

NH₃-SCR용 나노분산 TiO₂ 담체상에 제조된 V₂O₅WO₃/TiO₂ 촉매: TiO₂ 분산입도와 NO_x 최대 분해온도와의 상관성

서민채^{1,2} · 반세민^{1,2} · 허재구¹ · 추용식¹ · 문경석² · 김대성^{1†}

¹한국세라믹기술원 탄소중립소재센터, ²경상국립대학교 재료공학과

V₂O₅WO₃/TiO₂ Catalyst Prepared on Nanodispersed TiO₂ for NH₃-SCR: Relationship between Dispersed Particle Size of TiO₂ and Maximum Decomposition Temperature of NO_x

Min Chae Seo^{1,2}, Se-Min Ban^{1,2}, Jae Gu Heo¹, Yong Sik Chu¹, Kyung-Seok Moon², and Dae-Sung Kim^{1†}

¹Carbon Neutral Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851, Republic of Korea

²Department of Materials Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Republic of Korea

(Received October 4, 2022 : Revised November 11, 2022 : Accepted November 14, 2022)

Abstract For the selective catalytic reduction of NO_x with ammonia (NH₃-SCR), a V₂O₅WO₃/TiO₂ (VW/nTi) catalyst was prepared using V₂O₅ and WO₃ on a nanodispersed TiO₂ (nTi) support by simple impregnation process. The nTi support was dispersed for 0–3 hrs under controlled bead-milling in ethanol. The average particle size (D₅₀) of nTi was reduced from 582 nm to 93 nm depending on the milling time. The NO_x activity of these catalysts with maximum temperature shift was influenced by the dispersion of the TiO₂. For the V_{0.5}W₂/nTi-0h catalyst, prepared with 582 nm nTi-0h before milling, the decomposition temperature with over 94 % NO_x conversion had a narrow temperature window, within the range of 365–391 °C. Similarly, the V_{0.5}W₂/nTi-2h catalyst, prepared with 107 nm nTi-2h bead-milled for 2hrs, showed a broad temperature window in the range of 358–450 °C. However, the V_{0.5}W₂/Ti catalyst (D₅₀ = 2.4 μm, aqueous, without milling) was observed at 325–385 °C. Our results could pave the way for the production of effective NO_x decomposition catalysts with a higher temperature range. This approach is also better at facilitating the dispersion on the support material. NH₃-TPD, H₂-TPR, FT-IR, and XPS were used to investigate the role of nTi in the DeNO_x catalyst.

Key words bead-milling, high-temperature shift, *in situ* FT-IR, nano dispersed TiO₂, NH₃-SCR DeNO_x.

1. 서 론

발전소, 공장, 자동차 등에서 배출되는 질소산화물(NO_x)은 대기오염의 주요 원인이며 특히 발전소에서 에너지를 얻기 위해 연료와 공기를 연소로에 주입하여 연소시킬 시 배가스가 발생하고 배가스 중 질소산화물 또한 함께 배출된다.¹⁾ NO_x는 NO, NO₂, N₂O 및 N₂O₃를 포함하는 질소와 산소의 화합물이며 지구온난화, 초미세먼지(PM_{2.5}), 오존층파괴, 광화학 스모그 등과 같은 환경 문제의 원인이다.²⁾

이러한 질소산화물을 질소로 분해하기 위해 프로필렌 등의 천연가스, 암모니아 등을 환원제로 이용한 선택적 촉매 환원법(selective catalytic reduction, SCR)을 사용하며 그중에 NH₃-SCR 공정이 상업적으로 널리 적용하고 있는 방법이다. NH₃-SCR 공정은 저온(160~300 °C), 중온(280~420 °C), 고온(350~450 °C)의 온도영역대로 구분되어 사용되고 있으며 공정의 배가스 온도는 사용되는 촉매의 유형과 연료 가스에 따라 달라지는데 바이오 열병합 발전소에서 400~450 °C, 보일러에서 380~450 °C로 중온에서 고온

[†]Corresponding author

E-Mail : dskim@kicet.re.kr (D.-S. Kim, KICET)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

영역까지 넓은 온도 범위를 포함하고 있다.^{3,4)} V₂O₅-WO₃ 계 촉매는 주로 중온에서 사용되고 있으나 촉매 담체의 차이 또는 담지되는 활성금속의 차이로 다른 온도에서 적용이 가능하다. 저온형 촉매로는 VWSbTiO₂ 촉매, MnCe/TiO₂ 촉매 등이 있으며 중고온형 촉매로는 높은 함량의 WO₃가 담지된 WO₃/TiO₂ 촉매, N 도핑된 TiO₂로 제조한 VW/TiO₂계 촉매 등이 있다.⁵⁻⁸⁾

TiO₂는 NH₃-SCR용 탈질촉매의 담체로 주로 사용되고 있으며, WO₃/TiO₂ 촉매는 고온에서 높은 탈질 효율과 열적 안정성을 나타내는 것으로 알려져 있어 가스 터빈의 배가스에 적용이 가능하나 장기적으로 이용하면 효율이 감소 등의 어려움이 있다.⁹⁾ 석탄화력이나 바이오매스 발전소의 경우 중온형 촉매를 쓰고 있으나, 열교환기 배관의 오염으로 인한 촉매반응기의 온도 상승에 영향을 주어 높은 내열성을 갖는 중온-고온형 촉매 개발이 필요하기도 하다. 중고온형 촉매로서는 낮은 함량의 V₂O₅가 담지된 V₂O₅/TiO₂에 CeO₂ 도핑하였을 때 촉매 표면에 산-염기 특성이 변화하여 200~500 °C의 온도 영역대에서 촉매 활성이 향상되었고 V₂O₅/Al₂O₃ 촉매에 란탄계(La, Sm, Ce)를 담지하였을때도 촉매 산 특성이 변하는 것을 관찰하였다.^{10,11)} 이와 같이 조촉매를 사용하거나 비표면적을 높여서 촉매 효율 높이는 등의 경우 담체의 흡착 특성을 향상시키고, 금속 물질의 분산도 및 촉매의 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 저온형 탈질촉매의 경우는 높은 함량이 V₂O₅가 담지된 V₂O₅/TiO₂ 촉매나,¹²⁾ 판상형 V₂O₅를 비드 밀링하여 나노분산된 판상체 V₂O₅를 TiO₂에 담지하는 방법으로 촉매를 제조할 수 있다.¹³⁾ 이는 V₂O₅의 V⁴⁺/V⁵⁺ 비의 제어 및 증가를 통하여 저온에서 높은 탈질 효율을 갖는 현상을 보고하였다.¹³⁾

본 연구에서는 비드밀링하에서 나노분산된 TiO₂ 담체(nTi)에 V₂O₅ 및 WO₃를 담지하여 NH₃-SCR 탈질촉매(VW/nTi)를 제조하였다. 비드밀링 전의 수계 및 에탄올에서 각각 분산된 TiO₂ 평균입도(D₅₀)는 2.4 μm와 582 nm를 나타내었으며, 에탄올하에서 1~3시간 비드밀링 후의 TiO₂는 D₅₀이 159 nm에서 93 nm로 감소하였다. 이 분산특성이 다른 TiO₂ 담체들로 제조된 촉매들의 탈질 분해효율 향상과 분해온도가 고온으로 이동하는 원인을 NH₃ Temperature-programmed desorption (NH₃-TPD), Hydrogen Temperature-programmed reduction (H₂-TPR), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) 등을 통하여 관찰하였다. 여기에서 TiO₂ 담체상에 함침된 V₂O₅의 V⁴⁺/V⁵⁺ 비, NH₃ 흡착량 및 세기, H₂ 환원력 차이, 탈질 반응온도에 따른 NO, NH₃ 분해 및 N₂O 생성 현상을 비교 관찰하여 촉매특성을 규명하였다.

2. 실험방법

2.1. TiO₂ 담체 및 나노분산 TiO₂ 제조

NH₃-SCR용 탈질촉매용 담체를 제조하기 위해 황산티타닐 TiOSO₄ (66.2 % TiOSO₄, 7.2 % H₂SO₄, 26.3 % H₂O, Tayca Co.)을 가수분해하여 아나타제 TiO₂를 제조하였다. 가수분해가 종료된 TiO₂ 침전물은 증류수로 2회 세척하였다. 이 침전물은 암모니아수(ammonia solution, 28~30 %, Sigma-Aldrich)를 이용하여, pH 7~8로 적정하여 수계 TiO₂ 슬러리를 제조하였다.

상기의 TiO₂ 슬러리를 에탄올(ethyl alcohol, 99.5 %, Samchun) 용매치환 및 분산시킨 후 0.1 Ø 크기의 지르코니아 비드로 밀링하였다. 이때 밀링 조건은 2,100 rpm의 속도에서 0, 1, 2, 3시간 동안 밀링 하여 에탄올 용매하에서 나노분산 TiO₂ 담체를 제조하였다 이 TiO₂ 담체는 약어로 nTi-0h, nTi-1h, nTi-2h, nTi-3h로 각각 표기하였다.

2.2. 나노분산 TiO₂ 담체상에 제조된 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 탈질촉매

에탄올 용매하에서의 나노분산된 TiO₂ (nTi-0h~3h) 담체에 V₂O₅와 WO₃를 담지하여 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 탈질촉매를 다음과 같이 제조하였다. 먼저 WO₃를 담지하기 위해 전구체 AMT (ammonium metatungstate, >99 %, Sigma-Aldrich)를 증류수에 용해하였다. TiO₂ 중량 대비 WO₃를 2 wt% 담지하고 2시간 상온에서 교반하여 WO₃/TiO₂를 제조하였다. 그 이후에 AMV (ammonium metavanadate, >99 %, Sigma-Aldrich)를 60 °C의 증류수에 용해시킨 후, 상온으로 냉각되면 C₂H₂O₄ (oxalic acid, >99 %, Sigma-Aldrich)를 첨가하여 pH 2.5 조건에서 용해하였다. TiO₂ 중량 대비 V₂O₅를 0.5~1.5 wt% 되도록 담지하고 2시간 동안 교반하여 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 슬러리를 제조하였다. 교반 및 담지가 완료된 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 슬러리는 회전감압증류기를 사용하여 건조된 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 분말을 제조하였다. 이 분말은 2 °C/min 속도로 500 °C까지 승온한 후 공기 분위기에서 4시간 동안 소성하였다. 이와 같이 제조한 촉매는 V_xW_y/nTi로 표기하였으며 x, y는 담지량을 나타낸다. 이 제조한 촉매는 V_xW_y/nTi-0h~3h로 표기하였다.

수계에서는 에탄올 용매와의 TiO₂ 분산성을 비교하였을 때, TiO₂ 입자간 응집으로 인한 분산특성이 낮아져서 비드밀링 없이 단순 분산된 TiO₂ 슬러리를 사용하였다. 상기 제조 방법과 동일하게 V₂O₅와 WO₃를 함침하는 기존의 방법으로¹⁴⁾ 제조하였으며 V_xW_y/Ti로 표기하였다.

2.3. NH₃ SCR 반응 활성 실험

본 연구의 고온 SCR 반응 실험에 사용한 고정층 반응기에 공급되는 가스는 N₂, O₂, NH₃, NO로 MFC (mass flow controller)를 사용하여 유량을 조절하였다. 가스관은 NO와 NH₃가 반응하여 생기는 NH₄NO₃, NH₄NO₂, NH₄HSO₄와 같은 염의 생성을 방지하고 수분이 응축되지 않기 위하여 열선밴드를 감아 300 °C로 일정하게 유지하였다. 반응기는 내경이 15 mm 석영관을 사용하였으며 NO 농도는 가스분석기(TESTO 350K)를 사용하였으며 반응 전 투입되는 가스들은 N₂ 가스를 이용하여 조정하였다.

본 실험은 공간속도 60,000 hr⁻¹, O₂ 5 vol.%, NH₃ 300 ppm, NO 300 ppm, N₂ balance에서 수행하였으며 반응 온도는 5 °C/min 속도로 PID 온도 조절기에 의해 상온에서 500 °C까지 수행하였다. 촉매의 반응 활성도는 다음과 같이 백분율로 전환하여 나타냈으며 식 (1)과 같이 정의하였다.

$$\text{NO 전환율(\%)} = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100 \quad (1)$$

여기서, [NO]_{in} 및 [NO]_{out}은 촉매반응기 가스 주입구 및 배출구에서 측정된 NO 가스농도를 의미한다.

2.4. 촉매 특성분석

TiO₂ 담체 및 촉매의 결정구조를 관찰하기 위하여 XRD (X-ray Diffraction, D8, ADVANCE, Bruker Co.) 분석을 하였으며 CuKα (λ = 0.1506 nm) 방사선원, 40Kw X-ray 발생기, 2θ = 10~90°의 범위에서 5°/min의 주사속도에 의하여 측정되었다.

촉매의 비표면적 및 기공크기 측정은 Tristar 3000 (Micromeritics Co.)을 사용하였으며 BET (Brunauer-Emmett-Teller)식을 이용하여 비표면적을 구하였다. 기공크기 분포는 Kelvin식을 통해 유체의 meniscus의 평균반경과 상대압력에서의 흡착층의 두께를 측정하였고 세공의 크기를 계산하는 방법인 BJH (Barrett-Joyner-Halenda)법에 의하여 계산하였다.

TiO₂ 분산상의 평균 입도와 분포도는 ELSZ (Otsuka Co.)를 사용하였으며 분석 원리는 시료를 용매에 분산시킨 후 레이저가 통과한 후 입자크기에 따른 레이저의 산란각을 측정하여 분산된 TiO₂의 평균입도(D₅₀) 및 입도 분포를 측정하였다.

촉매로 제조하였을 때 촉매의 형상과 크기를 확인하기 위하여 투과전자현미경(TF30ST, FEI Co.)을 사용하였으며 가속 전압은 300 kV로 하였다.

수차보정 에너지여과 투과전자현미경(LIBRA 200 HT

MC, Carl Zeiss Co.)의 Energy Dispersive Spectrometry (EDS) 기법을 이용하여 제조된 촉매의 Ti, V, W 원소의 성분 및 담지된 원소의 분산특성을 확인하였다. 200 kV 가속전압의 STEM 모드에서 2 mm 크기의 전자빔 프로브로 EDS Mapping 분석을 실시하였으며 검출기는 X-Max 80T (Oxford Instr.)를 이용하였다.

촉매의 산화 환원 특성을 확인하기 위해 NH₃ Temperature-programmed desorption (NH₃-TPD) 분석을 수행하였으며 AutoChem II 2920 (Micromeritics)로 분석하였다. 촉매의 흡착 수분을 제거하기 위해 O₂/He를 50 cc/min 흘리며 300 °C까지 10 °C/min으로 승온한 후 30분 유지하였다. 이후 반응기 온도를 상온으로 내린 후 10 vol.% NH₃/He으로 1시간 동안 촉매에 NH₃를 흡착시키고, He으로 퍼징하며 물리 흡착된 NH₃를 배제시켰다. 이후 10 °C/min의 승온속도로 500 °C까지 승온하며 탈착되는 NH₃를 측정하였다.

촉매의 산화환원능력을 확인하기 위하여 Hydrogen Temperature-programmed reduction (H₂-TPR)은 Autochem 2920 (Micromeritics)로 분석하였다. 농도측정을 위한 검출기는 TCD (thermal conductivity detector)를 사용하였다. 측정예 앞서 O₂/He 50 cc/min을 흘리며 300 °C까지 10 °C/min으로 승온하였다. 이후 상온으로 하온하여 10 vol.% H₂/Ar 가스를 50 cc/min을 지속적으로 흘리며 10 °C/min의 승온속도로 800 °C까지 승온하였으며 TCD로 소모된 H₂의 농도를 확인하였다.

촉매 표면의 원소 및 산화가를 확인하기 위해 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy, Thermo Fisher Scientific, NEXSA Co.)로 관찰하였다. 측정조건은 50.0 eV (step 0.1 eV) 통과에너지, 50 ms 체류시간, 400 μm 스팟 크기에서 관찰하였다. 특히 촉매 내에 존재하는 V, O 원소의 결합에너지와 피크세기를 비교관찰하였다.

촉매의 탈질반응에서 가스 분해 및 생성을 관찰하기 위해 FT-IR (Varian 660IR, Agilent Co.)로 관찰하였다. 상기의 2.3절의 탈질촉매 반응 조건에서 반응 후단에서 나오는 가스를 *in situ* FT-IR로 KBr이 장착된 유리관을 통과시켜 탈질 반응온도에 따른 NO, NH₃, N₂O 가스의 분해 및 생성 현상을 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 촉매 담체로 사용된 나노분산 TiO₂ 제조 및 물리 화학적 특성 연구

기존의 탈질촉매에서 사용되는 TiO₂ 촉매 담체는 슬러리 형태의 응집상을 사용하였으나, 본 연구에서는 비드밀

링을 통한 TiO₂를 나노분산하여 제조한 후 분산 용매 및 비드밀링 전후의 분말 및 분산상의 물리화학적 특성을 관찰하였다.

Fig. 1은 수계 및 에탄올 용매하의 TiO₂ 분산상을 밀링 없이 단순 분산한 Ti 및 nTi-0h와, 에탄올하에서 1~3시간 까지 비드밀링하여 제조된 nTi-1h~3h를 건조한 분말에 대한 결정상, 결정립 크기, 결정성 등을 XRD 피크로 관찰하였다. 이들 시료의 XRD 피크는 모두 anatase (JCPDS card

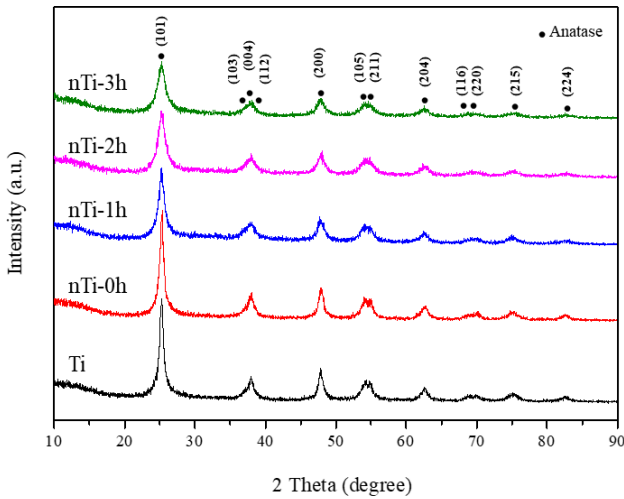


Fig. 1. Powder XRD patterns of TiO₂ on [Ti] dispersed under water, [nTi-0h] dispersed under ethanol, and [nTi-1h~3h] bead-milled for 1~3h under ethanol.

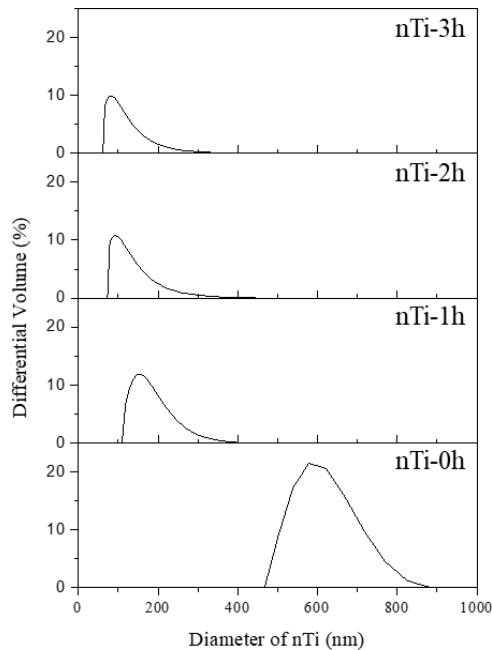


Fig. 2. Particle size analysis of TiO₂ dispersion phase before [nTi-0h] and after [nTi-1h~3h] bead-milling for 1~3h under ethanol solvent.

no. 21-1272)상과 일치하였다. 특히 nTi-1h~3h는 비드밀링에 의한 물리적 에너지에서도 rutile 구조의 상전이는 없음을 확인하였다. 모든 시료의 anatase TiO₂의 회절면 (101) ($2\theta \approx 25.3^\circ$)의 FWHM값을 Debye-Scherrer식을 이용하여 결정 크기는 계산하였다. 수계 및 에탄올하에서 밀링 없이 단순 분산된 Ti 및 nTi-0h의 TiO₂ 결정 크기는 11.5 nm로 같이 계산되었으며, 비드밀링의 물리적인 힘에 의해 처리된 nTi-1h~3h는 에탄올 용매하에서 밀링 시간이 1, 2, 3시간으로 증가함에 따라 결정 크기는 각각 8.3, 7.2, 6.1 nm로 점차 감소함을 알 수 있었다. 이는 XRD 피크 세기의 감소와 반가폭이 넓어짐을 통하여 TiO₂의 결정 크기 및 결정성 감소가 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 에탄올 용매하에서 비드밀링 시간에 따라 제조된 TiO₂ (nTi-0h~3h) 분산상을 측정된 입도 분포도를 보여주고 있다. Fig. 2의 에탄올 용매하에서 단순 분산된 nTi-0h를 1~3시간 비드밀링하여 얻어진 nTi-1h~3h 분산졸의 평균 입도를 비교하였다. 밀링 전의 nTi-0h 평균 입도는 582 nm였으며, 1~3시간 밀링 후에는 각각 159, 107, 93 nm 크기로 평균입도가 감소함에 따라 분산성이 향상됨을 알 수 있다. 용매를 에탄올 대신에 수계하에서도 비드밀링 전후 TiO₂ 담체의 분산 특성을 비교하였으나, Ti 시료의 평균입도(D₅₀)는 밀링 전 2.4 μ m와 3시간 밀링 후 9 μ m로 분산되지 않고 응집됨을 알 수 있었다(Fig. 2에 미포함). 특히, 수계에 비하여 알코올계에서 TiO₂ 입자가 분산이 용이하였는데 이는 에탄올의 에톡시 작용기가 TiO₂ 입자 표면에 흡착되어 알콕시 작용기 간의 입체장해 효과에 영향을 받은 것으로 보인다.^{15,16)}

Fig. 3은 수계 및 에탄올 용매하에서 비드밀링 없이 단순 분산한 Ti 및 nTi-0h와 에탄올 용매하에서 비드밀링 시간에 따라 제조된 nTi-1h~3h 입자들의 FE-SEM 이미지를 보여주고 있다. 수계의 Ti는 약 100 nm 크기의 입자들이 조밀하게 응집되어 있는 반면에, 에탄올의 nTi-0h는 상대적으로 응집현상이 완화된 것으로 보인다. 이는 Fig. 2의 결과 설명과 같이 수계에서 2.4 μ m 및 에탄올에서 582 nm TiO₂ 평균입도를 보이는 것과 간접적으로 일치함을 알 수 있다. 그리고, nTi-1h~3h의 1~3시간 동안 비드밀링하여 관찰된 FE-SEM 사진에서 보는 바와 같이 밀링 전의 100 nm 입자들이 1시간 밀링 후의 nTi-1h는 50~100 nm 크기로 관찰되었으며, 2시간 후의 nTi-2h는 10~100 nm, 3시간 후의 nTi-3h는 10~150 nm 입자크기 분포를 보였다. 이는 10 nm 크기 입자들의 재응집으로 인해 일부 입자들이 150 nm 크기로 커짐을 의미한다. 이로 비드밀링에 의해 TiO₂ 입자크기가 효과적으로 감소된 것을 확인할 수 있었으며, 적절한 밀링 시간은 XRD상의 결정성과 다음장의 탈질촉매 특성

을 고려하여 2시간이 적절한 것으로 고려하였다.

Fig. 4는 수계 및 에탄올 용매하에서 밀링 없이 단순 분산한 Ti 및 nTi-0h와 에탄올 용매하에서 비드밀링 시간에 따라 제조된 nTi-1h~3h 분산상의 건조 분말에 대한 질소 흡탈착 등온선 및 세공분포도를 보여주고 있다. Fig. 4(a)의 Ti, nTi-0h는 질소 흡탈착 등온선이 type 2로 얻어진 반면, 비드밀링을 1~3시간 처리 후에 얻어진 nTi-1h~3h는 type 4를 보여주고 있다. 이는 TiO₂ 담체 기공구조가 거대기공에서 메조기공으로 변함과 동시에 비표면적이 증가함을 알 수 있다.^{17,18)} Fig. 4(b)는 TiO₂의 기공크기분포를 나타낸 것

이며, 밀링 전 Ti와 nTi-0h는 10~100 nm의 기공 분포를 보인 반면에 nTi-1h~3h는 에탄올하에서 밀링된 TiO₂의 나노분말로 각각 10~30 nm, 3~15 nm, 3~6 nm의 기공분포를 보였으며 밀링시간이 증가할수록 기공분포는 감소하였다. 특히, 비표면적이 높고 기공이 발달한 소재는 NH₃-SCR 탈질분해, N₂O 분해 등 다양한 분야에서 우수한 성능을 보이는 촉매로 사용되고 있는 것으로 알려져 있다.^{19,20)}

Table 1은 Fig. 2와 Fig. 4의 TiO₂ 담체 분산 및 밀링에 의한 결정 입자크기 및 평균 입도와 비표면적에 관한 물리화학적 특성을 비교 정리하였다. 수계 및 에탄올 용매하에서

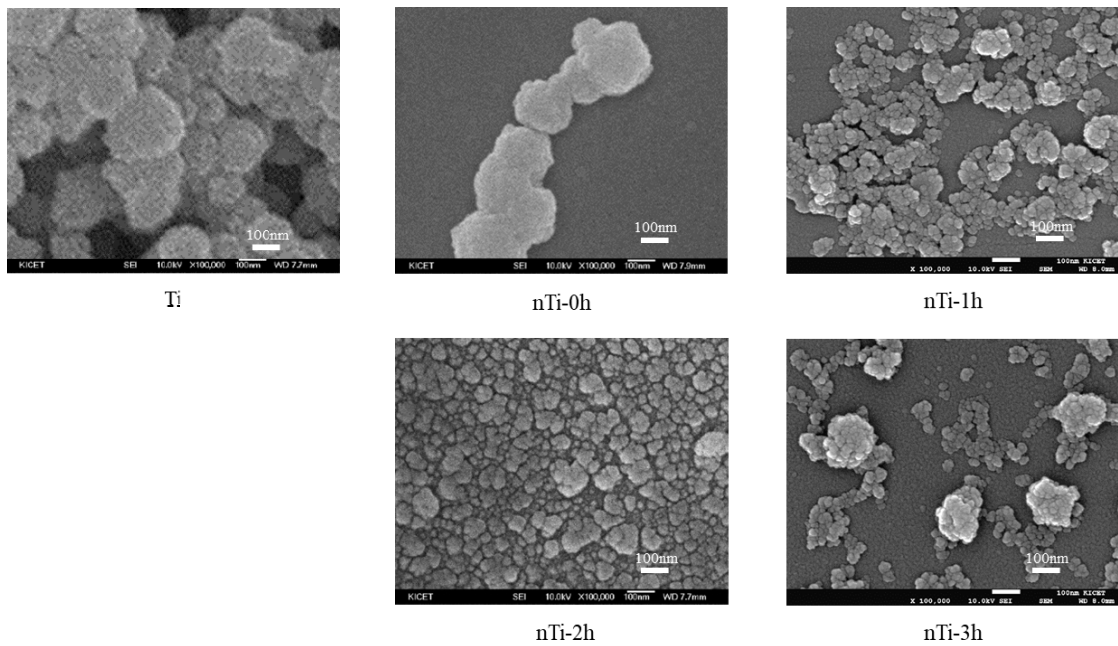


Fig. 3. FE-SEM images TiO₂ powder for [Ti] dispersed under water, [nTi-0h] dispersed under ethanol, and [nTi-1h~3h] bead-milled for 1~3h under ethanol (white scale bar = 100 nm).

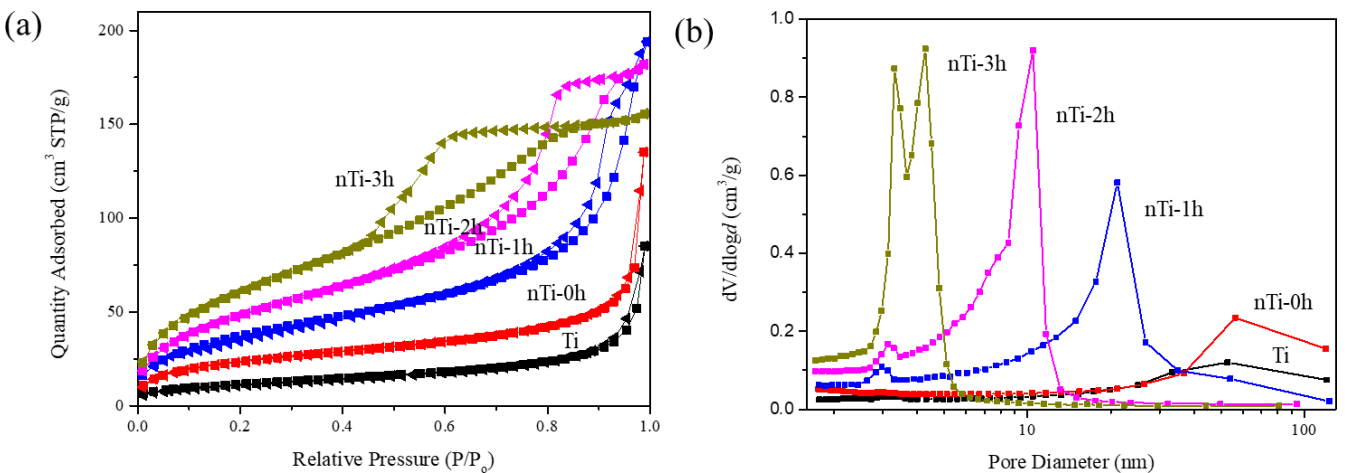


Fig. 4. (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms, and (b) Pore size distribution of TiO₂ powder for [Ti] dispersed under water, [nTi-0h] dispersed under ethanol, and [nTi-1h~3h] bead-milled for 1~3h under ethanol.

Table 1. Physicochemical properties of TiO₂ supports obtained under water, and bead-milled for 0~3h under ethanol.

Sample	Vol D ₅₀ ¹⁾ (nm)	Crystalline size ²⁾ (nm)	BET surface area, S _{BET} (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore size (nm)
Ti	2,421	11.5	41.1	0.1	14.3
nTi-0h	582	11.5	83.6	0.2	14.0
nTi-1h	159	8.3	138.0	0.2	10.5
nTi-2h	107	7.2	183.0	0.2	6.5
nTi-3h	93	6.1	231.5	0.2	4.4

¹⁾Average particle size (D₅₀) observed from PSA.

²⁾Crystalline size was calculated on the main peak (1 0 1) of anatase TiO₂ from XRD based on Debye-Scherrer equation.

밀링없이 단순 분산한 Ti 및 nTi-0h 담체의 XRD 상의 결정 크기는 11.5 nm로 변화 없었으며, PSA 측정에서 수계 및 에탄올 용매하에서의 TiO₂ 분산상의 평균 입도는 약 2.4 μm에서 582 nm로 얻어졌다. 또한 이 분말들의 비표면적 특성은 41 m²/g에서 83.6 m²/g으로 증가함에 분산성 역시 에탄올 용매하에서 개선됨을 알 수 있다. 그리고, 에탄올 하의 비드밀링된 nTi-1h~3h의 분말들은 밀링 시간이 증가함에 따라서 138.0 m²/g에서 231.5 m²/g로 비표면적이 증가하였으며 측정된 기공 크기는 10.5 nm에서 3시간 밀링 후에는 4.4 nm로 감소함을 알 수 있다. 이는 Fig. 4(b)의 기공분포와 비례하여 TiO₂ 담체는 거대기공에서 미세기공이 형성되며 밀링이 진행됨에 따라 미세기공이 감소한 결과와 일치하는 것을 확인하였다. 또한 밀링 시간이 증가할수록 입자의 크기가 작아지면서 촉매에 존재하던 기공들이 감소하였고 비표면적이 증가하여 촉매가 반응을 할 수 있는 표면적이 넓어짐으로써 촉매의 성능을 향상시킬 수 있음을 유추할 수 있다.

3.2. 나노분산 TiO₂ 담체로 제조된 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매의 특성분석

Fig. 5는 수계 및 에탄올 용매하에서 밀링없이 단순 분산한 Ti 및 nTi-0h와 에탄올 용매하에서 1~3시간의 밀링에 의해 제조된 nTi-1h~3h 담체상에 V₂O₅와 WO₃를 함침하여 제조된 V₂O₅-WO₃/TiO₂ (V_{0.5}W₂/Ti 또는 V_{0.5}W₂/nTi-0h~3h) 탈질촉매의 XRD 패턴을 나타내었다. Fig. 1의 결과와 동일하게 촉매 제조를 위한 소성 후에도 TiO₂ 담체는 anatase 결정구조를 지니고 있으며 구조적인 변화는 없었다. 또한 바나듐 및 텅스텐 산화물을 담지한 후에도 균일하게 나노 분산되어 코팅됨으로써 V₂O₅ 및 WO₃ 회절피크를 관찰할 수 없었으며, TiO₂ anatase 표면에 V₂O₅와 WO₃가 무정형으로 균일하게 담지되었음을 판단할 수 있다.

Fig. 6은 V_{0.5}W₂/Ti, V_{0.5}W₂/nTi-0h, V_{0.5}W₂/nTi-2h 촉매의 TEM 이미지를 보여주고 있다. V_{0.5}W₂/Ti와 V_{0.5}W₂/nTi-0h

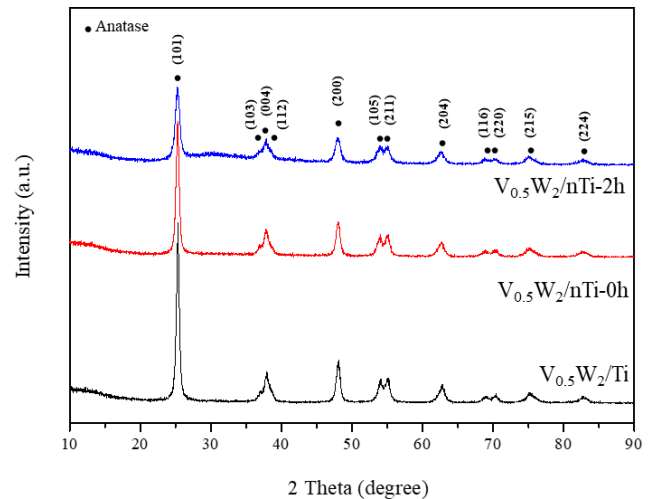


Fig. 5. Powder XRD patterns of V_{0.5}W₂/Ti, V_{0.5}W₂/nTi-0h, and V_{0.5}W₂/nTi-2h catalysts.

촉매는 촉매 담체 TiO₂의 분산 용매인 물과 에탄올을 사용해서 분산하였으나, 입자 형상은 약 10 nm 크기의 나노입자가 뭉쳐져서 약 100 nm 크기의 구형입자를 이루고 있으며 입자 형상 및 크기에 차이가 없다. Fig. 6의 V_{0.5}W₂/nTi-2h 촉매는 에탄올하에서 2시간 밀링 및 나노분산 TiO₂ 담체에 V₂O₅ 및 WO₃를 함침 및 소성하여 제조되었고, 촉매 분말의 크기가 증가하지 않고 나노크기로 유지하면서 제조되었음을 확인하였다.

Fig. 7은 V_{1.5}W₂/nTi-2h 촉매의 TEM 내의 EDS Mapping으로 Ti, V, W 원소분포도를 관찰하였다. Fig. 6 및 Fig. 7의 V_{1.5}W₂/nTi-2h의 TEM 사진에서 보는 바와 같이 10 nm 크기의 나노입자들이 소성과정에서 일부 뭉쳐진 형태로 관찰되며, V, W 원소는 TiO₂ 나노입자인 nTi-2h 상에 균일하게 담지되었음을 확인할 수 있다.

촉매 담체인 Ti, nTi-0h, nTi-1h~3h 분산상의 평균 입도 차이에 따라 촉매를 담지하여 제조한 다양한 촉매의 물리적 성질은 Table 2에 나타내었다. 촉매에서 TiO₂ 결정 크기는 Table 1과 같이 XRD 패턴에서 Debye-Scherrer식에 의해

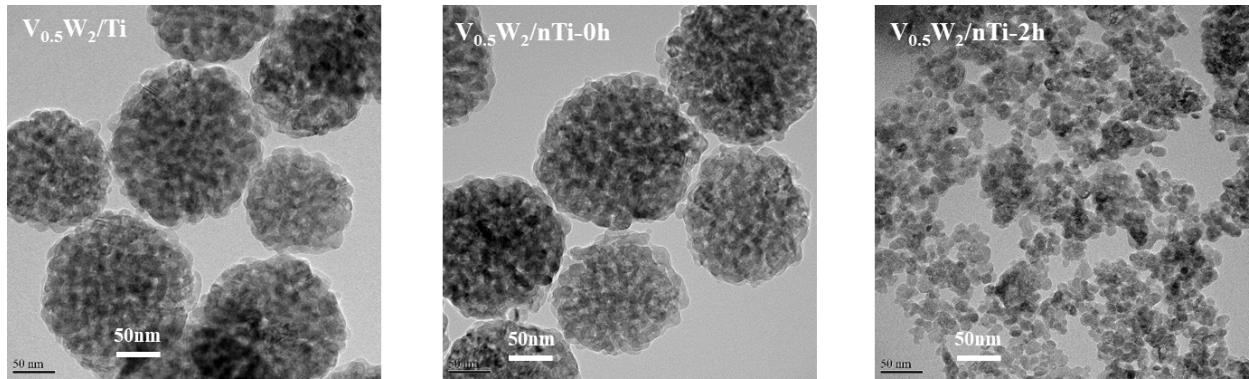


Fig. 6. TEM images of $V_{0.5}W_2/Ti$, $V_{0.5}W_2/nTi-0h$, and $V_{0.5}W_2/nTi-2h$ catalysts (white scale bar = 50 nm).

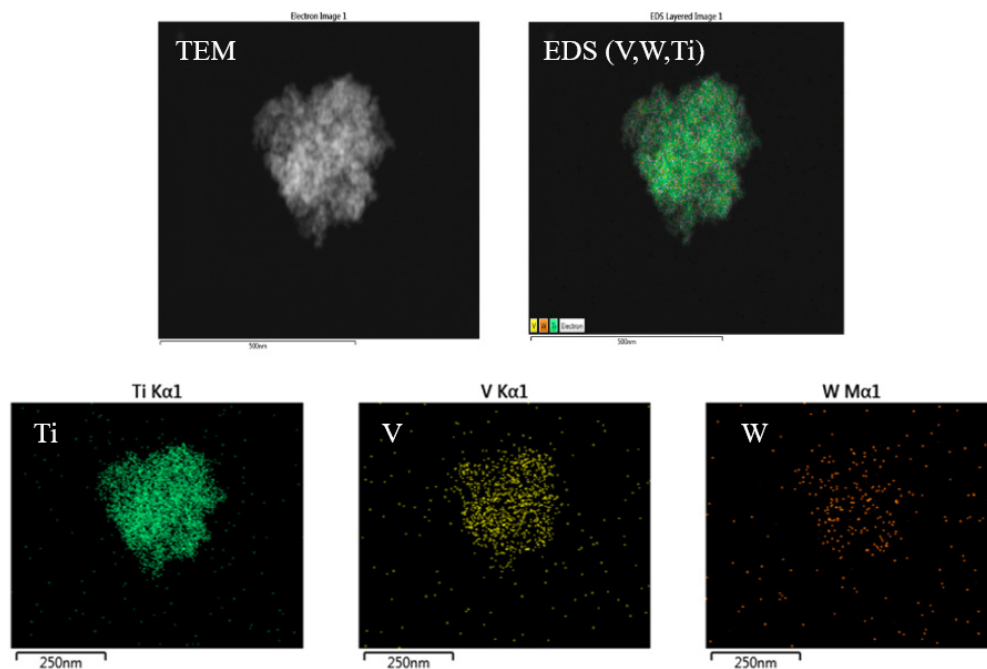


Fig. 7. TEM image and EDS mapping images of elemental Ti, V, W for $V_{1.5}W_2/nTi-2h$ catalyst.

Table 2. Physicochemical properties of $V_{0.5}W_2/Ti$ and $V_{0.5}W_2/nTi-0h\sim 3h$ catalysts.

Sample	Crystalline size ¹⁾ (nm)	BET surface area, S_{BET} (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Pore size (nm)
$V_{0.5}W_2/Ti$	17.8	67.2	0.2	11.4
$V_{0.5}W_2/nTi-0h$	15.7	68.8	0.2	11.3
$V_{0.5}W_2/nTi-1h$	12.0	81.1	0.3	13.8
$V_{0.5}W_2/nTi-2h$	11.9	90.8	0.3	13.2
$V_{0.5}W_2/nTi-3h$	11.9	91.3	0.3	13.3

¹⁾Crystalline size was calculated on the main peak (1 0 1) of anatase TiO_2 from XRD based on Debye-Scherrer equation.

anatase TiO_2 의 (101)면 $2\theta = 23.5^\circ$ 에서 계산하였다. $V_{0.5}W_2/Ti$ 촉매의 결정 크기는 17.8 nm였으며, 밀링시간별로 제조한 $V_{0.5}W_2/nTi-0h\sim 3h$ 촉매는 15.7 nm에서 11.9 nm로 감소하였다. 촉매의 기공 크기는 소성 과정 중 나노입자가 무치면

서 입자 크기가 증가하여 기공 크기가 증가한 것으로 판단된다. nTi의 밀링시간에 따라 제조된 다양한 촉매의 비표면적은 $68.8 m^2/g$ 에서 $91.3 m^2/g$ 으로 증가하였으며 이로 인해 SCR 반응에 참여하는 활성점이 증가하였음을 알 수 있다.

3.3. 나노분산 TiO₂ 담체로 제조된 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매의 탈질 효율 및 특성평가

지금까지 많이 알려진 탈질촉매 제조방법으로 활성금속인 바나듐 및 텅스텐 산화물을 담체인 TiO₂에 담지하여 제조해왔다. 본 연구에서는 담체인 TiO₂를 비드밀링에 의해 나노분산시켜 담체 분산상의 평균 입도에 따라 제조된 촉매들의 탈질촉매 활성 및 촉매 특성을 비교 평가하였다.

Fig. 8은 탈질촉매 V_{0.5}W₂/Ti, V_{0.5}W₂/nTi-0h, V_{0.5}W₂/nTi-2h의 반응온도 변화에 따른 NH₃-SCR 반응에 의한 NOx 전환율을 그래프로 나타내었으며 세 촉매의 탈질 전환율은 350~412 °C에서 94 % 이상을 보인다. V_{0.5}W₂/Ti는 수계에서 밀링없이 단순 분산된 TiO₂ 담체(Ti)로 제조한 V_{0.5}W₂/TiO₂ 촉매의 경우 상용화된 촉매처럼 350~380 °C에서 96 %의 최대 탈질 전환율을 보여주고 있다. 그리고 에탄올에서 밀링없이 단순 분산된 TiO₂ 담체(nTi-0h)로 제조된 V_{0.5}W₂/

nTi-0h 촉매는 365~391 °C에서 94.5 %와 2시간 비드밀링한 TiO₂ 담체(nTi-2h)로 제조된 V_{0.5}W₂/nTi-2h 촉매는 379~412 °C에서 98.6 % 최대 탈질 전환율을 각각 보여주고 있다. 특히, 수계에서 단순 분산한 Ti 담체에 비해 에탄올 용매하에서 분산한 nTi-0h 및 밀링 2시간으로 나노분산시킨 nTi-2h 담체로 제조한 촉매일수록 NO의 최대 분해온도가 고온으로 이동함을 알 수 있었다. 이에 관하여 촉매의 TiO₂ 평균 입도와 탈질 효율의 특성과의 상관성을 Fig. 9에 언급하였다.

TiO₂ 담체의 평균 입도(D₅₀)를 달리하여 제조한 V_{0.5}W₂/Ti 및 V_{0.5}W₂/nTi-0h~3h 촉매들의 NOx 분해온도 및 효율에 대한 상관성을 Fig. 9에 나타내었다. 이 촉매들은 90 % 이상 NOx 전환율에서 분해온도는 D₅₀이 2.4 μm인 Ti로 제조한 V_{0.5}W₂/Ti 촉매의 경우 315~395 °C, D₅₀이 582 nm에서 93 nm인 nTi-0h~3h로 제조한 V_{0.5}W₂/nTi-0~3h 촉매는 350~408 °C에서 383~430 °C로 관찰된다. 이는 TiO₂ 분산상의 평균 입도가 감소함에 따라 NOx 분해온도 영역대가 높아짐을 알 수 있다. 또한 D₅₀이 107 nm인 nTi-2h로 제조한 V_{0.5}W₂/nTi-2h 탈질촉매의 NOx 분해효율 증가 및 온도 윈도우가 넓어지면서 최적화됨을 알 수 있었다. 여기서 D₅₀이 93 nm인 nTi-3h로 제조한 V_{0.5}W₂/nTi-3h 탈질촉매 효율이 서서히 낮아지는 이유는 과밀링으로 인해 TiO₂ 결정성 및 비표면적 및 기공제어 등에 서서히 영향을 미치는 것으로 여겨진다. 촉매의 탈질 반응에 참여하는 산소종 중 hydroxyl과 같은 표면 산소종은 촉매 반응에 있어 산소를 쉽게 전달하는 것으로 알려져 있다.²¹⁾ 이는 촉매 담체인 TiO₂의 밀링과정에 의해 TiO₂ 입도가 감소하고 비표면적 증가함에 따라 hydroxyl 작용기의 밀도가 증가하여 활성종 V₂O₅가 담지될 때 분산에 영향을 미치면서 표면산소종이 많은 V_{0.5}W₂/nTi-2h 촉매가 넓은 온도에서 쉽게 산화환원 반응을 효과적으로 유도한 것으로 판단된다. 따라서 TiO₂ 담체의 분산이 고온 영역의 SCR 반응 활성에 영향을 미쳤다고 판단할 수 있다. 동일한 양의 바나듐을 담지하여 제조된 촉매는 전구체의 제조방법 및 분산도에 따라 활성 온도에 차이가 있음을 확인하였고 위와 같은 차이의 원인을 알아보기 위하여 NH₃-TPD, XPS, FT-IR로 분석하여 비교 관찰하였다.

탈질촉매 표면의 산점 특성은 NH₃ 흡착에 중요한 역할을 하며 NH₃ 탈착 피크의 면적과 피크 위치는 촉매 산점의 양과 세기와 관련이 있다. 이를 확인하기 위해 Fig. 8의 탈질촉매의 특성을 NH₃-TPD로 실험하여 Fig. 10에 나타내었다. 100~500 °C의 탈착 피크는 TiO₂에 담지된 활성 금속에 따라 다르며 이는 산점의 양과 세기에 다른 영향을 미치는 TiO₂ 담체와 금속 사이에 강력하고 다양한 상호작용을

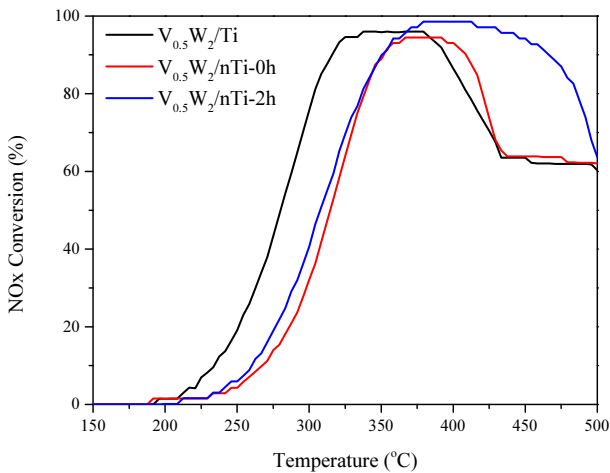


Fig. 8. NOx conversion on NH₃-SCR over V_{0.5}W₂/Ti, V_{0.5}W₂/nTi-0h, and V_{0.5}W₂/nTi-2h catalysts.

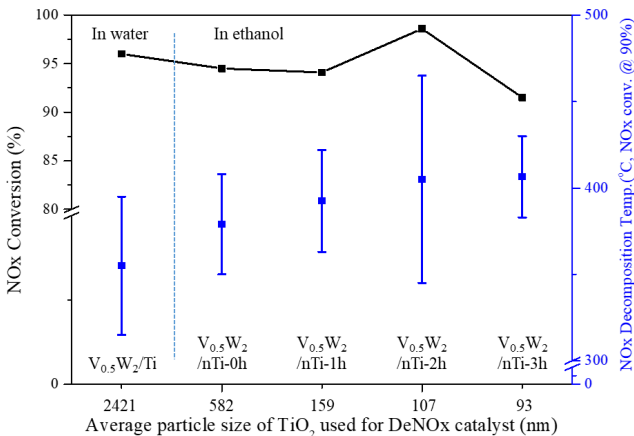


Fig. 9. Graphs of relationship between TiO₂ particle size and NOx decomposition temperature at 90 % NOx conversion based on Fig. 8.

의미한다. 또한 Fig. 4(b)에서 비드밀링하에서 제조된 nTi에서 관찰된 미세기공 TiO₂에 담지된 VO_x에 대하여, 김도희 그룹에서는 미세다공성 TiO₂상의 VO_x 종은 Brønsted 산점을 유지하여 촉매에 흡착된 NH₃ 종을 고온까지 쉽게 제공할 수 있어 안정적인 DeNO_x 효율을 얻을 수 있다고 보고하였다.²²⁾ 에탄올에서 밀링한 TiO₂로 제조된 촉매의 NH₃ 탈착 피크는 수계에서 제조한 TiO₂ 제조 촉매와 비교해 전반적으로 높은 온도에 나타났으며 400 °C 이후의 피크 면적을 비교하였을 때 V_{0.5}W₂/nTi-2h 촉매는 V_{0.5}W₂/Ti

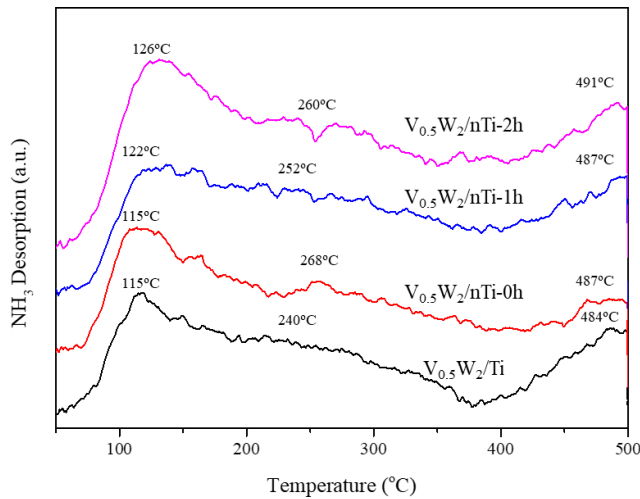


Fig. 10. NH₃-TPD profiles of V_{0.5}W₂/Ti, V_{0.5}W₂/nTi-0h, V_{0.5}W₂/nTi-1h, and V_{0.5}W₂/nTi-2h catalysts.

촉매보다 약 2.1배 증가하였고 전체 면적은 1.9배 더 넓었다. 이는 TiO₂ 담체를 밀링하여 촉매 표면에 중간-강산의 산점이 증가하여 중고온에서 더 높은 탈질 제거율을 보인 것으로 보인다.²³⁾

담지된 V 함량이 0.5 %인 촉매로 XPS 분석을 진행하였으나 피크 분해능이 낮아 피크 확인이 어려워 V 함량을 1.5 %로 높은 V_{1.5}W₂/Ti 및 V_{1.5}W₂/nTi-2h 촉매의 XPS 분석결과를 Fig. 11에 나타내었다. 이들 촉매의 탈질 전환율은 Fig. 8과 유사한 결과를 얻었다. Fig. 11(a)의 XPS 분석 결과 V2p 분석에서 V⁴⁺의 515.8~515.9 eV 피크와 V⁵⁺의 516.8~517.1 eV가 피크가 공존하는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 11(a)의 V2p의 피크 면적비를 계산하여 Table 3으로 정리하였으며 V⁴⁺/V⁵⁺ 비율은 V_{1.5}W₂/Ti 촉매 0.86, V_{1.5}W₂/nTi-2h 촉매 0.70로 나노분산된 nTi-2h로 촉매를 제조하였을 때 V⁵⁺의 비율이 증가하였다. 본 연구진이 게재한 논문에서는¹³⁾ 저온에서 높은 탈질 제거율을 가진 나노플레이크 형태 V₂O₅를 WO₃/TiO₂에 담지하여 제조한 촉매의 XPS 분석 결과 V⁴⁺의 비율이 V⁵⁺보다 높았으며 본 연구와 상반

Table 3. XPS peaks of V_{1.5}W₂/Ti and V_{1.5}W₂/nTi-2h catalysts.

Sample	Binding energy (eV)				Fitted area (%)
	V ³⁺	V ⁴⁺	V ⁵⁺	V ⁴⁺ /V ⁵⁺	O _α /(O _α +O _β)
V _{1.5} W ₂ /Ti	-	515.9	516.8	0.86	29.6
V _{1.5} W ₂ /nTi-2h	-	515.8	517.1	0.70	20.3

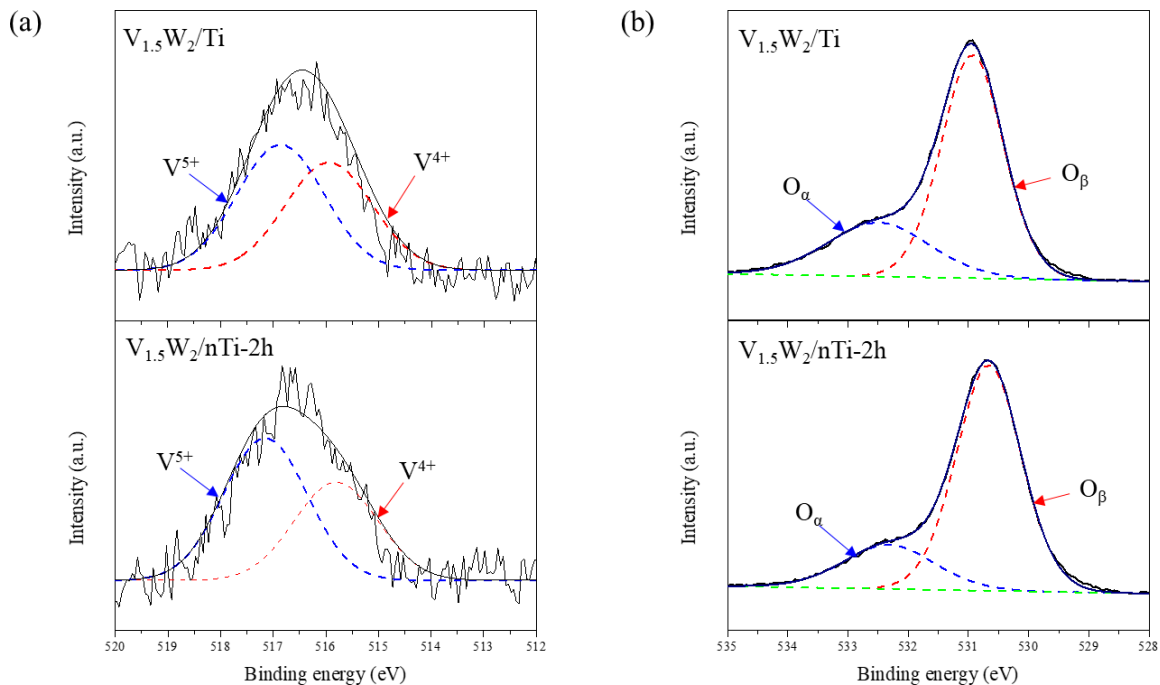


Fig. 11. XPS spectra of V_{1.5}W₂/Ti, and V_{1.5}W₂/nTi-2h catalysts [(a) V2p, (b) O1s].

되는 결과임을 확인하였었다. 촉매 표면의 V⁵⁺는 NH₃-SCR 반응에 영향을 주는 암모니아 종의 탈수소(dehydrogenation) 과정을 촉진하는 효과를 가지고 있는 것으로 보고되고 있다.²⁴⁾ NH₃의 탈수소로부터 생성된 NH₂는 SCR 반응의 중간 생성물로서 촉매에 흡착된 NO와 쉽게 반응하여 N₂ 및 H₂O로 분해되며 V⁵⁺는 열적 안정성을 향상시켜 중고온에서 탈질 효율이 증가한 요인으로 판단된다.²⁵⁾ Fig. 11(b)의 O1s 분석 결과 두 촉매 모두 화학흡착산소종의 513.3~532.0 eV 피크와 격자 산소종의 529.6~530.1 eV 피크가 존재하였으며 그 면적 비율은 Table 3에 나타내었다.²⁶⁾ 두 촉매의 피크 면적을 계산한 O_a/(O_a+O_β) 비율이 V_{1.5}W₂/Ti 촉매의 29.6%에서 V_{1.5}W₂/nTi-2h 촉매의 20.3%로 감소하여 V_{1.5}W₂/nTi-2h 촉매가 더 높은 격자 산소(O_β)를 가지고 있는 것을 알 수 있다. 또한 격자 산소(O_β)는 촉매 표면에서 NH₃ 또는 NO의 흡착 및 활성을 촉진하여 촉매 효율을 향상시킬 수 있다고 보고되어 V_{1.5}W₂/nTi-2h 촉매의 탈질 효율 증진에 영향을 미친 것으로 판단된다.^{27,28)}

NH₃-SCR 반응에서의 촉매의 산화 및 환원 특성을 비교 관찰하기 위해 H₂-TPR을 분석하여 Fig. 12에 나타내었다.

V_{1.5}W₂/Ti 촉매는 535.5 °C와 V_{1.5}W₂/nTi-2h 촉매는 547.8 °C에서 환원피크가 관찰되었으며 최대 환원 피크는 TiO₂의 평균 입도가 2.4 μm에서 107 nm로 감소함에 따라 약 12 °C 고온으로 이동되는 것을 확인하였다. 이를 통해 나노분산상을 지닌 nTi-2h 담체를 적용한 V_{1.5}W₂/nTi-2h 촉매가

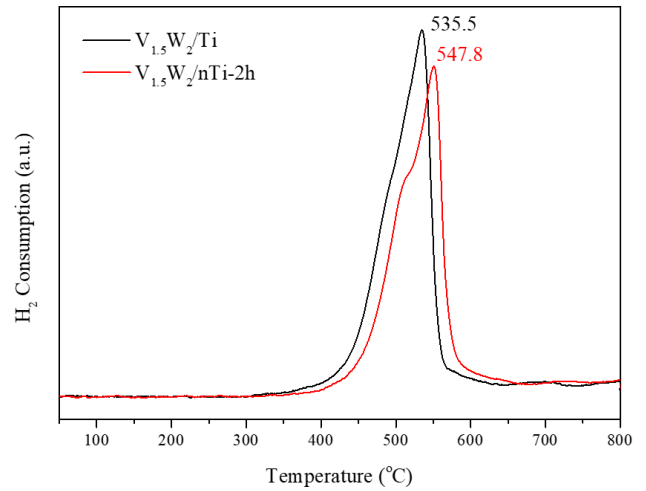


Fig. 12. H₂-TPR profiles of V_{1.5}W₂/Ti, and V_{1.5}W₂/nTi-2h catalysts.

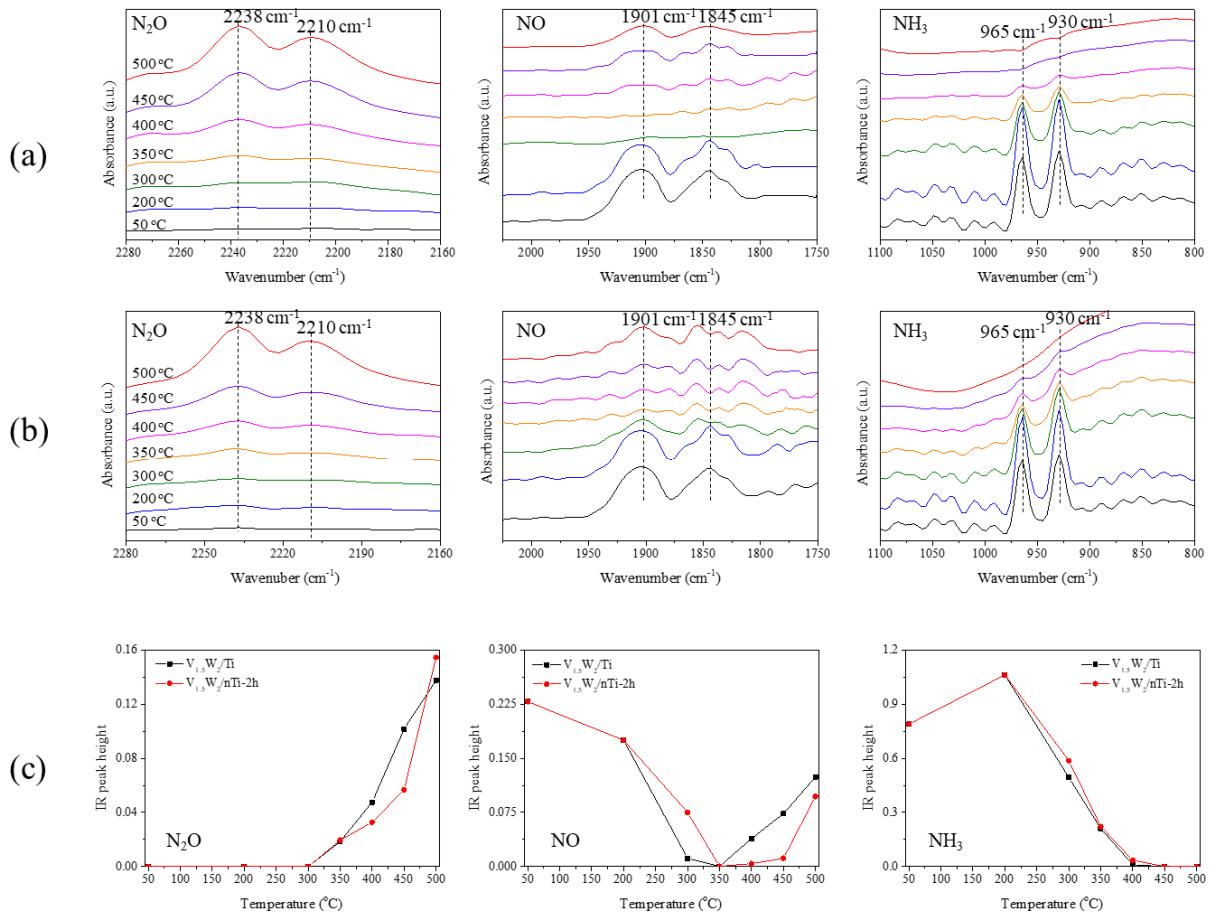


Fig. 13. *in situ* FT-IR spectra of (a) V_{1.5}W₂/Ti, (b) V_{1.5}W₂/nTi-2h, and (c) peak heights of (a), (b).

NH₃-SCR 탈질 반응 중 더 높은 온도에서 산소를 쉽게 이용할 수 있어 고온에서 높은 효율을 얻은 것으로 판단된다.

Fig. 13은 V_{1.5}W₂/Ti 및 V_{1.5}W₂/nTi-2h 촉매의 *in situ* FT-IR 스펙트럼에서 관찰된 NO, NH₃, N₂O 가스의 분해 및 생성됨에 따른 피크를 비교 관찰하였다. V₂O₅/TiO₂계 촉매를 이용하는 NH₃-SCR 공정으로부터 발생하는 N₂O는 주로 NO_x가 NH₃와 반응하여 생성되거나 NH₃의 산화로 생성된다.²⁹⁾ 상기 반응을 통한 N₂O 발생 정도는 촉매의 특성과 반응조건 등에 따라 달라질 수 있으며 촉매 담체의 분산 정도에 따라 N₂O 배출 차이를 FT-IR로 확인하였다. 특히, Fig. 13(b)의 나노분산 촉매 담체인 nTi-2h가 적용된 V_{1.5}W₂/nTi-2h 촉매의 경우 400 °C 이후 반응온도에서 N₂O가 형성되면서 450 °C에서 발생량이 Fig. 13(a)의 V_{1.5}W₂/Ti 촉매에 비해 상대적으로 적게 발생하였다. 이는 다공성 TiO₂ 담체하에서 촉매 표면에 바나듐 종의 특성과 구조제어가 용이하여 bulk-like V₂O₅ 형성을 억제하였고 Bronsted 산점이 존재하여 열적으로 안정적인 촉매로 NH₃-SCR 반응에서 N₂O 형성이 억제되었다고 보고 하였다.²²⁾ NO의 경우 Fig. 13(a)의 V_{1.5}W₂/Ti 촉매는 300 °C부터 감소하여 350 °C에서 완전히 분해되었고, Fig. 13(b)의 V_{1.5}W₂/nTi-2h 촉매는 350 °C부터 감소하여 400~450 °C에서는 NO가 완전히 분해되어 피크가 관찰되지 않았다. Fig. 13(c)는 Fig. 13(a)와 Fig. 13(b)의 두 촉매 반응온도별 NO, NH₃, N₂O 피크 높이 차이를 비교하여 정리하였다. Fig. 13(c)의 NO 결과는 Fig. 8의 탈질 전환율 그래프와 일치하는 결과를 보이고 있으며 V_{1.5}W₂/nTi-2h 촉매는 400 °C 이상의 고온에서 검출되는 NO의 농도가 낮아 N₂O 생성량이 적어 NO 분해에 효과가 있음을 확인하였다.

4. 결 론

에탄올 용매하에서 비드밀링으로 나노분산된 TiO₂ (nTi) 분산상에 담지된 활성종 V₂O₅와 WO₃ (V_{0.5}W₂/nTi) 촉매를 제조하여 기존의 수계에서 단순 분산된 V_{0.5}W₂/Ti 촉매와 비교하여 TiO₂ 분산상의 평균 입도와 최고 탈질 분해온도와의 상관성을 통해 NO_x 활성 특성을 연구하였다. 수계 및 에탄올 용매하에서 분산한 밀링 전 Ti 및 nTi-0h의 평균 입도(D₅₀)는 2.4 μm 및 585 nm을 보였으며, 에탄올하에서 2시간 비드밀링하였을 때 nTi-2h의 D₅₀은 107 nm로 감소된 나노분산 졸을 얻을 수 있었다. 비드밀링에 의한 TiO₂ 담체의 물리화학적 특성은 비표면적은 증가하고 기공구조는 거대기공에서 메조기공으로 변하는 것을 BET를 통하여 확인하였으며 결정크기도 11.5 nm에서 7.2 nm로 감소하였다. 이를 담체로 적용하여 촉매를 제조한 후

탈질 효율을 평가하였을 때, V_{0.5}W₂/Ti 촉매는 315~395 °C, V_{0.5}W₂/nTi-2h 촉매는 345~465 °C에서 90 % 이상의 탈질 전환율을 나타내어 탈질 효율이 증가하고 최고 분해온도는 고온으로 이동함을 확인하였다. 이에 대한 탈질 특성을 규명하기 위하여 NH₃-TPD, H₂-TPR, XPS, FT-IR로 평가하여 비교 관찰하였다. 이들 촉매의 NH₃ 흡착량을 NH₃-TPD로 확인하였으며 V_{0.5}W₂/nTi-2h 촉매의 흡착 면적은 V_{0.5}W₂/Ti 촉매보다 약 2.1배 증가하여 TiO₂ 담체 밀링으로 인해 촉매 표면의 중간-강산 산점이 증가함을 확인하였다. H₂-TPR에서는 V_{0.5}W₂/nTi-2h 촉매가 V_{0.5}W₂/Ti 촉매보다 환원 피크의 위치가 고온으로 이동하였으며 V_{0.5}W₂/nTi-2h 촉매가 더 높은 온도에서 산소를 쉽게 이용할 수 있어 고온에서 높은 탈질 효율을 얻은 것으로 판단된다. XPS 상의 V2p 분석결과에서 V⁴⁺/V⁵⁺의 피크면적비가 V_{1.5}W₂/Ti 촉매는 0.86과 V_{1.5}W₂/nTi-2h 촉매는 0.70로 각각 얻어졌다. V⁵⁺의 증가는 촉매의 열적 안정성을 향상시키는 요인이며 암모니아 종의 탈수소 과정을 촉진하기 때문에 V_{1.5}W₂/nTi-2h 촉매의 반응활성 온도 이동과 중고온에서 높은 탈질 효율을 갖는 요인으로 판단된다. O1s 분석결과에서 O_α/(O_α+O_β) 비율은 V_{1.5}W₂/Ti 촉매가 29.6 %와 V_{1.5}W₂/nTi-2h 촉매는 20.3 %로 각각 얻어졌으며, NH₃ 및 NO 흡착을 촉진하는 격자 산소종(O_β) 양이 증가하여 촉매의 탈질 효율 증가에 기여함을 확인하였다. FT-IR에서 V_{1.5}W₂/Ti의 NO는 300 °C부터 감소하여 350 °C에서 완전히 분해되었고, V_{1.5}W₂/nTi-2h 촉매는 350 °C부터 감소하여 400~450 °C에서 분해되어 촉매의 반응온도에 따른 탈질 전환율과 유사한 결과를 보이고 있다. 또한 400 °C 이상의 온도에서 N₂O가 발생하는 것을 확인하여 V_{1.5}W₂/nTi-2h 촉매가 더 낮은 농도의 N₂O를 생성함을 관찰하였다. 이는 비드밀링 과정에서 제어진 미세기공 TiO₂ 담체로 인해 촉매 표면의 바나듐 종이 Bronsted 산점을 유지함과 V_{1.5}W₂/nTi-2h 촉매의 열적 특성과 상관성이 있음을 확인하였다. 400~450 °C의 온도에서 검출되는 NO 농도가 낮으므로 N₂O 발생량이 적어 NO 분해에 효과가 있음을 알 수 있다. 따라서 TiO₂를 비드밀링하여 나노분산된 nTi 적용 탈질촉매는 중고온에서 활성온도의 증가 및 담체상에 촉매의 분산성을 높여 탈질 효율에 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

Acknowledgement

This work was supported by the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) granted financial resource from the Ministry of Trade, Industry & Energy (MOTIE), Republic of Korea (No. 20181110200170).

References

1. K. B. Nam, Y. S. Kang and S. C. Hong, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 666 (2015).
2. H. G. Im, M. J. Lee, W. G. Kim, S. J. Kim, B. R. Jeong, B. R. Ye, H. S. Lee and H. D. Kim, *Nanomaterials*, **12**, 2329 (2022).
3. J. J. Schreifels, S. Wang and J. Hao, *Front. Energy*, **6**, 98 (2012).
4. M. G. Jung and S. C. Hong, *Clean Technol.*, **27**, 315 (2021).
5. X. Zhang, X. Zhang, X. Yang, Y. Chen, X. Hu and X. Wu, *Chem. Eng. Sci.*, **238**, 116588 (2021).
6. S. B. Kim, G. R. Choi, J. H. Shin and S. C. Hong, *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 35 (2021).
7. S. M. Lee, S. S. Kim and S. C. Hong, *Chem. Eng. Sci.*, **79**, 177 (2012).
8. B. R. Ye, M. J. Lee, S. Y. Chun, G. Y. Lee, J. W. Kim, B. R. Jeong, T. W. Kim and H. D. Kim, *Appl. Surf. Sci.*, **560**, 149934 (2021).
9. M. Kobayashi and K. Miyoshi, *Appl. Catal., B*, **72**, 253 (2007).
10. M. A. Centeno, P. Malet, I. Carrizosa and J. A. Odriozola, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3310 (2000).
11. L. Chen, J. Li and M. Ge, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 21177 (2009).
12. I. Giakoumelou, C. Fountzoula, C. Kordulis and S. Boghosian, *J. Catal.*, **239**, 1 (2006).
13. J. G. Heo, M. Ullah, M. P. Chun, Y. S. Chu, S. G. Seo, M. C. Seo, Y. S. Choe and D.-S. Kim, *Inorg. Chem. Commun.*, **137**, 109191 (2022).
14. D. W. Kwon, K. H. Park and S. C. Hong, *Appl. Catal., A*, **451**, 227 (2013).
15. S. G. Lee, S. S. Park, S. S. Hong, J. M. Park, S. H. Lee, D.-S. Kim and G. D. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 685 (2011).
16. C. Wang, Z.-X. Deng, G. Zhang, S. Fan and Y. Li, *Powder Technol.*, **125**, 39 (2002).
17. B. Abebe, H. C. A. Murthy and E. Amare, *J. Encapsulation Adsorpt. Sci.*, **8**, 225 (2018).
18. H. H. Kim, H. Park and K. N. Kim, *Korean J. Mater. Res.*, **20**, 252 (2010).
19. Y. Ren, Z. Ma and P. G. Bruce, *J. Mater. Chem.*, **22**, 15121 (2012).
20. X. Cui, J. Zhou, Z. Ye, H. Chen, L. Li, M. Ruan and J. Shi, *J. Catal.*, **270**, 310 (2010).
21. D. W. Kwon, S. M. Lee and S. C. Hong, *Appl. Catal., A*, **505**, 557 (2015).
22. I. H. Song, S. H. Youn, H. H. Lee, S. G. Lee, S. J. Cho and D. H. Kim, *Appl. Catal., B*, **210**, 421 (2017).
23. S. Liu, H. Wang, Y. Wei and R. Zhang, *Mol. Catal.*, **485**, 110822 (2020).
24. Y. Yang, J. Liu, F. Liu, Z. Wang, J. Ding and H. Huang, *Chem. Eng. J.*, **361**, 578 (2018).
25. L. C. Córdoba, M. F. Montemor and T. Coradin, *Corros. Sci.*, **104**, 152 (2016).
26. Y. Liu, J. Xu, H. Li, S. Cai, H. Hu, C. Fang, L. Shi and D. Zhang, *J. Mater. Chem. A.*, **3**, 11543 (2015).
27. Y. C. Wang, X. Liu, P. Ning, Q. L. Zhang, J. H. Zhang, L. S. Xu, X. S. Tang and M. Z. Wang, *J. Fuel. Chem. Technol.*, **42**, 1357 (2014).
28. H. P. Ha and H.L. Choi, *Korean J. Mater. Res.*, **16**, 323 (2006).
29. M. H. Kim, *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 163 (2013).

<저자소개>

서민채

한국세라믹기술원 탄소중립소재센터 연구원

반세민

한국세라믹기술원 탄소중립소재센터 연구원

허재구

한국세라믹기술원 탄소중립소재센터 연구원

추용식

한국세라믹기술원 탄소중립소재센터 수석연구원

문경석

경상국립대학교 재료공학과 교수

김대성

한국세라믹기술원 탄소중립소재센터 수석연구원