

소성/환원 조건이 Ru/TiO₂의 NH₃-SCO 반응활성에 미치는 영향

신중훈 · 홍성창^{*,†}

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, *경기대학교 환경에너지공학과
(2020년 1월 9일 접수, 2020년 1월 15일 심사, 2020년 1월 28일 채택)

The Effect of Calcination/reduction Condition Over Ru/TiO₂ on the NH₃-SCO Reaction Activity

Jung Hun Shin and Sung Chang Hong^{*,†}

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 January 9, 2020; Revised January 15, 2020; Accepted January 28, 2020)

초 록

본 연구에서는, Ru[1]/TiO₂ 촉매 제조 시 소성/환원 조건에 따른 NH₃-SCO (selective catalytic oxidation) 효율을 비교하였다. Ru[1]/TiO₂ red는 Ru[1]/TiO₂ cal에 비하여 NH₃ 전환율 및 NH₃의 N₂ 전환율이 우수하였다. Ru[1]/TiO₂ 촉매의 물리·화학적 특성은 BET, XRD, TEM, XPS, H₂-TPR 분석에 의해 확인되었으며, 활성금속의 분산도와 표면 흡착 산소종(O_β)의 비율에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

Abstract

In this study, NH₃-selective catalytic oxidation (SCO) efficiencies according to calcination/reduction conditions were compared when preparing various Ru[1]/TiO₂ catalysts. The Ru[1]/TiO₂ red catalyst had better NH₃ conversion and NH₃ to N₂ conversion than those of Ru[1]/TiO₂ cal. Physico-chemical properties of Ru[1]/TiO₂ catalysts were confirmed by Brunauer Emmett Teller (BET), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and temperature programmed reduction (H₂-TPR) analyses, and the properties were shown to affect the dispersion and surface adsorption oxygen species (O_β) ratio of the active metal.

Keywords: NH₃, TiO₂, Catalyst, SCO, Ru

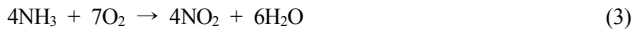
1. 서 론

암모니아(NH₃)는 요소(Urea)를 원료 또는 재료로 사용하는 코크스 제조공정, 석유 정련소 등의 화학시설에서 배출된다. 뿐만 아니라, 화력발전소, 소각로 그리고 자동차 등에서 발생하는 질소산화물(Nox)을 제거하기 위하여 환원제로 암모니아 또는 요소를 이용한 선택적 촉매 환원법(SCR)이 이용되는데, 이때 완전히 반응하지 못한 미 반응 암모니아 또한 배기가스 내에 포함되어 배출된다. 이처럼 다양한 고 정오염원 또는 이동오염원에서 발생하는 암모니아의 배출량은 점차 증가하는 추세이다[1]. 이러한 암모니아는 인체 및 환경에 심각한 영

향을 미칠 수 있다. 예를 들어 저농도 암모니아가 인체에 노출되는 경우 기도화상, 피부 화상, 점막 화상 등을 입을 수 있으며, 고농도 암모니아는 호흡 장애를 유발하여 사망에 이를 수 있다. 뿐만 아니라, 최근 문제가 되고 있는 초미세먼지(PM2.5)는 질소산화물이 대기 중의 오존(O₃), 수산화기(OH)과 반응하여 질산(HNO₃)을 생성하고, 생성된 질산이 암모니아와 반응하여 2차적 미세먼지 중 하나인 질산암모늄(NH₄NO₃)을 생성한다. 따라서 암모니아를 제거하기 위한 기술의 필요성은 점차 증가하고 있는 실정이다. 가스상 암모니아를 제거하기 위한 다양한 처리 기술로는 흡착법, 흡수법, 연소법, 생물학적 처리법, 촉매산화법 등이 사용되고 있다[2]. 이 중 암모니아의 농도에 크게 영향을 받지 않고 인체에 무해한 질소와 물로 선택적으로 전환 가능한 선택적 촉매 산화법(SCO, selective catalytic oxidation)이 각광 받고 있다. 선택적 촉매 산화법의 반응식은 아래와 같다[3,4].



† Corresponding Author: Kyonggi University,
Department of Environmental Energy Engineering, 94 San, Iui-dong,
Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea
Tel: +82-31-249-9743 e-mail: schong@kyonggi.ac.kr



암모니아 선택적 촉매 산화법(NH₃-SCO)에 사용되는 촉매의 활성 금속은 귀금속(noble metal) 계와 전이금속(transition metal) 계로 나눌 수 있다. 전이금속 계 촉매에 사용되는 활성금속은 Fe₂O₃[5,6], CuO[7], CeO₂[8], CoO[9] 등이 있다. Lee 등[8]에 따르면 암모니아를 질소로 선택적으로 산화시키기 위하여 Ce/TiO₂ 촉매를 이용했을 때 250 °C에서 약 18%의 암모니아 전환율을 보였다. 또한 Long 등[5]에 따르면 Fe₂O₃-TiO₂ 촉매를 이용하여 암모니아 산화 실험을 했을 때 300 °C에서 39%의 암모니아 전환율을 나타내었다. 이렇듯 암모니아 산화 반응에서 비귀금속 계 촉매는 300 °C 이하의 온도에서 암모니아 전환율이 낮다는 단점이 있다. 따라서 낮은 온도범위에서 암모니아를 산화하기 위하여 귀금속 계 촉매가 주로 이용되며, Pt[10], Ag[11], Ru[12] 등이 있다. Kim 등[13]은 Pt/V/TiO₂ 촉매를 이용하여 암모니아를 산화하였을 때 250 °C의 낮은 온도에서 100%의 암모니아 전환율을 보였다. 그러나 백금(Pt)은 가격이 매우 비싸며, 조촉매 없이는 N₂로의 선택성이 낮다는 단점이 있다. 최근 백금을 대체하기 위한 귀금속 계 촉매의 연구가 진행되고 있다. 그 중 루테튬(Ru)은 암모니아 산화에 우수한 효율을 갖는 활성금속으로 알려져 있다[12,14]. Cui 등[12]은 20Ru20Cu/Al-ZrO₂ 촉매를 이용하여 200 °C에서 100%의 암모니아 전환율을 나타내었으며, 90%가 넘는 N₂ 선택도를 나타내었다. 그러나 높은 함량의 활성금속이 요구되며, 이에 따라 낮은 함량의 활성금속을 이용하여 반응활성이 우수한 촉매 개발 연구가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 루테튬을 이용하여 우수한 전환율 및 NH₃의 N₂ 전환율을 개발하기 위한 연구를 수행하였다. 습윤 함침법을 이용하였으며, 지지체는 환원성 지지체인 TiO₂에 루테튬을 담지하여 촉매를 제조하였다. Kim 등[15]은 CO 산화 촉매인 Pt/TiO₂의 열처리 방법으로 소성/환원 조건에 따라 활성금속의 산화도와 분산도를 제어하였으며, 이에 따라 반응활성의 차이를 나타내었다고 언급하였다. 따라서 루테튬 촉매 제조 시 소성/환원 조건에 따른 활성금속의 암모니아 전환율 및 N₂ 선택도에 미치는 영향을 확인하였으며, XRD, BET, TEM, XPS, H₂-TPR 분석을 통하여 Ru/TiO₂의 물리 화학적 특성을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조 방법

본 연구에 사용된 촉매는 활성금속으로 루테튬(Ru)을 사용하였고, 지지체로는 상용 TiO₂ (crystal Co. G5)을 사용하였다. 촉매는 습윤 함침법(wet impregnation method)을 이용하여 제조되었다. 활성금속의 전구체는 루테튬 나이트로실나이트레이트[Ru(NO)(NO₃)₃, Alfa Aesar Co.]를 사용하였으며, 지지체에 대한 무게비(wt.%)로 담지를 하였다. 본 연구에서 활성금속의 무게비는 1 wt.%로 계산하였으며, 전구체를 제외한 순수 활성금속의 양만큼 계산하여 50 mL의 증류수에 가하였다. 루테튬 수용액은 30 min 이상 교반하였으며, 정량된 지지체에 수용액을 혼합하였다. 슬러리 형태의 혼합 용액을 1 h 이상 교반하였으며, 회전진공증발기(Eyela Co. N-N series)를 이용하여 70 °C, 65 mmHg의 조건에서 수분을 제거하였다. 또한 미세기공에 수분을 완전히 제거하기 위하여 103 °C 오븐에서 24 h 이상 건조시켰다. 건조 후 촉매

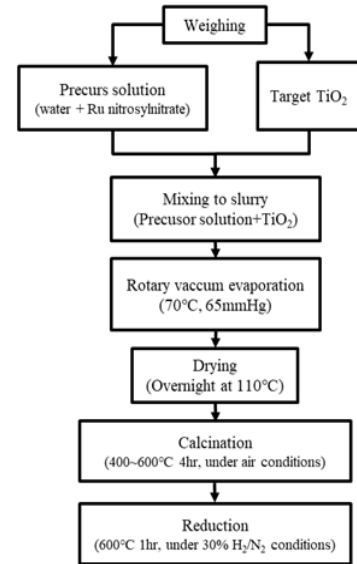


Figure 1. The preparation method of Ru[1]/TiO₂ catalyst.

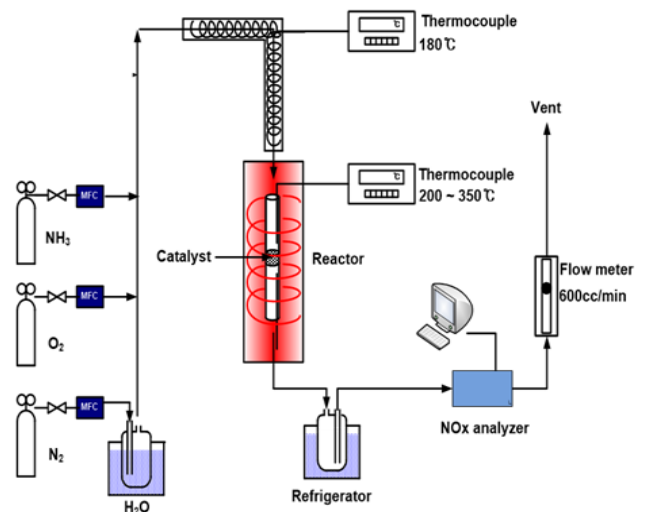


Figure 2. The schematic diagram of experimental equipments.

는 공기 분위기에서 10 °C/min의 승온 속도로 400 °C에서 4 h 동안 소성하였으며, 해당 촉매를 Ru[1]/TiO₂ cal로 언급하였다. 또한 열처리 조건을 달리하기 위하여 앞서 소성된 촉매를 30% H₂/N₂ 분위기로 600 °C에서 1 h 동안 환원하였으며, 해당 촉매를 Ru[1]/TiO₂ red로 언급하였다. 촉매 제조에 대한 모식도는 Figure 1에 나타내었다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 NH₃-SCO 실험에 사용된 실험 장치의 모식도는 Figure 2에 나타내었다. 반응기에 공급되는 가스는 산소(O₂), 아르곤(Ar), 암모니아(NH₃)로 mass flow controller (MFC)를 사용하여 유량을 조절하였다. 또한 bubbler에 서큘레이터를 연결하여 40 °C의 물을 순환시켰고, Ar 가스를 폭기시켜 일정량의 수분을 반응기로 공급하였다. 또한 수분이 응축되지 않도록 유입되는 가스의 온도를 180 °C로 유지하였다. 반응기는 내경 8 mm, 높이 600 mm인 석영관(quartz tube)을 사용하였고, 온도를 200~350 °C로 유지하면서 실험을 수행하였다. 실험

Table 1. Experimental Conditions on Reaction System

Particle size (μm)	40~50mesh	
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	200~350	
Inlet gas conc. (Ar balance)	NH_3 (ppm)	200
	O_2 (vol. %)	10
	H_2O (vol. %)	6
Space velocity (hr^{-1})	60,000	
Total flow (cc/min)	500	

에 사용되는 촉매는 균일성을 유지하기 위하여 유압프레스를 이용하여 펠렛화 시킨 후 40~50 mesh로 체거름하여 반응기에 0.25 g을 충전시켰다. NH_3 산화반응에 의하여 생성되는 일산화질소(NO) 농도는 콜드 트랩(cold trap) 장치를 거쳐 수분을 제거 후 비분산 적외선 가스분석기(ZKJ-2, Fuji Electric Co.)를 이용하여 측정하였다. 또한 아산화질소(N_2O)의 농도는 비분산 적외선 가스분석기(ULTRAMAT 6, Siemens)로 측정하였다. 이산화질소(NO_2)의 농도는 검지관(9L, Gas Tec. Co.)을 사용하였고, 촉매와 미 반응하여 배출되는 NH_3 농도는 검지관(3M, 3La, 3L, Gas Tec. Co.)을 사용하였다.

Table 1에는 본 연구의 반응조건을 나타내었다. 반응가스 중 NH_3 의 농도는 200 ppm으로 고정하였고, 반응가스 내 산소의 농도는 10 vol.%로 주입하였고, 수분은 전체 유량의 6 vol.%로 주입하여 총 유량은 500 cc/min 로 유지하였다.

실험방법은 제조된 촉매를 반응기에 충전하고, 촉매를 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 전처리하여 촉매의 산화상태를 균일하게 유지하였다. 전처리 후 실험 온도까지 냉각 하여 실험온도에서 1 h 가량 유지하고 실험을 시작한다. NH_3 가스를 반응기로 투입한 후 농도가 일정해질 때까지 실험을 지속시키고, 이때의 농도를 기록한다. 촉매의 활성은 NH_3 의 전환율 및 NH_3 의 N_2 전환율로 확인하였으며, 식 (5), (6)과 같이 정의하였다.

$$\text{NH}_3 \text{ conversion (\%)} = \frac{C_{\text{반응전NH}_3} - C_{\text{반응후NH}_3}}{C_{\text{반응전NH}_3}} \times 100 \quad (5)$$

$$\text{NH}_3 \text{ to N}_2 \text{ conversion (\%)} = \frac{(C_{\text{반응전NH}_3} - C_{\text{반응후NH}_3}) - C_{\text{반응후NO}_x}}{C_{\text{반응전NH}_3}} \times 100 \quad (6)$$

2.3. 촉매 특성분석

2.3.1. BET (Brunauer Emmett Teller), BJH (Barrett Joyer Hanlenda) 촉매의 비표면적과 기공 크기는 Micromeritic 사의 ASAP 2010C를 이용하여 측정하였다. BET 식을 사용하여 비표면적을 구하였고, 총 기공 부피와 평균 기공 크기는 BJH 식을 이용하여 계산되었다.

2.3.2. XRD (X-ray diffraction)

촉매의 결정구조를 확인하기 위하여 분석을 실시하였으며, PANalytical 사의 X'Pert PRO MRD를 이용하여 X-ray generator: 30 kW, radiation source: Cu K α ($\lambda = 1.5056 \text{ \AA}$) 조건에서 측정을 수행하였다. 2θ 는 10~90 $^{\circ}$ 의 범위로 설정하였고, 6 $^{\circ}/\text{min}$ 주사속도로 측정하였다.

2.3.3. FE-TEM (field emission-transmission electron microscope), STEM (scanning transmission electron microscope)

활성금속의 크기를 측정하기 위하여 FE-TEM과 STEM 분석을 수

행하였다. 사용된 기기는 JEOL사의 JEM-2100F를 사용하였다. 샘플링은 에탄올에 소량의 촉매를 넣은 후 초음파 진동기를 사용하여 시료를 구리(Cu) 그리드에 한 방울 떨어뜨리고 건조하여 분석을 실시하였다.

2.3.4. XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)

활성금속의 산화가 및 산소종을 확인하기 위하여 실시하였다. Thermo사의 Alpha-K를 사용하였으며, excitation source는 Al K α monochromatic (1486.6 eV)로 측정하였다.

2.3.5. H_2 -TPR (temperature programmed reduction)

촉매의 분산도 및 환원능력을 확인하기 위하여 수행되었다. Micromeritics사의 2920 Autochem을 사용하였고, TCD (thermal conductivity detector)를 사용하였다. 촉매를 0.3 g 충전하고 불순물 및 수분 제거를 위하여 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 min 동안 10% O_2/He 분위기로 50 cc/min 유량에서 전처리 되었다. 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10% H_2/Ar 분위기로 촉매 표면을 안정화 시켰으며, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 800 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하여 소모된 H_2 를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소성/환원 조건에 따른 Ru/TiO₂ 촉매의 활성 영향

본 연구에서는 NH_3 -SCO 촉매로 지지체인 TiO_2 에 활성금속 Ru를 1 wt.% 담지하여 Ru[1]/TiO₂ 촉매를 제조하였다. Gang 등[16]은 Ag/Al₂O₃ 촉매 제조 시 열처리 방법을 달리하여 소성/환원 촉매를 비교하였으며, 공기 분위기에서 소성한 촉매에 비하여 수소 분위기에서 환원한 촉매가 더 낮은 온도까지 효율이 우수하다고 언급하였다. 따라서 제조된 Ru/TiO₂ 촉매의 열처리 조건을 달리하여 촉매 특성을 확인하였으며, NH_3 -SCO 반응활성에 미치는 영향을 확인하였다. Figure 3은 Ru[1]/TiO₂ cal과 Ru[1]/TiO₂ red의 NH_3 전환율 및 NH_3 의 N_2 전환율을 나타낸 그래프이다. Figure 3(a)는 NH_3 전환율을 나타내었고, Figure 3(b)는 NH_3 의 N_2 전환율을 나타내었다. 실험은 공간속도 60,000 hr^{-1} , O_2 10 vol.%, H_2O 6 vol.%, NH_3 200 ppm, Ar balance에서 수행하였으며, 350~200 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 수행하였다.

Figure 3(a)에서 Ru[1]/TiO₂ red는 250 $^{\circ}\text{C}$ 까지 100%의 효율을 나타내었고 Ru[1]/TiO₂ cal은 275 $^{\circ}\text{C}$ 까지 100%를 나타내었다. 즉, Ru[1]/TiO₂ red가 Ru[1]/TiO₂ cal에 비하여 더 낮은 온도까지 우수한 NH_3 전환율을 나타내었다. Figure 3(b)에서 NH_3 의 N_2 전환율을 확인해 본 결과 두 촉매 모두 350 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 매우 낮게 나타났다. 그러나 반응온도가 낮아짐에 따라 NH_3 의 N_2 전환율이 증가하는 경향을 나타내었으며, Ru[1]/TiO₂ cal은 275 $^{\circ}\text{C}$ 를 기준으로, Ru[1]/TiO₂ red는 250 $^{\circ}\text{C}$ 를 기준으로 NH_3 의 N_2 전환율이 가장 우수하였다. 그 후 NH_3 전환율과 함께 NH_3 의 N_2 전환율 또한 감소하는 경향을 나타내었다. Figure 4는 반응 온도에서 Ru[1]/TiO₂ 촉매의 NH_3 산화 시 부반응에 의하여 생성된 질소산화물(NO , NO_2 , N_2O)의 농도를 나타내었으며, Figure 4(a)는 일산화질소(NO), Figure 4(b)는 이산화질소(NO_2), Figure 4(c)는 아산화질소(N_2O)를 나타내었다.

그 결과 두 촉매 모두 N_2O 의 생성은 매우 낮은 것으로 확인되었다. 따라서 소성/환원 조건에 따른 Ru[1]/TiO₂의 NH_3 의 N_2 전환율은 주로 NO 와 NO_2 의 생성에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 또한 두 촉매의 NO , NO_2 의 생성량은 거의 동일하게 나타났으며, 반응온도가 증가함에 따라 생성량이 증가하는 것을 확인하였다. 따라서 Ru[1]/TiO₂ red는 Ru[1]/TiO₂ cal에 비하여 NH_3 전환율이 낮은 온도까지 증가하는 것

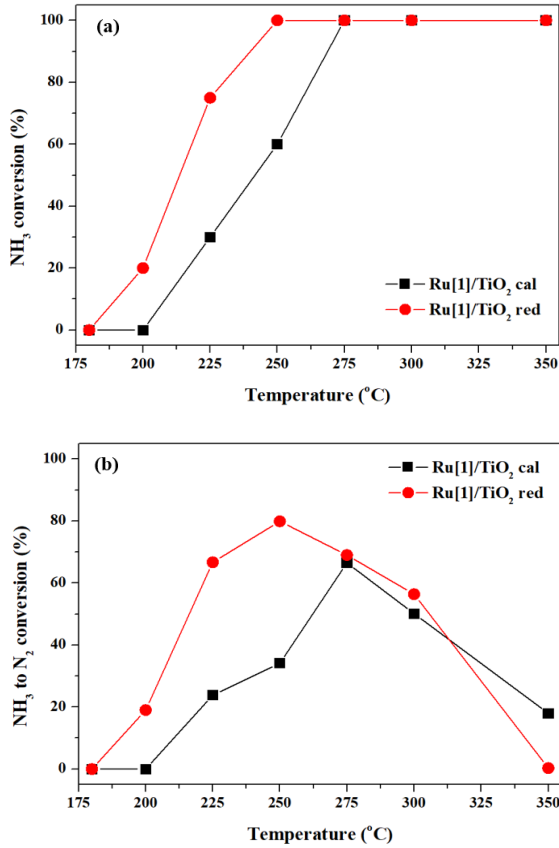


Figure 3. The effect of thermal treatment condition on NH₃ conversion and NH₃ to N₂ conversion over Ru[1]/TiO₂ catalysts: (a) NH₃ conversion (b) NH₃ to N₂ conversion.

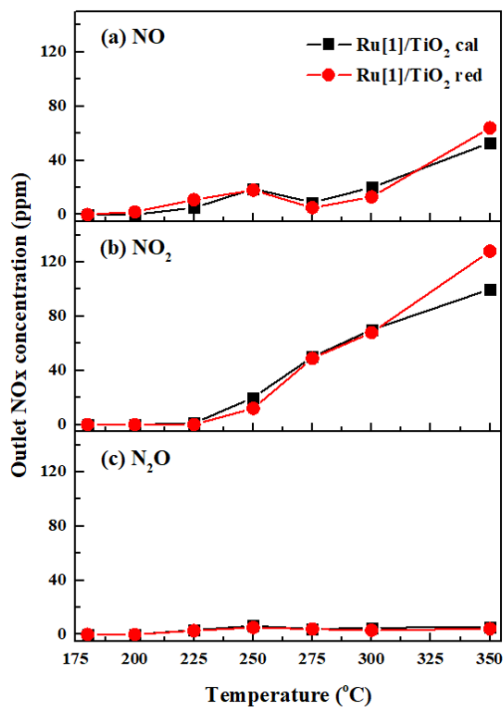


Figure 4. The effect of thermal treatment condition on outlet NO_x concentration over Ru[1]/TiO₂ catalysts: (a) NO, (b) NO₂, (c) N₂O.

Table 2. Physical Properties of Ru[1]/TiO₂ Cal and Ru[1]/TiO₂ Red Catalysts

Catalysts	S _{BET} (m ² · g ⁻¹)	Total pore volume (cm ³ · g ⁻¹)	Mean pore diameter (nm)
Ru[1]/TiO ₂ cal	120.91	0.4269	7.18
Ru[1]/TiO ₂ red	32.581	0.0162	1.993

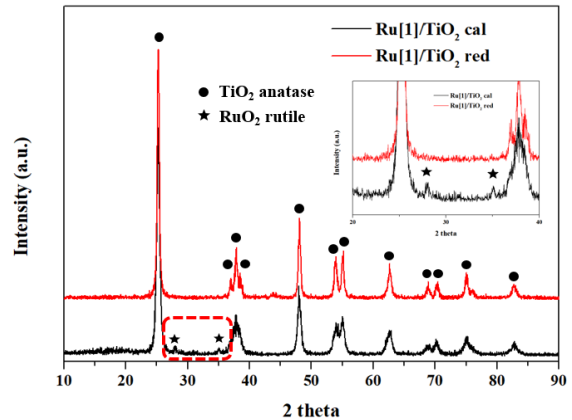


Figure 5. X-ray diffraction patterns of Ru[1]/TiO₂ cal and Ru[1]/TiO₂ red catalysts.

을 확인할 수 있었으며, 부반응에 의해 생성되는 NO_x의 농도는 차이를 나타내지 않았다.

3.2. 소성/환원 조건에 따른 Ru/TiO₂ 촉매의 물리·화학적 특성

앞 절에서는 소성/환원 조건에 따라 Ru[1]/TiO₂ 촉매의 반응활성 차이를 확인할 수 있었으며, 이에 따라 소성/환원 조건이 촉매의 물리·화학적 특성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 XRD, BET, TEM, XPS, H₂-TPR 분석을 수행하였다. 먼저 촉매의 비표면적이 효율에 미치는 영향을 확인하기 위하여 BET, BJH 분석을 수행하였으며, 결과를 Table 2에 나타내었다.

그 결과 Ru[1]/TiO₂ cal과 Ru[1]/TiO₂ red의 비표면적은 각각 120과 32.581 m² · g⁻¹을 나타내었으며, Ru[1]/TiO₂ cal의 비표면적이 비교적 넓은 것을 확인하였다. 이러한 결과는 Ru[1]/TiO₂ red가 Ru[1]/TiO₂ cal에 비하여 더 높은 온도에서 열처리되었기 때문에 낮은 비표면적을 갖는 것으로 판단된다. 또한 총 기공 부피(total pore volume)과 평균 기공 크기(mean pore diameter) 또한 Ru[1]/TiO₂ cal이 더 큰 것으로 확인되었다. 열처리 온도 증가에 따른 비표면적의 감소는 활성금속의 분산도에 영향을 미칠 수 있다[8]. 따라서 TiO₂와 Ru의 결정구조를 확인하기 위하여 XRD 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 5에 나타내었다.

XRD 분석 결과 Ru[1]/TiO₂ cal과 Ru[1]/TiO₂ red 촉매는 동일하게 TiO₂ anatase (JCPDF No. 00-001-0562)에 해당하는 피크를 확인할 수 있었다. Wang 등[18]에 따르면 TiO₂는 anatase, rutile, brookite의 3가지 결정구조를 가지며, 약 728 °C에서 anatase TiO₂는 rutile TiO₂로 전이될 수 있다고 언급하였다. 그러나 해당 촉매에서는 열처리로 인한 TiO₂의 상전이는 발생하지 않았다. 추가적으로 Ru[1]/TiO₂ cal은 28.12와 35.02°에서 추가적인 피크를 확인할 수 있었으며, 해당 피크는 RuO₂ (JCPDF No. 00-018-1139)로 확인되었다. Aranda-perez 등[19]에 따르면 28.12와 35.02°는 결정형의 RuO₂의 (110), (101)면에 해당하는 피

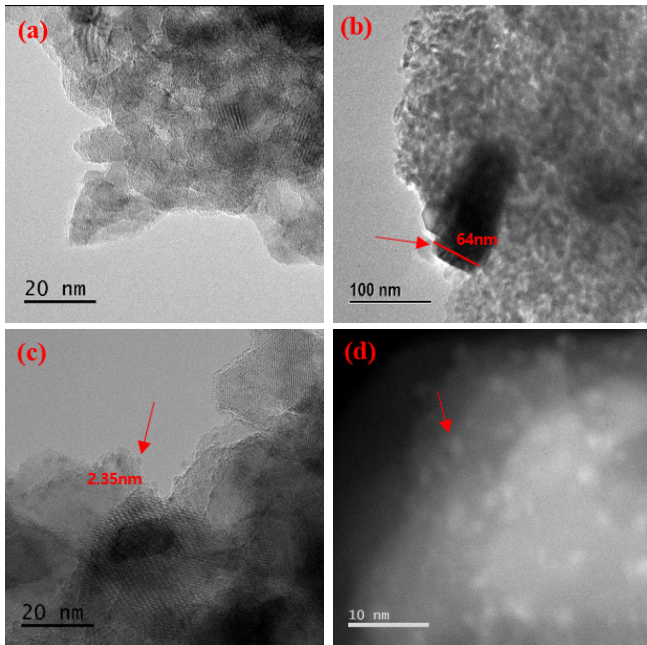


Figure 6. HR-TEM and STEM image of Ru[1]/TiO₂ with different thermal treatment condition. (a), (b) HR-TEM image of Ru[1]/TiO₂ cal, (c) HR-TEM image of Ru[1]/TiO₂ red, (d) STEM image of Ru[1]/TiO₂ red.

크로 언급하였다. 따라서 XRD 분석을 통하여 Ru[1]/TiO₂ cal은 결정형의 RuO₂가 생성된 것으로 추측되며, Ru[1]/TiO₂ red는 활성금속이 분산되어 있을 것으로 추측된다. Figure 6은 활성금속의 분산도를 확인할 수 있는 HR-TEM과 STEM 분석 결과를 나타낸다. Figure 6(a)와 (b)는 Ru[1]/TiO₂ cal의 HR-TEM 결과이며, Figure 6(c)와 (d)는 Ru[1]/TiO₂ red의 HR-TEM과 STEM 결과이다.

Ru[1]/TiO₂ cal의 이미지를 나타내는 Figure 6(a)와 (b)를 확인해 보았을 때, Figure 6(a)는 Ru 입자가 관찰되지 않았으나, Figure 6(b)에서는 약 64 nm에 해당하는 활성금속 입자를 확인 가능하였다. 이러한 결과는 Ru[1]/TiO₂ cal에서 일부 Ru이 고르게 분산되지 못하고 결정을 이루어 결정형의 RuO₂로 존재하는 것으로 판단할 수 있었다. 그러나 Figure 6(a)와 동일한 배율에서 측정된 Figure 6(c)는 Ru[1]/TiO₂ red의 HR-TEM 결과로써, 약 2.35 nm 크기로 확인되는 다량의 Ru 입자를 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 Figure 6(d)의 STEM의 결과에서도 확인 가능하였으며, TiO₂ 표면에 Ru이 Ru[1]/TiO₂ cal에 비하여 더 작은 크기로 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

해당 결과를 통하여 비표면적이 낮은 Ru[1]/TiO₂ red가 Ru[1]/TiO₂ cal에 비하여 더 우수한 분산도를 갖는 것을 확인할 수 있었다. Carballo 등[20]에 따르면 anatase TiO₂에서 Ru의 분산도는 rutile TiO₂에 비하여 좋지 않았다. 이는 RuO₂가 rutile 구조를 갖기 때문에 동일한 상을 갖는 rutile TiO₂와 결정을 이루지만, anatase TiO₂와는 결정을 이루지 않기 때문인 것으로 언급하였다. 또한 Londhe 등[21]에 따르면 환원 처리로 인하여 금속 응집물(metal agglomerates)이 재분산 되는 것으로 알려져 있다고 언급하였다. 따라서 본 연구에서는 anatase TiO₂를 사용했기 때문에 Ru이 TiO₂와 결합하지 못하고 RuO₂ 결정을 생성하여 분산도가 낮았지만, 환원처리를 함에 따라 분산도가 증가한 것으로 판단된다.

NH₃-SCO 반응에서 활성금속의 분산도뿐만 아니라, 활성금속의 산

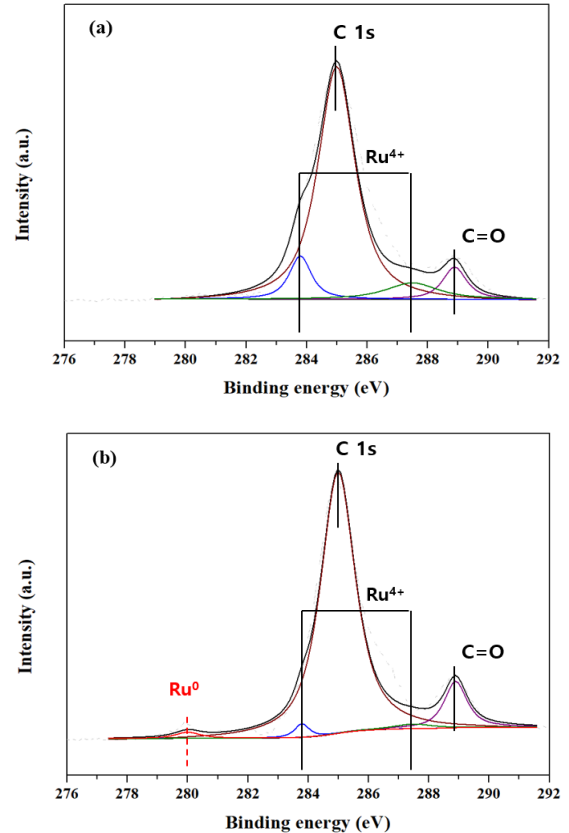


Figure 7. Deconvoluted XPS result of Ru 3d and C 1s for Ru[1]/TiO₂ catalysts with different thermal treatment condition. (a) Ru[1]/TiO₂ cal, (b) Ru[1]/TiO₂ red.

화가 또는 표면 산소종에 영향을 받을 수 있다. Kim 등[15]에 따르면 Pt/TiO₂ 촉매 제조 시 공기 분위기에서 소성한 촉매를 수소 분위기에서 환원했을 때 일부 산화가가 Pt⁰로 이동하는 것을 확인하였다고 언급하였다. 따라서 Ru[1]/TiO₂ cal과 Ru[1]/TiO₂ red의 Ru 산화가를 확인하기 위한 XPS의 Ru 3d 결과는 Figure 7에 나타내었다.

Ftouni 등[23]에 따르면 Ru/TiO₂의 XPS 결과에서 Ru 3d 피크는 C 1s와 겹쳐서 나타난다고 하였다. 이어서 284.8 eV는 C 1s, 283.6 eV는 Ru⁴⁺, 281.3 eV는 여기된 전자로 인한 Ru^{δ+} 그리고 280.0 eV는 금속 Ru⁰에 해당한다고 언급되었다. Figure 7(a)는 Ru[1]/TiO₂ cal의 Ru 3d와 C 1s에 대한 결과를 나타내었다. 284.8 eV에서 C 1s에 해당하는 피크와 288.8 eV에서 C=O에 해당하는 피크를 확인할 수 있었고, 283.6 eV에서 Ru⁴⁺가 존재하는 것을 확인할 수 있었다. Figure 7(b)는 Ru[1]/TiO₂ red의 Ru 3d와 C 1s에 대한 결과를 나타내었다. Ru[1]/TiO₂ cal과 동일하게 C 1s와 C=O에 해당하는 피크를 확인할 수 있었으며, 283.6 eV에서 Ru⁴⁺에 해당하는 피크를 확인하였다. 추가적으로 280.0 eV에서 금속 Ru⁰에 해당하는 피크를 확인하였다. 따라서 Ru[1]/TiO₂ cal은 Ru⁴⁺로 존재함에 따라 주로 RuO₂로 존재하는 것을 확인할 수 있었으며, Ru[1]/TiO₂ red는 Ru⁴⁺에 해당하는 피크의 면적이 감소하고 금속 Ru⁰에 해당하는 피크가 증가함에 따라 일부 RuO₂가 금속 Ru로 환원된 것을 확인할 수 있었다.

Ruan 등[24]에 따르면, O 1s의 결합에너지(binding energy)는 529.9~533.5 eV에서 나타나며, 이는 다양한 산소화합물의 특성 피크가 겹쳐서 나타낸다고 언급하였으며, 530 eV는 격자산소종, 531 eV는 화학 흡

Table 3. O 1s Ratio of Ru[1]/TiO₂ Cal and Ru[1]/TiO₂ Red Catalysts

Catalysts	O _α	O _β	O _γ
Ru[1]/TiO ₂ cal	86.38%	11.45%	2.17%
Ru[1]/TiO ₂ red	59.8%	38.51%	1.69%

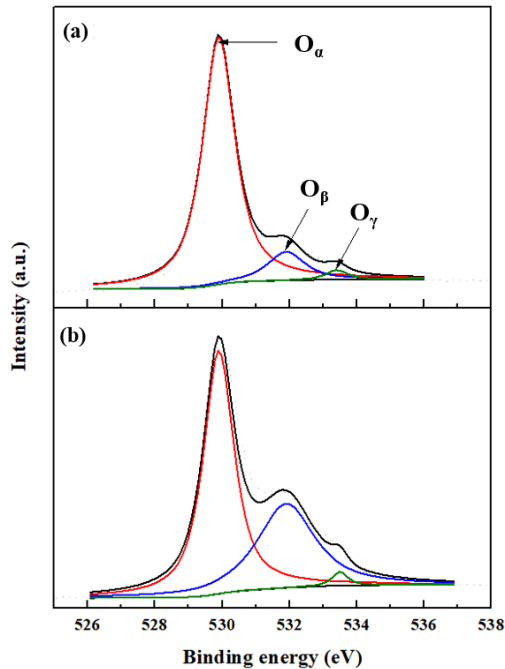


Figure 8. Deconvoluted XPS result of O 1s for Ru[1]/TiO₂ catalysts with different thermal treatment condition. (a) Ru[1]/TiO₂ cal, (b) Ru[1]/TiO₂ red.

착된 산소종 그리고 532 eV는 표면의 -OH기에 의한 산소종으로 언급하였다. 따라서 본 연구에서는 동일하게 O 1s를 분리하였으며, 격자산소종(O_α), 표면 흡착 산소종(O_β), -OH기에 의한 산소종(O_γ)으로 각각 나타내었다. Figure 8은 Ru[1]/TiO₂ cal과 Ru[1]/TiO₂ red의 산소종을 확인하기 위한 O 1s 분석 결과이다. 또한 Table 3은 두 촉매의 피크 분리를 통한 산소종의 비율을 나타내었다.

O 1s 분리 결과 Ru[1]/TiO₂ cal은 O_α가 86.38%로 비율이 가장 높았고 O_β가 11.45%, O_γ가 2.17%를 차지하였다. 또한 Ru[1]/TiO₂ red도 동일하게 O_α가 비율이 가장 높았으나, 59.8%로 Ru[1]/TiO₂ cal에 비하여 비교적 감소한 것을 확인하였으며, O_β가 38.51%로 크게 증가하였고 O_γ는 1.69%를 나타내었다. 따라서 Ru[1]/TiO₂는 환원처리로 인하여 격자산소(O_α)가 표면 흡착 산소종(O_β)으로 이동한 것을 확인할 수 있었다. Cui 등[22]에 따르면, Ru계 촉매에서 표면 흡착 산소종(surface adsorbed oxygen)은 높은 이동성을 갖기 때문에 흡착된 NH₃와 반응하기 쉽다고 언급하였다. 따라서 환원처리로 인한 표면 흡착 산소종(O_β)의 증가는 NH₃ 산화 반응에서 효율 증진에 영향을 미칠 수 있을 것으로 판단된다.

Li 등[25]에 따르면 Ru계 촉매의 H₂-TPR 분석 결과 105 °C는 잘 분산되어 있는 Ru에 대한 피크이며, 125 °C는 다소 분산도가 줄어든 벌크(bulk) Ru에 대한 피크, 150 °C에서 Ru와 지지체의 상호작용(interaction)에 의한 산소종과 RuO₂에 의한 피크라고 언급하였다. 따라서 본 연구에서는 Ru의 분산도 및 환원성을 확인 가능한 H₂-TPR 분

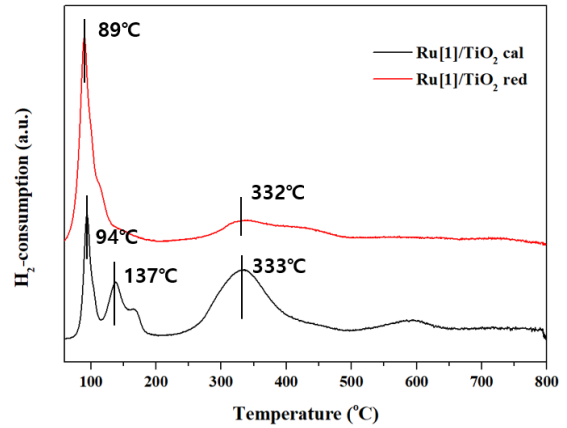


Figure 9. H₂-TPR profiles of Ru[1]/TiO₂ with different thermal treatment condition.

석을 수행하여 Figure 9에 나타내었다.

H₂-TPR 분석 결과 Ru[1]/TiO₂ cal은 94, 137, 333 °C에서 피크를 확인할 수 있었으며, 이전 선행연구 결과에 따라 94 °C는 잘 분산되어 있는 Ru 피크로 판단되며, 137 °C는 분산도가 감소한 벌크 Ru에 의한 피크로 판단되고, 333 °C는 TiO₂ 표면 산소로 판단된다[26]. 반면에 Ru[1]/TiO₂ red는 89, 334 °C에서 피크를 확인할 수 있었으며, 89 °C는 잘 분산되어 있는 Ru 피크로 판단되고, 332 °C는 TiO₂ 표면 산소로 판단된다. 이러한 결과에 따라 Ru[1]/TiO₂ cal 촉매에서 관찰되던 벌크 Ru 종은 환원처리 함에 따라 고분산되어 H₂-TPR에서 낮은 온도로 피크가 이동하는 것을 확인할 수 있었고, 이는 더 낮은 온도에서 이용 가능한 산소의 양이 더 많은 것으로 판단할 수 있었다. 따라서 Ru[1]/TiO₂ red는 환원처리로 인하여 Ru[1]/TiO₂ cal에 비하여 더 낮은 비표면적을 갖고 있음에도 불구하고 우수한 분산 특성을 갖고, 암모니아 산화 반응에 유리한 표면 흡착 산소종(O_β)가 증가함에 따라 우수한 NH₃ 전환율 및 NH₃의 N₂ 전환율을 갖는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Ru[1]/TiO₂ 촉매 제조 시 소성/환원 조건에 따른 암모니아 산화 효율을 비교하였다. Ru[1]/TiO₂의 열처리 조건은 air 분위기에서 400 °C 온도로 4 h 동안 소성한 촉매와 해당 촉매를 30% H₂/N₂ 분위기에서 600 °C 온도로 1 h 동안 환원한 촉매로 선정하였다. 환원 분위기에서 제조된 Ru[1]/TiO₂ red는 소성 분위기에서 제조된 Ru[1]/TiO₂ cal에 비하여 우수한 NH₃ 전환율 및 NH₃의 N₂ 전환율을 나타내었다. 따라서 BET, XRD, TEM, XPS, H₂-TPR 분석을 통하여 물리·화학적 특성을 확인하였으며, 이에 대한 결과를 아래와 같이 나타내었다.

1. BET 분석 결과 Ru[1]/TiO₂ red는 Ru[1]/TiO₂ cal에 비하여 낮은 비표면적을 나타내었으나, XRD, TEM 결과 활성금속 Ru이 더 고르게 분산됨을 확인할 수 있었다.

2. Ru[1]/TiO₂ red는 활성금속 Ru이 고르게 분산됨에 따라 암모니아 산화 효율에 영향을 미치는 표면 흡착 산소종(O_β)이 증가하는 것을 확인하였으며, H₂-TPR 결과 해당 산소종은 비교적 더 낮은 온도에서 산소를 이용할 수 있었다.

이러한 결과를 바탕으로 Ru[1]/TiO₂ 촉매의 열처리 조건 중 H₂를 이용한 환원은 활성금속의 분산도와 표면 흡착 산소종(O_β) 비율을 크게

증진시켰으며, 이는 NH₃-SCO 효율에 영향을 미치는 것을 확인하였다.

감 사

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

References

- 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).
- J. Y. Lee, S. B. Kim, and S. C. Hong, Characterization, and reactivity of natural manganese ore catalysts in the selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen, *Chemosphere*, **50**, 1115-1122 (2003).
- M. J. Lippits, A. C. Gluhoi, and B. E. Nieuwenhuys, A comparative study of the selective oxidation of NH₃ to N₂ over gold, silver and copper catalysts and the effect of addition of Li₂O and CeO_x, *Catal. Today*, **137**, 446-452 (2008).
- S. A. C. Carabineiro, A. V. Matveev, V. V. Gorodetskii, and B. E. Nieuwenhuys, Selective oxidation of ammonia over Ru(0001), *Surf. Sci.*, **555**, 83-93 (2004).
- R. Q. Long and R. T. Yang, Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over Fe₂O₃-TiO₂ prepared with a Sol-Gel method, *J. Catal.*, **207**, 158-165 (2002).
- Q. Zhang, H. Wang, P. Ning, Z. Song, and Y. Duan, *In situ* DRIFTS studies on CuO-Fe₂O₃ catalysts for low temperature selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen, *Appl. Surf. Sci.*, **419**, 733-743 (2017).
- C. M. Hung, Synthesis, characterization and performance of CuO/La₂O₃ composite catalyst for ammonia catalytic oxidation, *Powder Technol.*, **196**, 56-61 (2009).
- S. M. Lee, H. H. Lee, and S. C. Hong, Influence of calcination temperature on Ce/TiO₂ catalysis of selective catalytic oxidation of NH₃ to N₂, *Appl. Catal. B: Environ.*, **470**, 189-198 (2014).
- J. G. Amores, V. S. Escibano, 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).
- G. Olofsson, A. Hinz, and A. Andersson, A transient response study of the selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen on Pt/CuO/Al₂O₃, *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 4113-4123 (2004).
- L. Zhang and H. He, Mechanism of selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over Ag/Al₂O₃, *J. Catal.*, **268**, 18-25 (2009).
- X. Cui, L. Chen, Y. Wang, H. Chen, W. Zhao, Y. Li, and J. Shi, Fabrication of hierarchically porous RuO₂-CuO/Al-ZrO₂ composite as highly efficient catalyst for ammonia-selective catalytic oxidation, *ACS Catal.*, **4**, 2195-2206 (2014).
- G. J. Kim, D. W. Kwon, J. H. Shin, K. W. Kim, and S. C. Hong, Influence of the addition of vanadium to Pt/TiO₂ catalyst on the selective catalytic oxidation of NH₃ to N₂, *Environ. Tech.*, **40**, 2588-2600 (2019).
- J. P. Ramirez, N. Lopez, and E. V. Kondratenko, Pressure and materials effect on the selectivity of RuO₂ in NH₃ oxidation, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 16660-16668 (2010).
- G. J. Kim, D. W. Kwon, and S. C. Hong, Effect of Pt particle size and valence state on the performance of Pt/TiO₂ catalysts for CO oxidation at room temperature, *J. Chem. Eng. Jap.*, **120**, 17996-18004 (2016).
- L. Gang, B. G. Anderson, J. van Grondelle, and R. A. van Santen, Low temperature selective oxidation of ammonia to nitrogen on silver-based catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.*, **40**, 101-110 (2003).
- J. Xu, X. Su, H. Duan, B. Hou, Q. Lin, X. Liu, X. Pan, G. Pei, H. Geng, Y. Huang, and T. Zhang, Influence of pretreatment temperature on catalytic performance of rutile TiO₂-supported ruthenium catalyst in CO₂ methanation, *J. Catal.*, **333**, 227-237 (2016).
- 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 TiO₂ from titanium dioxide precursor powders synthesized by a sol-gel process, *Ceram. INT.*, **42**, 13136-13143 (2016).
- N. Aranda-Perez, M. P. Ruiz, J. Echave, and J. Faria, Enhanced activity and stability of Ru-TiO₂ rutile for liquid phase ketonization, *Appl. Catal. A: Gen.*, **531**, 106-118 (2017).
- 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).
- V. P. Londhe, V. S. Kamble, and N. M. Gupta, Effect of hydrogen reduction on the CO adsorption and methanation reaction over Ru/TiO₂ and Ru/Al₂O₃ catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **121**, 33-44 (1997).
- X. Cui, L. Chen, Y. Wang, H. Chen, W. Zhao, Y. Li, and J. Shi, Fabrication of hierarchically porous RuO₂-CuO/Al-ZrO₂ composite as highly efficient catalyst for ammonia-selective catalytic oxidation, *ACS Catal.*, **4**, 2195-2206 (2014).
- J. Ftouni, A. Munoz-Murillo, A. Goryachev, J. P. Hofmann, E. J. M. Hensen, L. Lu, C. J. Kiely, P. C. A. Bruijninckx, and B. M. Weckhuysen, ZrO₂ is preferred over TiO₂ as support for the Ru-catalyzed hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone, *ACS Catal.*, **6**, 5462-5472 (2016).
- 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).
- 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).
- S. S. Kim, H. H. Lee, S. C. Hong, The effect of the morphological characteristics of TiO₂ supports on the reverse water-gas shift reaction over Pt/TiO₂ catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.*, **119-120**, 100-108 (2012).