

# WSbTi의 소성온도에 따른 VWSbTi 촉매의 NH<sub>3</sub>-SCR 효율 연구

어은겸 · 신중훈 · 홍성창\*,†

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, \*경기대학교 환경에너지공학과  
(2021년 12월 2일 접수, 2021년 12월 22일 수정, 2022년 1월 7일 채택)

## A Study on the NH<sub>3</sub>-SCR Activity of the VWSbTi According to the Calcination Temperature of WSbTi

Eun Gyeom Eo, Jung Hun Shin 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 December 2, 2021; Revised December 22, 2021; Accepted January 7, 2022)

### 초 록

본 연구에서는 NH<sub>3</sub>-SCR에서 VWTi촉매의 저온 탈질효율 증진을 위해 Sb를 첨가하여 실험을 수행하였으며 Sb 첨가에 있어 다양한 소성온도(400~700 °C)에서 제조하였다. NH<sub>3</sub>-SCR 실험 결과 Sb 소성온도 500~600 °C에 해당하는 VWSbTi(500)와 VWSbTi(600) 촉매가 300 °C 이하의 저온에서 가장 우수한 탈질성능을 나타냈으며, 소성온도에 따른 물리화학적 특성을 확인하고자 BET, XRD, Raman, XPS, H<sub>2</sub>-TPR, NH<sub>3</sub>-TPD 분석을 수행하였다. VWSbTi(500)와 VWSbTi(600)의 경우 W=O종의 생성에 따라 암모니아 산점이 증가하였으며 텅스텐의 전자밀도 증가에 따른 우수한 redox 특성으로 저온에서 우수한 활성을 나타내었다. 또한 VWSbTi(700)의 경우 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결정구조가 형성되어 활성이 저하됨에 따라 Sb 첨가과정에 있어 최적의 소성온도를 확인하였다.

### Abstract

In this study, an experiment was performed by adding Sb during NH<sub>3</sub>-selective catalytic reduction (NH<sub>3</sub>-SCR) while varying calcination temperatures from 400 to 700 °C to improve the low temperature denitrification efficiency of VWTi catalyst. As a result, VWSbTi(500) and VWSbTi(600) catalysts corresponding to Sb calcination temperatures of 500~600 °C showed the best denitrification performance at low temperatures below 300 °C. BET, XRD, Raman, XPS, H<sub>2</sub>-TPR, and NH<sub>3</sub>-TPD analyses were performed in order to confirm physicochemical properties according to the calcination temperature. In the case of VWSbTi(500) and VWSbTi(600), an acid site increased with the generation of W=O species, and superb activity at low temperatures was exhibited due to the excellent redox characteristics and increase in electron density of tungsten. Furthermore, in the case of VWSbTi(700), as the crystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> structure was formed, the denitrification efficiency decreased. Thus the optimum calcination temperature during Sb addition process was confirmed.

**Keywords:** SCR, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>, Sb, Catalyst

## 1. 서 론

환경문제를 일으키는 대표적인 대기오염물질로 황산화물(SO<sub>x</sub>), 질소산화물(NO<sub>x</sub>), 암모니아(NH<sub>3</sub>) 등이 있다. 이 중 질소산화물(NO<sub>x</sub>)은 초미세먼지(PM<sub>2.5</sub>), 산성비, 광화학스모그를 유발하는 2차 오염물질이다. 초미세먼지(PM<sub>2.5</sub>)의 경우 대기 중으로 배출된 질소산화물이 암모니아 등과 반응하여 형성되며 환경뿐만 아닌 인체에도 피해를 입

힌다[1]. 따라서 이러한 대기오염 문제는 세계적으로 심각한 사회문제로 이어지고 있으며 국내에서는 대기환경보전법에 따라 대기배출허용기준이 강화되고 있는 실정이다. 현재까지 질소산화물 제거 방법 중 선택적 촉매 환원법이 가장 많이 사용되고 있으며 NH<sub>3</sub>-SCR은 환원제로 암모니아를 이용하여 질소산화물을 인체에 무해한 N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 제거시키는 기술이다. 일반적으로 NH<sub>3</sub>-SCR은 바나듐계 및 zeolite계 촉매가 상용화되어 있으며[2], 그 중 고정원에서의 질소산화물을 처리하기 위하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>가 주로 사용되고 있다. 그러나 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>는 300~400 °C의 온도범위에서 NO<sub>x</sub> 전환율 90% 이상으로 높은 탈질성능을 나타내지만 300 °C 이하의 저온영역에서 성능이 저하된다. 따라서 최근 규제가 강화됨에 따라 저온영역의 NH<sub>3</sub>-SCR 효율을 높이기 위해 조촉매에 대한 연구가

† Corresponding Author: Kyonggi University  
Department of Environmental Energy Systems Engineering, Suwon 16227 Korea  
Tel: +82-31-249-9744 e-mail: schong@kyonggi.ac.kr

지속적으로 진행되고 있다.

Kim 등[3]은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>에 안티몬을 조촉매로 첨가할 경우 전자 및 산화환원 특성이 증진되어 저온의 NH<sub>3</sub>-SCR 반응 효율이 증가하는 것을 확인 하였으며, Kim 등[4]에 따르면 VWTi에 안티몬을 첨가한 VWSbTi는 표면 흡착 산소 종의 증가로 인해 redox 특성이 증진되어 우수한 효율을 나타낸 것으로 보고되어 있다. 그러나 앞선 연구의 촉매 제조 조건에 있어서 구체적인 안티몬 소성온도에 대한 언급이 없으며 Kim 등[4]은 안티몬 첨가 시 600 °C로 소성하여 제조하였다. 따라서 현재 VWSbTi의 제조조건에 따른 반응활성 영향을 고찰한 연구가 부족하다.

선행연구에 따르면 촉매 제조과정에 있어 소성온도는 촉매의 특성 및 반응활성에 영향을 미치는 요소라고 하였으며[5,6], Choi 등[7]은 고온의 소성온도 조건에서 촉매의 응집현상에 의해 비표면적이 크게 감소되어 탈질능력이 저하되는 것을 확인하였다.

따라서 본 연구에서는 VWSbTi 제조조건에 있어 소성온도에 따른 촉매의 물리화학적 특성과 저온 탈질효율에 미치는 영향연구를 수행하였다. 안티몬을 첨가한 촉매의 소성온도에 따른 특성을 분석하기 위하여 BET, XRD, Raman, XPS, H<sub>2</sub>-TPR 분석을 수행하였으며 낮은 농도의 산소에 따른 탈질성능을 비교하였다. 또한 NH<sub>3</sub>-TPD를 이용하여 암모니아 흡착량에 따른 저온 활성 증진의 상관성을 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매의 제조

본 연구에 사용된 촉매는 바나듐계 촉매로서 TiO<sub>2</sub> 지지체를 이용하여 습윤침침법(wet impregnation method)으로 제조하였다. TiO<sub>2</sub> 전구체는 anatase 구조를 갖는 DT51 (Tronox Co.)을 이용하였으며 활성금속 바나듐 전구체는 ammonium metavanadate (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>; Aldrich chemical Co.)를 사용하였다.

본 연구에서는 W과 Sb를 첨가한 VWTi 및 VWSbTi 촉매를 사용하였으며 촉매의 명칭은 Sb 첨가와 첨가되는 과정에서 소성온도 조절에 따라 VWTi와 VWSbTi(x00)으로 표기하였다. 이때 텅스텐 전구체의 경우 ammonium metatungstate hydrate [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O, Sigma Aldrich Chemical Co.]를 사용하였고 안티몬 전구체의 경우 antimony acetate [Sb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>, Alfa Aesar Co.]를 사용하였다. 제조방법은 Figure 1에 나타내었으며 제조방법에 있어서 먼저 텅스텐 및 안티몬을 TiO<sub>2</sub>에 담지하여 소성온도를 조절하였으며 WTi와 WSbTi(x00)를 제조한 후 바나듐을 담지하여 VWTi, VWSbTi(x00)를 제조하였다. WTi 및 WSbTi(x00)를 제조하는 방법으로 텅스텐 및 안티몬을 TiO<sub>2</sub> 중량비로 각각 5 wt.%, 2 wt.% 계산한 후 증류수에 용해시켰으며 W의 경우 낮은 용해도로 인하여 60 °C로 가열된 증류수에 용해시켰다. 용해된 텅스텐과 안티몬 용액은 TiO<sub>2</sub>에 담지하여 슬러리 형태로 1 h 이상 혼합시킨 후 제조된 슬러리를 rotary vacuum evaporator (Eyela CO. N-N series)를 사용하여 진공상태에서 65 °C, 65 mmHg의 조건으로 수분을 증발시킨다. 그 후 103 °C dry oven으로 24 h 이상 촉매 내 잔여수분을 건조한 후 tubular furnace를 이용하여 air 분위기에서 10 °C/min의 승온속도로 다양한 소성 조건까지 온도를 상승시키고 4 h 열처리하였다. 다음 VWTi, VWSbTi(x00)를 제조하는 방법으로 제조된 WTi, WSbTi(x00)에 바나듐 전구체를 첨가하였다. 바나듐 전구체는 60 °C로 가열시킨 증류수에 앞서 제조된 WTi, WSbTi(x00) 중량비로 2 wt.% 교반하였다. 또한 용해도 증가를 위해 oxalic acid [(COOH)<sub>2</sub>, Aldrich chemical Co.]를 1:1 mole 비율로 주입하여 pH 2.5 가 될 때까지 교반하였다. 용해된 바나듐 용액은 WTi와 WSbTi(x00)

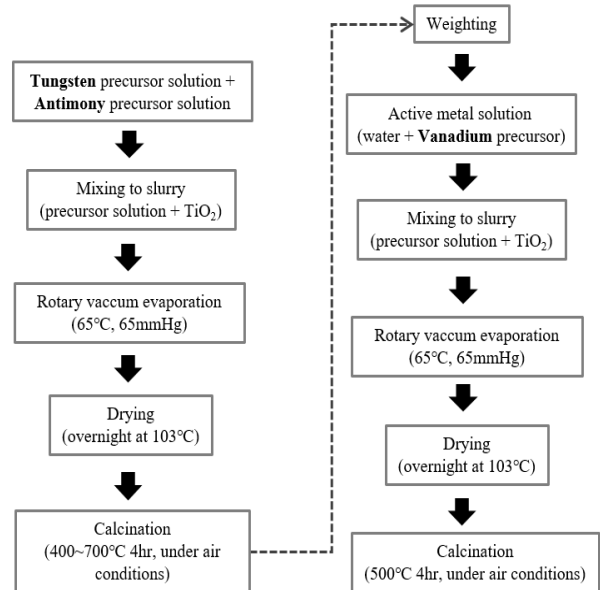


Figure 1. Flow diagram for the VWSbTi catalyst production.

에 혼합하여 슬러리를 제조하고 rotary vacuum evaporator (Eyela CO. N-N series)를 사용하여 65 °C, 65 mmHg의 진공으로 수분을 증발시킨 후 잔여수분을 건조시켰다. 건조된 촉매는 air 분위기 하에서 10 °C/min으로 500 °C까지 승온하여 4 h 유지하였다.

### 2.2. 실험장치 및 방법

본 연구에서는 NH<sub>3</sub>-SCR 반응 실험을 수행하기 위하여 가스 주입부, 반응 부, 분석 부로 구성되어진 연속 흐름형 고정층 반응기를 사용하였으며, 그에 따른 모식도를 Figure 2에 나타내었다. 가스 주입부에서는 반응기 내부로 NO, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> gas를 주입하였으며, 각각의 가스 용기로부터 MFC (mass flow controller)를 이용하여 유량을 조절하였다. 수분은 dual jacket 형태의 bubbler를 통하여 공급하였으며, bubbler 외부에 서큘레이터(circulator)를 이용하여 물을 40 °C로 유지함으로써 일정한 양의 수분을 주입하였다. 또한 가스 주입부에 있어서 수분이 응축되지 않고 다른 가스와 균일하게 혼합되도록 예열라인을 통해 온도를 180 °C로 유지하였다. 반응 부에서 reactor는 내경 8 mm, 높이 650 mm의 석영관을 사용하였으며, 반응기 온도는 K-type thermocouple과 PID controller를 이용하여 제어하였다. 반응 부 후단에서는 H<sub>2</sub>O trap을 통과시켜 수분을 제거한 후, NDIR 분석기(ZRE gas analyzer; Fuji Electronic Co.)를 이용하여 반응 전/후의 NO, N<sub>2</sub>O 농도를 측정하였다. NO<sub>2</sub>의 농도는 검지관(9L, Gastec Co.)을 사용하였고, NH<sub>3</sub>의 농도는 검지관(3L, 3La, 3M, Gastec Co.)을 이용하여 측정하였다. 본 연구의 실험을 수행하기에 앞서 N<sub>2</sub> balance 하에 NO, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> gas를 혼합하여 반응부로 흐르게 하였으며 O<sub>2</sub>의 농도를 30 ppm, 3 vol.%의 농도로 조절하여 산소 농도에 따른 탈질효율 영향을 확인하였다. 수분의 농도는 6 vol.%로 하였으며 탈질성능 비교 시 촉매의 입자 크기는 300~650 μm로 조절하였다.

실험 방법은 제조한 VWTi, VWSbTi(x00) 촉매를 일정한 크기로 유지하기 위해 sieving하여 석영관에 충전한 후 촉매의 안정화를 위해 400 °C의 공기 분위기에서 30 min 동안 전 처리하였다. 전 처리 후, 일정 농도의 NO, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O를 반응기 내로 주입한 후 생성물의 농도가 정상상태(steady-state)에 도달하였을 때의 농도를 NDIR 분

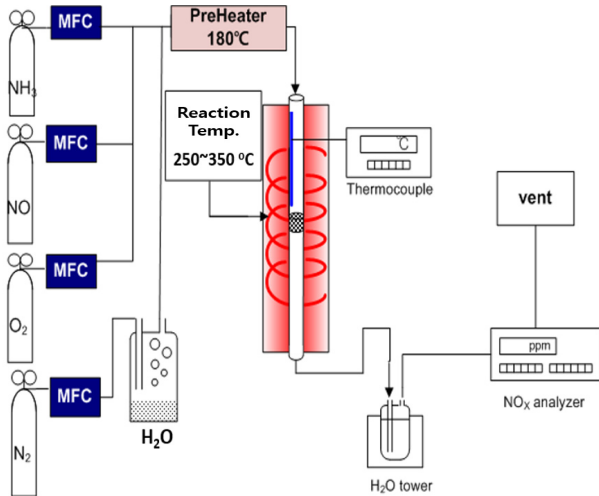


Figure 2. The schematic diagram of experimental equipments.

석기(ZRE gas analyzer, Fuji Electric Co.)를 이용하여 측정하였다. 각 촉매의 반응활성은 NOx conversion으로 나타내었으며, 식 (1)과 같이 정의하였다.

$$\text{NOx conversion (\%)} = \frac{C_{\text{inlet NOx}} - C_{\text{outlet NO}} - C_{\text{outlet NO}_2}}{C_{\text{inlet NOx}}} \times 100 \quad (1)$$

### 2.3. 촉매의 특성 분석

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

촉매의 비표면적을 측정하고자 Micromeritics Co.의 ASAP 2010C를 사용하였으며 BET (Brunauer-Emmett-Teller)식을 이용하여 비표면적을 구하였다. 이 때 각각의 시료는 110 °C에서 3~5 h 동안 진공상태로 가스를 제거한 후 분석하였다. 또한 pore size distribution은 Kelvin 식을 통해 유체의 meniscus의 평균반경과 상대압력에서의 흡착 층의 두께를 이용하여 세공의 크기를 계산하는 방법인 BJH (Barrett-Joyner-Halenda)법을 이용하여 계산하였다.

#### 2.3.2. XRD

촉매의 결정구조를 확인하기 위한 XRD 분석은 X'Pert PRO MRD (PAN analytical Co.)를 이용하여 분석을 수행하였다. Radiation source는 Cu Ka ( $\lambda=1.5056 \text{ \AA}$ ) 사용하였고, X-ray generator는 30 kW, monochromator는 사용하지 않았다.  $2\theta$ 는 10~90°의 범위를 6°/min 주사속도로 측정하였다.

#### 2.3.3. Raman

촉매의 구조분석을 위한 Raman spectra 분석은 Horiba jobin yvon Co.의 LabRAM HR UV/VIS/NIR을 사용하였으며 Laser multiline power는 300 mW, resolution은 10  $\text{cm}^{-1}$ 에서 측정하였다.

#### 2.3.4. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

XPS 분석은 VG Scientific Co.의 ESCALAB 210을 사용하였으며, excitation source로써 monochromate Al K $\alpha$  (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.

#### 2.3.5. H<sub>2</sub>-TPR (H<sub>2</sub>-Temperature Programmed Reduction)

촉매의 산화환원능력을 확인하기 위하여 분석기는 2920 Autochem (Micromeritics)을 사용하였으며 농도측정을 위한 detector는 TCD (Thermal Conductivity Detector)를 사용하였다. 측정에 앞서 100  $\mu\text{m}$  이하로 분쇄된 0.3 g의 촉매를 충전 한 후, 촉매표면의 수분 및 불순물 제거와 촉매를 활성화시키기 위해서 5 vol.% O<sub>2</sub>/He 50 cc/min을 흘리며 400 °C까지 10 °C/min으로 승온한 후 30 min 동안 유지하였다. 다음으로 60 °C로 하온한 후 10 vol.% H<sub>2</sub>/Ar 가스를 90 min 동안 공급하면서 촉매표면의 흡·탈착을 안정화시켰다. 이후 10 vol.% H<sub>2</sub>/Ar 가스를 50 cc/min을 지속적으로 흘리며 10 °C/min의 승온 속도로 800 °C까지 승온하여 TCD로 소모된 H<sub>2</sub>의 농도를 확인하였다.

#### 2.3.6. NH<sub>3</sub>-TPD (NH<sub>3</sub>-Temperature Programmed Desorption)

NH<sub>3</sub>의 흡착능력을 평가하기 위해 측정에 앞서 100  $\mu\text{m}$  이하로 분쇄된 0.3 g의 촉매를 충전 한 후, 100  $\mu\text{m}$  이하로 분쇄된 0.3 g의 촉매를 충전 한 후, 촉매표면의 수분 및 불순물 제거와 촉매를 활성화시키기 위해서 5 vol.% O<sub>2</sub>/He를 50 cc/min 흘리며 400 °C까지 10 °C/min으로 승온한 후 30 min 동안 유지하였다. 다음으로 60 °C로 하온한 후 5 vol.% NH<sub>3</sub>/Ar으로 1 h 촉매에 NH<sub>3</sub>를 흡착시키고, Ar으로 purging하며 90 min 동안 물리 흡착된 NH<sub>3</sub>를 배제시켰다. 이후 Ar 50 cc/min을 지속적으로 흘리며 10 °C/min의 승온속도로 700 °C까지 승온하며 quadrupole mass (200M)를 이용하여 탈착되는 NH<sub>3</sub>를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

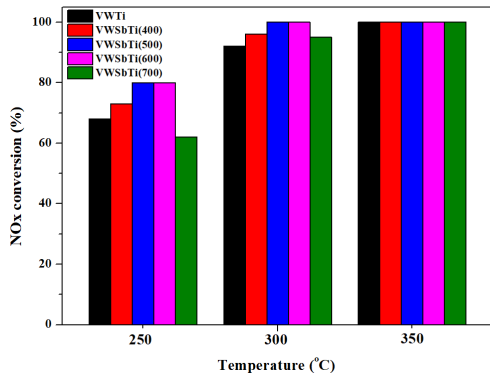
### 3.1. Sb 소성온도에 따른 VWSbTi 촉매의 NH<sub>3</sub>-SCR 반응 특성

Lai 등[8]에 따르면 촉매는 제조방법에 따라 촉매의 구조가 결정되며 NH<sub>3</sub>-SCR 반응활성에 영향을 미친다고 주장하였다. 따라서 본 연구에서는 안티몬의 소성온도를 조절하여 촉매의 탈질성능 영향을 확인하기 위해 실험을 수행하였다. 안티몬의 소성온도 최적화에 있어서 400~700 °C 까지 제어하여 촉매를 제조하였으며 그에 따른 촉매의 탈질성능을 Figure 3에 나타내었다. 실험조건은 NOx 800 ppm, NH<sub>3</sub>/NOx ratio 1.0, H<sub>2</sub>O 6 vol.%, O<sub>2</sub> 3 vol.%, S.V 180,000 h<sup>-1</sup>으로 진행하였으며 반응온도는 저온에서의 활성을 확인하기 위해 250~350 °C에서 측정하였다. 실험 결과 VWTi의 활성과 비교하였을 때 안티몬을 첨가한 VWSbTi(x00)는 300 °C 이하의 저온 활성이 증진되었으며 600 °C에서 소성온도 증가에 따라 저온 활성이 증진되는 경향을 보였다. 특히 VWSbTi(500)와 VWSbTi(600)의 경우 반응온도 300 °C에서 100%, 250 °C에서 80% 이상의 탈질성능을 나타내었다. 그러나 VWSbTi(700)는 반응온도 350 °C까지 100%의 효율을 보였으나 반응온도 250 °C 이하의 저온에서 65% 이하의 효율로 탈질성능이 급격히 감소하였다. 이에 따라 VWSbTi(x00)은 안티몬 소성온도 500, 600 °C에서 가장 우수한 탈질효율을 나타내는 것을 확인하였다.

### 3.2. Sb 소성온도에 따른 VWSbTi 촉매의 물리화학적 특성

#### 3.2.1. VWSbTi 촉매의 구조적 특성

본 연구에서는 안티몬 소성온도에 따른 VWSbTi 촉매의 비표면적 변화를 확인하기 위해 BET 분석을 수행하였다. 분석 결과는 Table 1에 나타내었으며 비표면적과 총 기공 부피, 평균 기공 지름은 각각



**Figure 3.** The effect of antimony calcined temperature over VWTi and VWSbTi(x00) catalysts on NH<sub>3</sub>-SCR reaction (NOx: 800 ppm, NH<sub>3</sub>/NOx: 1.0, O<sub>2</sub>: 3 vol.%, H<sub>2</sub>O: 6 vol.%, S.V: 180,000 h<sup>-1</sup>).

S<sub>BET</sub>, V<sub>p</sub>, d<sub>p</sub>로 표기하였다. 먼저 비표면적과 총 기공 부피를 확인한 결과 VWTi는 각각 62.446 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, 0.3414 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>를 나타냈으며 안티몬 소성온도를 조절한 VWSbTi(400~600)의 경우 62.749 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, 63.033 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, 63.964 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>로 안티몬 첨가 및 소성온도 증가에 따라 비표면적이 증가하는 경향을 보였으나 그 차이는 미미하였다. 따라서 비표면적과 탈질성능과의 큰 상관관계를 나타내지 않는 것으로 판단되었다. 또한 평균 기공 지름의 경우 VWTi는 16.06 nm, VWSbTi(400~600)는 10.7 nm로 안티몬 첨가에 따라 기공의 크기가 감소되는 경향을 보였으나 비표면적에 영향을 미치지 않았으며 탈질성능이 저하된 VWSbTi(700)를 분석한 결과 비표면적과 총 기공 부피는 47.213 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, 0.3113 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>로 나타났으며 평균 기공 지름은 21.3 nm로 나타났다. 이는 고온의 열처리로 인해 평균 기공 지름에 영향을 미친 것으로 판단되며 총 기공 부피의 감소는 비표면적 감소로 이어진 것으로 확인되었다.

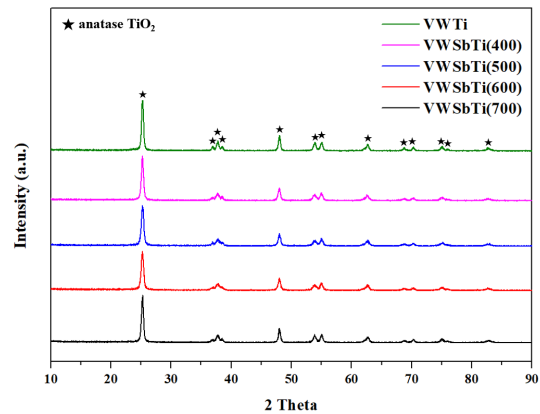
다음으로 안티몬 첨가 시 소성온도에 따른 촉매 구조의 영향을 확인하기 위해 XRD, Raman 분석을 수행하였다. Saleh 등[9]에 따르면 V/Ti는 온도에 크게 의존하여 anatase TiO<sub>2</sub>는 rutile TiO<sub>2</sub>로의 결정구조 변화를 야기할 수 있다고 주장하였다. 또한 Zong 등[10]은 anatase TiO<sub>2</sub>의 회절피크가 25.3°, 37.8°, 48.0°, 53.9°, 55.1°, 62.7°, 68.8°, 70.3°, 75.0°, 82.7°에서 관찰된다고 언급하였다. Figure 4에 나타난 XRD 분석 결과 비교된 모든 촉매에서 anatase TiO<sub>2</sub> peak가 관찰되었으며 700 °C 소성온도 하에 제조된 촉매에서도 rutile TiO<sub>2</sub>로의 구조 변화가 나타나지 않았다. 또한 활성금속 및 조촉매에 따른 결정구조는 지지체에 미량 담지되어 관찰되지 않은 것을 확인하였다.

한편, Qiu 등[11]에 따르면 crystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 형성은 TiO<sub>2</sub> 지지체와 활성금속의 상호작용을 약하게 하고 그에 따라 산화환원 특성 및 활성 저하를 초래한다고 하였다. 따라서 안티몬 첨가 및 소성온도에 따른 활성금속과 조촉매의 명확한 구조변화를 확인하기 위해 raman spectroscopy 분석을 수행하였다.

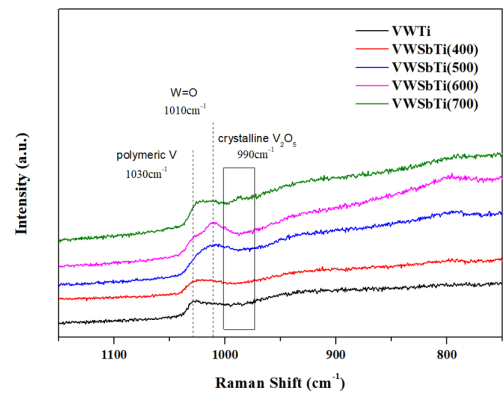
Raman spectroscopy 분석 결과는 Figure 5에 나타내었다. VWTi 및 VWSbTi(x00)에서 전반적으로 1030 cm<sup>-1</sup>에서 polymeric vanadium peak가 나타났으며 VWTi의 경우 1010 cm<sup>-1</sup>에서의 W=O peak이 크게 나타나지 않았으나 안티몬 첨가 시 W=O peak이 증가하는 경향을 보였다. 특히 안티몬 소성온도가 600 °C인 VWSbTi(600)에서 가장 크게 나타났다. 또한 VWSbTi(700)의 경우 990 cm<sup>-1</sup> 부근에서 crystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> peak가 관찰되었으며 활성금속의 결정화로 인해 활성이 저하된

**Table 1.** BET Surface Area of VWTi and VWSbTi(x00) Catalyst

Catalyst	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	d <sub>p</sub> (nm)
VWTi	62.446	0.3414	16.06
VWSbTi(400)	62.749	0.4208	10.7
VWSbTi(500)	63.033	0.3675	10.7
VWSbTi(600)	63.964	0.3525	10.7
VWSbTi(700)	47.213	0.3113	21.3



**Figure 4.** XRD spectra of VWTi and VWSbTi(x00) catalyst.



**Figure 5.** Raman spectra of VWTi and VWSbTi(x00) catalyst.

것으로 판단된다.

### 3.2.2. VWSbTi 촉매의 산화가 영향 연구

NH<sub>3</sub>-SCR반응에서 촉매 원소의 산화상태는 반응활성에 중요한 요소이다. 따라서 안티몬 첨가에 따른 촉매의 산화상태를 분석하기 위해 XPS 분석을 수행하였다.

우선 바나듐 산화상태를 Figure 6(a)와 Table 2에 나타내었다. Zhao 등[12]에 따르면 바나듐은 주로 촉매 표면에서 화학양론종인 V<sup>5+</sup> 및 비화학양론종인 V<sup>4+</sup> 상태로 존재하며 V<sup>5+</sup>2p<sub>3/2</sub>, V<sup>4+</sup>2p<sub>3/2</sub> spectra에 해당하는 binding energy는 각각 517.3 eV, 516.3 eV peak를 따른다고 언급하였다. 또한 V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> 비율이 증가할수록 전자가 낮은 활성화 에너지(Ea)로 이동하여 탈질효율이 증가한다고 주장하였다. 따라서 촉매 내 V<sup>4+</sup>종의 비율을 확인하기 위해 V 2p peak에 해당하는 V<sup>4+</sup>/V<sub>total</sub>을 계산하였을 때 VWTi의 V<sup>4+</sup>종의 비율은 45.83%로 나타났으며

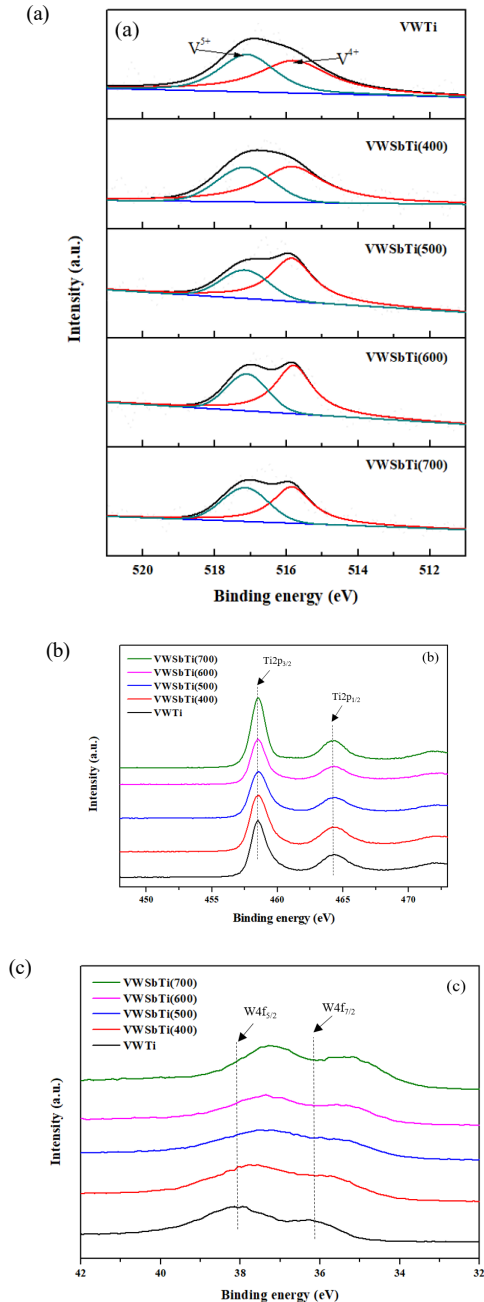


Figure 6. XPS spectra of VWTi and VWSbTi(x00) catalysts [(a) V 2p of VWTi, (b) Ti 2p of VWTi, (c) W 4f of VWTi].

VWSbTi(x00)의 소성온도 증가에 따라  $V^{4+}$ 종의 비율이 각각 46.82, 48.58, 49.67%로 증가하는 경향을 보였다. VWSbTi(700)의 경우 44.33%으로 가장 낮은  $V^{4+}$ 종의 비율은 crystalline  $V_2O_5$ 종의 형성으로 감소한 것으로 판단되며 이로 인해 탈질성능 저하로 이어진 것으로 판단된다. Ti의 산화물의 경우  $Ti_2p_{3/2}$ 와  $Ti_2p_{1/2}$ 에 해당하는 458, 464 eV에서 peak가 관찰되었으며 비교된 모든 촉매에서 명확한 차이가 확인되지 않았다[13]. Ti에 대한 결과는 Figure 6(b)에 나타내었다.

이후 안티몬 첨가에 따른 촉매의 텅스텐 산화상태를 비교하였다. Chen 등[14]은 텅스텐의 산화상태에 있어서 W 4f<sub>7/2</sub> 및 W 4f<sub>5/2</sub> spectra에 해당하는  $W^{6+}$ 종은 36.1, 37.8 eV에 나타난다고 언급하였다. Figure

Table 1. BET Surface Area of VWTi and VWSbTi(x00) Catalyst

Catalyst	$V^{4+}/V_{total}(\%)$
VWTi	45.83
VWSbTi(400)	46.82
VWSbTi(500)	48.58
VWSbTi(600)	49.67
VWSbTi(700)	44.33

6(C) 결과에 따르면 텅스텐 산화물의 경우 안티몬 첨가 시  $W^{6+}$ 종의 피크가 전체적으로 binding energy가 낮은 쪽으로 이동되는 것을 확인할 수 있었다. Shin 등[15]에 따르면  $WO_3$ 종의 낮은 energy level로의 이동은 텅스텐과 안티몬의 상호작용으로 인한 표면전자밀도의 증가로 판단하였다. Figure 6(C)에 있어서  $W^{6+}$ 종의 binding energy shift는 텅스텐과 안티몬의 상호작용으로 인해 텅스텐의 전자밀도가 증가하여 발생한 것으로 판단되었다. 또한 안티몬의 소성온도 제어에 따른 텅스텐 산화물을 확인하였을 때 소성온도 500~600 °C까지 binding energy가 감소하는 경향을 나타내었다. 이에 따라 VWSbTi의 제조에 있어서 안티몬 소성온도 500~600 °C가 가장 최적의 소성조건인 것으로 판단된다.

### 3.2.3. VWSbTi 촉매의 redox 특성 연구

앞서 특정한 소성온도에 대한 전자밀도의 증가를 확인하였으며 전자밀도의 증가는 산소이동성에 영향을 미친다. 따라서 Sb 소성온도에 따른 산소전달특성을 확인하기 위해  $H_2$ -TPR 분석을 수행하였다. 먼저 W-Ti 결합에 따른 산화환원특성을 확인하기 위하여 활성금속을 담지하지 않은 촉매의  $H_2$ -TPR 분석 결과를 Figure 7(a)에 나타내었다. 분석 결과에 따르면 WTi는 530 °C 부근에서 W-Ti의 상호작용에 따른 표면산소의 환원 피크를 보였으며 안티몬 첨가 시 W-Ti의 상호작용에 따른 표면산소의 환원 피크가 저온으로 이동하는 양상을 보였다[16]. 이를 통해 안티몬에 의한 redox 특성 증진이 피크의 이동을 이끈 것으로 판단하였다. 또한 하나됨을 담지한 VWTi와 VWSbTi(x00)의  $H_2$ -TPR 결과 안티몬의 첨가에 따라 440 °C에서 W=O종에 의한 환원 피크가 생성되면서 흡착 산소량이 증가하였고 VWSbTi(700)에서 환원피크가 고온으로 이동하였다[10]. 이는 고온의 소성온도로 인한 Crystalline  $V_2O_5$  종에 의하여 환원피크가 이동한 것으로 판단되었다. VWSbTi(600)는 저온에서 가장 많은 수소 탈착량을 나타냄에 따라 Sb 소성온도 600 °C가 가장 최적의 소성온도로 판단하였다. 따라서 이러한 산소이동능력 증진이 저온 활성증진에 영향을 미친 것으로 판단하였다.

Chen 등[17]은 300 °C 미만의 반응온도에서 재산화 역할은 standard SCR반응의 속도결정단계라고 언급하였다. 본 연구에서는 안티몬 첨가에 따라 redox 특성이 변화한 촉매의 낮은 산소농도 조건에서  $NH_3$ -SCR반응 영향을 평가하기 위하여  $O_2$  on-off실험을 수행하였으며 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. 이 때 실험 조건은  $NO_x$  800 ppm,  $NH_3/NO_x$  1:1,  $O_2$  30 ppm,  $H_2O$  6 vol%, S.V. 60,000  $h^{-1}$ , 반응온도 250 °C로 고정하였다. 그 결과 앞선  $H_2$ -TPR 결과에서 많은 흡착 산소량을 나타내었던 VWSbTi(500), VWSbTi(600)는 산소 농도 30 ppm 조건에서 가장 높은 회복율을 보였으며 안티몬 소성온도 700 °C부터 재산화 특성이 저하되어 회복율 또한 저조한 경향을 보였다. 이는 우수한 재산화 특성이  $NH_3$ -SCR반응의 속도결정단계에 영향을 주어 미량의 산소조건에서 비교적 높은 탈질반응을 나타낸 것으로 판단되었다.

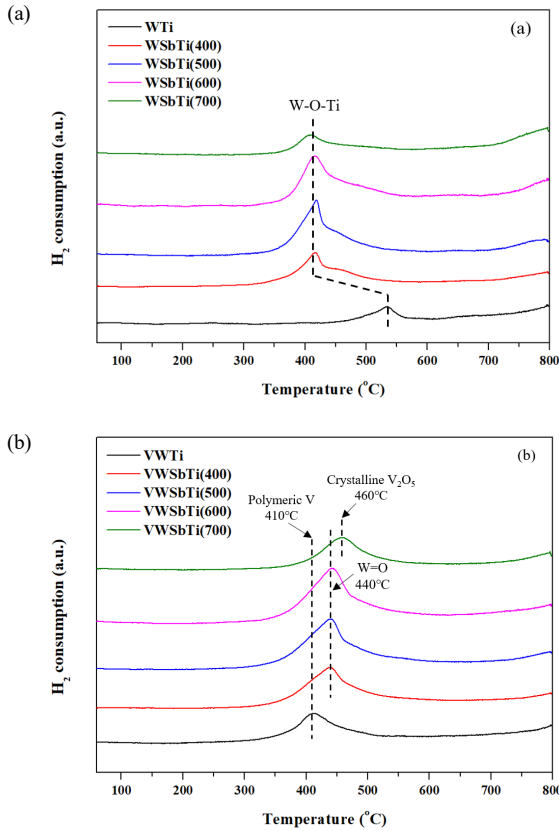


Figure 7. H<sub>2</sub>-TPR profiles of VWTi and VWSbTi(x00) catalysts [(a) WTi, (b) VWTi].

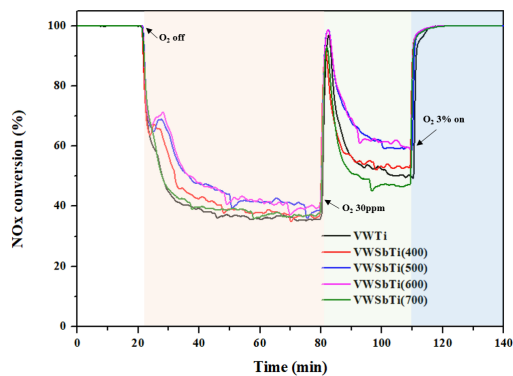


Figure 8. The decline of NO conversion with time after shut-off O<sub>2</sub> over VWTi and VWSbTi(x00) catalysts at 250 °C.

### 3.2.4. VWSbTi 촉매의 암모니아 흡착 특성 연구

바나듐계 촉매의 NH<sub>3</sub>-SCR 반응은 암모니아가 촉매에 흡착되어 Brønsted acid site와 및 Lewis acid site로 활성화되고 NO와 반응하여 N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 분해된다. Lietti 등[18]은 암모니아의 흡착량과 흡착세기에 따른 활성화는 NH<sub>3</sub>-SCR 반응 활성 증진에 있어 중요한 요소라고 언급하였으며, Chen 등[19]은 B산점의 증가는 암모니아 흡착을 증가시킨다고 주장하였다. 또한 Lee 등[20]에 따르면 W=O 종은 Lewis 산점에 해당하는 결합이며 W=O 종의 생성에 따라 주반응인 Eley-Rideal 메커니즘이 우세하게 작용한다는 것을 확인하였다. 아래 그에 대한 반응식을 나타내었다.

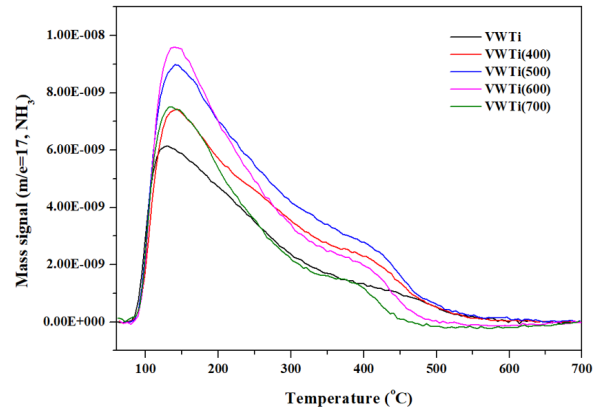
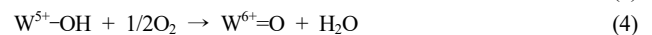
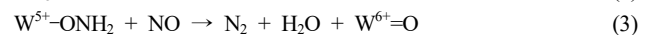
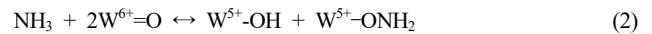


Figure 9. NH<sub>3</sub>-TPD profiles of VWTi and VWSbTi(x00) catalysts.

Table 3. Ratio of the NH<sub>3</sub>-TPD Peak Areas of VWTi and VWSbTi(x00) Catalyst

Catalyst	Ratio of the peak areas
VWTi	1
VWSbTi(400)	1.26
VWSbTi(500)	1.49
VWSbTi(600)	1.50
VWSbTi(700)	1.03



따라서 암모니아 흡착 특성에 따른 활성 증진 영향을 고려하여 NH<sub>3</sub>-TPD 분석을 수행하였다. 먼저 NH<sub>3</sub>-TPD 분석에 있어서 암모니아를 촉매에 흡착시킨 후 온도를 올리며 온도에 따른 암모니아 탈착을 확인하였다. VWTi와 VWSbTi(x00)의 분석 결과는 Figure 9에 나타내었다. 그 결과 VWTi와 소성온도가 각기 다른 VWSbTi(x00) 촉매들은 유사한 온도대에서 암모니아 탈착을 보였으며 그에 따른 피크의 면적비를 계산하여 Table 3에 나타내었다. VWTi의 피크의 면적을 기준으로 비교하였을 때 VWSbTi(400), VWSbTi(500), VWSbTi(600)는 1.26, 1.49, 1.50로 확인되었다. 이때 안티몬 첨가 시 암모니아 흡착량이 증가되는 경향을 보였으며, VWSbTi(600)에서의 피크는 가장 넓은 면적을 나타내었다. 또한 열적안정성 감소로 탈질성능이 저하된 VWSbTi(700)의 경우 1.03을 나타냄에 따라 반응 활성화와 일치하는 경향을 보였다. 따라서 Figure 9와 Table 3에 나타낸 결과 흡착량이 가장 크게 나타났던 VWSbTi(600)은 산점 증가로 인해 저온에서의 탈질성능이 우수한 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 Sb 소성온도에 따른 VWSbTi의 저온 탈질성능과 그에 따른 물리 화학적 특성에 대하여 연구를 진행하였으며, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. VWTi의 Sb 첨가에 따른 소성온도(400~700 °C)를 조절하였을 때 500 °C와 600 °C에서 소성한 VWSbTi(500), VWSbTi(600)의 저

은 탈질성능이 가장 우수하였다.

- Raman spectroscopy 및 BET 분석을 수행한 결과 최적의 안티몬 소성온도 500 °C 및 600 °C에서 W=O 구조의 증가에 따라 활성이 증진되는 경향을 보였다. 그러나 안티몬 소성온도를 700 °C로 한 VWSbTi(700)에서 열적안정성의 저하로 비표면적이 크게 감소함에 따른 crystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 종의 생성을 확인하였으며 그에 따라 저온 탈질 성능이 저하된 것으로 판단되었다.
- XPS 분석에서 VWSbTi(500), VWSbTi(600)의 경우 텅스텐과 안티몬의 interaction으로 인해 텅스텐의 전자밀도가 증가하여 binding energy가 낮은 쪽으로 이동하였으며 H<sub>2</sub>-TPR 결과를 통해 이에 대한 우수한 redox 특성을 확인하였다. 또한 VWSbTi(700)의 H<sub>2</sub>-TPR 결과 crystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> peak의 생성에 의하여 redox 특성 및 저온 활성이 저하된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 redox 특성과 촉매의 탈질효율의 상관관계를 확인하기 위해 산소를 제어하여 비교하였을 때 VWSbTi(500), VWSbTi(600)의 우수한 재산화 특성으로 인해 30 ppm의 산소 조건에서도 비교적 우수한 탈질성능으로 회복되는 것을 확인하였다.
- NH<sub>3</sub>-TPD 분석 결과 VWSbTi(500)와 VWSbTi(600) 촉매에서 암모니아 흡착량이 가장 크게 나타남에 따라 산점이 증가하여 탈질성능이 증진된 것으로 확인하였다.

## 감 사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20181110200060).

## References

- T. Boningari and P. G. Smirniotis, Impact of nitrogen oxides on the environment and human health : Mn-based materials for the NOx abatement, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **13**, 133-141 (2016).
- Forzatti, Present status and perspectives in de-NOx SCR catalysis, *Appl. Catal. A-Gen.*, **222**, 221-236 (2001).
- D. H. Kim, D. W. Kwon, and S. C. Hong, Structural characteristics of V-based catalyst with Sb on selective catalytic NOx reduction with NH<sub>3</sub>, *Appl. Surf. Sci.*, **538**, 148088 (2021).
- S. B. Kim, G. R. Choi, J. H. Shin, and S. C. Hong, Selective Catalytic Reduction(SCR) of NOx with NH<sub>3</sub> on Sb-promoted VWTi Catalysts, *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 35-41 (2021).
- F. Liu, K. Asakura, H. He, Y. Liu, W. shan, X. Shi and C. Zhang, Influence of calcination temperature on iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NOx with NH<sub>3</sub>, *Catal. Today*, **164**, 520-527 (2011).
- J. Li, Z. Song, P. Ning, Q. Zhang, X. Liu, H. Li and Z. Huang, Influence of calcination temperature on selective catalytic reduction of NOx with NH<sub>3</sub> over CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> catalyst, *J. Rare Earths*, **33**, 726-735 (2015).
- 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/TiO<sub>2</sub> catalysts on selective catalytic reduction at low temperature, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **304**, 166-173 (2009).
- J. K. Lai and I. E. Wachs, A Perspective on the Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO with NH<sub>3</sub> by Supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalysts, *ACS Catal.*, **8**, 6537-6551 (2018).

- R. Y. Saleh, I. E. Wachs, S. S. Chan and C. C. Chersish, The interaction of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with TiO<sub>2</sub>(anatase): Catalyst evolution with calcination temperature and O-xylene oxidation, *J. Catal.*, **98**, 102-114 (1986).
- L. Zong, F. Dong, G. Zhang, W. Han, Z. Tang and J. Zhang, Highly Efficient Mesoporous V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NOx: Effect of the Valence of V on the Catalytic Performance, *Catal. Surv. Asia.*, **21**, 103-113 (2017).
- Y. Qui, B. Liu, J. Du, Q. Tang, Z. Liu, R. Liu and C. Tao, The monolithic cordierite supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst for NH<sub>3</sub>-SCR, *Chem. Eng. J.*, **294**, 264-272 (2016).
- X. Zhao, Y. Yan, L. Mao, M. Fu, H. Zhao, L. Sun, Y. Xiao and G. Dong, A relationship between the V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> ratio and the surface dispersion, surface acidity, and redox performance of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> SCR catalysts, *RSC Adv.*, **8**, 31081-31093 (2018).
- X. Wu, R. Wang, Y. Du, C. Zou, H. Meng and X. Xie, Performance enhancement of NH<sub>3</sub>-SCR via employing hydrothermalite-like precursor to induce the decoration of NiO by TiO<sub>2</sub> phase, *Mol. Catal.*, **467**, 150-160 (2019).
- H. Chen, Y. Xia, R. Fang, H. Huang, Y. Gan, C. Liang, J. Zhang, W. Zhang and X. Liu, The effects of tungsten and hydrothermal aging in promoting NH<sub>3</sub>-SCR activity on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts, *Appl. Surf. Sci.*, **459**, 639-646 (2018).
- J. H. Shin, G. R. Choi and S. C. Hong, Vanadium catalyst based on a tungsten trioxide structure modified with antimony in NH<sub>3</sub>-selective catalytic reduction for improved low-temperature activity, *Appl. Surf. Sci.*, **574**, 151571 (2022).
- J. Engweiler, J. Harf and A. Baiker, WOx/TiO<sub>2</sub> Catalysts Prepared by Grafting of Tungsten Alkoxides: Morphological Properties and Catalytic Behavior in the Selective Reduction of NO by NH<sub>3</sub>, *J. Catal.*, **159**, 259-269 (1996).
- L. Chen, D. Weng, J. Wang, D. Weng and L. Cao, Low-temperature activity and mechanism of WO<sub>3</sub>-modified CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst under NH<sub>3</sub>-NO/NO<sub>2</sub> SCR conditions, *Chin. J. Catal.*, **39**, 1804-1813 (2018).
- L. Lietti, j. L. Alemany, P. Forzatti, G. Busca, G. Ramis, E. Giamello and F. Bregani, Reactivity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts in the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia, *Catal. Today*, **29**, 143-148 (1996).
- J. P. chen and R. T. Yang, Mechanism of poisoning of the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst for the reduction of NO by NH<sub>3</sub>, *J. Catal.*, **125**, 411-420 (1990).
- S. M. Lee, S. S. Kim and S. C. Hong, Systematic mechanism study of the high temperature SCR of NOx by NH<sub>3</sub> over a W/TiO<sub>2</sub> catalyst, *Chem. Eng. Sci.*, **79**, 177-185 (2012).

## Authors

Eun Gyeom Eo; M.Sc., Graduate student, Department of Environmental Energy Systems Engineering, Graduate school of Kyonggi University, Suwon 16227, Korea; dmsrua624@naver.com

Jung Hun Shin; Ph. D., Graduate Student, Department of Environmental Energy Systems Engineering, Graduate school of Kyonggi University, Suwon 16227, Korea; junghun5242@gmail.com

Sung Chang Hong; Ph. D., professor, Department of Environmental Energy Systems Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227 Korea; schong@kyonggi.ac.kr