

# RuTi 촉매의 소성온도가 NH<sub>3</sub>-SCO 반응활성에 미치는 영향

신중훈 · 홍성창<sup>\*,†</sup>

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, \*경기대학교 환경에너지공학과  
(2020년 2월 11일 접수, 2020년 2월 26일 심사, 2020년 3월 18일 채택)

## The Effect of Calcination Temperature of RuTi Catalysts on the Reaction Activity of NH<sub>3</sub>-SCO

Jung Hun Shin and Sung Chang Hong<sup>\*,†</sup>

Department of Environmental Energy Engineering, Graduate school of Kyonggi University, 94 San, Iui-dong, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea

\*Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, 94 San, Iui-dong, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea

(Received February 11, 2020; Revised February 26, 2020; Accepted March 18, 2020)

### 초 록

본 연구에서는, NH<sub>3</sub>-SCO (selective catalytic oxidation) 반응에서 RuTi 촉매 제조 시 소성온도에 따른 영향을 확인하였다. RuTi 촉매는 습윤 함침법을 이용하여 제조되었고, 공기 분위기에서 400~600 °C로 4 h 동안 소성되었다. 촉매는 RuTi x00로 표기되었으며, x00는 소성온도를 의미한다. XRD, TEM, H<sub>2</sub>-TPR 분석에 따르면, RuTi x00 촉매는 소성온도가 증가할수록 활성금속의 분산도가 감소하는 것을 나타내었다. XPS, NH<sub>3</sub>-TPD 분석을 통하여, 낮은 분산도를 갖는 촉매는 표면 흡착 산소 종(O<sub>β</sub>) 및 NH<sub>3</sub> 흡착량이 감소하는 특성을 나타내었다. 따라서 RuTi 400 촉매는 TiO<sub>2</sub> 표면에 활성금속이 가장 잘 분산되었으며, NH<sub>3</sub> 제거 효율이 가장 우수하였다.

### Abstract

In this study, the effect of calcination temperature on the production of RuTi catalyst in NH<sub>3</sub>-SCO (selective catalytic oxidation) was investigated. The RuTi catalyst was prepared using the wet impregnation method, and calcined at 400~600 °C for 4 h in air condition. The catalysts were named RuTi x00 where x00 means the calcination temperature. According to XRD (X-Ray diffraction), TEM (transmission electron microscope), H<sub>2</sub>-TPR (H<sub>2</sub>-temperature programmed reduction) analyses, RuTi x00 catalysts displayed that the dispersion of active metal decreased via increasing the calcination temperature. The catalysts with low dispersion showed a decrease in the surface adsorption oxygen species (O<sub>β</sub>) and NH<sub>3</sub> adsorption amount via XPS, and NH<sub>3</sub>-TPD analyses. Therefore, the RuTi 400 catalyst was well dispersed in the active metal on TiO<sub>2</sub> surface, and also, the NH<sub>3</sub> removal efficiency was excellent.

**Keywords:** NH<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Catalyst, SCO, Ru

## 1. 서 론

다양한 대기환경 오염물 중 암모니아(NH<sub>3</sub>)는 다양한 형태로 일상 생활에 영향을 미칠 수 있다. 암모니아는 대표적인 악취 물질로 낮은 농도에서도 고약한 냄새가 나며, 인체가 고농도 암모니아에 노출될 경우 화상 및 호흡 장애로 인하여 사망할 수 있다. 뿐만 아니라, 오염원에서 배출된 질소산화물(NOx) 또는 황산화물(SOx)이 대기 중의 오

존(O<sub>3</sub>), 수산화기(OH)와 반응하여 생성된 질산(HNO<sub>3</sub>), 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)은 대기 중의 암모니아와 반응하여 질산암모늄(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) 또는 황산암모늄((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)을 형성하며, 이는 최근 문제가 되고 있는 초미세먼지(PM<sub>2.5</sub>)에 해당한다[1]. 이러한 암모니아는 반도체 제조공정 또는 요소(urea)를 원료로 이용하는 화학시설에서 주로 배출되고 있다. 또한 질소산화물을 질소로 제거하기 위한 선택적 촉매 환원(SCR; selective catalytic reduction) 공정에서는 환원제로 암모니아 또는 요소를 사용하고 있으나, 질소산화물과 미 반응한 암모니아가 배출되는 문제가 있다[2]. 따라서 암모니아를 제거하는 다양한 방법 중 농도에 크게 영향을 받지 않으며 무해한 질소로 선택적으로 제거가 가능한 선택적 촉매 산화법(SCO; selective catalytic oxidation)이 주목받고 있다[3,4]. NH<sub>3</sub>-SCO를 위한 활성 촉매는 귀금속(noble metal), 제올라이트(zeolite)

† Corresponding Author: Kyonggi University,  
Department of Environmental Energy Engineering, 94 San, Iui-dong,  
Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea  
Tel: +82-10-5236-0328 e-mail: schong@kyonggi.ac.kr

및 금속 산화물(metal oxide) 계로 나눌 수 있다. 금속 산화물 계 촉매에서 사용되는 활성 금속은 CuO[5,6], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[7], V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>[8], CoO[9], CeO<sub>2</sub>[10] 등이 있다. Hung 등[5]에 따르면 Cu와 La를 비율에 따라 합성하였으며, 가장 우수한 촉매는 300 °C에서 약 40%의 효율을 나타내었다고 언급하였다. Lee 등[11]은 Ce를 TiO<sub>2</sub>에 활성금속으로 담지한 촉매를 이용하여 암모니아 선택적 산화 연구를 수행하였으며, 250 °C에서 약 18%의 암모니아 산화 효율을 나타내었다고 언급하였다. 이처럼 NH<sub>3</sub>-SCO에서 금속 산화물 촉매는 낮은 온도에서 암모니아 전환율이 낮다는 단점이 있다. 추가적으로 다양한 제올라이트 계 촉매가 암모니아 산화를 위하여 사용되고 있으나, 반응 조건에 영향을 크게 받으며 높은 반응 온도가 요구된다[12]. 따라서 낮은 온도에서 암모니아 산화가 가능한 귀금속 계 촉매를 개발하기 위한 연구가 진행되고 있으며, Pt[13], Ag[14], Ru[15] 등이 사용되고 있다. 특히 많은 연구자에 의하여 Pt를 사용한 촉매의 암모니아 산화 연구가 진행되고 있으나, 활성금속의 가격이 비싸고 N<sub>2</sub>로의 선택성이 낮다는 단점이 있다[16,17]. 따라서 Pt를 대체하기 위한 귀금속 계 촉매의 연구가 계속 진행되고 있다. 그중 루테튬(Ru)은 낮은 온도에서도 암모니아 산화 효율이 우수한 것으로 알려져 있다[12,15]. Cui 등[18]은 Zr-Al 지지체에 Ru-Cu를 담지한 촉매를 이용하여 암모니아 전환율을 확인한 결과 200 °C에서 100%를 나타내었으며, N<sub>2</sub> 선택도가 90%를 나타내었다. 또한 Wang 등[12]은 RuO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 이용하여 NH<sub>3</sub>-SCO 반응활성을 확인하였으며, 225 °C에서 100% NH<sub>3</sub> 제거효율 및 약 91%의 N<sub>2</sub> 선택도를 나타내었다. 이처럼 NH<sub>3</sub>-SCO에서 Ru를 활성금속으로 이용하기 위한 연구들은 계속 진행 중이다.

하지만 현재까지 Ru를 활성금속으로 사용한 선행연구는 활성금속의 높은 함량에서 촉매의 효율 및 촉매의 특성을 확인하였으며, 제조 방법에 따른 촉매의 효율 영향 및 촉매 특성 변화에 대한 연구는 아직 미비하다. 따라서 본 연구에서는 습윤 함침법을 이용하여 환원성 지지체로 알려져 있는 이산화티탄(TiO<sub>2</sub>)에 활성금속으로 Ru를 담지하였다. Qi 등[19]은 NH<sub>3</sub>-SCR 반응에서 촉매 제조 시 소성온도가 반응 활성에 영향을 미쳤다고 언급하였다. 따라서 TiO<sub>2</sub>에 Ru 담지 시 소성 온도를 다양하게 제어하여 제조된 촉매의 NH<sub>3</sub>-SCO 효율을 비교하였으며, XRD, BET, TEM, XPS, H<sub>2</sub>-TPR, NH<sub>3</sub>-TPD 분석을 통해 활성금속의 분산 및 흡착 특성을 확인하여 NH<sub>3</sub>-SCO 효율과의 상관관계를 확인하기 위한 연구를 수행하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매 제조 방법

본 연구에서는 루테튬(Ru)을 활성금속으로 사용하였고, TiO<sub>2</sub> (Crystal Co. G5)를 지지체로 사용하였다. 촉매를 제조하는 방법으로 습윤 함침법(wet impregnation method)을 이용하였다. 루테튬 나이트로실나이트레이트(Ru(NO)(NO<sub>3</sub>); Alfa Aesar Co.)는 활성금속의 전구체로 사용되었으며, 양은 지지체에 대한 무게비(wt.%)로 계산하였다. 본 연구에서 활성금속의 무게비는 1 wt.%로 계산하였으며, 50 mL의 증류수에 30 min 동안 교반하여 루테튬 수용액을 제조하였다. 교반된 루테튬 수용액은 정량된 지지체에 혼합하여 1 h 동안 교반하였으며, 회전 진공증발기(Eyela Co. N-N series)를 이용하여 65 mmHg, 60 °C의 조건으로 수분을 제거하였다. 추가적으로 미세기공에 존재하는 수분을 완전하게 제거하기 위하여 103 °C 오븐에서 24 h 동안 건조시켰다. 건조된 촉매는 10 °C/min의 승온 속도로 400~600 °C에서 4 h 동안 공기 분위기로 소성하였으며, 해당 촉매를 RuTi x00로 언급하였다. 여

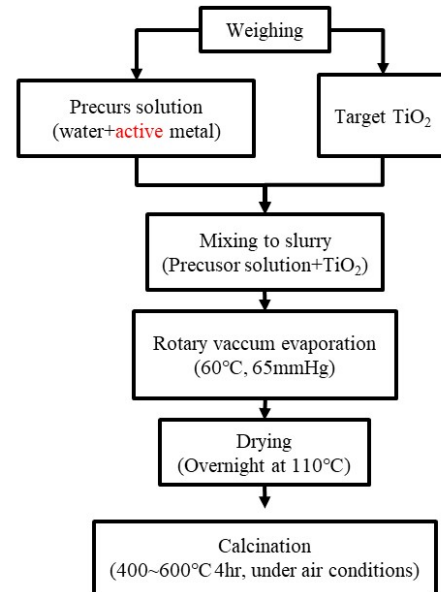


Figure 1. The preparation method of RuTi x00 catalyst.

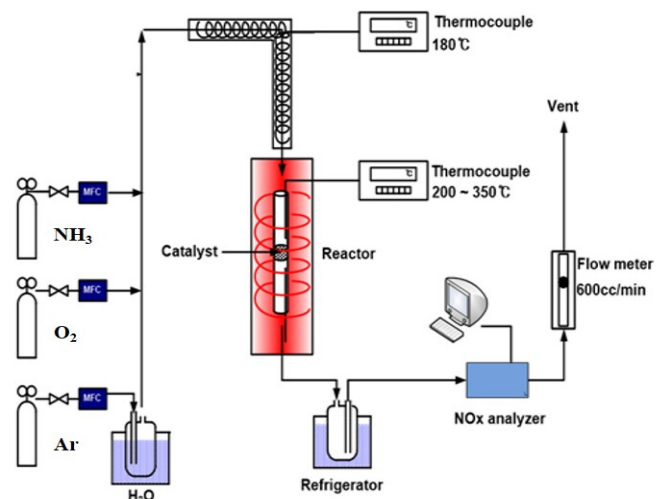


Figure 2. The schematic diagram of experimental equipments.

기서 x00은 소성온도를 뜻한다. Figure 1은 촉매 제조 방법에 대한 모식도를 나타내었다.

### 2.2. 실험장치 및 방법

Figure 2는 본 연구에서 사용된 실험 장치의 모식도를 나타내었다. 반응기에 공급되는 가스는 아르곤(Ar), 산소(O<sub>2</sub>), 암모니아(NH<sub>3</sub>)로 가스유량제어장치(MFC; mass flow controller)를 사용하여 유량을 조절하였다. 또한 서큘레이터를 이중자켓 형태의 bubbler에 연결하여 외부에 40 °C로 온도를 유지하였고, Ar 가스를 bubbler에 폭기 시켜 일정량의 수분을 반응 가스로 공급하였다. 또한 수분이 응축되는 것을 방지하기 위하여 유입부 온도를 180 °C로 유지하였다. 반응기는 높이 600 mm, 내경 8 mm인 석영관(quartz tube)을 사용하였으며, 반응 온도를 200~350 °C로 조절하면서 실험을 수행하였다. 촉매는 균일도를 유지하기 위하여 40~50 mesh로 체거름하여 0.25 g 만큼 반응기에 충전하였다. NH<sub>3</sub> 산화 시 부반응에 의하여 생성되는 이산화질소(NO<sub>2</sub>)의 농

Table 1. Experimental Conditions on Reaction System

Particle size ( $\mu\text{m}$ )	40~50 mesh	
Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	200~350	
Inlet gas conc. (Ar balance)	$\text{NH}_3$ (ppm)	200
	$\text{O}_2$ (vol. %)	10
	$\text{H}_2\text{O}$ (vol. %)	6
Space velocity ( $\text{hr}^{-1}$ )	60,000	
Total flow (cc/min)	500	

도는 반응기 후단에서 검지관(9L, Gastec Co.)을 사용하였으며, 미 반응된  $\text{NH}_3$  농도는 검지관(3La, 3L, Gastec Co.)을 사용하였다. 일산화질소( $\text{NO}$ )의 농도는 (cold trap) 장치를 거쳐서 수분을 제거한 후 비분산 적외선 가스 분석기(ZKJ-2, Fuji electric Co.)를 사용하였고, 아산화질소( $\text{N}_2\text{O}$ )의 농도는 비분산 적외선 가스 분석기(Ultramat 6, Siemens Co.)를 사용하여 측정되었다.

실험 조건으로  $\text{NH}_3$ 의 농도는 200 ppm, 산소의 농도는 10 vol.%, 수분은 전체 유량의 6 vol.%로 주입하여 총 유량은 500 cc/min로 유지하였다. 실험방법은 반응기에 충전된 촉매의 산화상태를 균일하게 유지하기 위하여 400  $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 vol.%  $\text{O}_2/\text{Ar}$  분위기로 전처리 하였다. 전처리 후 실험온도로 냉각하여 30 min 동안 유지하고 실험을 시작하였다. 반응 가스의 농도가 일정해질 때까지 실험을 지속시키고, 촉매 후단에서 발생하는 가스의 농도를 기록하였다. Table 1은 본 연구의 반응 조건을 표로 나타내었다. 촉매의 효율은  $\text{NH}_3$ 의 전환율 및  $\text{NH}_3$ 의  $\text{N}_2$  전환율로 확인하였으며, 식(1), (2)와 같이 정의하였다.

$$\text{NH}_3 \text{ conversion (\%)} = \frac{C_{\text{반응전NH}_3} - C_{\text{반응후NH}_3}}{C_{\text{반응전NH}_3}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{NH}_3 \text{ to N}_2 \text{ conversion (\%)} = \frac{(C_{\text{반응전NH}_3} - C_{\text{반응후NH}_3}) - C_{\text{반응후NOx}}}{C_{\text{반응전NH}_3}} \times 100 \quad (2)$$

\*  $\text{NOx}$ :  $\text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}$

### 2.3. 촉매 특성분석

#### 2.3.1. XRD (X-Ray diffraction)

소성온도에 따른 촉매의 결정구조를 확인하기 위해 XRD 분석을 실시하였다. 분석 장비는 PANalytical Co.의 X'Pert PRO MRD를 이용하였다. 분석 조건으로는 radiation source: Cu Ka ( $\lambda = 1.5056 \text{ \AA}$ ), X-ray generator: 30 kW에서 측정하였다.  $2\theta$ 는 10~90 $^{\circ}$ 의 범위로 지정하였고, 주사속도는 6  $^{\circ}/\text{min}$ 로 측정하였다.

#### 2.3.2. BET (Brunauer Emmett Teller)

촉매의 비표면적과 기공 크기는 Micromeritic 사의 ASAP 2010C를 이용하여 측정하였다. BET 식을 사용하여 비표면적을 계산하였다. 시료는 300  $^{\circ}\text{C}$ 에서 3 h 동안 진공상태로 가스를 제거한 후 분석을 수행하였다.

#### 2.3.3. FE-TEM (field emission-transmission electron microscope)

$\text{TiO}_2$  표면에 분산된 활성금속의 크기를 측정하기 위하여 FE-TEM

분석을 수행하였다. 분석 장비는 JEOL Co.의 JEM-2100F를 사용하였다. 시료는 에탄올에 소량의 촉매를 넣고 초음파 진동기를 사용하여 고르게 분산시킨 후 구리(copper) 그리드에 한방울 떨어뜨리고 건조하여 분석을 실시하였다.

#### 2.3.4. XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)

촉매의 산소 종(oxygen species)을 확인하기 위하여 XPS 분석을 실시하였다. Thermo Co.의 Alpha-K를 사용하였고, excitation source는 Al K $\alpha$  monochromatic (1,486.6 eV)로 측정하였다.

#### 2.3.5. $\text{H}_2$ -TPR (temperature programmed reduction)

촉매의 환원능력 및 활성금속의 분산도를 확인하기 위하여 수행되었다. 분석 장비는 Micromeritics Co.의 2920 Autochem, TCD (thermal conductivity detector)를 사용하였다. 분석 방법은 시료를 0.3 g 충전하고 불순물 및 수분 제거를 위하여 400  $^{\circ}\text{C}$ 로 30 min 동안 10%  $\text{O}_2/\text{He}$  분위기로 전처리 되었다. 촉매 표면의 안정화를 위하여 60  $^{\circ}\text{C}$ 에서 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  분위기로 30 min 동안 흘려주었으며, 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 800  $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하여 소모된  $\text{H}_2$ 를 확인하였다.

#### 2.3.5. $\text{NH}_3$ -TPD (temperature programmed desorption)

촉매의 암모니아 흡착 능력을 확인하기 위하여  $\text{NH}_3$ -TPD 분석을 수행하였다. 분석 장비는 Micromeritics Co.의 2920 Autochem, Thermo Co.의 quadrupole mass를 사용하였다. 분석 방법은 0.3 g의 촉매를 충전하고 불순물 및 수분 제거를 위하여 400  $^{\circ}\text{C}$ 로 30 min 동안 10%  $\text{O}_2/\text{He}$  분위기로 전처리 되었다. 60  $^{\circ}\text{C}$ 에서 5%  $\text{NH}_3/\text{Ar}$ 를 이용하여  $\text{NH}_3$ 를 촉매에 흡착시키고, 고순도 Ar을 이용하여 표면에 물리 흡착된  $\text{NH}_3$  배제시켰다. 이후에 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 700  $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하여 탈착되는  $\text{NH}_3$ 를 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 소성온도에 따른 RuTi x00 촉매의 활성 영향

본 연구에서는 지지체  $\text{TiO}_2$ 에 활성금속으로 Ru를 1 wt.% 담지하여 RuTi 촉매를 제조하였다. Lee 등[10]에 의하면  $\text{NH}_3$ -SCO에서 소성온도를 달리하여 Ce/ $\text{TiO}_2$  촉매를 제조한 결과 반응활성의 차이를 확인하였다고 언급하였다. 따라서 RuTi 촉매 제조 시 소성온도를 400~600  $^{\circ}\text{C}$ 로 제어하였으며, 해당 촉매의  $\text{NH}_3$ -SCO 반응활성 및 촉매 특성 변화를 확인하기 위한 연구를 수행하였다. Figure 3은 RuTi x00 촉매의  $\text{NH}_3$  제거효율( $\text{NH}_3$  conversion) 및  $\text{NH}_3$ 의  $\text{N}_2$  전환율( $\text{NH}_3$  to  $\text{N}_2$  conversion)을 나타낸 그래프이다. Figure 3(a)는 RuTi x00의  $\text{NH}_3$  제거효율을 나타내었으며, Figure 3(b)는 RuTi x00의  $\text{NH}_3$ 의  $\text{N}_2$  전환율을 나타내었다. 실험은 350~200  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 수행하였으며, 공간속도 60,000  $\text{hr}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  6 vol.%,  $\text{O}_2$  10 vol.%,  $\text{NH}_3$  200 ppm, Ar balance에서 수행하였다.

Figure 3(a)에서 소성온도에 따른  $\text{NH}_3$  제거효율 확인 결과 RuTi 400 촉매가 가장 우수하였으며, 275  $^{\circ}\text{C}$ 를 기준으로 RuTi 400, RuTi 500, RuTi 600 촉매의 전환율은 각각 100, 92.5, 70%를 나타내었다. 또한 300  $^{\circ}\text{C}$ 보다 높은 온도에서는 모든 촉매의  $\text{NH}_3$  제거효율이 100%를 나타내었다. Figure 3(b)에서는 RuTi x00 촉매의  $\text{NH}_3$ 의  $\text{N}_2$  전환율을 확인하였으며, 모든 촉매의  $\text{NH}_3$  제거효율이 100%를 나타내었던 350  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서  $\text{NH}_3$ 의  $\text{N}_2$  전환율은 매우 낮게 나타났다. 그러나 온도가 감소함에 따라 모든 촉매의  $\text{NH}_3$ 의  $\text{N}_2$  전환율은 증가하는 것을 확인

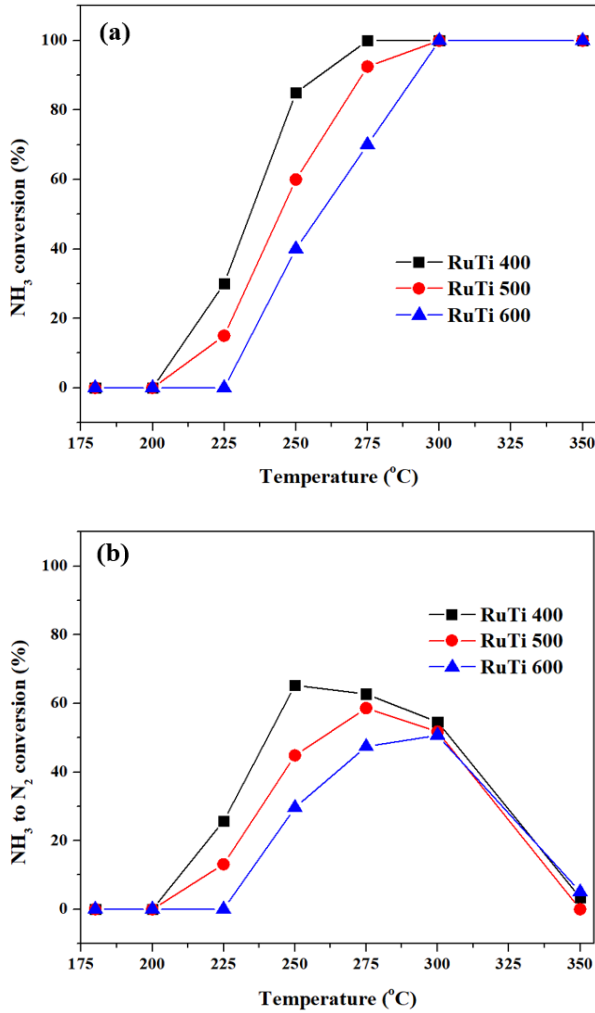


Figure 3. The effect of calcination temperature on NH<sub>3</sub> conversion and NH<sub>3</sub> to N<sub>2</sub> conversion over RuTi x00 catalysts: (a) NH<sub>3</sub> conversion, (b) NH<sub>3</sub> to N<sub>2</sub> conversion.

할 수 있었으며, RuTi 400은 250 °C에서 65.3%로 가장 우수하였고, RuTi 500와 RuTi 600은 각각 44.8, 29.6%를 나타내었다. 따라서 RuTi x00 촉매의 소성온도가 증가 할수록 NH<sub>3</sub> 제거효율 및 NH<sub>3</sub>의 N<sub>2</sub> 전환율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. NH<sub>3</sub>가 촉매에서 산화될 때 부반응에 의하여 질소산화물(NOx)을 생성할 수 있으며, 생성된 NOx에 의하여 NH<sub>3</sub>의 N<sub>2</sub> 전환율이 결정된다. Figure 4는 RuTi x00 촉매의 후단에서 측정된 NOx의 농도를 나타낸 그래프이다. Figure 4(a)는 일산화질소(NO)의 농도를 나타내었으며, Figure 4(b)는 이산화질소(NO<sub>2</sub>), Figure 4(c)는 아산화질소(N<sub>2</sub>O)의 농도를 나타내었다.

Figure 4에서 촉매 후단에 발생된 NOx의 농도를 확인하였을 때 RuTi x00 촉매에서 N<sub>2</sub>O의 생성은 매우 낮았다. 반면에 반응온도가 높을수록 NO와 NO<sub>2</sub>생성량이 증가하는 경향을 확인할 수 있었으며, RuTi x00 촉매의 NH<sub>3</sub>의 N<sub>2</sub> 전환율은 주로 NO와 NO<sub>2</sub>의 생성량에 의해 결정되는 것으로 판단된다. 특히 NH<sub>3</sub>의 N<sub>2</sub> 전환율이 매우 낮았던 350 °C에서는 RuTi 400~600 촉매 후단에서 발생하는 NO<sub>2</sub> 농도가 각각 113, 138 ppm으로 생성되었으며, NO 농도가 47, 50, 66 ppm을 생성함에 따라 높은 값을 나타내었다. 그러나 NH<sub>3</sub> 제거효율이 100%인 온도에서 RuTi x00 촉매의 NOx 생성 농도는 큰 차이를 나타내지 않았

Table 2. Physical Properties of RuTi x00 Catalysts

Catalysts	RuTi 400	RuTi 500	RuTi 600
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	114.07	90.81	45.081

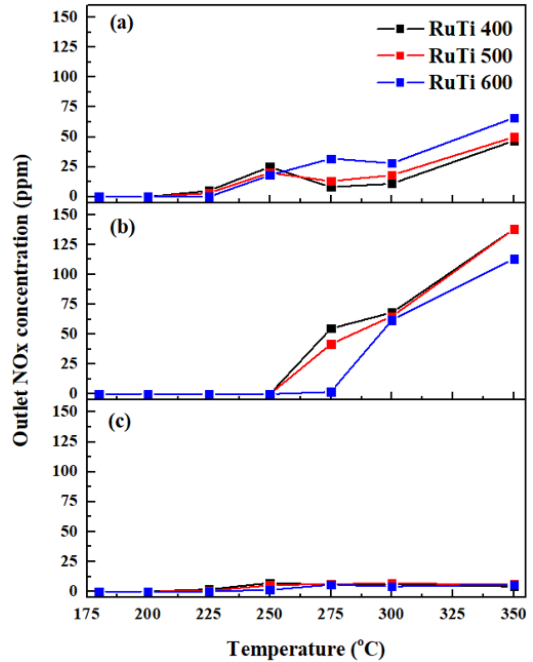


Figure 4. The effect of calcination temperature on outlet NOx concentration over RuTi x00 catalysts: (a) NO, (b) NO<sub>2</sub>, (c) N<sub>2</sub>O.

으며, 이에 따라 NH<sub>3</sub>의 N<sub>2</sub> 전환율은 차이를 크게 나타내지 않았다. 그러나 275 °C 이하의 온도에서는 NH<sub>3</sub> 제거효율의 감소에 따라 NH<sub>3</sub>의 N<sub>2</sub> 전환율도 차이를 나타내었다. 따라서 RuTi x00 촉매의 NH<sub>3</sub>의 N<sub>2</sub> 전환율의 차이는 생성되는 NOx의 농도보다 NH<sub>3</sub> 제거효율에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

### 3.2. 소성온도에 따른 RuTi x00 촉매의 물리·화학적 특성

앞 절에서는 소성온도에 따라 RuTi x00 촉매의 반응활성 차이를 확인하였으며, 소성온도가 촉매의 물리·화학적 특성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 BET, XRD, TEM, H<sub>2</sub>-TPR, NH<sub>3</sub>-TPD, XPS 분석을 수행하였다. 먼저 소성온도에 따른 촉매의 비표면적 변화가 효율에 미치는 영향을 확인하기 위하여 BET 분석을 수행하였고, 결과를 Table 2에 나타내었다.

그 결과 RuTi x00 촉매의 비표면적은 소성온도가 증가함에 따라 각각 114.07, 90.81, 45.08 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>을 나타내었다. 따라서 RuTi x00 촉매의 소성온도가 증가함에 따라 비표면적이 감소하는 경향을 나타내었다. Lee 등[10]에 따르면, Ce/TiO<sub>2</sub> 촉매 제조 시 소성온도에 따른 비표면적과 활성금속의 분산도를 확인하였으며, 소성온도가 증가함에 따라 촉매의 비표면적은 점점 감소하였고 활성금속은 응집(agglomeration)되었다고 언급하였다. 따라서 본 연구에서는 XRD 분석을 통하여 RuTi x00 촉매의 활성금속인 Ru의 분산 특성을 확인하였다. Figure 5는 RuTi x00의 XRD 결과를 나타낸 그래프이다.

Figure 5(a)는 주사범위를 10~90°로 하였을 때 결과이다. Wang 등[20]에 따르면 TiO<sub>2</sub>는 3가지 결정구조(anatase, rutile, brookite)로 존재

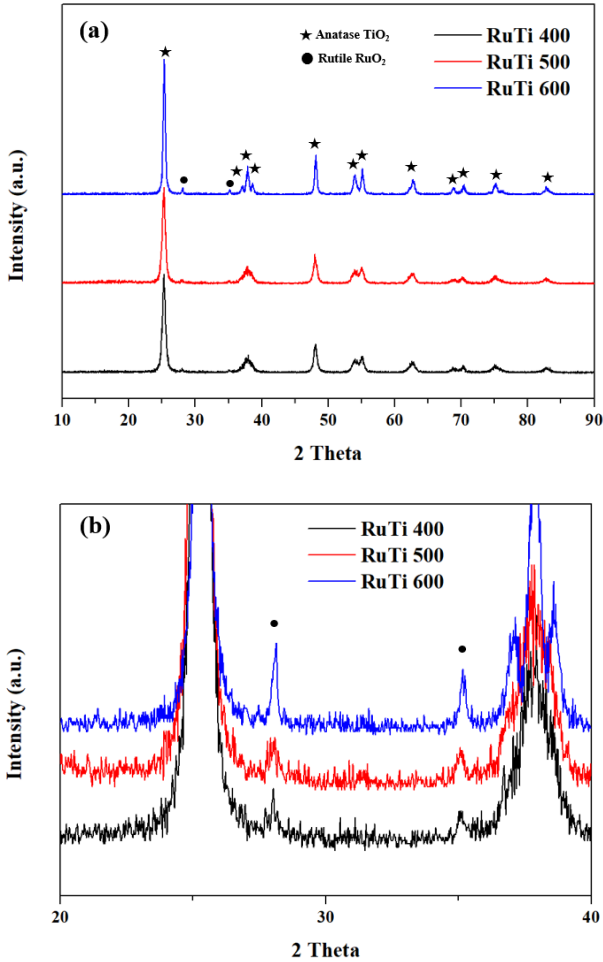


Figure 5. X-ray diffraction patterns of RuTi x00 catalysts. (a) 2Theta: 10~90, (b) 2Theta: 20~40.

할 수 있으며, anatase TiO<sub>2</sub>는 약 728 °C에서 rutile TiO<sub>2</sub>로 상 전이 (phase transition)될 수 있다고 언급하였다. RuTi x00 촉매의 XRD 분석 결과 모두 동일하게 TiO<sub>2</sub>가 anatase 형태로 존재하는 것을 확인할 수 있었다(JCPDF No. 00-001-0562). 또한 Aranda-Perez 등[19]에 따르면, 결정화된 RuO<sub>2</sub>의 (110), (101)면에 해당하는 피크는 28.12와 35.02°에서 관찰 가능하다고 언급하였다. Figure 5(b)는 주사범위를 20~40° 확대하여 나타낸 그래프이다. 그 결과 28.1와 35.02°에서 결정화된 RuO<sub>2</sub>의 피크를 확인할 수 있었으며, RuTi 400에서 작게 형성되었던 결정화된 RuO<sub>2</sub>의 피크는 소성온도가 증가할수록 성장하는 것을 확인하였다. RuTi x00 촉매의 활성금속 분산도는 TEM 분석을 통하여 자세히 확인할 수 있다. 따라서 RuTi x00 촉매에서 활성금속 Ru의 분산도를 확인하기 위하여 HR-TEM 분석을 수행하였으며, 해당 결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6(a)는 RuTi 400, Figure 6(b)는 RuTi 500, Figure 6(c)는 RuTi 600의 HR-TEM 결과이다.

Figure 6(a)에서 RuTi 400 촉매의 활성금속 입자를 확인할 수 있었으며, 크기를 측정하였을 때 68 nm를 나타내었다. 또한 Figure 6(b)와 Figure 6(c)에서 RuTi 500과 RuTi 600의 활성금속 크기는 각각 86, 121 nm를 나타내었다. 이러한 결과는 XRD에서 확인한 바와 같이 소성온도가 증가함에 따라 활성금속 입자의 크기가 성장하는 것을 나타낸다. Carballo 등[22]에 따르면 Ru를 anatase TiO<sub>2</sub>에 담지 하였을 때

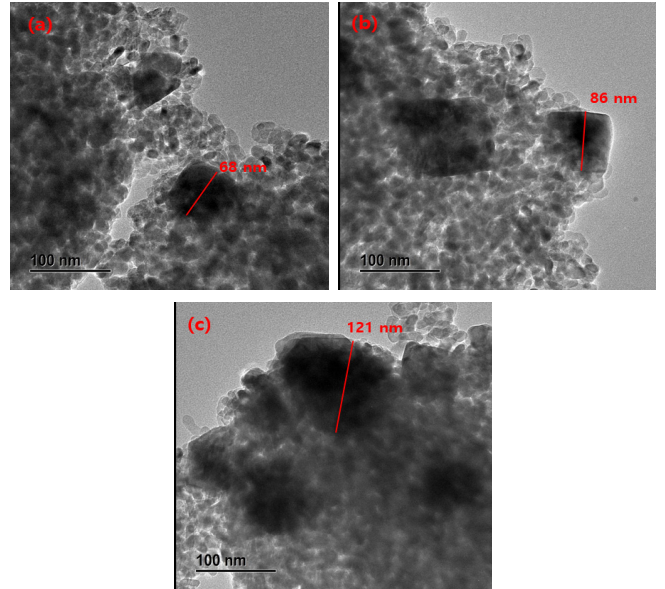


Figure 6. HR-TEM image of RuTi x00 catalyst. (a) RuTi 400, (b) RuTi 500, (c) RuTi 600.

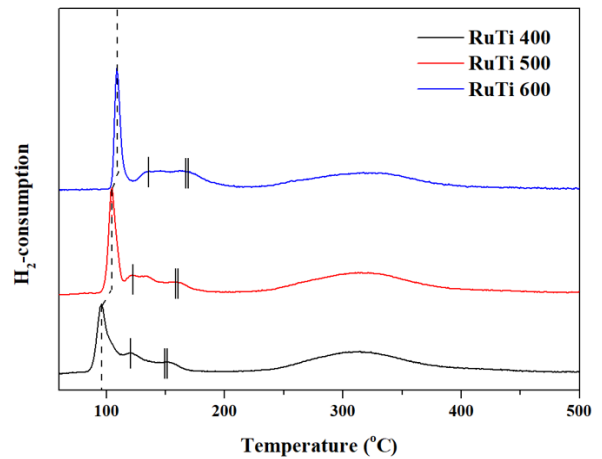


Figure 7. H<sub>2</sub>-TPR profiles of RuTi x00 catalyst.

결정화된 RuO<sub>2</sub>를 관찰하였다. 이는 RuO<sub>2</sub>가 rutile 구조로 존재하기 때문에 상(phase)이 다른 anatase TiO<sub>2</sub>와는 결정을 이루기 어렵다고 언급하였다. 이에 따라 본 연구에서 RuTi 400 촉매는 넓은 비표면적을 나타내었음에도 불구하고 결정화된 RuO<sub>2</sub>가 형성된 것으로 판단된다. 그러나 동일한 anatase TiO<sub>2</sub> 표면에서 비표면적이 감소함에 따라 활성금속 속의 결정도 성장하는 것을 확인하였으므로, TiO<sub>2</sub>의 비표면적이 활성금속의 분산도에 일부 영향을 미치는 것으로 판단된다.

Li 등[23]에 의하면, H<sub>2</sub>-TPR 분석을 통하여 촉매의 분산도 및 환원성을 확인하였다. 105 °C에서 나타난 피크는 잘 분산되어 있는 Ru에 대한 피크이며, 125 °C는 다소 분산도가 줄어든 벌크(bulk) Ru에 대한 피크라고 언급하였다. 따라서 본 연구에서는 H<sub>2</sub>-TPR 분석을 통하여 촉매의 분산도를 다시 한번 확인하였으며, 추가적으로 촉매의 환원성을 확인하였다. RuTi x00 촉매의 H<sub>2</sub>-TPR 결과는 Figure 7에 나타내었다.

H<sub>2</sub>-TPR 분석 결과 RuTi 400 촉매는 94, 120, 137 °C에서 피크를 확인할 수 있었다. Li 등[23]의 결과에 따라 94 °C는 잘 분산되어 있는

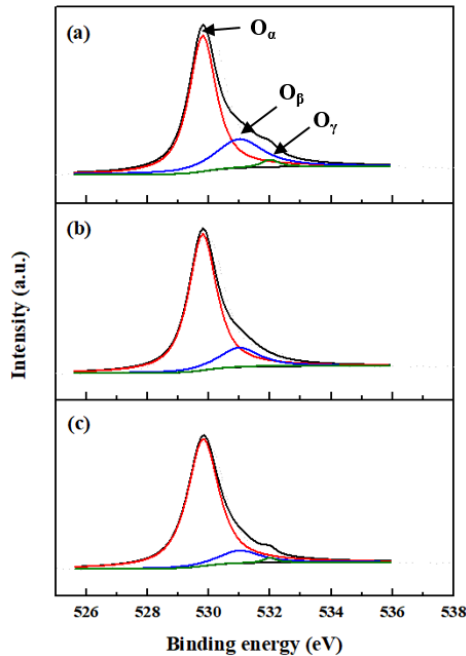


Figure 8. Deconvoluted XPS result of O 1s for RuTi x00 catalysts. (a) RuTi 400, (b) RuTi 500, (c) RuTi 600

Ru 피크로 판단되며, 120와 137 °C 피크는 분산도가 감소한 벌크 Ru에 의한 피크로 판단되었다. 또한 RuTi x00 촉매의 소성온도가 증가함에 따라 Ru에 대한 피크는 고온으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. H<sub>2</sub>-TPR의 결과를 토대로 RuTi 400 촉매는 일부 Ru는 고르게 분산되어 있으나, 일부는 분산도가 줄어든 결정화된 RuO<sub>2</sub>로 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 소성온도가 증가함에 따라 피크가 고온으로 이동하는 것은 분산되어 있던 Ru이 결정화 됨에 따라 나타나는 현상으로 판단된다. 소성온도 증가에 따른 Ru의 결정화는 RuTi x00 촉매의 환원성을 감소시키는 것으로 판단할 수 있었다. Cui 등[15]에 의하면 NH<sub>3</sub> 산화 반응에서 촉매에 흡착된 암모니아 분자는 촉매 내 산소와 반응하여 N<sub>2</sub>과 H<sub>2</sub>O로 전환된다고 언급하였다. 따라서 촉매 내 산소의 환원성이 높은 온도로 이동하는 것은 낮은 온도에서 NH<sub>3</sub>를 산화 제거하는데 부정적인 영향을 미칠 수 있는 것으로 판단된다.

Cui 등[18]에 따르면, NH<sub>3</sub>-SCO 반응에서 Ru계 촉매의 표면 흡착 산소 중은 NH<sub>3</sub>와 쉽게 반응한다고 언급하였다. 그러므로 산소 중의 비율은 NH<sub>3</sub> 산화 반응에 영향을 미칠 수 있다. Ruan 등[24]에 따르면, 산소 중의 비율을 확인하기 위하여 XPS 분석을 수행하였으며, O 1s의 결합에너지는 529.9~533.5 eV에서 확인하였다. 또한 해당 범위에서 530 eV는 격자산소 중(O<sub>α</sub>)에 해당하며, 531 eV는 화학 흡착된 산소 중(O<sub>β</sub>)에 해당하고, 532 eV는 표면 -OH에 의한 산소 중(O<sub>γ</sub>)에 해당한다고 언급하였다. 따라서 본 연구에서는 XPS 분석을 통하여 활성 금속의 분산의 차이를 나타내는 RuTi x00 촉매의 산소 중 비율을 확인하였다. Figure 8은 RuTi x00 촉매의 O 1s 결과를 나타내며, Table 3은 피크 분리를 통하여 산소 중의 비율을 나타낸 결과이다.

그 결과 NH<sub>3</sub>-SCO 반응활성에 영향을 줄 수 있는 O<sub>β</sub>의 비율은 소성온도가 증가함에 따라 각각 26.49, 17.01, 11.87%를 나타내었다. 반면에 O<sub>α</sub>의 비율은 소성온도가 증가함에 따라 각각 70.98, 82.42, 87.30%를 나타내었다. 해당 결과를 통하여 소성온도가 증가함에 따라 NH<sub>3</sub>-SCO 반응에 유리한 O<sub>β</sub>의 비율은 감소하고 O<sub>α</sub>가 증가하는 것을

Table 3. O 1s ratio of RuTi x00 Catalysts

Catalysts	O <sub>α</sub> (%)	O <sub>β</sub> (%)	O <sub>γ</sub> (%)
RuTi 400	70.98	26.49	2.53
RuTi 500	82.42	17.01	0.57
RuTi 600	87.3	11.87	0.83

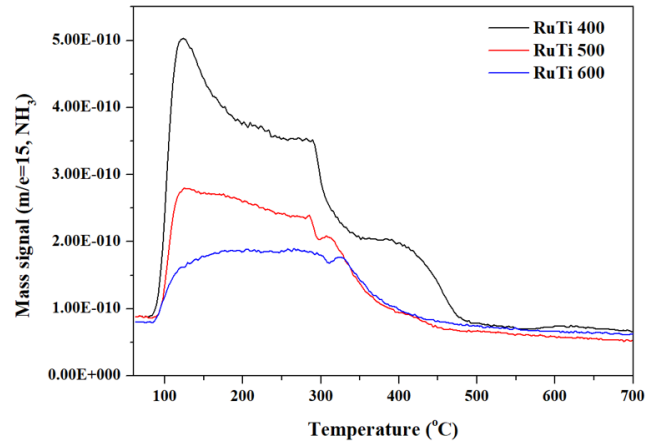


Figure 9. NH<sub>3</sub>-TPD profiles of RuTi x00 catalysts.

확인하였다. 소성온도 증가에 따른 O<sub>β</sub>의 비율의 감소는 일부 고르게 분산되어 있던 Ru이 소성온도가 증가함에 따라 결정화된 RuO<sub>2</sub>로 전환되어 나타나는 현상으로 판단된다. 따라서 NH<sub>3</sub>-SCO 반응에 유리한 O<sub>β</sub>의 비율의 감소는 촉매의 NH<sub>3</sub> 제거효율을 감소시키는 것으로 판단된다.

### 3.3. 소성온도에 따른 RuTi x00 촉매의 NH<sub>3</sub> 흡착 특성

Lee 등[10]에 따르면, Ce/TiO<sub>2</sub> 촉매의 소성온도에 따른 NH<sub>3</sub> 흡착 특성을 확인하기 위하여 NH<sub>3</sub>-TPD 분석을 수행하였다. 또한 NH<sub>3</sub>-SCO 반응에서 암모니아 흡착 강도(intensity) 또는 흡착량은 촉매의 표면에 노출된 활성 부위와 관련이 있다고 언급하였다. 추가적으로, 80~200 °C에서 관찰되는 NH<sub>3</sub> 탈착 피크는 B 산점에 해당하고, 230~350 °C는 L 산점에 해당한다고 언급하였다. 앞 절에서는 RuTi x00 촉매의 소성온도 변화에 따른 비표면적 감소 및 활성금속 Ru의 결정화를 확인하였으며, 이러한 촉매 특성의 변화가 표면 활성 부위와 관련이 있는 암모니아 흡착량에 미치는 영향을 확인하기 위하여 NH<sub>3</sub>-TPD 분석을 수행하였다. Figure 9는 RuTi x00 촉매의 NH<sub>3</sub>-TPD 분석 결과이다.

NH<sub>3</sub>-TPD 분석 결과 RuTi 400 촉매는 B 산점에 해당하는 NH<sub>3</sub> 탈착 피크가 124 °C에서 크게 생성된 것을 확인할 수 있었으며, L 산점에 해당하는 NH<sub>3</sub> 탈착 피크가 200~500 °C까지 넓게 생성되었다. 그러나 소성온도가 증가함에 따라 B 산점과 L 산점의 면적이 점차 감소하는 것을 관찰하였으며, 특히 350 °C 이후의 탈착된 L 산점은 완전히 사라지는 것을 확인하였다. 촉매의 총 산점의 양은 NH<sub>3</sub> 탈착 면적을 적분하여 확인할 수 있었으며, 촉매 g당 탈착된 NH<sub>3</sub> 몰(mol)수로 계산하여 확인하였다. RuTi 400의 경우 NH<sub>3</sub>의 총 산점의 양은 0.2657 μmole · g<sup>-1</sup>으로 확인하였으며, RuTi500과 RuTi600은 각각 0.1387, 0.0970 μmole · g<sup>-1</sup>으로 확인되었다. 따라서 소성온도가 증가함에 따라 NH<sub>3</sub> 흡착량이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 앞 절에서 확인한 바와 같이 RuTi x00 촉매의 소성온도가 증가함에 따라 비표면적과 활성금속의 분산도가 감소하고, 이에 따라 촉매 표면에서

암모니아를 흡착하기 위한 산점이 감소된 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 RuTi x00 촉매 제조 시 400 °C에서 소성한 촉매의 NH<sub>3</sub> 제거효율 및 NH<sub>3</sub>의 N<sub>2</sub> 전환율이 가장 우수한 것을 확인하였으며, 소성온도의 증가는 촉매의 비표면적과 활성금속의 분산도를 감소시키고, NH<sub>3</sub>-SCO 반응에 유리한 산소 종인 O<sub>β</sub>의 비율과 NH<sub>3</sub> 흡착량의 감소에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 RuTi x00 촉매 제조 시 소성온도에 따른 NH<sub>3</sub> 제거 효율 및 NH<sub>3</sub>의 N<sub>2</sub> 전환율을 비교하였다. RuTi x00의 소성온도는 400, 500, 600 °C로 선정하였다. 소성온도에 따른 RuTi x00 촉매의 NH<sub>3</sub>-SCO 반응활성을 비교한 결과 400 °C에서 4 h 동안 소성된 촉매가 가장 우수한 NH<sub>3</sub> 제거효율 및 NH<sub>3</sub>의 N<sub>2</sub> 전환율을 나타내었다. 따라서 RuTi x00 촉매의 소성온도에 따른 물리·화학적 특성을 확인하고자 XRD, BET, TEM, H<sub>2</sub>-TPR, NH<sub>3</sub>-TPD, XPS 분석을 수행하였으며, 결과는 다음과 같이 나타내었다.

1. BET 분석 결과 RuTi x00 촉매의 소성온도 증가로 인하여 비표면적이 감소하였으며, 이에 따라 활성금속인 Ru의 분산도가 감소하는 것을 XRD, TEM, H<sub>2</sub>-TPR 분석을 통하여 확인하였다.

2. 소성온도의 증가로 인한 비표면적 및 활성금속 분산도의 감소는 촉매의 환원성을 감소시키며, XPS 분석 결과 NH<sub>3</sub>-SCO 반응에 유리한 표면 흡착 산소 종(O<sub>β</sub>)의 비율을 감소시켰다.

3. 소성온도의 증가로 인한 비표면적 및 활성금속 분산도의 감소는 촉매 표면에 흡착 가능한 암모니아 산점을 감소시키기에 따라 반응할 수 있는 활성 점이 줄어든 것으로 판단할 수 있었다.

본 연구를 통하여 RuTi 촉매에서 활성금속 Ru의 분산도는 중요한 영향 인자로 고려되며, 분산도를 증가시키기 위한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

#### 감 사

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

#### References

1. Y. Wu, B. Gu, J. W. Erisman, S. Reis, Y. Fang, X. Lu, and X. Zhang, PM2.5 pollution is substantially affected by ammonia emissions in china, *Environ. Pollut.*, **218**, 86-94 (2016).
2. J. X. Warner, R. R. Dickerson, Z. Wei, L. L. Strow, Y. Wang, and Q. Liang, Increased atmospheric ammonia over the world's major agricultural areas detected from space, *Geophys. Res. Lett.*, **44**, 2875-2884 (2017).
3. P. Li, R. Zhang, N. Liu, and S. Royer, Efficiency of Cu and Pd substitution in Fe-based perovskites to promote N<sub>2</sub> formation during NH<sub>3</sub> selective catalytic oxidation (NH<sub>3</sub>-SCO), *Appl. Catal. B: Environ.*, **203**, 174-188 (2017).
4. X. Zhang, H. Wang, Z. Wang, and Z. Qu, Adsorption and surface reaction pathway of NH<sub>3</sub> selective catalytic oxidation over different Cu-Ce-Zr catalysts, *Appl. Surf. Sci.*, **447**, 40-48 (2018).
5. C. M. Hung, Synthesis, characterization and performance of CuO/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite catalyst for ammonia catalytic oxidation, *Powder Technol.*, **196**, 56-61 (2009).

6. Z. Wang, Z. Qu, X. Quan, Z. Li, H. Wang, and R. Fan, Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over CuO-CeO<sub>2</sub> mixed oxide prepared by surfactant-templated method, *Appl. Catal. B: Environ.*, **134-135**, 153-166 (2013).
7. R. Q. Long and R. T. Yang, Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> prepared with a Sol-Gel method, *J. Catal.*, **207**, 158-165 (2002).
8. N. I. Il'chenko and G. I. Golodets, Catalytic oxidation of ammonia, *J. Catal.*, **39**, 57-72 (1975).
9. J. G. Amores, V. S. Escribano, G. Ramis, and G. Busca, An FT-IR study of ammonia adsorption and oxidation over anatase-supported metal oxide, *Appl. Catal. B: Environ.*, **13**, 45-58 (1997).
10. S. M. Lee, H. H. Lee, and S. C. Hong, Influence of calcination temperature on Ce/TiO<sub>2</sub> catalysis of selective catalytic oxidation of NH<sub>3</sub> to N<sub>2</sub>, *Appl. Catal. B: Environ.*, **470**, 189-198, (2014).
11. M. Jiang, B. Wang, Y. Yao, Z. Li, X. Ma, S. Qin, and Q. Sun, A comparative study of CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support prepared with different methods and its application on MoO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for sulfur-resistant methanation, *Appl. Surf. Sci.*, **285**, 267-277 (2013).
12. H. Wang, P. Ning, Q.L. Zhang, X. Liu, T.X. Zhang, J. Hu, and L. Y. Wang, Effect of different RuO<sub>2</sub> contents on selective catalytic oxidation of ammonia over RuO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *J. Fuel Chem. Tech.*, **47**, 215-223 (2019).
13. H. Ma and W. F. Schneider, Structure- and temperature-dependence of Pt-catalyzed ammonia oxidation rates and selectivities, *ACS Catal.*, **9**, 2407-2414 (2019).
14. F. Wang, G. He, B. Zhang, M. Chen, X. Chen, C. Zhang, and H. He, Insights into the activation effect of H<sub>2</sub> pretreatment on Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the selective oxidation of ammonia, *ACS Catal.*, **9**, 1437-1445 (2019).
15. X. Cui, J. Zhou, Z. Ye, H. Chen, L. Li, M. Ruan, and J. Shi, Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over mesoporous CuO/RuO<sub>2</sub> synthesized by co-nanocasting-replication method, *J. Catal.*, **270**, 310-317 (2010).
16. D. P. Sobczyk, A. M. Jong, E. J. M. Hensen, and R. A. Santen, Activation of ammonia dissociation by oxygen on platinum sponge studied with positron emission profiling, *J. Catal.*, **219**, 156-166 (2003).
17. Y. Li and J. N. Amor, Selective NH<sub>3</sub> oxidation to N<sub>2</sub> in a wet stream, *Appl. Catal. B: Environ.*, **13**, 131-139 (1997).
18. X. Cui, L. Chen, Y. Wang, H. Chen, W. Zhao, Y. Li, and J. Shi, Fabrication of hierarchically porous RuO<sub>2</sub>-CuO/Al-ZrO<sub>3</sub> composite as highly efficient catalyst for ammonia-selective catalytic oxidation, *ACS Catal.*, **4**, 2195-2206 (2014).
19. G. Qi and R. T. Yang, Performance and kinetics study for low-temperature SCR of NO with NH<sub>3</sub> over MnOx-CeO<sub>2</sub> catalyst, *J. Catal.*, **217**, 434-441 (2003).
20. C. L. Wang, W. S. Hwangm, H. L. Chu, H. J. Lin, H. H. Ko, and M. C. Wang, Kinetics of anatase transition to rutile TiO<sub>2</sub> from titanium dioxide precursor powders synthesized by a sol-gel process, *Ceram. INT.*, **42**, 13136-13143 (2016).
21. N. Aranda-Perez, M. P. Ruiz, J. Echave, and J. Faria, Enhanced activity and stability of Ru-TiO<sub>2</sub> rutile for liquid phase ketonization, *Appl. Catal. A: Gen.*, **531**, 106-118 (2017).
22. J. M. G. Carballo, E. Finocchio, S. Garcia, S. Rojas, M. Ojeda, G. Busca, and J. L. G. Fierro, Support effects on the structure and performance of ruthenium catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis, *Catal. Sci. Technol.*, **1**, 1013-1023 (2011).

23. L. Li, L. Qu, J. Cheng, J. Li, and Z. Hao, Oxidation of nitric oxide to nitrogen dioxide over Ru catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.*, **88**, 224-231 (2009).
24. D. B. Ruan, P. T. Liu, Y. C. Chiu, K. Z. Kan, M. C. Yu, T. C. Chien, Y. H. Chen, P. Y. Kuo, and S. M. Sze, Investigation of low operation voltage InZnSnO thin-film transistors with different high-k gate dielectric by physical vapor deposition, *Thin Solid Films*, **660**, 885-890 (2018).