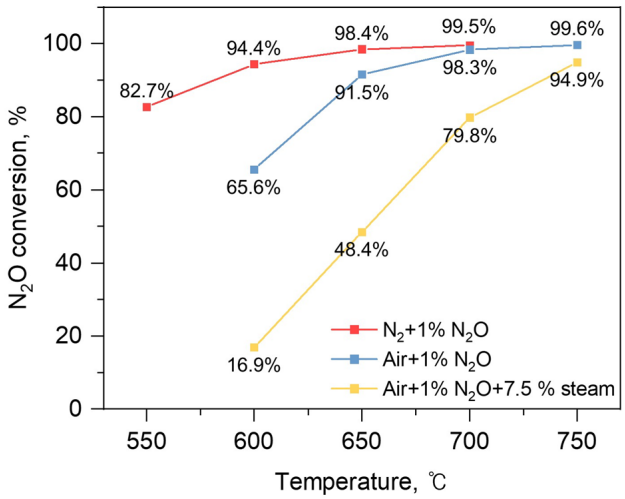

Figure 3. N_2O conversion rate as a function of temperature for γ-Al_2O_3 catalyst.

$$N_2O^* \rightarrow N_2(g) + O^* \quad (4)$$

$$O^* + O^* \leftrightarrow O_2(g) + 2^* \quad (5)$$

N_2O는 촉매 표면의 활성 사이트(*)에서 흡착되고(equation (3)) 흡착된 N_2O는 N_2(g)와 흡착된 산소 원자로 나뉜다(equation (4)). 그 후 흡착된 산소 원자는 Langmuir-Hinshelwood 메커니즘에 따라 흡착된 또다른 산소 원자와 결합하여 O_2(g)로 탈착한다(Equation (5)). N_2O 분해반응에서 Equation (5) 반응은 속도 결정단계로 알려져 있는데, 흡착된 산소 원자를 얼마나 빨리 제거해줄 수 있느냐에 따라 반응 속도가 결정된다[17]. 즉, N_2O 전환율을 향상하기 위해서는 촉매 표면에 흡착된 산소 원자를 빠르게 탈착하는 것이 중요하다. 산소 원자의 탈착을 향상시키기 위한 방법으로는 환원성 가스를 공급측에 투입하여 산소를 선택적으로 환원하거나, 활성 금속이나 증진제(promoter)를 첨가하여 촉매의 활성을 높이는 방법이 있다. Satsuma et al. [25]은 Al_2O_3, CaO, Co_3O_4, Cr_2O_3, CuO, MgO 등 단일산화물 촉매를 사용하여 CH_4가 N_2O 분해에 미치는 영향을 연구하였는데, CH_4이 촉매 표면에서 흡착된 산소를 선택적으로 환원시켜 N_2O 분해 성능이 향상된다고 보고하였다. Pacultova´ et al. [29]은 Co-Mn-Al 촉매를 사용하여 CO가 N_2O 분해에 미치는 영향을 연구하였는데, CO가 흡착된 산소 원자를 선택적으로 제거하여 N_2O 전환율이 향상된다고 보고하였다. 하지만, CH_4와 CO를 사용할 경우 이산화탄소가 발생한다는 단점이 있다. Obalová et al. [30]은 Co-Mn-Al 촉매에 K를

Table 3. N_2O decomposition as a function of gas composition, temperature, and GHSV conditions

	N_2	Air	N_2O	Steam	Temperature (℃)	GHSV (h^{-1})
Case 1	Balance	-	1%	-	550-700	1818
Case 2	-	Balance	1%	-	600-750	1818
Case 3	-	Balance	1%	7.5%	600-750	1967

promoter로 적용하여 K의 함량에 따른 N_2O 분해 효율을 연구를 하였는데, 1.1-1.8 wt.%를 적용하였을 때 촉매성능이 눈에 띄게 향상함을 확인하였다. Tzitzios et al. [22]은 5 wt.%Ag/γ-Al_2O_3 촉매에 Pd를 담지하여 Pd 함량이 N_2O 분해 성능에 미치는 영향을 연구하였는데, Ag만 첨가한 경우 677 ℃에서 70%의 N_2O 전환율을 확인하였지만, 3wt.% Pd를 첨가하였을 때 427 ℃에서 100%의 N_2O 전환율을 확인하였다고 보고하였다. Sui et al. [31]은 Al_2O_3를 지지체로 활용하여 0.5wt.% Ru을 활성 금속으로 첨가하였을 때 450 ℃에서 N_2O 전환율이 100% 상승하였다고 보고하였으며, Rh, Pt, Pd, Ir을 첨가한 촉매와 비교하였을 때 낮은 온도에서 높은 활성을 보임을 확인하였다. 촉진제나 귀금속을 사용하여 N_2O 전환율을 향상하는 것은 공정 온도를 낮출 수 있다는 장점이 있다. 하지만, 반도체 및 디스플레이 시설과 같은 산업에 적용하기 위해서는 N_2O 분해를 위해 다량의 촉매를 장입해야 하는데, 그에 따라 촉진제나 귀금속의 사용량 또한 비례하여 증가하기 때문에 경제적인 측면에서 불리할 수 있다. Konolakies [7]는 NMs 기반 촉매는 N_2O 분해 시 상대적으로 낮은 온도에서 고활성을 보이지만, 높은 비용으로 인해 산업적인 적용에 제한적이므로 N_2O 배출을 효과적으로 제어하기 위해서는 고활성 및 저비용의 안정적인 촉매 물질의 개발이 필요하다고 주장하였다. Lucentini et al. [32]은 주기율표의 여러 원소를 이용하여 가격과 지구온난화지수 사이의 관계에 대하여 보고하였는데, 가격과 지구온난화지수는 지구에 매장돼 있는 양과 관련이 있어 선형적인 관계를 보이고, Rh, Pt, Au, Ir, Pd, Ru 등과 같은 희소한 원소일수록 가격이 높으며, 희소 원소를 얻기 위해 높은 에너지가 필요하여 환경에 미치는 영향이 크므로 지구온난화지수가 높다고 보고하였다. 반면, Fe, Al, Zn, Cu, Co, Cr 등과 같은 물질은 GWP 뿐만 아니라 가격 또한 낮은 범위에 속한다고 보고하였다. 단일산화물을 촉매로 사용할 경우 비용적인 장점이 있지만, N_2O 전환율을 향상하기 위해서 공정 온도가 높아져야 한다는 단점이 있다. 하지만, 가격과 GWP 측면에서 낮은 범위에 속하는 물질을 촉매로 적용할 경우 운전비용을 상쇄할 수 있을 것으로 예측하며 경제성에 대해서는 면밀한 분석이 필요하다. 또한, 본 연구에서 뵘석을 이용하여 압출성형법으로 제조한 γ-Al_2O_3 촉매는 고온에서 우수한 활성을 보이고 있어 향후 GWP와 가격이 낮은 물질(예, Zn, Cu, Co 등)을 egg-shell 형태로 표면에 코팅할 경우 저온에서도 촉매 활성을 높일 수 있을 것으로 판단하며 추후 연구를 진행할 계획이다.

N_2O는 반도체 및 디스플레이 생산 공정 외에도 질산 생산시설과 같은 화학 산업이나 암모니아 연소 공정에서도 배출되는데, 이러한 공정에서 배출되는 N_2O는 산소와 수증기를 포함한다[33,34]. 기존 연구결과들은 O_2, H_2O이 존재할 때 N_2O 분해 효율이 저하된다고 보고하였다[17,24,35]. 따라서 다양한 공정에 γ-Al_2O_3 촉매의 적용 가능성을 확인하기 위하여 산소와 수분이 촉매 성능에 미치는 영향을 확인하였다. 산소에 의한 영향은 Table 3 case 2 조건과 같이 balance 가스로 공기를 사용하였으며, 600-750 ℃ 범위에서 N_2O 분해 성능을 확인하였다. 실험 결과 balance 가스로 공기를 주입할 경우 산소에 의해 600 ℃에서 N_2O 분해 효율이 94.4%에서 65.6%로 급격히 감소하였다. 온도를 높일 수록 전환율은 증가하였는데 650 ℃에서 90% 이상 분해가 가능하였고, 산소가 없는 경우 700 ℃에서 99.5% 분해된 반면 공기중에서 99.5% 이상 분해하기 위해서는 750 ℃ 이상의 온도가 필요하였다. 산소가 있을 때 분해효율이 낮아지는 것은 O_2와 N_2O가 촉매 표면에서 경쟁 흡착하기 때문이다. Satsuma et al. [25]에 의하면 O_2의 존재는 촉매 표면에서 산소 원자의 가역 흡착을 방해하기 때문에 N_2O 분해과정을 방해한다고 보고하였다. Tursun et al. [36]는 $Bi_{0.02}Co$ 촉매를 사용하여 N_2O 분해 연구를 수행하였는데 O_2를 5% 공급할 때 동일한 전환율을 얻기 위해서 50 ℃ 높은 온도가 필요하고, 이는 촉매 활성 부위에서 N_2O와 O_2가 경쟁 흡착 하기 때문이라고 보고하였다.

산소와 수분이 동시공급 되었을 때 영향을 확인하기 위하여 Table 3 case 3 조건과 같이 Air 분위기에서 1%로 N_2O를 공급하였으며, 7.5%로 steam을 공급하여 600-750 ℃ 범위에서 N_2O 분해 성능을 확인하였다. 실험 결과 steam을 추가로 공급한 경우 600 ℃에서 N_2O 전환율이 17%로 매우 낮음을 확인하였다. 온도를 증가시킬수록 N_2O 전환율도 상승하였지만, 750 ℃에서도 95%에 도달하지 못하였다. 이는 동시에 공급한 O_2와 H_2O가 촉매 활성 부위에서 N_2O 와 경쟁흡착하기 때문이다. 이러한 결과는 여러 문헌에서도 보고되는데, Konolakies [7]는 NMs-free metal oxide 촉매를 활용하여 N_2O 분해 시 NO_x, O_2 및 H_2O가 촉매 효율에 미치는 영향을 연구하였는데, O_2가 존재할 경우 촉매 활성 부위에서 N_2O와 경쟁 흡착을 하여 N_2O 분해에 열화 효과를 갖고, H_2O가 존재할 경우 촉매 활성 부위의 hydroxylation으로 인하여 더욱 심한 열화가 관찰된다고 보고하였다. Liu et al. [24]은 N_2O 분해 반응 시 H_2O는 N_2O와의 경쟁 흡착 외에도 수산기에 의한 촉매 활성 부위의 산화로 N_2O 흡착 및 분해를 방해한다고 보고하였다. 수분에 의한 촉매 활성 부위 감소는 CF_4 가수 분해 실험에서도 나타나는데, El-Bahy et al. [37]은 CF_4 분해에서 스팀을 과량으로 공급할 경우 공간 속도가 증가하여 접촉 시간이 감소하거나 촉매 표면 활성 부위에서 H_2O와 CF_4가 경쟁 흡착하기 때문이라고 보고하였다.

제조한 γ-Al_2O_3 촉매의 내구성을 확인하기 위하여 Table 3 case 1 조건을 이용하여 반응온도 700 ℃에서 연속 운전을 수행하였다. γ-Al_2O_3 촉매의 350 시간 연속 운전에 따른 N_2O 전환율 결과는 Figure 4에 나타내었다. 초기 N_2O 전환율은 99.5%로 확인하였으며, 연속 운전 동안 촉매의 성능 저하가 없었고 350 시간 이후에 N_2O 전환율은 99.7%로 확인하였다. 이는 제조한 γ-Al_2O_3 촉매의 활성 부위에서 N_2O와 O_2의 흡·탈착 거동이 매우 안정적으로 유지된다는 것을 의미한다. Argyle et al. [42]는 촉매의 활성 감소는 독성, 오염, 열 분해 및 소결, 증기 형성, 증기-고체 및 고체-고체 반응, 마찰/분쇄의 여섯 가지 메커니즘으로 구분하였는데, 열에 의한 촉매 성능 저하는 1) 촉매 상의 결정 성장으로 인한 촉매 표면적 손실, 2) 지지체 붕괴로 인한 지지체 면적 손실 및 기공 붕괴로 인한 촉매 표면적 손실, 3) 촉매가 비촉매 상으로 변형에 의해 발생한다고 보고

Table 4. DeN_2O performance of various catalysts

Catalyst	Promoter	Feed condition	GHSV (h^{-1})	T (℃)	Conv.(%)	Ref.
Co-Mn-Al	-	0.1mol% N_2O in He balance	601	450	~83	[30]
Co-Mn-Al	1.8% K	0.1mol% N_2O in He balance	601	450	~100	
Co-Mn-Al	3.1% K	0.1mol% N_2O in He balance	601	450	~81	
Al_2O_3	-	5000ppm N_2O in He balance	11000	450	0	[31]
0.5%Ru/Al_2O_3	-	5000ppm N_2O in He balance	11000	450	100	
10%Co/ZnO	-	1% N_2O in He balance	30000	500	~100	[3]
10%Co/Al_2O_3	-	1% N_2O in He balance	30000	500	~80	
10%Co/MgO	-	1% N_2O in He balance	30000	477	100	
15%Co/MgO	-	1% N_2O in He balance	30000	450	100	
15%Co/MgO	-	1% N_2O + 5% O_2 in He balance	30000	500	100	
15%Co/MgO	-	1% N_2O + 5% O_2 + 2% H_2O in He balance	30000	550	100	
Ir/Al	-	1000ppm N_2O in He balance	40000	600	~100	[38]
Ir/Ce	-	1000ppm N_2O in He balance	40000	600	~85	
Ir/AlCe	-	1000ppm N_2O in He balance	40000	600	~100	
Ir/AlCe	-	1000ppm N_2O + 2vol.% O_2 in He balance	40000	~500	50	
1%Rh/CeO_2	-	500ppm N_2O in Ar balance	60000	300	100	[39]
1%Rh/CeO_2	-	500ppm N_2O + 6% O_2 + 6% H_2O in Ar balance	60000	350	100	
1%Rh/Al_2O_3	-	500ppm N_2O + 6% O_2 + 6% H_2O in Ar balance	60000	350	40	
Co-Mn-Al	-	0.1mol% N_2O in He balance	-	450	~85	[29]
Co-Mn-Al	-	0.1mol% N_2O + 0.15mol% CO in He balance	-	350	100	
Co-Mn-Al	-	0.1mol% N_2O + 0.15mol% CO + 20mol% O_2 in He balance	-	450	~55	
NiO	-	5000ppm N_2O + 2% O_2 in He balance	-	300	50	[40]
CuO	-	5000ppm N_2O + 2% O_2 in He balance	-	365	50	
MgO	-	5000ppm N_2O + 2% O_2 in He balance	-	~500	50	
Al_2O_3		5000ppm N_2O + 2% O_2 in He balance	-	>500	50	
Co_3O_4	-	5000ppm N_2O + 2% O_2 in He balance	-	382	50	
1wt.%Ba/Co_3O_4	-	5000ppm N_2O + 2% O_2 in He balance	-	209	50	
NiO	-	200ppm N_2O + 1% O_2 in N_2 balance	45000	450	~40	[26]
$Bi_{0.1}NiO_{1.15}$	-	200ppm N_2O + 1% O_2 in N_2 balance	45000	385	90	
Cu-35%Zn/ γ-Al_2O_3	-	12vol.% N_2O + 16.8vol.% O_2 in N_2 balance	7200	603	99	[41]
Cu-35%Zn/ γ-Al_2O_3	-	12vol.% N_2O + 16.8vol.% O_2 + 2.02vol.% CO_2 + 696ppm CO + 134ppm NO_2 + 211ppm NO in N_2 balance	7200	561	99	
γ-Al_2O_3	-	1% N_2O in N_2 balance	1818	700	99.5	This study
γ-Al_2O_3	-	1% N_2O in Air balance	1818	750	99.6	
γ-Al_2O_3	-	1% N_2O + 7.5% H_2O in Air balance	1967	750	94.9	

하였다. 1), 2) 과정은 소결이라고 표현하는데, 소결은 일반적으로 고온(예, >500 ℃)에서 발생하고 수증기의 존재로 인해 가속화된다. 제조한 γ-Al_2O_3 촉매는 장기 내구성 실험 동안에 700 ℃ 고온에서 활성 저하가 없었기 때문에 소결에 의한 촉매 열화가 크지 않은 것으로 판단한다. 촉매의 내구성이 우수한 경우 공정 비용 절감과 공정 설계 및 공정 운영 측면에서 이점으로 작용하고, 촉매를 더 큰 규모에 사용하기 적합하므로 제조한 γ-Al_2O_3 촉매는 다양한 산업적 이점을 지닌다고 판단한다 [43,44]. 추후 γ-Al_2O_3 촉매의 산업적인 적용 가능성을 확인하기 위하여 저해 가스가 존재하는 환경에서 촉매 내구성을 확인할 계획이다.

3.2 촉매 특성 분석

제조한 촉매의 결정성과 장기 내구성 실험 이후 촉매의 성상 변화를 확인하기 위하여 XRD 분석을 수행하였고 결과는 Figure 5에 나타내었다. 분석 결과 제조한 γ-Al_2O_3 촉매에서 γ-Al_2O_3

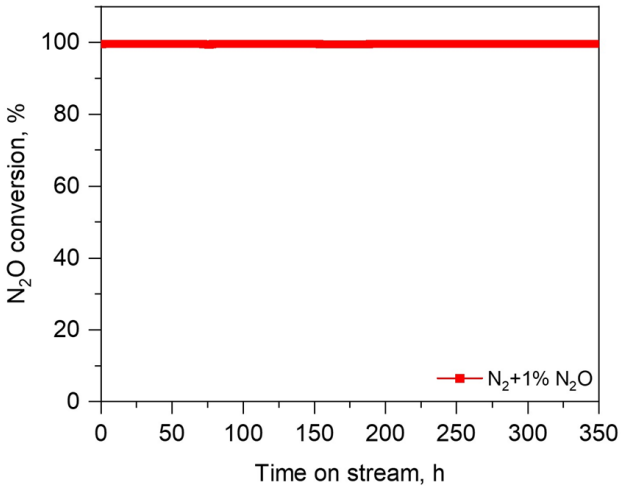

Figure 4. Long-term stability test of γ-Al_2O_3 catalyst for 350 h at 700 ℃.

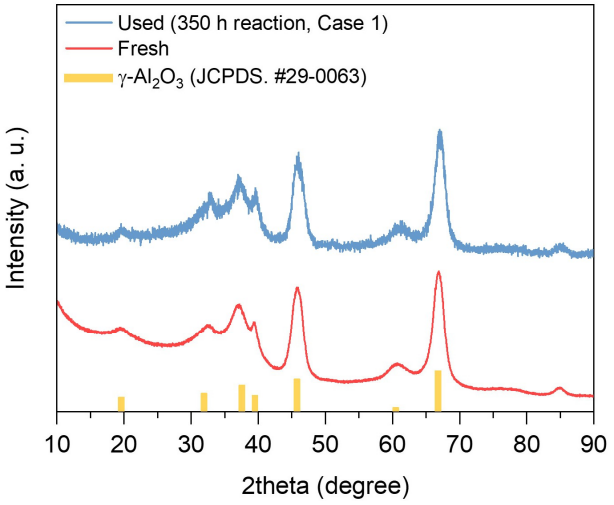

Figure 5. XRD curves of the catalyst before and after the 350 h reaction.

(JCPDS#29-0063)에 상응하는 피크를 확인하였고, 350 시간 내구성 실험 이후에도 γ-Al_2O_3 피크를 유지하여 촉매의 성상 변화가 없는 것으로 판단하였다. 제조한 γ-Al_2O_3 촉매는 700 ℃의 고온에서 장기 내구성 실험 동안 열화가 없었고, 성상 변화도 없었기 때문에 열적 안정성이 우수한 것으로 판단한다.

제조한 γ-Al_2O_3 촉매의 장기 내구성 실험 전과 후의 비표면적 특성을 확인하기 위하여 BET 분석을 수행하였으며, 결과는 Table 4에 나타내었다. 결과에 의하면 제조한 γ-Al_2O_3 촉매의 초기 비표면적 값은 231.12 m^2 g^{-1}이었으나, 장기 내구성 실험 이후 177.56 m^2 g^{-1} 로 감소하였다. 이는 γ-Al_2O_3 촉매가 장시간 동안 700 ℃의 고온 환경에서 유지되었기 때문에 열에 의해 비

Table 4. BET surface area of the fresh γ-Al_2O_3 catalyst and after N_2O decomposition for 350 h at 700 ℃

	γ-Al_2O_3 (fresh)	γ-Al_2O_3 (used)
BET surface area [m^2 g^{-1}]	231.12	177.56

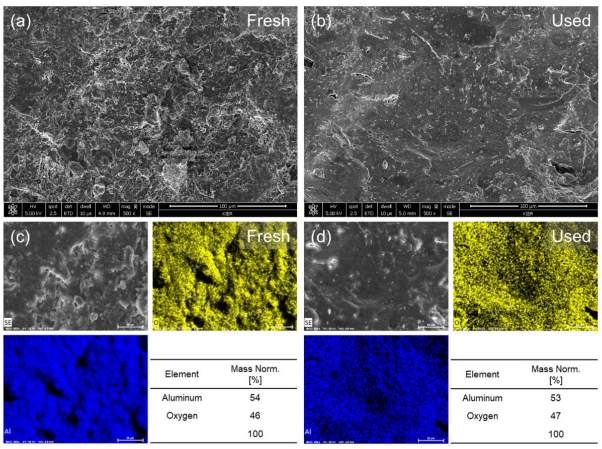

Figure 6. SEM/EDS analysis of the fresh γ-Al_2O_3 catalyst and after N_2O decomposition for 350 h at 700 ℃.

표면적이 감소한 것으로 판단한다. 여러 문헌 결과에 의하면 BET 값은 N_2O 분해 성능에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보고되고 있다[4,19]. 본 연구 결과에서도 마찬가지로 제조한 γ-Al_2O_3 촉매는 장기 내구성 실험 이후 비표면적이 감소하였지만, 촉매의 성능 변화가 없었기 때문에 비표면적은 γ-Al_2O_3 촉매의 N_2O 분해 성능에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단한다.

γ-Al_2O_3 촉매의 장기 내구성 실험 전과 후의 표면 형상 및 성분 변화를 확인하기 위하여 SEM/EDS 분석을 수행하였고 결과는 Figure 6에 나타내었다. SEM 분석 결과 Table 4에 나타낸 것과 같이 장기 내구성 실험 이후 보마이트 입자의 소결에 의하여 γ-Al_2O_3 촉매의 표면적이 감소한 것으로 확인하였다 (Figure 6(a) and (b)). EDS 분석 결과 장기 내구성 실험 전과 후 γ-Al_2O_3 촉매는 Al과 O의 원소를 포함하고 있으며, 산소의 양은 Al_2O_3 몰비 내에서 유사한 수치임을 확인하였다(Figure 6 (c) and (d)). 따라서 산소 및 수분과 같은 저해가스가 존재하지 않는 환경에서 γ-Al_2O_3 촉매의 O_2 흡·탈착 거동이 안정적으로 유지되는 것으로 판단한다. 또한, XRD 분석결과에서 나타낸 바와 같이 장기 내구성 실험 이후에도 촉매의 성상 변화가 없었다. 따라서 제조한 γ-Al_2O_3 촉매는 700 ℃의 고온에서 장시간 유지하였지만, 성상 변화와 촉매의 성능 열화가 없었기 때문에 고온 안정성이 매우 우수한 것으로 판단한다.

4. 결 론

본 연구는 반도체 및 디스플레이 생산 공정에서 배출되는 N_2O를 저감하기 위한 연구로 N_2O 분해 연구에 사용된 촉매는 뵘석 분말을 소형 압출기로 압출성형하여 제조한 γ-Al_2O_3 촉매였으며, 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 불활성 분위기에서 N_2O 분해 연구를 수행한 결과 N_2O 분해 반응의 적정 온도는 700℃ 임을 확인하였다. 또한, 공급측에 O_2가 존재하는 경우 N_2O와 경쟁흡착을 하여 촉매의 성능 저하가 발생하였고, H_2O가 추가로 공급된 경우 경쟁흡착뿐만 아니라 촉매 활성 부위의 산화로 N_2O 분해 성능이 가장 저하하는 것을 확인하였다.

2. 700℃에서 350 시간 동안 연속 운전을 수행한 결과 제조한 γ-Al_2O_3 촉매의 열화가 없었고 고온에서 γ-Al_2O_3 촉매의 내구성이 우수함을 확인할 수 있었다.

3. XRD, BET, SEM/EDS 분석을 수행한 결과 장기 내구성 실험 이후 γ-Al_2O_3 촉매의 비표면적이 감소하였지만, N_2O 분해 성능에 큰 영향이 없었고 촉매의 성상 변화가 없었으므로 제조한 γ-Al_2O_3 촉매의 열적 안정성이 우수함을 확인할 수 있었다.

따라서 제조한 γ-Al_2O_3 촉매의 우수한 내구성과 열적 안정성으로 반도체 및 디스플레이 생산 공정에서 N_2O 저감에 적용 가능성을 확인하였다. 향후 저온에서 N_2O 분해 효율을 향상하기 위하여 고활성 및 저비용의 안정적인 촉매 물질을 개발하고자 한다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부, 한국산업기술진흥원의 월드클래스플러스사업 (P0017165)을 통하여 수행하였습니다.

References

1. Subramaniam, V. and May, C. Y., "Greenhouse gas emissions for the production of crude palm kernel oil-a gate-to-gate case study," *J. Oil Palm Res*., **24**, 1511 (2012).
2. Han, S.-H. Seon, H. S. Shin, P.-K., and Park, D. W., "Conversion of SF_6 by thermal plasma at atmospheric pressure," *Proceeding of ISPC-19*, **460**(6), (2009).
3. Shen, Q., Li, L., Li, J., Tian, H., and Hao, Z., "A study on N_2O catalytic decomposition over Co/MgO catalysts," *J. Hazard. Mater.*, **163**(2-3), 1332-1337 (2009).
4. You, Y. Chang, H., Ma, L., Guo, L., Qin, X. Li, J., and Li, J., "Enhancement of N_2O decomposition performance by N_2O pretreatment over Ce-Co-O catalyst," *Chem. Eng. J.*, **347**, 184-192 (2018).
5. Lee, S.-J., Ryu, I.-S., Kim, B.-M., and Moon, S.-H., "A review of the current application of N_2O emission reduction in CDM projects," *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **5**(1), 167-176 (2011).
6. Hu, X., Zhang, E., Li, W., Wu, L., Zhou, Y., Zhang, H., and Dong, C., "Study on the Catalytic Decomposition Reaction of N_2O on MgO (100) in SO_2 and CO Environments," *Appl. Sci.*, **12**(10), 5034-5045 (2022).
7. Konsolakis, M., "Recent advances on nitrous oxide (N_2O) decomposition over non-noble-metal oxide catalysts: catalytic performance, mechanistic considerations, and surface chemistry aspects," *ACS Catal.*, **5**(11), 6397-6421 (2015).
8. Lee, H. M., Yun, J. G., and Hong, J. G., "A Study of Nitrous Oxide Thermal Decomposition and Reaction Rate in High Temperature Inert Gas," *J. Ilass-Korea*, **25**(3), 132-138 (2020).
9. Giecko, G., Borowiecki, T., Gac, W., and Kruk, J., "Fe_2O_3/Al_2O_3 catalysts for the N_2O decomposition in the nitric acid industry," *Catal. Today*, **137**(2-4), 403-409 (2008).
10. Jeon, S. G., "R&D Trends of N_2O Abatement Technology and Catalyst," *KIC News*, **19**(5), 33-44 (2016).
11. Park, Y.-B., Kang, J.-K., and Rhee, S.-W., "Effect of N_2O/SiH_4 ratio on the properties of low-temperature silicon oxide films from remote plasma chemical vapour deposition," *Thin Solid Films*, **280**(1-2), 43-50 (1996).
12. Kim, D. K., Park, Y. K., Biswas, S., and Lee, C., "Removal efficiency of organic contaminants on Si wafer surfaces by the N_2O ECR plasma technique," *Mater. Chem. Phys.*, **91**(2-3), 490-493 (2005).
13. Ryu, J.-Y., Choi, C.-Y., Kim, J.-B., Lee, S.-J., Kim, S.-G., Kwak, H.-S., and Yun, Y.-M., "Destruction of NF_3 Emitted from Semiconductor Process by Electron Beam Technology," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **34**(6), 391-396 (2012).
14. Wang, Y.-F., Wang, L.-C., Shih, M., and Tsai, C.-H., "Effects of experimental parameters on NF_3 decomposition fraction in an oxygen-based RF plasma environment," *Chemosphere,* **57**(9), 1157-1163 (2004).
15. https://www.kiet.re.kr/research/economyDetailView? detail_no=2771&year=&month=&stype=&sval= (accessed des. 2022).
16. Davidson, E. A. and Kanter, D., "Inventories and scenarios of nitrous oxide emissions," *Environ. Res. Lett.*, **9**(10), 105012-105024 (2014).
17. Kapteijn, F., Rodriguez-Mirasol, J., and Moulijn, J. A., "Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide," *Appl. Catal. B: Environ.*, **9**(1-4), 25-64 (1996).
18. Hu, X., Wang, Y., Wu, R., and Zhao, Y., "Graphitic carbon nitride-supported cobalt oxides as a potential catalyst for decomposition of N_2O," *Appl. Surf. Sci.*, **538**, 148157 (2021).
19. Hinokuma, S., Iwasa, T., Kon, Y., Taketsugu, T., and Sato, K., "N_2O decomposition properties of Ru catalysts supported on various oxide materials and SnO_2," *Sci. Rep*., **10**(1), 21605-21614 (2020).
20. Xia, H., Sun, K., Liu, Z., Feng, Z., Ying, P., and Li, C., "The promotional effect of NO on N_2O decomposition over the bi-nuclear Fe sites in Fe/ZSM-5," *J. Catal.*, **270**(1), 103-109 (2010).
21. Abu-Zied, B. M., Schwieger, W., and Unger, A., "Nitrous oxide decomposition over transition metal exchanged ZSM-5 zeolites prepared by the solid-state ion-exchange method," *Appl. Catal. B: Environ.*, **84**(1-2), 277-288 (2008).
22. Tzitzios V. K. and Georgakilas, V., "Catalytic reduction of N_2O over Ag-Pd/Al_2O_3 bimetallic catalysts," *Chemosphere*, **59**(6), 887-891 (2005).
23. Parres-Esclapez, S., Illán-Gómez, M. J., Lecea, C. S.-M. de, and Bueno-López, A., "On the importance of the catalyst redox properties in the N_2O decomposition over alumina and ceria supported Rh, Pd and Pt," *Appl. Catal. B: Environ.*, **96**(3-4), 370-378 (2010).
24. Liu, Z., He, F., Ma, L., and Peng, S., "Recent Advances in Catalytic Decomposition of N_2O on Noble Metal and Metal

Oxide Catalysts," *Catal. Surv.*, **20**(3), 121-132 (2016).
25. Satsuma, A., Maeshima, H., Watanabe, K., Suzuki, K., and Hattori, T., "Effects of methane and oxygen on decomposition of nitrous oxide over metal oxide catalysts," *Catal. today,* **63**(2-4), 347-353 (2000).
26. Xu, M. X., Wang, H. X., Ouyang, H. D., Zhao, L., and Lu, Q., "Direct catalytic decomposition of N_2O over bismuth modified NiO catalysts," *J. Hazard. Mater*., **401**, 123334 (2021).
27. Konsolakis, M., Carabineiro, S. A. C., Papista, E., Marnellos, G. E., Tavares, P. B., Moreira, J. A., Romaguera-Barcelay, Y., and Figueiredo, J. L., "Effect of preparation method on the solid state properties and the deN_2O performance of CuO-CeO_2 oxides," *Catal. Sci. Technol.*, **5**(7), 3714-3727 (2015).
28. Hussain, M., Fino, D., and Russo, N., "N_2O decomposition by mesoporous silica supported Rh catalysts," *J. Hazard. Mater*., **211-212**, 255-265 (2012).
29. Pacultová, K., Obalová, L., Kovanda, F., and Jirátová, K., "Catalytic reduction of nitrous oxide with carbon monoxide over calcined Co-Mn-Al hydrotalcite," *Catal. today,* **137**(2-4), 385-389 (2008).
30. Obalová, L., Maniak, G., Karásková, K., Kovanda, F., and Kotarba, A., "Electronic nature of potassium promotion effect in Co-Mn-Al mixed oxide on the catalytic decomposition of N_2O," *Catal. Commun.*, **12**(12), 1055-1058 (2011).
31. Sui, C., Yuan, F., Zhang, Z., Zhang, C., Niu, X., and Zhu, Y., "Effect of Ru Species on N_2O Decomposition over Ru/Al_2O_3 Catalysts," *Catalysts*, **6**(11), 173-191 (2016).
32. Lucentini, I., Garcia, X., Vendrell, X., and Llorca, J., "Review of the Decomposition of Ammonia to Generate Hydrogen," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **60**(51), 18560-18611 (2021).
33. Pérez-Ramírez, J., Kapteijn, F., Schöffel, K., and Moulijn, J. A., "Formation and control of N_2O in nitric acid production," *Applied Catalysis B: Environmental,* **44**(2), 117-151 (2003).
34. Niki, Y., Nitta, Y., Sekiguchi, H., and Hirata, K., "Emission and combustion characteristics of diesel engine fumigated with ammonia," Internal Combustion Engine Division Fall Technical Conference, American Society of Mechanical Engineers, ICEF, 2018-9634 (2018).
35. Satsuma, A., Maeshima, H., Watanabe, K., and Hattori, T., "Effect of oxygen on decomposition of nitrous oxide over various metal oxide catalysts," *Energy Convers. Manage.*, **42**(15-17), 1997-2003 (2001).
36. Tursun, M., Wang, X., Zhang, F., and Yu, H., "Bi-Co_3O_4 catalyzing N_2O decomposition with strong resistance to CO_2," *Catal. Commun.*, **65**, 1-5 (2015).
37. El-Bahy, Z., Ohnishi, R., and Ichikawa, M., "Hydrolysis of CF_4 over alumina-based binary metal oxide catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **40**(2), 81-91 (2003).
38. Pachatouridou, E., Papista, E., Delimitis, A., Vasiliades, M. A., Efstathiou, A. M., Amiridis, M. D., Alexeev, O. S., Bloom, D. G. E., Marnellos, Konsolakis, M., and Iliopoulou, E., "N_2O decomposition over ceria-promoted Ir/Al_2O_3 catalysts: The role of ceria," *Appl. Catal. B: Environ.*, **187**, 259-268 (2016).
39. Kim, S. S., Lee, S. J., and Hong, S. C., "Effect of CeO_2 addition to Rh/Al_2O_3 catalyst on N_2O decomposition," *Chem. Eng. J.*, **169**(1-3), 173-179 (2011).
40. Ohnishi, C., Asano, K., Iwamoto, S., Chikama, K., and Inoue, M., "Alkali-doped Co_3O_4 catalysts for direct decomposition of N_2O in the presence of oxygen," *Catal. Today*, **120**(2), 145-150 (2007).
41. Zhang, R., Hua, C., Wang, B., and Jiang, Y., "N_2O Decomposition over Cu-Zn/γ-Al_2O_3 Catalysts," *Catalysts*, **6**(12), 200-209 (2016).
42. Argyle, M. and Bartholomew, C., "Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review," *Catalysts*, **5**(1), 145-269 (2015).
43. Anus, A., Sheraz, M., Jeong, S., Kim, E.-k., and Kim, S., "Catalytic thermal decomposition of tetrafluoromethane (CF_4): A review," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **156**, 105126 (2021).
44. Tanaka, K., Shimizu, A., Fujimori, M., Kodama, S., and Sawai, S., "Deactivation of a Cu/Al_2O_3 catalyst in a N_2O decomposition reaction," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**(3), 651-657 (2003).