

## V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 선택적 환원촉매반응에서 격자산소의 역할

하현필\* · 최희락†

부경대학교 재료공학과

\*한국과학기술연구원 금속공정센터

## The Role of Lattice Oxygen in the Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalysts

Heon Phil Ha\* and Hee Lack Choi†

Division of Materials Science and Engineering, Pukyong National University

\*Metal Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology, P. O. box131

(2006년 3월 30일 접수, 2006년 5월 3일 최종수정본 접수)

**Abstract** In situ electrical conductivity measurements on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts were carried out at between 100 and 300°C under pure oxygen, NO and NH<sub>3</sub> to investigate the reaction mechanism for ammonia SCR (selective catalytic reduction) de NO<sub>x</sub>. The electrical conductivity of catalysts changed irregularly with supply of NO. It was, however, found that the electrical conductivity change with ammonia supply was regular and the increase of electrical conductivity was mainly caused by reduction of the labile surface oxygen. The electrical conductivity change of catalysts showed close relationship with the conversion rate of NO<sub>x</sub>. Variation of conversion rate in atmosphere without gaseous oxygen also showed that labile lattice oxygen is indispensable in the initial stage of the de NO<sub>x</sub> reaction. These results suggest that labile lattice oxygen acts decisive role in the de NO<sub>x</sub> mechanism. They also support that de NO<sub>x</sub> reaction occurs through the Eley-Rideal type mechanism. The amount of labile oxygen can be estimated from the measurement of electrical conductivity change for catalysts with ammonia supply. This suggests that measurement of the change can be used as a measure of the de NO<sub>x</sub> performance.

**Key words** De NO<sub>x</sub>, selective catalytic reduction, electrical conductivity, lattice oxygen.

### 1. 서 론

질소산화물(NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O)은 지구온난화, 스모그와 오존 생성을, 산성비 등의 다양한 환경 오염을 일으킨다. 이들 NO<sub>x</sub> 배출을 저감하기 위해, 선택적 환원 촉매법(selective catalytic reduction)이 널리 사용되고 있다. 일반적으로 TiO<sub>2</sub> 담체에 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 담지된 SCR촉매가 높은 탈질 전환율을 보여주는 것으로 잘 알려져 왔다. 이 촉매는 NH<sub>3</sub>를 환원제로서 사용했을 때 300°C 근처의 온도에서 가장 높은 탈질 전환율 나타낸다.

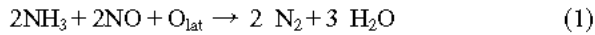
전체 반응 과정은 NH<sub>3</sub>가 NO와 반응하기 전에 산 질에 우선 흡착한 후 NO와 반응하여 부해한 N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O를 생성한다는 것으로 잘 알려져 있다. Lewis 및 Bronsted 산 질과 암모니아 흡착 관계에 대해 확실하게 알려져 있지 않지만, 산질에 흡착된 NH<sub>3</sub>가 V<sup>5+</sup>=O에 의해 활성화 된다는 것은 일반적으로 알려져 있다. 최근에 가장 신뢰받고 있는 이론은 산소 분위기 하에서 NO가 화학

적으로 흡착된 NH<sub>3</sub>와 반응하는 Eley-Rideal 기구이다.<sup>1,2)</sup> Eley-Rideal 기구는 산 열기 반응과 산화-환원 반응으로 나눌 수 있다. 흡착된 암모니아는 산질인(V<sup>4+</sup>-OH)에 흡착된다. 흡착된 NH<sub>3</sub>는 촉매의 환원반응을 통하여 하나의 수소를 방출하며 활성화된다. 기상의 NO는 활성화된 NH<sub>3</sub>착물과 반응하여 중간체를 형성한다. 이 중간체는 분해되어서 N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O이 된다. V<sup>4+</sup>-OH는 기상의 산소에 의해 V<sup>5+</sup>=O로 재생된다. 따라서, NH<sub>3</sub>-SCR의 속도 결정 단계는 산화-환원 반응 단계라고 받아들여지고 있다. Inomato<sup>3,4)</sup> 등은 SCR의 반응속도는 160~300°C 사이의 온도에서 V<sup>5+</sup>=O의 수에 비례한다고 하였다. Marshneva 등<sup>5)</sup>은 SCR 반응의 활성화에너지는 vanadia의 재생화 과정의 활성화에너지와 일치한다고 주장했다. 이들은 환원된 vanadia 종의 재생화단계가 속도결정단계라고 제안했다. 상기와 같은 연구 결과들은 다음과 같이 요약될 수 있다. V<sup>5+</sup>=O의 수와 환원력은 반응초기에 중요하고, 연속적인 반응을 위해서는 환원된 산 질의 재생화 단계 또한 중요하다.

정확한 NH<sub>3</sub> SCR 산화-환원반응을 규명하고, 특히 격

†E-Mail : choihr@pknu.ac.kr

자산소의 역할을 규명하기 위하여 다양한 연구가 수행 되어왔다. Lietti<sup>6,7)</sup>은 Temperature Programmed Surface Reaction (TPSR) 실험을 수행했고, 저온에서 SCR 산화-환원은 다음의 반응식에 따라 진행된다고 제안했다.



이들은 SCR반응이 일어날 수 있는 반응 가능 온도는 촉매의 격자 산소 유무와 관련이 있다고 설명했다. 반응 가능 온도영역에서 산소의 소비는 촉매의 재산화과정의 지표가 된다고 주장했다.

$\text{NH}_3$  SCR은 산화-환원 반응에 의하여 진행되므로 이에 따라 전자의 이동이 수반된다. 따라서 SCR 반응동안 전기전도도의 변화 측정은 산화-환원반응의 이해를 위한 정보로 사용될 수 있다. 순수한 산화물 지지체의 전기전도도와 비교함으로써 촉매 담체와 활성 원소간의 전기적인 반응관계를 확인할 수 있기 때문에 여러 연구자들이 전기전도도 측정 실험을 수행하였다.<sup>6-11)</sup> 촉매의 전기전도도 측정은 격자산소를 포함한 결합의 연구를 위해 쉽고도 확실한 방법 중의 하나이다. 그러므로 이 실험방법은 촉매구조상 이온화가 가능한 결합의 연구를 위해 수행되기도 하였다. 본 연구에서는  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  계 촉매에 대한 촉매공정을 연구하기 위해  $\text{NH}_3$  SCR 탈질반응에 사용된 촉매를 이용하여 in-situ 전기전도도 측정 실험을 수행하였다. 전기전도도의 변화는 격자산소와 관련이 있기 때문에, 격자산소의 역할을 다른 방법으로 확인하기 위해 산소를 차단했을 때  $\text{NO}_x$  전환율 측정과,  $\text{H}_2$ -TPR 실험도 더불어 수행하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 촉매제조

본 연구에 사용된 촉매는 다양한 함량의 증진제( $\text{WO}_3$ )와 활성물질( $\text{V}_2\text{O}_5$ )을  $\text{TiO}_2$  담체에 합침법을 사용하여 담지한 촉매이다.  $\text{NH}_3$ 용 촉매는  $\text{NH}_4\text{VO}_2$  (ammonium metavanadate, Junsei 98%)를 옥살 산(Kanto 99.5%)에 녹이는 방법을 사용하였다. 아나타제와 루티일의 결정구조를 갖는  $\text{TiO}_2$ 에 원하는 조성비의  $\text{V}_2\text{O}_5$ 와  $\text{WO}_3$  함량을 계산하고, 계산된 양만큼  $80^\circ\text{C}$ 로 가열된 증류수에 녹인다.  $\text{NH}_4\text{VO}_2$ 는 용해도가 작기 때문에  $\text{NH}_4\text{VO}_2$  수용액에 옥살 산을 조금씩 첨가하며 녹인다.  $\text{NH}_4\text{VO}_2$ 가 용해된 슬러리를 1시간 이상 교반 후 rotary evaporator를 이용하여  $70^\circ\text{C}$  에서 수분을 증발시킨다.  $\text{WO}_3$  증진제는  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Wako) 전구체를 합침하여 첨가하였다. 증발이 끝나면 촉매에 남아있는 잔류수분 및 휘발성 화합물 등을 제거하기 위해  $110^\circ\text{C}$  진공로에서 12시간 이상 진공한다. 진공된 촉매는  $400^\circ\text{C}$ 에서 4시간 농

Table 1. Characteristics of samples

contents samples	Titanium	Vanadium (wt%)	Tungsten (wt%)
M	anatase	4.0	4.0
A	anatase	2.0	4.0
G	anatase	2.0	×
N	rutile	2.0	×

안 소결 시간 후 실험에 사용했다. Table 1은 실험에 사용된 촉매의 특성을 나타내고 있다. N, M, A, G로 명명된 다른 촉매는 다양한 종류에 대한 촉매의 전기전도도 연구를 위하여 선택되었다.

### 2.2 전기전도도 측정

지지체가 있는 경우 측정된 촉매의 전도도는 지지체의 비율이 percolation threshold라고 칭하는 일정 수준 이상일 경우 지지체의 전도도를 나타낸다.<sup>12)</sup> 실험에 사용된 촉매는 percolation threshold 수준 이하의 증진제와 활성 물질을 가지고 있으므로 지지체의 전도도로 간주된다. 촉매는 n-type의 산화물로 구성되어 있기 때문에 전기전도도의 변화는 전자의 농도 변화와 직접적인 관련이 있다. 각 촉매의 전자의 농도변화는 지지체와 활성상간의 전기적인 관계, 이온화가 가능한 결합의 존재 여부에 의해 결정된다.

전기전도도 측정을 위해 dynamic flow reactor cell을 사용하였고, 실험 전에 촉매는 40~50 mesh의  $300\ \mu\text{m}$ - $425\ \mu\text{m}$  size의 촉매반 선별하여 사용했다. 400mg의 촉매는 두개의 백금 판 사이에 충전시켰고, heating coil로 그 외부를 감싸주었다. 반응온도는 촉매와 접촉하고 있는 열전대에 의해 측정된다.

분말 촉매들의 입자간 접촉면을 증가시키고, 일정한 압력을 유지시키기 위하여 스프링을 설치했다. 실험에 사용된 촉매의 전기전도도는 다음의 식에 의해 결정된다.

$$\sigma = (1/R) (h/S) \quad (2)$$

여기서 R은 측정된 저항값, h는 고정된 촉매의 두께, S는 촉매와 접촉하는 백금 판의 표면적이다.

99%순도의  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ 는 MFC (mass flow controller)를 통해 유량이 조절된다. 촉매의 온도 조절을 위하여 반응기 내부에 로가 외부의 온도 조절기와 연결되어 있다. 압력센서로 내부압력을 측정했고, 촉매의 전기전도는 Keithley 6517/A Electrometer와 컴퓨터를 연결하여 측정하였다.

### 2.3. $\text{NO}_x$ 실험용 고정층 반응기

촉매의 탈질 전환율은 고정층 SCR 반응기에 의해 측

정된다. 실험장치는 크게 가스주입부, 반응기, 반응가스, 분석부분으로 구성되어 있다. 촉매의 입자 size는 300-425  $\mu\text{m}$ 이고, 250 mg을 취하여 반응기 중앙에 놓여있는 석영 관내의 quartz wool 상부에 고정시킨다. 주입가스는 NOx 800 ppm, NH<sub>3</sub> 800 ppm, 3% O<sub>2</sub>, 6% H<sub>2</sub>O로 구성되었다. 공간속도는 60,000 hr<sup>-1</sup>이고 가스는 500cc/min의 속도로 흘러 보내졌다.

## 2.4. H<sub>2</sub>-TPR 측정

H<sub>2</sub>-TPR 측정 실험은 N, M, A, G로 명명된 50mg 촉매를 반응기(Autochem 2920 Micromeritics)에 충전 후 50ml/min He를 흘려 300°C까지 10°C/min의 속도로 승온 후 30분간 유지하며 촉매표면의 수분제거 및 촉매 표면을 활성화 시켰다. 50 ml/min He를 계속 흘리며 상온까지 냉각시킨 후 50 ml/min 5.0% H<sub>2</sub>를 흘려 촉매표면을 안정화 시켰다. 그 후 900°C까지 10°C/min 속도로 승온하며 H<sub>2</sub>의 소모량을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 촉매에 따른 NOx 전환율

Fig. 1은 활성물질이 담지된 촉매의 전환율을 보여주고 있다. 이들 촉매에 대하여 150-400°C의 운전조건에서 전환율을 측정하였으며, NO의 농도는 800 ppm으로 유지하였다. 온도의 증가에 따라 촉매의 전환율도 동시에 증가하였으며, 최대 100%에 가까운 전환율을 보여주었다. 4 wt%의 vanadium과 4 wt%의 tungsten이 담지된 촉매 M은 300°C 이하의 온도에서 가장 좋은 효율을 보여주었다. 촉매 M의 전환율은 약 250°C에서 이미 최고치에 도달하는 반면, 촉매 G 및 N은 300°C 이상의 온도에서

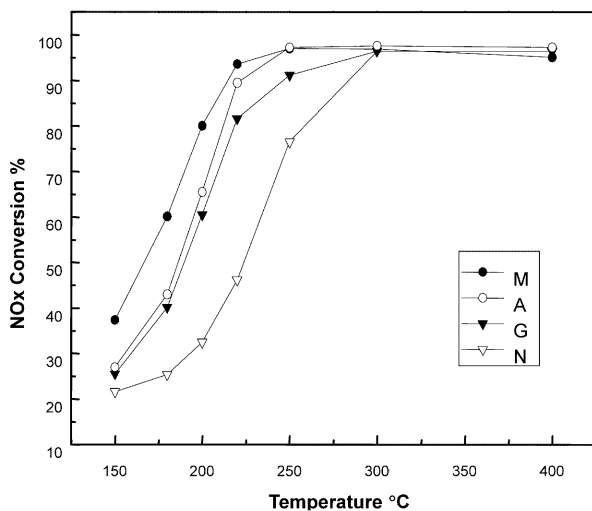


Fig. 1. Temperature variation of NOx conversion rate for different samples.

최고의 활성을 보여준다. 2 wt%의 vanadium을 담지하고 있는 촉매 G와 N은 각각 anatase와 rutile상의 결정구조를 가지고 있는데 똑 같이 2 wt%의 vanadium을 담지하고 있음에도 불구하고 전환율에서 다른 차이를 보여주고 있다. 이러한 차이는 전환율이 지지체의 특성에 영향을 받는다는 것을 나타내고 있다.

### 3.2. 온도에 따른 전기전도도의 변화

촉매의 전기전도도는 100-500°C에서 측정하였다. 측정 전에 시료내의 수분을 제거하기 위해 진공 분위기에서 150°C, 2시간동안 건조하였다. 산소를 400 cc 주입시켜 촉매의 표면이 완전히 산화 되도록 하였으며 모든 시료는 동일한 초기 조건에서 측정하였다. Fig. 2는 온도가 증가함에 따라 전기전도도가 증가하고 있음을 보여주고 있다. 반도체 온도영역에 있는 모든 촉매는 불순물 준위 (impurity levels)에서 전자의 전이를 통하여 주로 일어난다. 온도가 증가함에 따라 전자의 전이는 촉진된다. 본 실험에 사용된 촉매는 측정온도 범위에서는 불순물 준위 전도특성을 보여줌을 알 수 있다.

촉매 G와 N은 상대적으로 낮은 전기전도도를 보여주는 반면 촉매 M은 높은 전기전도도를 보여준다. 담체에 담지되어 있는 vanadium과 tungsten의 함량이 증가함에 따라 촉매의 전기전도도 값이 증가하는 것은 증진제(W) 및 활성물질(V)이 증가함에 따라 담체와 상호작용을 하여 전기적으로 이온화가 될 수 있는 결합을 생성하고 있다는 것을 의미한다.

### 3.3 반응물에 따른 전기전도도의 변화

Fig. 3은 반응물에 따른 촉매의 전기전도 변화를 보여주고 있다. 전기전도도 측정은 다음과 같은 절차에 의해

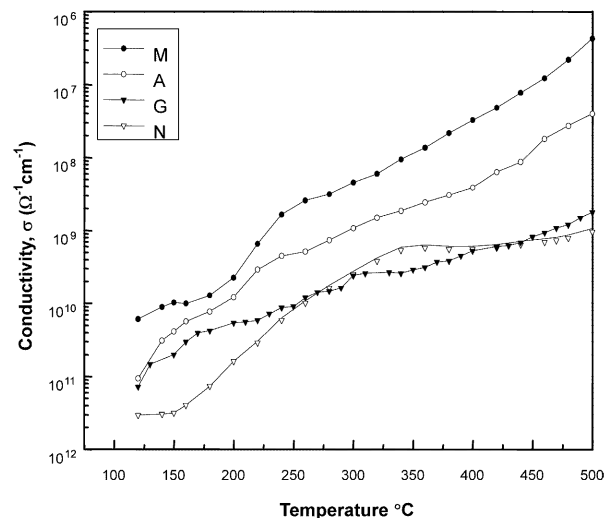
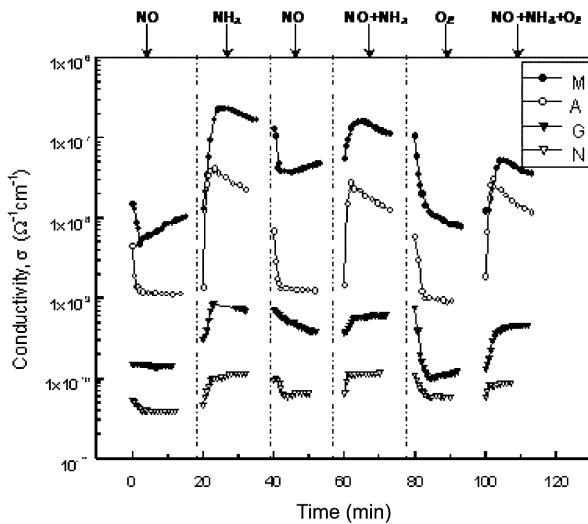


Fig. 2. Temperature variation of electrical conductivity for different samples.

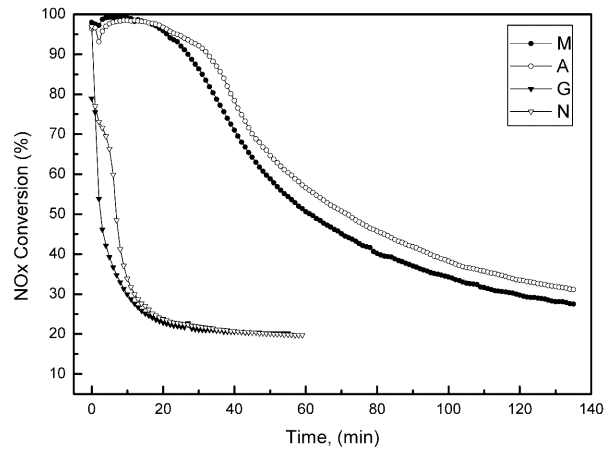
수행하였다.

- 400 mg의 촉매를 cell에 장착한다.
- 150°C, 2시간동안 물리적으로 흡착된 gas와 수분 제거를 위해 진공분위기에서 전처리를 해준다.
- 5N 순도의 400 cc 산소를 상온에서 주입한다.
- 온도를 5°C/min 속도로 300°C까지 증가시킨다.
- 300°C에서 산소를 제거하고 NO 2000 ppm을 주입한 후 저항변화를 확인하고 전기전도도를 측정한다.
- NO를 제거한 후 2000 ppm의 NH<sub>3</sub>를 주입하고 저항값을 측정한 후 NH<sub>3</sub>를 제거한다.
- NO 2000 ppm을 주입하며 저항을 측정한 후 NO 제거한다.
- NO와 NH<sub>3</sub>를 각각 2000 ppm 주입하며 저항을 측정한 후 가스를 제거한다.
- O<sub>2</sub>를 400 cc 주입하며 저항을 측정한다.
- O<sub>2</sub>를 제거한 후 NO, NH<sub>3</sub>와 O<sub>2</sub>를 각각 2000 ppm, 2000 ppm, 500 ppm을 주입하며 저항 변화를 측정한다.

Fig. 3을 살펴 보면 NH<sub>3</sub>를 주입함에 따라 전기전도도는 증가하는 반면, NO와 O<sub>2</sub>를 주입하면 오히려 감소하고 있음을 보여준다. 이는 NH<sub>3</sub>의 주입은 전기적으로 활성적인 carrier 형성을 증가시키는 반면 O<sub>2</sub>의 공급은 carrier 형성을 오히려 감소시킨다는 것을 나타낸다. NH<sub>3</sub> 주입에 따른 전기적으로 활성화된 carrier의 증가는 anionic vacancy의 생성을 유발하는 TiO<sub>2</sub>에 대한 NH<sub>3</sub>의 환원적인 성질에 의한 것으로 생각할 수 있다.

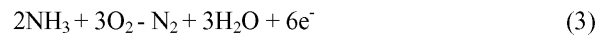


**Fig. 3.** Variation of electrical conductivity for different catalysts with sequential introduction of gases; arrows indicate introduced gases at corresponded steps and they were evacuated before the next step.



**Fig. 4.** Variation of NOx conversion rate of catalysts after cutting off oxygen supply.

NO가스를 주입시에는 전기전도도가 약간 변하는 것을 볼 수 있다. 그러나 NH<sub>3</sub> 공급 후 산소를 공급했을 때 전기전도도는 거의 원래의 값으로 되돌아간다. 이는 NH<sub>3</sub> 공급에 의한 전기전도도 증가는 격자산소의 환원에 의한 것으로 산소를 주입했을 때는 원 상태로 돌아간다는 것을 나타낸다. 이러한 결과는 L. Casagrante<sup>14)</sup>등의 결과와 일치한다. L. Casagrante 등의 실험결과에 따르면 산소를 차단했을 NH<sub>3</sub>산화는 다음의 식에 따라 선택적으로 N<sub>2</sub>를 형성한다:



O<sup>2-</sup>는 촉매의 격자산소 이온을 의미한다. NO를 주입한 후의 전기전도도 변화 ΔG는 NH<sub>3</sub>를 주입한 후 ΔG 값보다 훨씬 더 적다. NO를 주입한 후의 전기전도도 변화는 표면의 anionic vacancy를 채우는 표면의 재산화에 기인하기보다는 전자캡처(electron capture)을 수반하는 NO의 이온흡착에 의한 차이로 생각된다. NO 이온흡착은 NH<sub>3</sub>에 의한 산소의 환원보다 약한 반응을 나타낸다.

SCR 전환율은 반응에 참여하는 labile oxygen의 양에 의해 영향을 받는다고 보고되고 있다.<sup>12,13)</sup> ΔG가 표면 산소와의 반응을 통한 anionic vacancy의 생성에 의한 것이라면 NH<sub>3</sub>흡착에 의한 ΔG를 측정함으로써 labile oxygen의 양을 측정할 수 있다.

반응기에 NH<sub>3</sub>주입하기 전과 주입 후의 전기전도도의 값을 계산하여 ΔG로 환산했고 각 시료와 온도에서의 ΔG와 NOx 전환율을 Table 2에 정리했다. Fig. 5는 특정 실험온도에 따른 ΔG와 NOx 전환율의 상관관계를 나타낸 그림이다. 이것은 ΔG는 NOx 전환율과 밀접한 관련이 있음을 보여준다. 따라서 반응기에 NH<sub>3</sub>의 주입 전과 후의 전기전도도의 값을 계산하여 ΔG로 환산한 값은 SCR반응에서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>계 촉매의 NOx 전환율을 예측

**Table 2.** The measured values of  $\Delta G$  for different catalysts

Samples	Tem. (°C)	electrical conductivity ( $\text{m}^{-1}\Omega^{-1}$ )		$\Delta G$	Conversion rate (%)
		before gas supply	after gas supply		
M	180	$5.305 \times 10^{-10}$	$1.986 \times 10^{-9}$	$1.4555 \times 10^{-9}$	63
	200	$8.972 \times 10^{-10}$	$3.407 \times 10^{-9}$	$2.5098 \times 10^{-9}$	83
	250	$1.115 \times 10^{-8}$	$9.446 \times 10^{-8}$	$8.331 \times 10^{-8}$	100
	300	$1.329 \times 10^{-8}$	$2.31 \times 10^{-7}$	$2.177 \times 10^{-7}$	100
A	180	$1.645 \times 10^{-11}$	$2.024 \times 10^{-10}$	$1.86 \times 10^{-10}$	53
	200	$1.423 \times 10^{-10}$	$8.02 \times 10^{-10}$	$6.597 \times 10^{-10}$	80
	250	$4.293 \times 10^{-10}$	$3.051 \times 10^{-9}$	$2.6217 \times 10^{-9}$	100
	300	$1.012 \times 10^{-9}$	$3.82 \times 10^{-8}$	$3.719 \times 10^{-8}$	100
G	250	$1.095 \times 10^{-11}$	$3.206 \times 10^{-11}$	$2.111 \times 10^{-11}$	27
	300	$4.544 \times 10^{-11}$	$1.025 \times 10^{-10}$	$5.701 \times 10^{-11}$	53
	350	$9.409 \times 10^{-10}$	$1.285 \times 10^{-9}$	$3.441 \times 10^{-10}$	91
N	200	$4.123 \times 10^{-11}$	$4.88 \times 10^{-11}$	$7.57 \times 10^{-12}$	36
	250	$6.257 \times 10^{-11}$	$1.178 \times 10^{-10}$	$5.523 \times 10^{-11}$	60
	300	$5.881 \times 10^{-11}$	$4.9 \times 10^{-9}$	$4.841 \times 10^{-9}$	98

하는데 유용한 방법으로 이용될 수 있음을 알 수 있다.

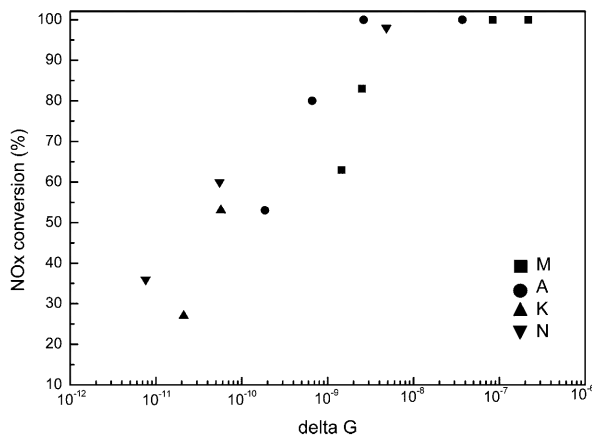
### 3.4 SCR 반응에서 격자산소의 영향

격자산소의 역할을 평가하기 위해 300°C에서 산소의 공급을 제한한 후 시간에 따라 탈질 전환율의 변화과정을 측정 하였다. 산소 공급을 차단 후 시간에 따른 전환율의 변화를 Fig. 4에 그래프로 나타내었다. Fig. 4에서 모든 촉매의 초기 전환율은 거의 비슷함을 볼 수 있다. Fig. 1에서 초기 전환율은 거의 95% 가깝지만 NH<sub>3</sub> 주입에 따른 높은  $\Delta G$  값을 보여준 촉매 M과 N은 산소 차단 후에도 일정 시간 활성을 보였고, NO<sub>x</sub> 전환율이 감소하는 속도도 다른 촉매들에 비해 상대적으로 느린 것을 보여주었다. 반면 낮은  $\Delta G$  를 보여준 촉매 N과 G의 경우 반응초기 전환율은 높지만 산소의 공급이 차단한 즉

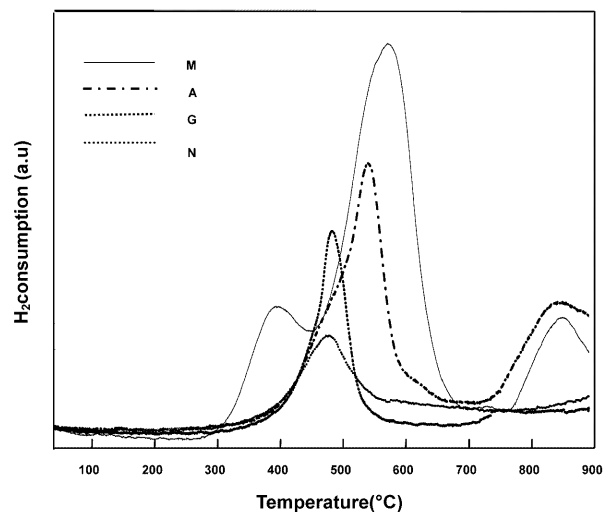
시 급격히 감소했다. 산소가 차단된 후에도 일정한 활성이 나타나는 것은 촉매내의 격자산소가 반응에 참여한다는 근거가 될 수 있고, 기상의 산소공급은 반응이 지속적으로 진행되는 데 꼭 필요하다는 것을 의미한다. 이러한 결과들은 격자산소의 환원은 SCR반응의 초기 단계에서 일어나며, 격자산소의 환원에 의해 생성된 vacant site는 다음 단계에서 기상의 산소에 의해 재 산화된다는 Eley-Rideal 기구를 뒷받침한다.

### 3.5. H<sub>2</sub>-TPR

격자산소(lattice oxygen)의 역할에 더 정확한 연구를 위하여 H<sub>2</sub> 환원가스를 사용하는 temperature programmed reduction (TPR) 실험을 수행하였다. Fig. 6에서 M과 N



**Fig. 5.** NO<sub>x</sub> conversion rate as a function of the change of electrical conductivity with ammonia supply.



**Fig. 6.** H<sub>2</sub>-TPR curves for different samples.

**Table 3.** Parameters for TPR measurements of various catalysts.

Samples	Number of peak	Tmax (°C)	Peak area	H <sub>2</sub> -consumption	NO <sub>x</sub> conversion (at 220°C)
M	1	387	0.02556	0.9	90.6%
	2	571	0.54484	19.6	
	3	842	0.0370	1.33	
A	1	537	0.22329	8.03	86.5%
	2	830	0.01519	0.55	
G	1	481	0.1353	4.87	83.6%
N		475	0.09819	3.53	43.1%

의 촉매의 경우 환원 peak가 두 개 이상 나타남을 볼 수 있다. 각 촉매의 정량적인 비교를 위해 peak 면적으로부터 H<sub>2</sub> 소모량을 계산하여 Table 3에 나타냈다. 750°C 이하의 온도에서 나타나는 peak는 산소의 환원에 의해 생기는 반면 750°C 이상의 온도에서 나타나는 peak는 W의 환원에 의해 생성되었다. 따라서 격자산소(lattice oxygen)의 환원에 대한 H<sub>2</sub> 소모량을 계산할 때 750°C 이상의 온도에서 나타나는 peak 면적에 따른 H<sub>2</sub> 소모량은 무시했다. H<sub>2</sub> 소모량(환원된 격자산소의 양)은 M? 2A? G? N의 순으로 높다. 이 결과는 NH<sub>3</sub>공급에 의한 전기전도도의 변화 ΔG와 정확히 일치한다.

#### 4. 결 론

NH<sub>3</sub>-SCR 반응에 관련된 각 반응 가스 주입에 따른 in situ 전기전도도를 측정했다. NH<sub>3</sub> 주입 후 ΔG의 변화값은 NO<sub>x</sub> 전환율과 150°C~400°C영역에서 비례관계에 있었다. 산소의 공급을 차단했을 때 NO<sub>x</sub>전환율의 변화는 격자산소 (lattice oxygen)가 SCR반응의 시작 단계에서 반드시 필요하다는 것을 보여준다. 본 실험의 모든 결과들은 Eley-Rideal mechanism을 뒷받침하고 있다. 즉 표면의 격자산소는 반응 시작 단계에서 중요한 역할을 하며 환원된 산소는 기상의 산소에 의해 재 산화된다는 것을 알 수 있다. 결과적으로 촉매 작동온도에서 표면의 격자산소의 양은 벌집 NO<sub>x</sub> 전환율을 향상시킬 수 있는 중요한 역할을 한다.

표면의 격자산소의 양은 NH<sub>3</sub> 주입에 따른 ΔG값을 측정 함으로서 계산할 수 있다. NH<sub>3</sub>주입에 따른 ΔG값은 전환율과 밀접한 관련이 있고, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매를 사용하는 SCR반응에서 NO<sub>x</sub>전환율을 예측할 수 있는 방법으로 적용할 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원과 과학기술부의 21C 프론티어 연구개발사업에 의해 수행된 것입니다. 연구비를 지원해준 한국과학기술연구원과 과학기술부에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. N. Y. Topsoe, J. A. Dumesic and H. Topsoe, *J. Catal.*, **151**, 226 (1995).
2. N. Y. Topsoe, J. A. Dumesic and H. Topsoe, *J. Catal.*, **151**, 241 (1995).
3. A. Miyamoto, Y. Yamazaki, M. Inomata, Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2366 (1981).
4. A. Miyamoto, Y. Yamazaki, T. Hattore, M. Inomata and Y. Murakami, *J. Catal.*, **74**, 144 (1982).
5. V. I. Marsheneva, E. M. Slavinskaya, O. V. Kalinkina, G. V. Odegova, E. M. Moroz, G. V. Lavrova and A. N. Salanov, *J. Catal.*, **155**, 171-183 (1995).
6. L. Lietti and P. Forzatti, *J. Catal.*, **147**, 241 (1994).
7. L. Lietti, *Appl. Catal., B.*, **10**, 281 (1996).
8. J. M. Herrmann, J. Disdier, in: J. C. Vedrine, G. C. Bond (Eds.), *EUROCAT Oxide (special issue)*, *Catal. Today*, **8**, 135 (1993).
9. J. M. Herrmann, J. Disdier, G. Deo and I. E. Wachs, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 1655 (1997).
10. P. Virelli, P. Ciambelli, J. C. Volta and J. M. Herrmann, *Appl. Catal. A: General*, **182**, 165 (1999).
11. D. J. Dole, C. F. Cullis and D. J. Hucknall, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **72**, 2185 (1976).
12. R. B. Bjorklund, C. U. I. Odenbrand, J. G. M. Brandin, L. A. H. Anderson and B. Liedberg, *J. Catal.*, **119**, 187 (1989).
13. R. B. Bjorklund, L. A. H. Anderson, C. U. I. Odenbrand, L. Sjoqvist and A. Lund, *J. Phys. Chem.*, **96**, 10953 (1992).
14. L. Casagrande, L. Lietti, I. Nova, P. Forzatti and A. Baiker, *Appl. Catal. B.*, **22**, 63 (1999).