

V/Sb/TiO₂ 촉매에서 Sb 소성온도에 따른 NH₃-SCR 효율 영향 연구

최경륜 · 여종현 · 홍성창*[†]

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, *경기대학교 환경에너지공학과
(2020년 9월 23일 접수, 2020년 11월 2일 수정, 2020년 11월 9일 채택)

Study on the Effect of NH₃-Selective Catalytic Reduction Efficiency according to Sb Calcination Temperature in V/Sb/TiO₂ Catalyst

Gyeong Ryun Choi, Jong Hyeon Yeo and Sung Chang Hong*[†]

Department of Environmental Energy Systems Engineering, Graduate school of Kyonggi University, Suwon 16227, Korea

*Department of Environmental Energy Systems Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea

(Received September 23, 2020; Revised November 2, 2020; Accepted November 9, 2020)

초 록

본 연구는 200~500 °C 영역에서 NO_x를 제어하기 위한 NH₃-SCR 실험을 수행하였다. V/Sb/TiO₂ 조성의 촉매에서 Sb/TiO₂의 소성온도를 다르게 하여 반응활성 실험을 진행하였다. 그 결과 Sb/TiO₂의 소성온도가 600 °C일 때, 가장 효율이 우수하였으며, 특히 반응온도 250 °C에서 NO_x 전환율이 80% 가까이 나오는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 다른 소성온도로 제조하였을 때 활성증진의 원인을 도출하기 위하여 H₂-TPR, XRD, BET, Raman, XPS 분석을 진행하였다. 그 결과 활성이 우수하였던 Sb/TiO₂의 소성온도를 600 °C로 제조하였을 때, VSbO₄가 생성되는 것을 확인하였으며, 이 종이 생성됨으로써 V의 비 화학양론종이 증가하여 V/Sb/TiO₂의 NO_x 전환율이 우수한 것으로 판단된다.

Abstract

In this study, an NH₃-selective catalytic reduction (SCR) experiment was performed to control NO_x in the temperature range of 200~500 °C. The reaction activity experiment was conducted by varying the firing temperature of Sb/TiO₂ when using V/Sb/TiO₂ composite as a catalyst. As a result, when the sintering temperature of Sb/TiO₂ was 600 °C, the efficiency was the best, and it was confirmed that the NO_x conversion rate was close to 80% at the reaction temperature of 250 °C. H₂-temperature programmed reduction (TPR), X-ray diffraction (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET), Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses were employed to derive the cause of the activity enhancement when prepared at different firing temperatures as described above. As a result, when the sintering temperature of Sb/TiO₂, which showed an excellent activity, was prepared at 600 °C, it was confirmed that VSbO₄ was generated. This indicates that the non-stoichiometric species of V increased, resulting in the excellent NO_x conversion rate of V/Sb/TiO₂.

Keywords: NH₃-SCR, NO_x, Sb, Catalyst, VSbO₄

1. 서 론

오늘날 급격한 경제 발전으로 발생하는 미세먼지, smog 및 유해대기오염물질 발생 등으로 대기오염이 이슈화 되고 있다. 특히 대기오염 문제로 여겨지는 미세먼지의 주요 원인은 황산염과 질산염 등이 이산화황(SO₂), 질소산화물(NO_x) 등과 암모니아가 결합해 생겨난다. 이러한 원인 물질 중 하나인 질소산화물은 전 세계적으로 꾸준히 배

출되고 있으며, 인체에 독으로 작용하고 다른 대기오염물질들과 반응하여 산성비 또는 스모그 등의 2차 오염유발물질이다. 따라서 전 세계적으로 질소산화물에 대한 규제가 강화되고 있으며, 이에 맞춰서 질소산화물 제거에 관한 연구가 필요한 실정이다[1,2].

선택적 촉매 환원법(selective catalytic reduction; SCR)은 질소산화물을 처리하는 방법들 중 BACT (best available control technology)로 알려진 방법이며 고정원에서 배출되는 NO_x를 효율적으로 제거 가능한 기술이다[3,4]. 이는 환원제를 주입하여 질소산화물을 인체와 환경에 무해한 질소나 물로 전환시키는 방법이다. 선택적 촉매 환원법은 연료를 연소시켰을 때 배출되는 질소산화물을 제어하기 위해 배가스에 미리 공기나 스팀으로 혼합된 환원제를 주입하면서 혼합시켜준다. 이렇게 혼합된 가스는 각기 다른 고정오염원 별로 온도범위가 다양하다. 하지만 일반적으로 250~450 °C에서 가스가 촉매층을 통과하면서

[†] Corresponding Author: Kyonggi University,
Department of Environmental Energy Systems Engineering, Suwon 442-760,
Korea
Tel: +82-31-249-9744 e-mail: schong@kyonggi.ac.kr

질소산화물을 환원제와 반응시켜 인체에 무해한 질소와 수분으로 환원시키는 방법이다. 이 방법은 NO_x를 제어하기 위한 고정자산 투자비 및 운전비가 저렴하며, 공정 부분에서도 NH₃ 공급기와 반응기만이 필요한 단순공정이다. 또한 폐수와 같은 부산물이 없다는 이점을 갖고 있다. 사용되는 촉매로는 귀금속계 촉매와 금속산화물 촉매, zeolite 촉매 3가지로 나뉘지며 이중 귀금속계 촉매의 경우 높은 제조비용 및 설치비용과 낮은 질소로의 선택 등의 문제로 인하여 금속산화물 촉매에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

일반적으로 V계 촉매를 사용하고 있으며, Centeno 등[5]과 Bond 등[6]에 따르면 V/TiO₂는 지지체에서 생성된 바나듐 산화물은 anatase 형태의 TiO₂를 rutile 상으로 전환시키는 것을 방해하는 경향이 있기 때문에 안정화를 유도시킨다. 그리고 이를 통해 새로운 화학종이 생성될 수 있으며, 형성되는 종에 의해 촉매 활성이 다르다고 보고하고 있다. V/TiO₂에서 V 함량이 낮을 경우에는 monomeric vanadate species를 형성하며, 바나듐 함량이 증가하게 되면서 polymeric vanadate species의 구조적 특징이 나타난다. 이는 바나듐 중에서 Polymeric vanadate가 monomeric vanadate종보다 활성이 10배 정도 높다. 하지만 바나듐 함량이 적을 때는 polymeric vanadate가 적게 형성되어 촉매 활성이 낮고, 함량이 높을 때는 monolayer coverage 이상으로 결정상의 V₂O₅이 형성되어 촉매 활성이 낮으므로, V/TiO₂ 촉매에서 활성을 증진시키는데 한계가 있을 수 있다.

V/TiO₂의 촉매 활성을 높여 공간속도를 높일 수 있는 한계를 극복하기 위하여 조촉매에 대하여 다양한 측면에서 연구가 계속되고 있다. V/TiO₂에 조촉매로 상용촉매인 W를 첨가한 V₂O₅-WO₃/TiO₂계 촉매가 널리 쓰이고 있으나[7-9], W의 원가상승과 높은 함량, 알칼리 및 황에 대한 내구성 문제를 갖고 있는 실정이다[10,11]. 이러한 고온에서의 문제를 해결하기 위해서 V/TiO₂ 촉매에 다양한 조촉매를 첨가하여 촉매의 반응온도를 내려 저온에서의 활성 증진에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[12,13]. Lee 등[14]은 안티몬이 첨가된 V/TiO₂에 Ce를 첨가하여 제조한 촉매에 대해서 연구한 결과, 저온에서의 활성증진이 우수하다고 보고하였으며, Sb이 촉매의 표면산소종을 증진시켜 저온활성을 높이며, SO₂ 내구성이 있다고 주장하고 있다. 그리고 안티몬의 첨가가 활성증진이 좋다는 연구들이 진행되고 있다[15,16]. 하지만 안티몬의 첨가만으로 안티몬과 바나듐의 결합에 대해서 연구가 미비하다. 뿐만 아니라 안티몬의 첨가로 바나듐 산화물에 어떠한 영향을 주는지에 대하여 자세한 연구가 진행되어 있지 않았기에 본 연구에서는 V/Sb/TiO₂의 활성증진 연구와 Sb/TiO₂의 소성온도 영향에 따른 안티몬과 바나듐 산화물 형성에 대하여 연구하였다.

2. 실험

2.1. 촉매의 제조

본 연구에 사용된 촉매로는 V₂O₅/TiO₂계 촉매로서 활성 금속 및 조촉매를 상용화된 TiO₂ 담체에 담지 하여 제조하였다. 사용된 TiO₂는 anatase 형태의 지지체로 구분되어진다. 본 연구에서 활성금속의 담지량의 함량은 금속 앞에 숫자로 표현하였으며, 예를 들어 xV/TiO₂의 경우 TiO₂ 지지체의 무게를 기준으로 vanadium을 x wt.% 담지한 것을 의미한다. 본 연구에서 사용된 TiO₂ 지지체는 DT51 (Cristal Global Co.)을 사용하였다. 그리고 습윤 함침법(wet impregnation method)을 사용하여 제조하였고, 제조방법은 Figure 1에 안티몬이 먼저 TiO₂에 담지시키고, 그 후 만들어진 Sb/TiO₂에 바나듐이 담지된 V/Sb/TiO₂ 제조방법을 나타내었다.

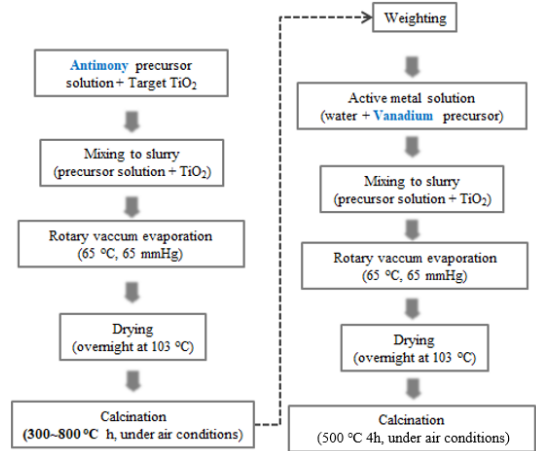


Figure 1. Flow diagram for the procedures of impregnation method: V/Sb/TiO₂.

먼저 Sb/TiO₂를 제조하는 방법으로는 안티몬 전구체 antimony acetate [Sb(CH₃COO)₃, Alfa Aesar Co.]를 TiO₂ 중량비로 2 wt.% 계산한 후 acetic acid (CH₃COOH, Samchun Co.)에 용해시켜 용액을 제조한 후 제조된 안티몬 용액을 계산된 TiO₂와 섞어 슬러리(slurry) 상태로 만들어 주어 교반시킨다. 이렇게 제조된 슬러리를 1 h 이상 교반한 후 rotary vacuum evaporate (Eyela Co. N-N series)를 이용하여 65 °C에서 수분을 증발시킨다. 수분을 증발시킨 후 촉매 내의 잔여수분의 건조를 위해서 103 °C dry oven에서 24 h 건조시킨 후 10 °C/min의 승온 속도로 대류 전기로(tubular furnace)에서 원하는 온도로 승온시킨 후(300-800 °C), 그 온도에서 4 h 공기 분위기 하에서 소성하여 제조하였다. 그 후 준비된 2Sb/TiO₂에 대한 중량비로 바나듐의 함량을 2 wt.%로 하여 계산한다. 계산한 양 만큼의 ammonium metavanadate (NH₄VO₃; Sigma Aldrich Chemical Co.)를 60 °C로 가열된 증류수에 녹인다. 이때 NH₄VO₃ 용해도가 매우 작기 때문에 용해도 증가를 위해서 ammonium metavanadate 수용액에 oxalic acid[(COOH)₂; Sigma Aldrich Chemical Co.]를 조금씩 저어가며 혼합시켜 pH 값이 2.5가 될 때까지 교반시킨다. 그리고 동일하게 수분을 제거시켜준 후 대류 전기로에서 500 °C로 승온시킨 후, 그 온도에서 4 h 동안 공기분위기 하에서 열처리 시켜 제조하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

촉매의 탈질반응 실험에 사용한 고정층 반응기는 Figure 2에 나타내었다. 이 장치는 크게 가스주입부분, 반응기 부분, 그리고 반응가스 분석부분으로 구성하였다.

반응기에 공급되는 가스는 NO, N₂, O₂, NH₃로 각 bomb로부터 MFC (mass flow controller, MKS Co.)를 사용하여 유량을 조절하였다. 또한, 수분공급은 N₂ 라인이 bubbler를 통하여 수분을 함유하게 한 후 예열라인을 거쳐 반응기에 주입되도록 하였으며, 이 때 공급되는 양을 일정하게 하기 위하여 이중자켓 형태의 bubbler 외부에 circulator를 이용하여 일정온도의 물을 순환시켰다. 가스공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스 관으로 하였으며 NO와 NH₃가 반응하여 생기는 NH₄NO₃, NH₄NO₂와 같은 염의 생성을 방지하고 반응가스 중의 수분이 응축되지 않기 위하여 heating band를 감아 180 °C로 일정하게 유지하였다.

반응기는 연속흐름형 고정층 반응장치로서 내경 8 mm, 높이 60 cm인 석영관으로 제작하였으며 촉매층을 고정하기 위해 quartz wool을

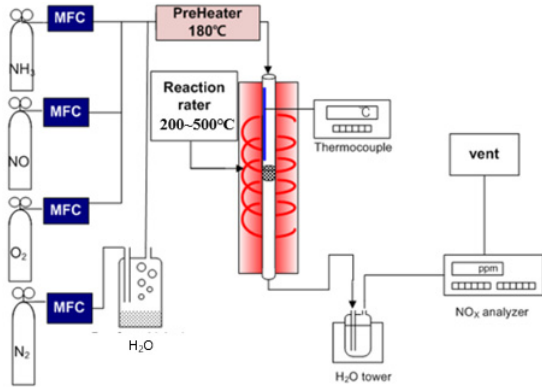


Figure 2. Schematic diagram a fixed bed SCR reaction system.

사용하였다. 반응기의 온도는 고정층 상부에 장착된 K-type의 열전대를 이용하여 PID 온도제어기로 조절하였으며 가스 유입부분의 온도를 측정하기 위하여 촉매층 하부에도 동일한 형태의 열전대를 설치하여 촉매층 전·후의 온도 차이를 측정하였다.

반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 NO와 N₂O는 비분산 적외선 가스분석기(Uras 10E, Hartman & Braun Co.)를 사용하였으며 NO₂는 반응기 출구부에서 검지관(9L, Gas Tec. Co.)을 이용하여 분석하였다. 암모니아의 농도는 검지관(3M, 3La, 3L, Gas Tec. Co.)을 사용하였다.

각 촉매의 반응활성은 NO_x conversion으로 나타내었으며, 식 (1)과 같이 정의하였다.

$$\text{NO}_x \text{ conversion (\%)} = \frac{C_{\text{inlet NO}_x} - C_{\text{outlet NO}_x}}{C_{\text{inlet NO}_x}} \times 100 \quad (1)$$

2.3. 촉매의 특성 분석(BET, H₂-TPR, Raman, XRD, XPS)

2.3.1. BET (Brunauer Emmett Teller)

촉매의 비표면적 및 pore size 측정은 Micromeritics Co.의 ASAP 2010C를 사용하였으며 BET (Brunauer-Emmett-Teller)식을 이용하여 비표면적을 구하였으며, pore size distribution은 Kelvin식을 통해 유체의 meniscus의 평균반경과 상대압력에서의 흡착 층의 두께를 이용하여 세공의 크기를 계산하는 방법인 BJH (Barrett-Joyer-Hanlenda)법에 의하여 계산하였다. 이 때 각각의 시료는 110 °C에서 3~5 h 동안 진공 상태로 degassing한 후 분석하였다.

2.3.2. H₂-TPR (temperature programmed reduction)

촉매의 환원능력의 평가 및 촉매 산화상태를 확인하기 위하여 H₂-TPR 분석을 수행하였다. 100 μm이하로 분쇄된 0.3 g의 촉매를 충전 한 후, 촉매표면의 수분 및 불순물 제거와 촉매를 활성화시키기 위해서 5 vol.% O₂/He 50 cc/min을 흘리며 400 °C까지 10 °C/min으로 승온 후 30 min간 유지하였다. 이후 60 °C로 하온 시킨 후 10% H₂/Ar 가스를 공급하면서 촉매표면의 흡·탈착을 안정화시켜 환원분위기로 만들었다. 이후 10% H₂/Ar 가스를 50 cc/min을 지속적으로 흘리면서 10 °C/min의 승온 속도로 원하는 온도까지 승온하며 TCD로 소모된 H₂의 농도를 확인하였다. 분석기는 2920 Autochem (Micromeritics)을 사용하였으며, 농도측정을 위한 detector는 TCD (thermal conductivity detector)를 사용하였다.

2.3.3. Raman spectroscopy

촉매의 구조적인 특징을 분석하기 위해 Raman spectroscopy 분석을 수행하였다. Raman spectra는 Horiba jobin yvon Co.의 LabRAM HR UV/Vis/NIR 모델을 사용하였다. Laser Power는 300 mW이고, scan은 100이고 resolution은 10 cm⁻¹로 하였다.

2.3.4. XRD (X-ray diffraction)

TiO₂ 담체, V/TiO₂ 및 V/Sb/TiO₂계 촉매의 결정구조를 관찰하기 위해 XRD 분석을 수행하였다. XRD pattern은 Panalytical Co.의 X'pert PRO MPD에 의해 분석되었다. Radiation source로는 Cu Kα (λ = 0.1506 nm)가 사용되었다. 주사속도는 2θ = 10~90°의 범위에서 6 °/min로 하여 측정하였다.

2.3.5. XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)

XPS 분석은 VG Scientific Co.의 ESCALAB 210을 사용하였으며, excitation source로써 monochromate Al Kα (1486.6 eV)를 사용하였다. 촉매를 약 100 °C의 온도에서 24 h 건조하여 포함되어 있는 수분을 완전히 제거한 후 XPS 기기의 진공도를 10~12 mmHg로 유지하기 위하여 표면 sputtering 및 etching을 하지 않고 분석하였다. 시료 내에 존재하는 Ti, C, O 원소는 wide scanning spectrum으로 분석하여 binding energy와 intensity를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Sb의 소성온도에 따른 V/Sb/TiO₂ 촉매의 NH₃-SCR 효율

Shin 등[17]에 따르면 촉매의 소성온도에 따라 반응활성이 다르고 언급하고 있으며 본 연구에서는 안티몬을 TiO₂에 먼저 담지하고, 다양한 열처리 온도로 제조한 후 바나듐이 담지된 2V/2Sb/TiO₂ 촉매에서의 반응활성 차이를 확인하기 위하여 실험을 수행하였다.

소성온도 최적화에서 안티몬과 지지체의 열처리 할 때 100 °C 단위로 300 °C부터 800 °C까지 온도의 변화를 주면서 200~500 °C의 온도 범위에서 활성실험을 수행하였으며, 촉매 제조 시 바나듐의 열처리 온도는 500 °C로 하여 촉매를 제조하였다. 활성 실험 조건은 749 ppm NO, 42 ppm NO₂, NH₃/NO_x ratio: 1.0, 10 vol.% O₂, GHSV: 180000 h⁻¹에서 활성 실험을 수행하였다. 본 활성실험은 다양하게 배출되는 질소산화물 배출원 중 산소조건이 비교적 높은 조건 및 비교적 고온까지에 대한 영향을 보기 위해서 500 °C까지 수행하였으며, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(a)의 활성 실험 수행 결과, 300~400 °C에서의 활성이 가장 우수하게 나타나며 300 °C 이하의 구간과 400 °C 이상의 구간에서는 활성이 오히려 감소하는 종 모양으로 결과가 나왔고, 소성온도별로 다른 활성결과를 관찰할 수 있었다. 먼저 400 °C 이상의 고온구간에서는 안티몬의 소성온도가 증가할수록 활성이 감소하는 경향을 보였다. 고온에서의 활성은 Sb/TiO₂ 소성온도 500 °C까지 활성이 조금씩 감소하다가 800 °C 소성 촉매 경우 450 °C에서 활성이 70% 이하로 감소가 나타남을 확인 할 수 있었다. 그리고 400 °C 이하의 온도범위에서는 300과 800 °C에서 열처리한 2V/2Sb/TiO₂의 촉매가 가장 낮은 활성을 보였으며 600 °C에서 열처리한 촉매가 저온에서 가장 우수한 활성을 나타냈다. 이를 비교하기 위하여 250 °C에서의 활성과 소성온도와의 그래프를 Figure 3(b)에 나타냈을 때 소성온도 600 °C가 80 %가까운 효율을 보이며 가장 우수함을 다시 확인할 수 있었다.

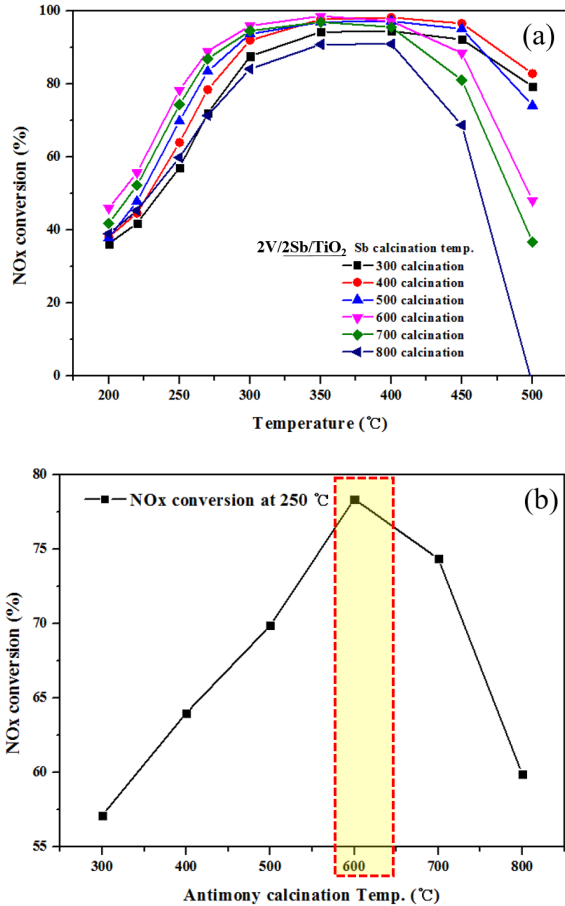


Figure 3. The effect of reaction temperature on reaction over V/Sb/TiO₂ various calcination temperature catalyst (NO: 749 ppm, NO₂: 42 ppm, NH₃/NO_x: 1.0, O₂: 10 vol.%, H₂O: 6 vol.%, S.V: 180,000 h⁻¹) [(a) 200~500 °C, (b) 250 °C].

3.2. Sb의 소성온도에 따른 V/Sb/TiO₂ 촉매의 물리화학적 특성

바나듐계 촉매의 경우 보통 400 °C 이하의 온도에서 적용되기 때문에 600 °C에서 열처리한 2V/2Sb/TiO₂의 촉매가 가장 우수하다고 판단되며, 안티몬의 첨가 시 소성온도의 차이가 활성에 어떠한 영향을 주는지에 대해서 다양한 분석을 수행하였다.

3.2.1. Sb/TiO₂의 소성온도에 따른 V/Sb/TiO₂ 촉매의 구조적 특성

Andres 등[18]은 VSbO₄ (vanadium antimonate)종을 제조하여 XRD, TPR 분석을 수행하여 안티몬과 바나듐과의 결합에 대해 연구하였다. 연구 결과에 따르면 XRD 분석을 통해 VSbO₄종이 rutile phase로 존재함을 나타내었으며, TPR 분석 결과 VSbO₄종은 약 850 K (577~600 °C) 이상의 온도에서 바나듐의 환원피크가 관찰되기 시작하였다고 보고하였다. Larrondo 등[19]은 mechanical mixture를 통해 VSbO₄종을 제조하였으며 XRD pattern으로 VSbO₄종의 생성을 확인하였으며, TPR 분석을 통해 VSbO₄종의 생성으로 바나듐의 환원 peak를 확인하였다고 보고하였다. Figure 4에서의 XRD 분석에서 25 2 Theta 부근 anatase TiO₂ peak를 확인할 수 있었으며 이외의 피크는 V, Sb이 고분산 되어서 관찰되지 않았다. 하지만 Kim 등[20]에 따르면 바나듐과 안티몬의 함량을 높여서 10V/10Sb/TiO₂에 대한 XRD 분석을 수행했을 때 V₂O₅ peak가 생성되지 않았고, rutile peak인 2 theta = 27.44, 35.12°

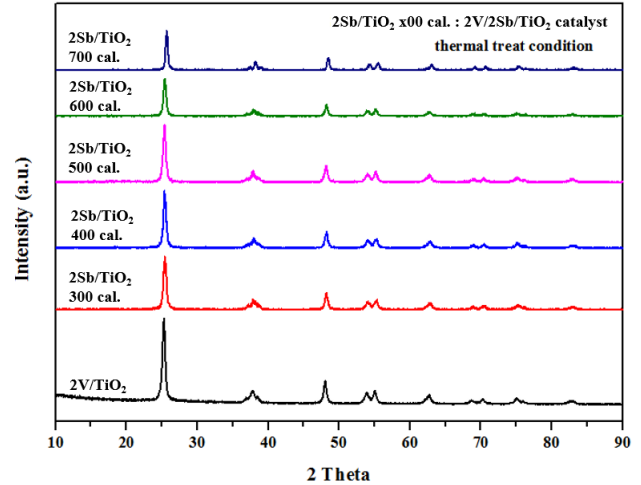


Figure 4. XRD patterns of V/Sb/TiO₂ over various Sb/TiO₂ calcination temperature.

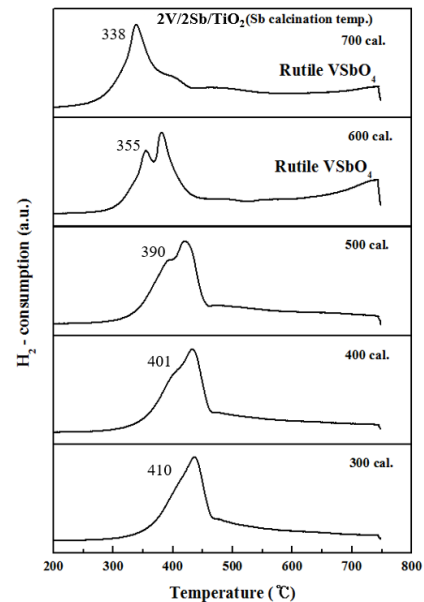
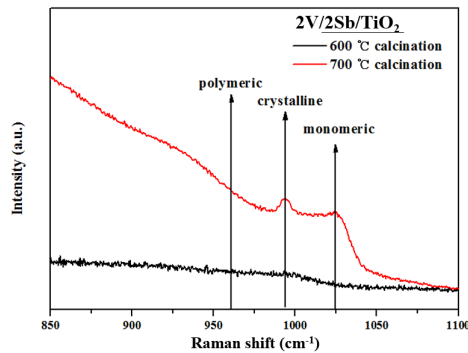


Figure 5. H₂-TPR profiles of V/Sb/TiO₂ over various Sb/TiO₂ calcination temperature.

의 peak가 관찰되었고 언급하고 있다. 일반적으로 TiO₂의 rutile peak는 TiO₂를 800 °C 이상에서 열처리 되었을 때 생기게 된다[21]. 따라서 여기서 생기는 peak는 바나듐과 안티몬의 결합하는 다른 rutile 구조인 것을 유추할 수 있다. 그리고 Sb/TiO₂의 열처리 온도가 촉매에 어떠한 영향을 미쳤는지에 대해 확인하기 위하여 촉매의 환원능력을 확인할 수 있는 H₂-TPR 분석을 수행하여 Figure 5에 나타내었다. Figure 5의 분석 결과를 보면, Sb/TiO₂ 소성온도가 증가할수록 300 °C에서 열처리된 촉매를 기준으로 400~450 °C에서 생기는 바나듐의 환원 peak가 저온으로 shift 됨을 확인할 수 있었다. 또한 활성이 가장 우수했던 Sb/TiO₂ 600 °C에서 처리한 촉매부터 600 °C 이상의 rutile VSbO₄종 환원 peak가 생성됨을 확인하였다. 따라서 VSbO₄종의 생성으로 바나듐의 비 화학양론종이 증가하였으며, 이를 통해 600 °C에서 열처리한 촉매가 저온에서의 활성이 가장 우수한 것과 일치함을 확인하였다.

Table 1. BET Surface Area of 2V/2Sb/TiO₂ Catalysts

Catalyst	BET surface area (m ² /g)
700	37.858
600	73.407
500	82.246
400	88.467
300	89.066

Figure 6. Raman spectra of V/Sb/TiO₂ over various Sb/TiO₂ calcination temperature.

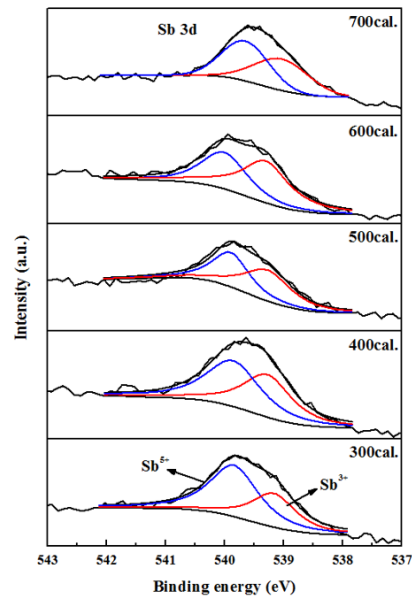
하지만 700 °C에서 안티몬을 열처리한 촉매의 환원 peak가 저온으로 shift되었으나, 저온에서의 활성감소를 나타내었다. 이는 Shen 등 [22]에 따르면 촉매의 비표면적은 활성사이트와 연관이 크며, 이는 SCR 활성과도 연관이 있다고 언급하고 있기에 높은 온도에서 열처리로 인해 생기는 문제인 비표면적을 확인하기 위한 분석인 BET 분석을 수행하여 Table 1에 결과를 나타내었다. 그 결과 700 °C에서 열처리된 촉매는 37.858로 500 및 600 °C에서의 82.246 및 73.407에 비해 비표면적이 크게 감소하였다. 크게 감소한 비표면적은 바나듐의 구조적 형태에 영향을 받았다고 판단하였기에, 구조적 특성을 보기 위해 Raman spectroscopy 분석을 수행하여 Figure 6에 나타내었다. Choung 등[23]은 열처리를 하게 되면 바나듐의 비표면적이 작게 되고, 이후 Raman spectra 분석에서 바나듐의 crystalline 종의 생성이 나타남을 나타내었으며, 1030 cm⁻¹ 부근에서 monomeric vanadium species, 900~1000 cm⁻¹ 부근에서 polymeric vanadium species의 terminal V=O bond가 생성되고, 992 cm⁻¹ crystalline VOx species가 생성된다고 보고하였다. 또한 바나듐의 비표면적 감소는 바나듐끼리의 crystalline종이 생성되어 뭉치는 현상이 생긴다고 보고하였다. Vuorman 등[24]은 바나듐의 함량을 1~8 wt.%로 다양하게 제조하여 V/TiO₂의 Raman spectra 분석을 수행한 결과, 바나듐의 함량이 증가할수록 바나듐의 crystalline species가 증가하는 것을 확인하였다. 본 연구에서도 Table 1에서와 같이 안티몬이 700 °C에서 열처리 되었을 때 비표면적이 크게 감소하였으며, 600 °C의 촉매의 경우 바나듐의 crystalline종이 생성되지 않았으나, 700 °C의 촉매의 경우 crystalline종이 매우 크게 나타남을 확인하였다. 따라서 바나듐이 뭉치면서 바나듐의 활성점이 감소하게 되어 안티몬을 700 °C 이상에서 열처리한 2V/2Sb/TiO₂의 촉매는 오히려 활성이 감소하는 경향이 나타났다고 판단되었다.

3.2.2. Sb 소성온도에 따른 V/Sb/TiO₂ 촉매의 Sb, V 산화가 영향 연구

V/Sb/TiO₂ 촉매의 바나듐과 안티몬의 구조인 VSbO₄종의 생성이 바

Table 2. Sb 3d Ratio of Various 2Sb/TiO₂ Catalysts

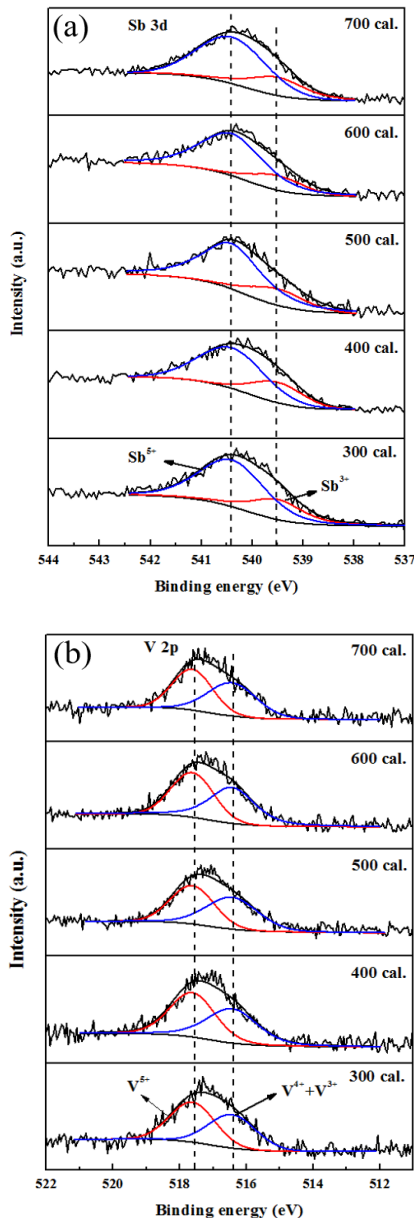
2Sb/TiO ₂ calcination temperature (°C)	Sb ³⁺ /Total (%)
300	37.77
400	45.76
500	53.84
600	57.56
700	47.92

Figure 7. Sb 3d spectra of Sb/TiO₂ catalyst by XPS analysis.

나듐의 산화상태에 어떠한 영향을 미쳤는지를 확인하기 위해서 XPS 분석을 수행하였다. Figure 7과 같이 Sb/TiO₂가 열처리되어 결합하였을 때 나타나는 산화가 상태를 확인하기 위해서 Sb/TiO₂의 열처리 온도별로 Sb 3d peak를 확인하였다. 안티몬의 산화가의 경우 539.5 eV에서 관찰되는 peak는 Sb³⁺에 해당되며, 540.4 eV는 Sb⁵⁺에 해당된다 [25,26]. 안티몬의 산화가 비율은 Sb³⁺/(Sb³⁺ + Sb⁵⁺)로 Sb³⁺종을 기준으로 하여 비율로써 Table 2에 나타내었다. 그 결과 Sb³⁺종의 비율은 열처리 온도가 높아질수록 증가하는 경향을 나타냈으며, 600 °C로 열처리한 Sb/TiO₂의 Sb³⁺종 비율이 57.56으로 가장 높은 비율을 나타냈다. 이후 바나듐이 첨가된 후의 산화상태의 변화를 확인하기 위해서 V/Sb/TiO₂의 Sb 3d 및 V 2p를 측정하여 Figure 8(a),(b)에 나타내었다. XPS 산화가 분리에 따른 비율은 Table 3에 나타내었으며, 표에서 확인할 수 있듯이 바나듐이 첨가된 후 Sb³⁺종이 가장 많았던 Sb/TiO₂ 600 °C에서 열처리한 V/Sb/TiO₂ 촉매의 Sb³⁺종이 가장 높은 비율로 존재하였다. 바나듐의 비 화학양론종인 V⁴⁺, V³⁺의 비율도 가장 높은 것을 확인하였다. 이는 초기에 Sb과 TiO₂를 제조하여 열처리 하였을 때, 안티몬의 비 화학양론종인 Sb³⁺의 비율이 가장 많이 존재하는 상태로 제조되어야 바나듐이 담지될 때, Sb³⁺의 여기된 전자가 바나듐과 결합하면서 안티몬이 5가 중으로 안정화되며 오히려 바나듐의 산화가가 불안정한 비 화학양론종으로 전자의 이동이 생김을 확인할 수 있었다. 이는 Choi 등[27]에 따르면 비 화학양론종인 V⁴⁺, V³⁺는 결과적으로 전자가 낮은 활성화 에너지로 이동할 수 있기에 바나듐의 불안정한 상태는 촉매의 redox 특성에 영향을 미칠 수 있다고 언급하고 있

Table 3. Sb 3d and V 2p Ratio of Various 2V/2Sb/TiO₂ Catalysts

2V/2Sb/TiO ₂ calcination temperature (°C)	Sb ⁵⁺ /Total (%)	V ⁴⁺ + V ³⁺ /Total (%)
300	72.49	46.93
400	72.63	46.48
500	79.47	50.86
600	81.31	51.30
700	72.61	44.46

**Figure 8. V/Sb/TiO₂ catalyst by XPS analysis [(a) Sb 3d spectra, (b) V 2p spectra].**

다. 또한 Topose등[28]은 dual ER-LH mechanism을 언급하고 있으며, 이들은 V₂O₅/TiO₂ 촉매상에서 NH₃ + NO + O₂ 반응을 통하여 선 흡착된 NH₃와 NO가 반응하면서 촉매 표면이 환원되고 기상의 산소에 의

해 환원된 촉매표면이 재산화(re-oxidation)된다고 해석하였으며, 촉매 반응에 있어서 산소의 개입은 매우 중요한 인자라고 보고하였다. 그렇기 때문에 촉매의 재산화 능력을 증진시켜줄 수 있는 비 화학양론종이 많으면 촉매의 활성에 긍정적인 영향을 끼치는 것으로 판단된다. 즉 V/Sb/TiO₂의 촉매는 초기 Sb/TiO₂ 소성온 600 °C 촉매에서 안티몬의 3가 종의 비율이 가장 높게 생성되어야 최종 촉매인 V/Sb/TiO₂ 촉매에서 바나듐의 비 화학양론종이 증진되어 저온 활성이 가장 우수함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 Sb의 소성온도에 따라 바나듐을 담지 하였을 때 미치는 물리화학적 변화와 그에 따른 NO_x 전환율에 대하여 연구하였다. Sb/TiO₂를 600 °C로 소성하였을 때, V/Sb/TiO₂의 NO_x 전환율이 우수한 것을 확인하였으며, 이 원인을 도출하기 위해서 여러 가지 분석 실험을 수행하였다. 수행 결과 H₂-TPR, XRD를 통하여 Sb/TiO₂의 소성온도 600 °C일 때 VSbO₄종이 생성되는 것으로 판단하였다. 또한 BET 분석을 통해 Sb/TiO₂의 소성온도가 700 °C가 된다면, 비표면적이 크게 감소하는 것으로 보아 바나듐의 구조적 행태에 영향을 미칠 것으로 판단하여 Raman 분석을 실시하였고, Sb/TiO₂의 소성온도가 700 °C일 때는 바나듐이 crystalline species로 존재하여 활성이 감소하는 것을 확인하였다. 마지막으로 V/Sb/TiO₂의 Sb, V를 산화가 분리함으로써 VSbO₄종이 생성될 때 바나듐의 비 화학양론종이 증가하여 re-dox 특성이 우수해져 Sb/TiO₂를 600 °C로 소성한 V/Sb/TiO₂의 NO_x 전환율이 우수한 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 2020학년도 경기대학교 대학원 연구원장학생 장학금 지원에 의하여 수행되었음.

References

1. K. Rahkamaaa-Tolonen, T. Maunula, M. Lomma, M. Huuhtanen, and R. L. Keiski, The effect of NO₂ on the activity of fresh and aged zeolite catalysts in the NH₃-SCR reaction, *Catal. Today*, **100** (3-4), 217-222 (2005).
2. H. Chang, M. T. Jong, C. Wang, R. Qu, Y. Du, J. Li, and J. Hao, Design strategies for P-containing fuels adaptable CeO₂-MoO₃ catalysts for DeNO_x: Significance of phosphorus resistance and N₂ selectivity, *Environ. Sci. Technol.*, **47**(20), 11692-11699 (2013).
3. H. Bosch and F. Janssen, Catalytic reduction of nitrogen oxides - A review on the fundamentals and technology, *Catal. Today*, **2**(4), 369-531 (1990).
4. P. Forzatti, Environmental catalysis for stationary applications, *Catal. Today*, **62**, 51-65 (2000).
5. M. A. Centeno, I. Carrizosa, and J. A. Odriozola, NO-NH₃ coadsorption on vanadia/titania catalysts: Determination of the reduction degree of vanadium, *Appl. Catal. B: Environ.*, **29**, 307-314 (2001).
6. G. C. Bond and S. F. Tahir, Influence of phosphorous and potassium additives on the properties of vanadia/titania catalysts, *Catal. Today*, **10**, 393-395 (1990).
7. W. Chizhong, Y. Shijian, C. Huazhen, P. Yue, and L. Junhua, Dispersion of tungsten oxide on SCR performance of V₂O₅WO₃/TiO₂:

- Acidity, surface species and catalytic activity, *Chem. Eng. J.*, **225**, 520-527 (2013).
8. P. Yue, L. Kezhi, and L. Junhua, Identification of the active sites on CeO₂-WO₃ catalysts for SCR of NO_x with NH₃: An *in situ* IR and Raman spectroscopy study, *Appl. Catal. B: Environ.*, **140-141**, 483-492 (2013).
 9. L. Zhiming, Z. Junzhi, Z. Shaoxuan, M. Lingling, and W. Seong lhl, Selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ over MoO₃-promoted CeO₂/TiO₂ catalyst, *Catal. Commun.*, **46**, 90-93 (2014).
 10. S. T. Choo, S. D. Yim, I.-S. Nam, S.-W. Ham, and J.-B. Lee, Effect of promoters including WO₃ and BaO on the activity and durability of V₂O₅/sulfated TiO₂ catalyst for NO reduction by NH₃, *Appl. Catal. B: Environ.*, **44**, 237-252 (2003).
 11. K. Motonobu and H. Mitsuharu, V₂O₅-WO₃/TiO₂-SiO₂-SO₄²⁻ catalysts: Influence of active components and supports on activities in the selective catalytic reduction of NO by NH₃ and in the oxidation of SO₂, *Appl. Catal. B: Environ.*, **63**, 104-113 (2006).
 12. M. D. Amiridis, I. E. Wachs, C. Deo, J.-M. Jehng, and D. S. Kim, Reactivity of V₂O₅ catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH₃: Influence of vanadia loading, H₂O, and SO₂, *J. Catal.*, **161**, 247-253 (1996).
 13. S. Youn, I. Song, and D. H. Kim, Roles of promoters in V₂O₅/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: Effect of order of impregnation, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **16**, 4350-5356 (2016).
 14. K. J. Lee, P. A. Kumar, M. S. Maqbool, K. N. Rao, K. H. Song, and H. P. Ha, Ceria added Sb-V₂O₅/TiO₂ catalysts for low temperature NH₃ SCR: Physico-chemical properties and catalytic activity, *Appl. Catal. B: Environ.*, **142-143**, 705-717 (2013).
 15. H. H. Phil, M. P. Reddy, P. A. Kumar, L. K. Ju, and J. S. Hyo, SO₂ resistant antimony promoted V₂O₅/TiO₂ catalyst for NH₃-SCR of NO_x at low temperatures, *Appl. Catal. B: Environ.*, **78**, 301-308 (2008).
 16. N. Yang, R. Guo, W. Pan, Q. Chen, Q. Wang, and C. Lu, The promotion effect of Sb on the Na resistance of Mn/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH₃, *Fuel*, **169**, 87-92 (2016).
 17. J. H. Shin and S. C. Hong, The effect of calcination temperature of RuTi catalysts on reaction activity of NH₃-SCO, *Appl. Chem. Eng.*, **31**, 200-207 (2020).
 18. A. Barbaro, S. Larrondo, S. Duhalde, and N. Amadeo, Effect of titanium-doping on the properties of vanadium antimonate catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.*, **193**, 277-283 (2000).
 19. S. Larrondo, B. Irigoyen, G. Baronetti, and N. Amadeo, Vanadium antimonate as a partial oxidation catalyst, *Appl. Catal. A: Gen.*, **250**, 279-285 (2003).
 20. D. H. Kim, D. W. Kwon, and S. C. Hong, Structural characteristics of V-based catalyst with Sb on selective catalytic NO_x reduction with NH₃, *Appl. Surf. Sci.*, **538**, 148088 (2021).
 21. A. M. Beale, I. Lezcano Gonzalez, T. Maunula, and R. G. Palgrave, Development and characterization of thermally stable supported V-W-TiO₂ catalysts for mobile NH₃-SCR applications, *Catal. Struct. React.*, **1**, 25-34 (2015).
 22. N. Y. Topsoe, J. A. Dumesic, and H. Topsoe, Vanadia/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia, *J. Catal.*, **151**, 241-252 (1995).
 23. C. J. Woo, N. I. Sik, and H. S. Won, Effect of promoters including tungsten and barium on the thermal stability of V₂O₅/sulfated TiO₂ catalyst for NO reduction by NH₃, *Catal. Today*, **111**, 242-247 (2006).
 24. M. A. Vuurman, I. E. Wachs, and A. M. Hirt, Structural determination of supported V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts by *in situ* Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Phys. Chem.*, **95**, 9928-9937 (1991).
 25. F. Montilla, E. Morallón, A. De Battisti, S. Barison, S. Daolio, and J. L. Vázquez, Preparation and characterization of antimony-doped Tin dioxide electrodes. 3. XPS and SIMS characterization, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 15976-15981 (2004).
 26. T. Krishnakumar, R. Jayaprakash, N. Pinna, A. R. Phani, M. Passacantando, and S. Santucci, Structural, optical and electrical characterization of antimony-substituted tin oxide nanoparticles, *J. Phys. Chem. Solids*, **70**, 993-999 (2009).
 27. S. H. Choi, S. P. Cho, J. Y. Lee, S. H. Hong, S. C. Hong, and S. I. Hong, The influence of non-stoichiometric species of V/TiO₂ catalysts on selective catalytic reduction at low temperature, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **304**, 166-173 (2009).
 28. N. Y. Topsoe, J. A. Dumesic, and H. Topsoe, Vanadia/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia, *J. Catal.*, **151**, 241-252 (1995).

Authors

- Gyeong Ryun Choi, B.Sc., Master Degree Candidate, Department of Environmental Energy Engineering, Graduate school of Kyonggi University, Suwon 16227, Korea; rudfbs5487@naver.com
- Jong Hyeon Yeo, B.Sc., Master Degree Candidate, Department of Environmental Energy Engineering, Graduate school of Kyonggi University, Suwon 16227, Korea; jonghyeo93@gmail.com
- Sung Chang Hong, Ph.D., Professor, Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea; schong@kyonggi.ac.kr