

다양한 Ball Mill Method에 의해 제조된 V/TiO₂ 촉매의 NH₃-SCR 활성 증진연구

김동호¹, 서필원², 홍성창^{3,*}

¹경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과
16227 경기 수원시 영통구 이의동 산 94
²(주)세라컴 기술연구소
31532 충남 아산시 득산동 312-26
³경기대학교 환경에너지공학과
16227 경기 수원시 영통구 이의동 산 94

(2017년 1월 6일 접수; 2017년 2월 7일 수정본 접수; 2017년 2월 8일 채택)

Enhanced NH₃-SCR Activity of V/TiO₂ Catalyst Prepared by Various Ball Mill Method

Dong Ho Kim¹, Phill Won Seo², and Sung Chang Hong^{3,*}

¹Department of Environmental Energy Systems Engineering, Graduate school of Kyonggi University
94 San, Iui-dong, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi, 16227, Korea
²Department of Research & Development, Ceracomb Co., Ltd.
312-26 Deuksan-dong, Asansi, Chungnam 31532, Republic of Korea
³Department of Environmental Energy Systems Engineering, Kyonggi University
94 San, Iui-dong, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi, 16227, Korea

(Received for review January 6, 2017; Revision received February 7, 2017; Accepted February 8, 2017)

요 약

본 연구에서는, 150 ~ 400 °C 영역에서 NO_x를 제어하기 위한 ball mill 기법을 사용한 선택적 환원촉매(SCR)의 연구를 수행하였다. 제조된 촉매들의 구조적 특성 및 산화가 특성을 확인하기 위하여 XRD, BET, XPS 분석을 수행하였다. 다양한 ball mill 기법에 의해 제조된 촉매는 250 °C 이하의 온도구간에서의 활성의 차이를 보였다. 이중 가장 우수한 탈질효율을 갖는 촉매를 기준으로, ball mill 시간이 3시간일 때 가장 높은 활성을 나타내었다. XPS 분석 결과, vanadium의 비 화학양론종의 존재 및 원자 수 증가가 활성증진에 유리하게 작용한 것으로 나타났다. 또한 O₂ on-off 실험을 통해 격자산소량의 양과 탈질 효율과의 상관관계를 나타내었고, 이는 서로 비례관계에 있음을 확인하였다.

주제어 : 질소산화물, 암모니아-선택적촉매환원, 촉매, 바나듐, 볼밀

Abstract : In this study, the selective catalytic reduction (SCR) for NO_x removal was investigated in the temperature range of 150 ~ 400 °C. XRD, BET and XPS analyses to determine the structural properties and valence state characteristics of the catalyst were performed. Various ball mill method were shown to a difference in activity at a low temperature below 250 °C. Based on the catalyst with the highest denitrification efficiency, the ball mill time was the best result at 3 h. As a result of XPS analysis, the presence of the non-stoichiometric vanadium species and the increase of the number of atoms were attributed to a positive effect in the SCR reaction. it was confirmed that the correlation between the amount of lattice oxygen and the denitrification efficiency through the O₂ on-off experiment, and it was in a proportional relationship to each other.

Keywords : NO_x, NH₃-SCR, Catalyst, Vanadium, Ball mill

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: schong@kyonggi.ac.kr; Tel: +82-31-249-9733; Fax: +82-31-249-9744

doi: 10.7464/kset.2017.23.1.064 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

질소산화물의 배출원은 전 세계적인 문제로, 특히 중국의 동부지역의 많은 양의 대기 오염물질은 우리나라에 큰 영향을 미치고 있다[1]. 이에 세계 각국은 질소산화물에 대한 법적규제를 강화하고 있으며 이를 만족시키기 위해 질소산화물 제거를 위한 촉매 개발 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 촉매 개발을 위해 귀금속의 첨가나 담체의 개질, 조촉매의 첨가 및 촉매에 고에너지를 가하여 촉매의 산화가와 결점을 높임으로써, 산화 및 환원 반응이 일어나기 위해 energy level을 감소시키는 연구 등이 진행되고 있다. 이러한 고에너지를 가하기 위해서 장치적 문제와 적절한 방법의 선택이 중요한데, 국내에서는 이러한 분야의 연구는 극히 미미한 실정이다. 이러한 연구 중 high energy metal dissolution method (HEMDM)를 이용한 탈질촉매의 저온 탈질효율증진에 대한 연구는 상당히 많이 이루어진 상태이다. 이는 티타니아 담체의 격자 내에 바나듐을 인위적으로 넣어 단순한 담지의 수준이 아닌 도핑 효과를 유도함으로써 SCR 활성을 향상시킬 수 있다. 이에 따라, 본 연구에서는 티타니아에 열처리를 하여 활성이 가장 우수하였던 촉매를 바탕으로 HEMDM 중 ball mill method를 이용한 촉매의 개질을 통해 저온에서의 SCR 활성을 높이는 방안을 연구하였다.

과거의 연구에 의하면 Trong et al. [2]은 TiO₂-SiO₂를 이용하여 H₂O₂로의 선택적 산화 반응 실험에서 TiO₂-SiO₂ 비에 따라서 ball mill의 영향에 대하여 연구하였고, TiO₂-SiO₂의 ball mill 시간이 증가함에 따라 TiO₂의 XRD intensity가 점차 감소하였다. 또한 XPS 분석에서 Ti 2p_{3/2} peak의 Ti⁴⁺의 binding energy가 좀 더 높은 쪽으로 shift 되었고, 이것은 ball mill에 의하여 표면에 존재하는 Ti⁴⁺가 amorphous TiO₂-SiO₂ mixed phase로 전이되었기 때문이라고 하였다.

Oelerich et al. [3]은 MgH₂와 V₂O₅, vanadium nitrides (VN), VC (vanadium carbides)를 혼합하여 high energy ball mill method로 제조한 촉매의 H₂ absorption-desorption kinetic 실험결과, 기본촉매보다 mill method로 제조한 촉매의 수소흡착능력이 상당히 증가하며, H₂가 촉매표면에서의 electron exchange reactions에 의해 흡착됨을 고려할 때, 이 원인은 ball mill 과정에서 매우 높은 산소 결함을 야기하기 때문이라고 하였다.

현재까지 SCR 공정에서 주로 사용되고 있는 촉매는 V₂O₅/TiO₂계 촉매가 사용되고 있으며, V₂O₅/TiO₂ 촉매는 결정, 표면 구조에 따라 촉매의 반응속도 및 N₂로의 선택성이 변화하게 된다. 또한 제조방법에 따라서도 변하게 되는데 적절한 제조방법을 통해 우수한 탈질촉매를 제조할 필요성이 있다.

따라서, ball mill method를 통하여 바나듐이 담지될 때 활성금속을 TiO₂에 고르게 용해 시키며, 이 과정에서 생성된 비화학 양론적인 바나듐 산화가가 증진하면서 저온영역에서 SCR 활성을 증대시킬 수 있다고 사료되어진다.

본 연구에서는 티타니아 전구체의 ball mill method를 이용하여 150~400 °C중 주로 250 °C 이하인 중·저온에서 우수한 활성을 갖는 촉매의 제조 및 활성 증진 원인에 대하여 연구하였다.

2. 실험

2.1. 촉매의 제조

본 연구에서는 소성을 하지 않은 건조 TiO₂ (crystal Co. G-5)를 촉매의 기본담체로 사용하였으며, TiO₂ 전구체(G-5)를 사용하여 제조되어진 티타니아 전구체를 500 °C에서 소성한 티타니아(G-5 (500 °C))를 사용하였다.

V/TiO₂ 촉매를 제조하는 방법으로는 바나듐을 VOCl₃ 무수 용액으로부터 얻는 방법과 NH₃VO₃를 NH₄OH 수용액이나 염산에 녹이는 방법, 그리고 증류수 및 옥살산에 녹이는 방법이 있다. 본 연구에서는 옥살산에 녹여 담지 하는 습윤 함침법을 채택하였다.

먼저 티타니아에 대하여 바나듐의 함량을 계산하고, 계산된 양만큼의 암모늄메타바나데이트[NH₄VO₃; Aldrich Chemical Co.]를 60 °C로 가열된 증류수에 녹인다. 이때 NH₄VO₃ 용해도가 매우 작기 때문에 용해도 증가를 위하여 옥살산(COOH)₂; Aldrich Chemical Co.]를 혼합하여 pH값이 2.5가 될 때까지 교반시킨다. 이렇게 만든 슬러리 상태의 혼합용액을 1시간 이상 교반한 후 회전식 진공 증발기(Eyela Co. N-N series)를 이용하여 70 °C에서 65 mmHg의 진공에 의하여 수분을 증발시킨다. 수분을 증발시킨 시료는 잔여수분 건조를 위하여 110 °C dry oven에서 24시간 건조한 후, 승온 속도 10 °C min⁻¹로 tubular furnace (Lindberg Blue Co.)에서 400 °C까지 상승시킨 후 4시간 동안 air 분위기에서 소성하였다. 본 연구에서는 티타니아의 개질에 의한 촉매의 활성증진 및 원인규명을 위하여 바나듐의 함량을 2 wt%로 고정하였다.

또한 저온 SCR 활성의 증진을 위한 목적으로 제조하는데 있어서, mechanical milling 제법을 도입하였다. 본 연구에서는 삼산화제소사의 2단 ball mill 장치를 통하여 지르코니아 재질의 20 mm, 10 mm, 5 mm 크기의 ball과 2 L 용량의 jar를 사용하였다. 이 때 BPMR (Ball Powder Mass Ratio)은 ball mill의 최대효율을 위하여 50:1로 고정하였으며, 340 rpm의 속도로 ball mill 하였다. 촉매는 바나듐을 담지하여 소성된 촉매를 ball mill하여 얻어진 파우더를 sieving 하여 실험에 사용하였으며, 이의 제조과정은 Figure 1과 같다. Method M1,

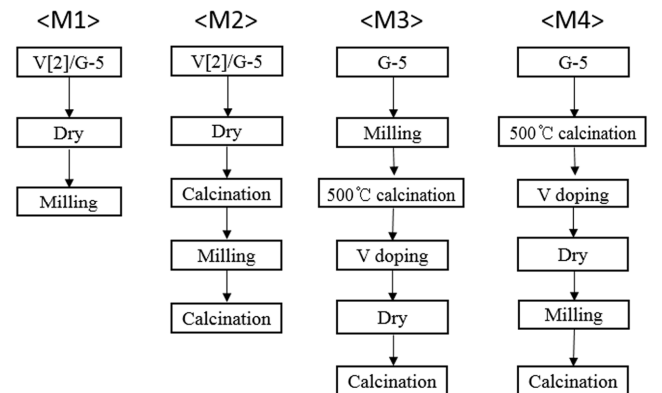


Figure 1. Flow diagram for the procedures of V/G-5 catalysts and G-5 by ball mill method.

Table 1. Physical properties of various supports employed in the present study

Titania	Anatase : rutile (% : %)	BET area (m ² g ⁻¹)	Pore diameter (Å)	Second metal (%)
G-5	100 : 0	335	14.80	WO ₃ 10%
G-5 (500 °C)	100 : 0	79	15.07	WO ₃ 10%
G-5 (500 °C, BM)	100 : 0	91.0838	15.12	WO ₃ 10%

M2는 소성이 되지 않은 건조 티타니아에 바나듐을 담지 하여 milling 과정을 추가시켰으며, Method 3은 건조 티타니아에 ball mill 과정을 추가시켰고, Method 4는 500 °C에서 건조 티타니아를 소성 한 후 ball mill 과정을 거쳐 촉매를 제조하였다. 이러한 과정을 거친 Method 1~4는 이후에 M1~M4로 표기하였다. 제조된 촉매에 대하여 340 rpm으로 3시간 동안 ball mill 과정을 수행하였고, 바나듐은 무게비로 2 wt%를 담지 하였다

각 TiO₂의 비표면적, 결정상, 공극 크기, SCR 활성화에 영향을 줄 수 있는 조촉매의 함량을 정리하여 Table 1에 정리하였다.

2.2. 실험장치

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 mass flow controller (MFC, MKS Co.)를 사용하여 유량을 조절하였다. 또한, 수분공급은 N₂라인이 bubbler를 통하여 수분을 함유하게 한 후 예열라인을 거쳐 반응기에 주입되

록 하였으며, 이 때 공급되는 양을 일정하게 하기 위하여 이중 자켓 형태의 bubbler 외부에 circulator를 이용하여 일정한 온도의 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 연속 흐름형 고정층 반응장치로서 내경 8 mm, 높이 60 cm인 석영관으로 제작하였으며 촉매층을 고정하기 위해 quartz wool을 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 NO는 비분산 적외선 가스분석기(Uras 10E, Hartman & Braun Co.)를 사용하였으며 NO₂는 반응기 출구부에서 검지관(9 L, Gas Tec. Co.)을 이용하여 분석하였다. 암모니아의 농도는 검지관(3 M, 3 La, 3 L, Gas Tec. Co.)을 사용하였다.

2.3. 실험방법

촉매가 주반 응기에 충전되었을 때 압력손실의 영향을 피하기 위하여 제조된 촉매는 40~50 mesh 크기로 sieving하여 얻었으며 SCR 실험방법은 공간속도(superficial velocity, SV)는 60,000 h⁻¹ 기준으로 하였으며, 촉매의 불순물 제거와 산화 상태를 균일하게 유지하기 위해서 10 °C min⁻¹으로 승온 후 400 °C 공기 분위기 하에서 1시간 전처리 하고, 원하는 실험온도까지 냉각한 후 정상 상태를 얻은 후에 이 때의 농도를 기록하였다.

각 촉매의 반응활성은 NOx conversion으로 나타내었으며,

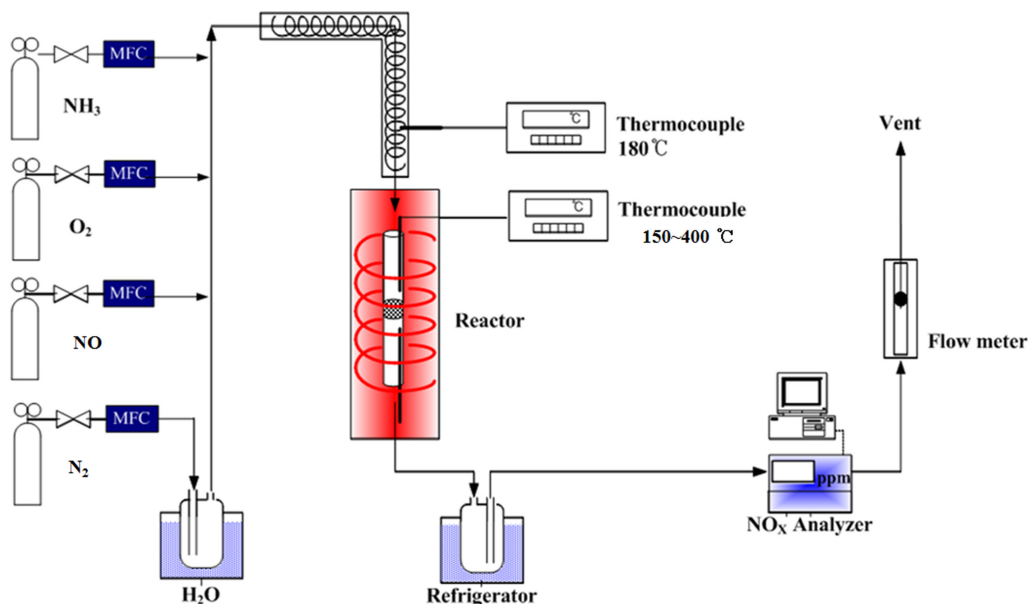


Figure 2. Schematic diagram a fixed bed SCR reaction system.

Table 2. Experimental conditions in a fixed bed reactor

Particle size (μm)		359
Temperature (°C)		150 ~ 400
Inlet gas conc. (N ₂ balance)	NO _x (ppm)	800
	NH ₃ /NO _x	1.0
	O ₂ (%)	3
	H ₂ O (%)	6
Space velocity (h ⁻¹)		60,000
Total flow (cc min ⁻¹)		500

다음과 같이 정의하였다.

$$\text{NOx conversion (\%)} = \frac{C_{\text{inlet NOx}} - C_{\text{outlet NOx}}}{C_{\text{inlet NOx}}} \times 100 \quad (1)$$

본 연구에서 실시한 실험의 운전변수는 상기의 Table 2와 같다.

2.4. 촉매의 특성 분석

2.4.1. Brunauer-Emmett-Teller

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

2.4.2. X-ray diffraction

소성온도 및 소성시간에 따라 처리한 티타니아 전구체의 결정구조를 관찰하기 위하여 실시하였으며, MAC Science Co.의 MX18X HF-SRA에 의하여 분석하였다. Radiation source로는 Cu Kα (λ = 1.5056 Å)가 사용되었으며, X-ray generator는 18 kW이고, monochromator는 사용하지 않았다. 2θ는 10 ~ 90°의 범위에서 6 °C min⁻¹의 주사속도에 의하여 측정되었다.

2.4.3. X-ray photoelectron spectroscopy

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 분석은 VG Scientific社의 ESCALAB 210을 사용하였으며, excitation source로써 monochromate Al Kα (1486.6 eV)를 사용하였다. 촉매를 약 100 °C의 온도에서 24시간 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, V, C, O 원소는 wide scanning spectrum으로 분석하여 binding energy와 intensity를 확인하였다.

2.4.4. O₂ on-off 실험

실험은 일정온도에서 NO + NH₃ + O₂를 유입시켜 SCR 반응을 안정하게 진행 하던 중 공급되던 O₂를 순간적으로 차단하는 실험으로 O₂ 차단 1시간 후 다시 O₂를 공급하며 NO 농도를 추적한다. NO의 농도는 URAS 10E를 사용하여 측정하였으며 812PG A/D converter board를 통하여 시그널을 접수하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Ball mill method의 영향

일반적으로 ball mill method는 촉매 제조 시 TiO₂에 바나듐을 담지하고 소성을 한 후 ball mill 과정을 추가한다. 즉, 완성된 V/TiO₂ 촉매에 ball mill 과정을 추가함으로써 티타니아 담체에 바나듐의 도핑을 유도하는 것이다. 본 연구에서는 ball mill 과정에서 발생하는 high energy에 의하여 담체 및 촉매를 개질하였으며, 150 ~ 400 °C까지 SCR 실험을 실시하여 Figure 3에 그 결과를 나타내었다. 그 결과 ball mill method에 의하여 제조된 촉매 모두 250 ~ 400 °C범위에서 NO_x 전환율이 100%에 가까워 ball mill method에 의한 촉매의 활성차이는 찾아볼 수 없었다. 하지만 220 °C 이하의 온도에서 촉매에 전달할 수 있는 활성화 에너지가 감소함에 따라 다양한 제법에 의해 제조된 촉매들의 활성차이가 나타나기 시작한다. 따라서 220 °C 아래의 온도에서 활성을 비교 하였을 때, G-5를 500 °C에서 소성하여 바나듐을 담지 한 후 ball mill을 하여 400 °C에서 재소성한 M4 촉매의 경우 다른 촉매에 비하여 저온영역에서의 SCR 활성이 증진됨을 확인하였다. 그 결과 ball mill 방법에 따라서 저온에서의 활성이 달라지는 결과를 도출할 수 있었다.

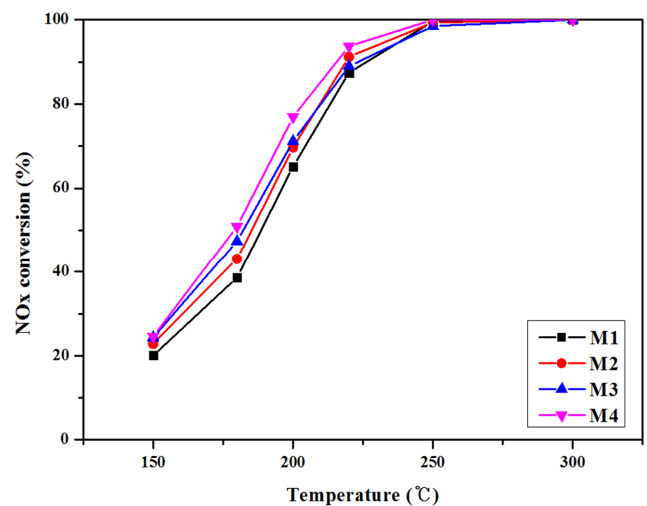


Figure 3. The effect of temperature on NO_x conversion over V[2]/G-5 made by ball mill method (NH₃/NO_x : 1.0, NO = 756 ppm, NO₂ = 42 ppm, O₂ = 3%, H₂O = 6%, S.V. = 60,000 h⁻¹).

3.2. Ball mill 시간의 영향

이전 절에서 ball mill method로 제조된 촉매를 통해 활성이 가장 좋았던 M4로 제조한 촉매를 고정으로 하여 ball mill 시간을 여러 가지로 하여서 실험을 수행하였다.

Gajovic et al. [4]은 raman spectra 분석 기법을 통해 anatase 상의 티타니아를 사용하여 ball mill 시간에 변화를 주면서 상전이가 되는지에 대해서 연구하였고, ball mill을 시작했을 때 3분만에 α -PbO₂-Type structure가 관찰되었으며, 3 h이 지나자 rutile peak만 나타났다고 보고 하였다. 또한, TEM 분석으로 particle size가 20 분이 지나자 100 nm이하로 감소하여, 이것은 ball mill에 의해서 높은 압력에 의해 감소하였다고 보고 하였다. Dutta et al. [5]은 ball mill을 했을 때, high energy impact에 의해 atomic position이 shift 되었으나, 상변화에는 35시간 후에도 일어나지 않았다고 보고 하였다.

이를 통해서 ball mill 시간에 의한 활성 변화를 알기위해서 활성이 가장 좋았던 M4 촉매를 고정으로 ball mill 시간을 0 ~ 4시간으로 변화시켜가면서 촉매를 제조하였고, 150 ~ 400 °C까지의 온도에서 SCR 실험을 수행하였다. 그중 활성차이가 많이 나는 200 °C 구간에서의 ball mill 시간과 NOx 전환율의 상관관계를 Figure 4에 표현하였다. 아래 그래프처럼 ball mill 시간이 30분 되었을 때 ball mill을 하지 않은 V[2]/G-5 촉매에 비해 약 23%의 활성증가가 나타났다. 또한, ball mill 시간이 증가할수록 NOx 전환율을 증가하며 ball mill 시간이 3시간이 되었을 때 가장 우수한 활성을 보였고, 3시간 이상 ball mill 하였을 경우에는 오히려 활성이 감소하는 결과가 나타났다. 따라서 ball mill을 통해 제조할 때에는 3시간으로 고정하여 촉매를 제조하는 것이 좋다고 판단된다.

3.3. 촉매 구조적 특성의 영향

Jifan et al. [6]은 XRD 분석에 통해서 ball mill time이 증가할수록 XRD peak의 intensity 감소 및 티타니아의 anatase에서

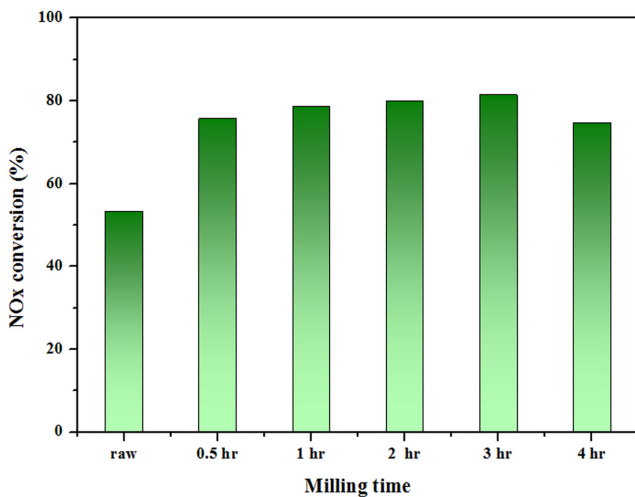


Figure 4. The effect of ball mill time on NOx conversion over M4 catalyst at 200 °C (NH₃/NO_x : 1.0, NO = 756 ppm, NO₂ = 42 ppm, O₂ = 3%, H₂O = 6%, S.V. = 60,000 h⁻¹).

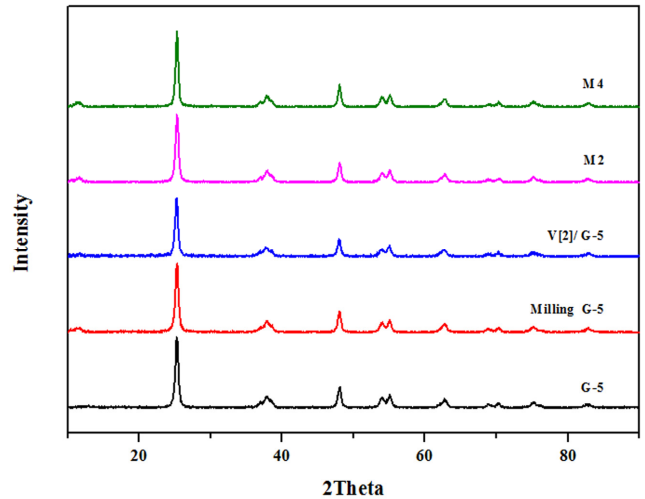


Figure 5. X-ray diffractogram of titania and V[2]/G-5 catalysts by ball mill method.

rutile로의 상전이가 관찰되었다고 보고 하였다. 이를 토대로 ball mill에 따른 활성변화 및 상변화를 알아보기 위하여 G-5와 이 촉매에서 추가적으로 ball mill한 G-5 및 바나듐을 담지한 V[2]/G-5, ball mill method에 의해 제조된 M2, 활성이 가장 우수한 M4 촉매에 대하여 XRD 분석을 시행하여 Figure 5에 나타내었다. 먼저 anatase 형태만을 갖는 G-5를 기준으로 ball mill 과정을 거친 이후 피크형태를 관찰하였을 경우에는 ball mill 이후에도 상전이나 다른 피크가 관찰되지 않음을 확인 하였다. 이후 바나듐이 담지 된 경우를 비교하기 위하여 V[2]/G-5와 M2, M4의 경우를 비교 하였을때, 이 또한 anatase 피크와 intensity 모두 차이점을 관찰할 수 없었다. 결과적으로, ball mill에 대한 영향과 바나듐 담지에 따른 구조적인 변화는 없었음을 알 수 있었다.

Padmanabha et al. [7]은 ball mill을 통해서 촉매의 입자크기를 조절함으로써 비표면적에 영향을 미치며, 이는 세공으로의 내부 확산, 반응물의 흡 탈착이 일어나는 부분이므로 촉매의 화학반응에 있어 중요하다고 보고하였다. 그러나 Kmolphop et al. [8]은 Ag/Al₂O₃ 촉매에서 건식 ball mill을 수행하였을 때 비표면적이 줄어드는 것을 확인하였으나 반응활성과는 상관 없다고 보고하였다. 본 연구에서는 ball mill로 제조한 촉매를 BET 분석을 통해 비표면적을 도출하여 200 °C에서 NOx 전환율과 비표면적을 비교하여 Figure 6에 나타내었다. Ball mill에 의해 제조된 촉매의 surface area와 NOx 전환율에 대한 그래프로 나타내었을 때 비표면적의 크기와 NOx 전환율과의 상관관계에 대해 표현하였는데, ball mill의 순서나 방법에 따른 제조방법에서는 비표면적이 탈질효율에 크게 영향을 미치지 않았다고 보여 진다. 이는 SCR 반응이 촉매의 표면반응이나 촉매의 비표면적이 클수록 반응물들의 흡착반응에 간접적으로 영향을 줄 수는 있으나, 직접적인 반응에서는 탈질효율에 크게 영향을 미치지 않았기 때문에, 본 연구에서 촉매의 입자크기나 비표면적은 SCR 활성과 직접적인 상관관계는 없다고 판단된다.

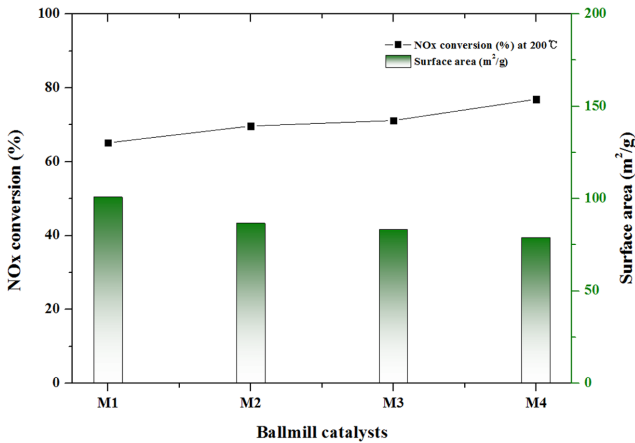


Figure 6. The comparison of NOx conversion with surface area of ball mill catalysts at 200 °C (NH₃/NOx : 1.0, NO = 756 ppm, NO₂ = 42 ppm, O₂ = 3%, H₂O = 6%, S.V. = 60,000 h⁻¹).

3.4. 촉매 환원 특성의 영향

SCR 반응에 참여할 수 있는 산소로는 기상의 산소, 격자산소, NO가 될 수 있는데 NO는 산소상태로 반응에 참여하지 않으므로 이것을 제외하고, 반응에 참여할 가능성이 있는 산소로 격자산소와 기상의 산소를 들 수 있다. 따라서 본 연구에서도 격자산소와 기상의 산소가 기여하는 반응에 대해 알아보기 위하여 O₂ on-off 실험으로 NOx 전환율을 측정하는 방법으로 나타내었다. 이중 격자 산소는 산소의 공급과 중단 시 반응 참여를 알 수있는데, SCR 반응에서 지지체와 바나듐을 연결하는 산소종은 활성 산소종으로 산소가 직접 연결되어 있으므로[9] 격자산소의 사용은 NOx 전환율과 상관관계를 나타낼 수 있다고 판단된다.

촉매 반응에 있어서 산화 및 환원 반응은 전자의 수수반응이며 이는 산소의 수수반응으로 표현된다. SCR 반응도 촉매와 반응물간의 산소전이로 진행된다. 모든 산화 촉매의 특성은 촉매의 표면 산소를 반응물로 제공하는 능력이 관건이다. SCR 반응에서 담지체와 바나듐을 연결하는 산소를 SCR의 활성 종으로 보고 있으며 산소와 지지체가 직접 연결되어 있으므로, 이에 대한 연구가 필요하다[10].

SCR 반응의 주요인자는 촉매의 redox 특성이며, 이러한 redox 특성을 조사하기 위해 O₂ on-off 실험을 수행하였다. Standard SCR 반응에서 NO 분자는 0.25 mol의 O₂와 반응하는데, 여기서 사용되는 산소는 보통 격자산소나 흡착산소라고 판단한다. Bosch et al. [11]은 배가스 내에 산소가 없을 때 V⁵⁺에서 V⁴⁺로 환원되면서 반응에 필요한 산소는 V₂O₅의 격자로부터 공급된다고 하였다. Figure 7에 O₂ off 후 기상의 산소 없이 활성이 유지되는 구간은 촉매 내의 격자산소가 반응에 참여한다는 근거가 된다. O₂ off 후 다양하게 제조된 촉매들의 격자산소의 양을 볼 수 있었는데, M4의 방법으로 제조된 촉매의 경우 다른 촉매에 비해서 NOx 전환율이 약 5 분정도 더 유지되는 결과를 도출할 수 있었고, 이를 통해 촉매자체에서 가용할 수 있는 격자산소의 양이 많음을 판단하였다.

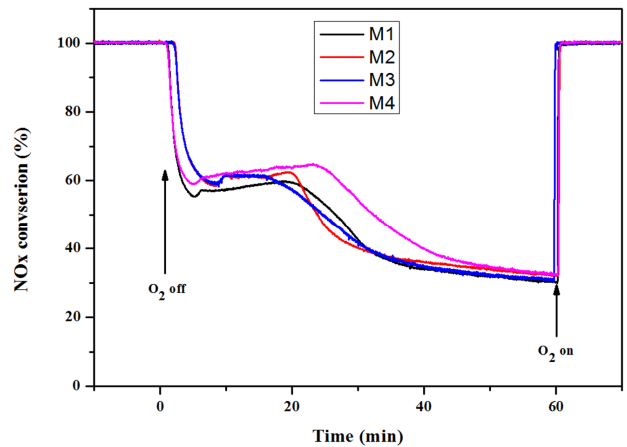


Figure 7. The decline of NOx conversion with after stopping O₂ flow over various catalysts at 200 °C (NH₃/NOx : 1.0, NOx : 800 ppm, O₂ : 3% , GHSV: 20,000 h⁻¹).

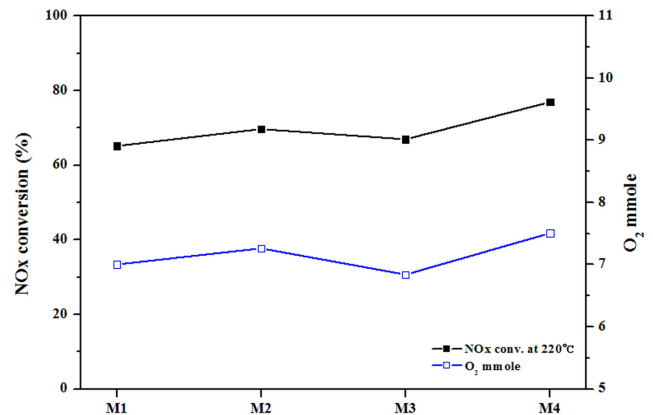


Figure 8. The effect of the reacted lattice oxygen from ball mill catalysts on NOx conversion at 200 °C.

이를 수치화 하기 위하여 Figure 8에 활성이 유지 되는 이 면적을 적분 하여 양론적으로 격자산소량을 계산하였고, 활성구분이 명확한 220 °C에서의 NOx 전환율과 비교하여 4 가지 촉매를 비교하였다. 촉매내의 격자산소량과 저온 SCR 활성과는 뚜렷한 상관관계가 나타나며, 활성이 가장 우수하였던 M4 촉매에 경우 다른 촉매에 비하여 격자산소량이 가장 많음을 확인할 수 있었다. 이를 통해 격자산소의 양은 촉매의 반응활성과 밀접한 관계를 갖음을 판단할 수 있었다.

3.5. 촉매 화학종의 비화학양론적 화학종의 영향

Ball mill에 의하여 제조된 촉매의 SCR 활성과 촉매의 redox 특성 차이의 원인을 분석을 위한 표면의 산화가 분석인 XPS 분석을 수행하였다. XPS 분석은 광전자의 측정으로 에너지 준위를 결정함으로써 물질 표면의 화학결합상태 및 원소 분석이 가능하다. 각 원소의 내각전자의 결합 에너지 peak로부터 C, O, Ti, V등의 구성원소를 분석 할 수 있다. XPS 분석은 시료에 따라서 광전자의 방출에 의한 전자부족으로 인하여 하전현상이 발생하여 peak 들이 조금씩 이동하는 경우가 있다.

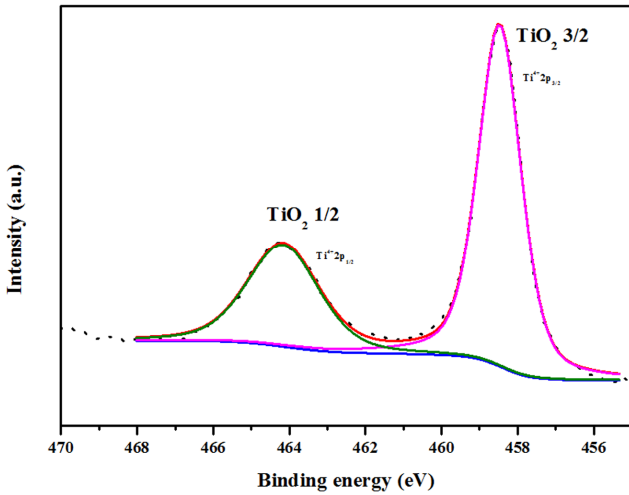


Figure 9. Ti 2p spectra of G-5 milled titania by XPS analysis.

이때 기준 peak인 Au 4f7/2 peak (83.8 eV), Cu2p3/2 (932.4 eV) 그리고 공기오염에 의한 C 1s peak 중 C-C결합 (284.6 eV)를 기준으로 하여 결합 energy를 보정한다. 이러한 C 1s peak는 Gaussian-Lorentzian curve fitting에 의하여 상기의 세 peak를 분리할 수 있다. 이 결합에너지는 원자의 고유한 값을 갖기 때문에 표면에서 방출되는 광전자의 스펙트럼을 관측함으로써 표면의 조성, 화학적 결합상태 및 구성원소를 정량 분석할 수 있다.

이에 본 연구에서는 ball mill에 의해 산화·환원 능력이 우수해진 원인을 XPS 분석을 4가지 촉매에 대하여 수행하였다.

Figure 9에 바나듐이 담지되기 전 소성이 되지 않은 G-5에 ball mill을 한 촉매에 대하여 Ti 2p peak를 분리하여 나타내었다. Ti peak 산화물에서 두 가지 peak가 나타나는데 약 459.6 eV에서 나타나는 peak는 Ti^{4+} 의 Ti 2p_{3/2} peak이며 약 465.3 eV에서 나타나는 peak는 Ti^{4+} 의 Ti 2p_{1/2} peak이다[12]. 그래프를 보면 ball mill에 의한 Ti peak 산화물은 Ti^{4+} 외에 비 화학양론적인 산화물들은 형성되지 않음을 알 수 있었다.

Figure 10과 11에 각각 ball mill에 의하여 활성이 가장 우수 하였던 M4에 대하여 Ti peak와 V 2p peak를 분리하여 나타내었다. V 2p의 peak는 O 1s peak와 인접하여 나타나서 O 1s의 shadow peak인 약 519.77 eV에서 나타난다[13]. 따라서, 이 근접 peak에서 V 2p를 표현할 수 있는데, V^{3+} 종은 516.4~517.0 eV에서, V^{4+} 와 V^{3+} 는 각각 515.7~516.2 eV와 515.2~515.7 eV에서 나타나는 것으로 알려져 있다[14]. XPS 분석결과 V 2p의 산화가 중 비화학 양론적인 산화물인 V^{3+} , V^{4+} 종이 존재하는 것을 알 수 있다. Figure 9에서의 Ti 2p의 경우 안정한 Ti^{4+} 종만 관찰되었으며, 이는 화학적으로 안정한 상태의 TiO_2 의 형태로 존재한다. 반면에 Figure 10의 그림에서 바나듐의 담지에 따라 TiO_2 의 형태의 Ti^{4+} 종이 산화가가 낮은 Ti^{3+} , Ti^{2+} 종이 생성되는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 비화학 양론적인 종의 생성으로 redox특성이 우수해짐에 따라 저온에서 활성 증진된 것으로 판단된다. Thirupathi Boningari 등[15]은 vanadium의 3+, 4+ 가의 화학종은 표면에 L산점(Lewis acid

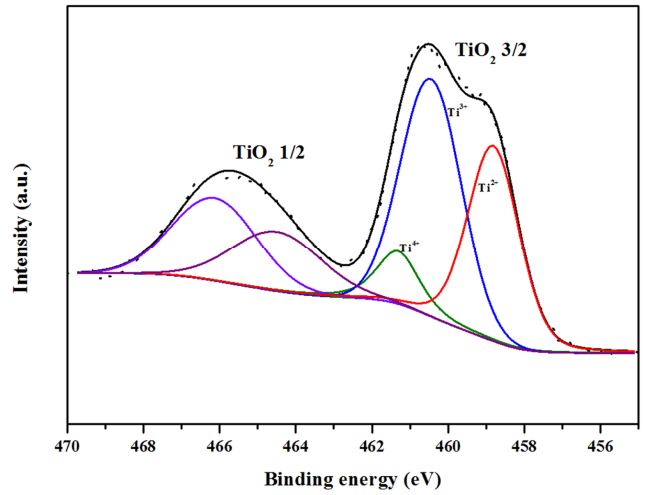


Figure 10. Ti 2p spectra of M4 catalyst by XPS analysis.

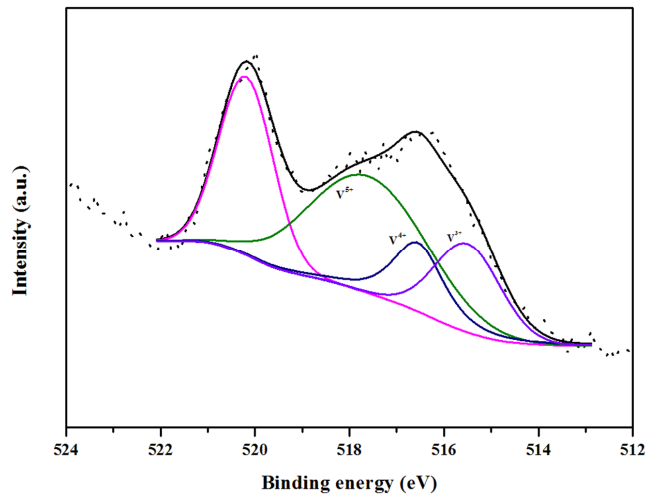


Figure 11. V 2p spectra of M4 catalyst by XPS analysis.

sites)과 B산점(Bronsted acid sites)을 표면에 나타나게 하여 이는 SCR 반응 메커니즘에 암모니아 흡착을 활성화 시켜 SCR 활성에 중요한 역할을 한다고 보고하였다. Motonobu Kobayashi et al. [16]은 TiO_2 - SiO_2 지지체의 vanadium을 담지한 촉매의 XPS 분석을 통해 V^{4+} 종의 존재는 지지체와의 상호작용을 하여 탈질효율의 증진을 나타낸다고 보고하였다. 이를 통해 바나듐의 비화학 양론적인 산화물, 즉 V^{3+} , V^{4+} 의 존재는 TiO_2 와의 상호작용, 전자의 수수반응 등 SCR 반응활성에 유리하게 작용하여 활성증진의 원인이 된다고 판단된다.

또한, Figure 12에 아래와 같은 방법으로 V^{4+} 와 V^{3+} 의 단위 부피당 원자수를 계산하여 NO_x 전환율과 비교하였다.

$$n = \frac{I}{S} \quad (2)$$

여기서 n은 단위부피당 원자 수(atoms cm^{-3})이고, I는 한 원자에서 나오는 하나의 광전자 peak에 대해 1초당 얻어지는 광

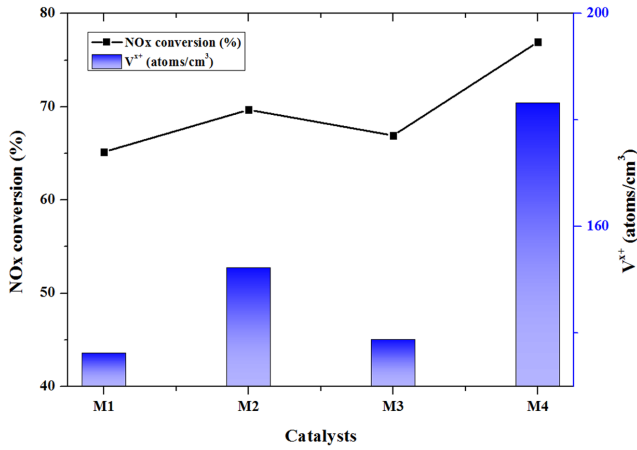


Figure 12. The comparison of the non-stoichiometric vanadium atoms in unit volume on NO_x conversion over V[2]/G-5 made by ball mill method at 200 °C.

전자의 개수이며 이는 XPS 분석에서 얻어진 원소의 광전자 peak의 면적이다. 또한 S는 실험적으로 결정하는 원자 감도 상수이다[17]. 아래의 그래프에서 200 °C에서의 활성과 바나듐의 비 화학 양론적인 산화가와 atoms와의 관계를 보았을 때, 비 화학 양론적인 산화자인 V³⁺, V⁴⁺종의 양이 증가할수록 저온에서의 활성이 우수함을 알 수 있었다. 이는 비 화학 양론적인 바나듐에서 생성된 자유전자에 의하여 촉매표면에서의 산화 및 환원의 화학적 특성이 증가하여 저온에서의 활성이 증진되었다고 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 저온탈질촉매를 개발하는데 있어서의 ball mill의 방법을 통해서 NO_x 전환율의 증진의 결과를 도출할 수 있었다. 촉매를 제조하는 방법을 소성을 하지 않은 TiO₂에 바나듐을 담지하는 과정에서 변화를 주어 다양한 방법으로 촉매를 제조하였고, 이후에 ball mill method를 통해 결합구조를 변화시키는 방법으로 저온에서의 NO_x 전환율의 향상을 나타내었다. 그 결과 티타니아를 500 °C에서 소성 후, 바나듐을 담지하고 제조된 촉매를 ball mill시간을 3시간으로 처리한 이후 400 °C에서 소성한 후 제조된 M4 촉매에서 저온 탈질 활성이 가장 우수하게 나타났다. Ball mill method를 통해서 저온에서의 탈질효율 증진의 원인을 도출하기 위해서 O₂ on-off 실험으로 격자산소량과 저온에서의 활성증진과의 상관관계를 나타내었고, 격자산소량이 많을수록 활성이 우수함을 도출하였다. 또한 XPS 분석을 통해서 바나듐의 단위 부피당 바나듐의 원자수가 많을수록 저온에서의 탈질효율과 선형적인 관계에 있음을 나타내었다. 즉, 활성이 우수한 촉매는 바나듐과 TiO₂의 비 화학 양론적인 종이 많았고, 또한 이 비 화학 양론적인 종은 결합된 격자산소의 사용을 더욱 원활하게 할 수 있게 한다. 이러한 영향에 따라서 촉매의 산화 및 환원 반응특성의 증진을 유도함으로써 저온에서의 SCR 반응활성을 증가시키는 결과를 나타내었다.

감사

“본 연구는 2017학년도 경기대학교 대학원 연구원장학생 장학금 지원에 의하여 수행되었음”

References

1. Park, S. U., and Lee, Y. H., “Spatial Distribution of Wet Deposition of Nitrogen in South Korea,” *Atmos. Environ.*, **36**, 619-628 (2002).
2. Trong On, D., Kapoor, M. P., Thibault, E., Gallot, J. E., Lemay, G., and Kaliaguine, S., “Influence of High-Energy Ball Milling on the Physico-Chemical and Catalytic properties of Titanium Silicalite TS-1,” *Microporous Mesoporous Mater.*, **20**, 107-118 (1998).
3. Oelerich, W., Klassen, T., and Bormann, R., “Comparison of the Catalytic Effects of V, V₂O₅, VN, and VC on the Hydrogen Sorption of Nanocrystalline Mg,” *J. Alloy. Compd.*, **322**, L5- L9 (2001).
4. Gajovića, A., Stubičarb, M., Ivandaa, M., and Furića, K., “Raman Spectroscopy of Ball-Milled TiO₂,” *J. Mol. Struct.*, **563-564**, 315-320 (2001).
5. Dutta, H., and Pradhan, S. K., “Microstructure Characterization of High Energy Ball-Milled Nanocrystalline V₂O₅ by Rietveld Analysis,” *Mater. Chem. Phys.*, **77**, 868-877 (2003).
6. Hu, J., Qin, H., Sui, Z., and Lu, H., “Characteristic of Mechanically Milled TiO₂ Powders,” *Mater. Lett.*, **53**, 421-424 (2002).
7. Ettireddy, P. R., Ettireddy, N., Mamedovb, S., Boolchandc, P., and Smirniotisa, P. G., “Surface Characterization Studies of TiO₂ Supported Manganese Oxide Catalysts for Low Temperature SCR of NO with NH₃,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **76**, 123-134 (2007).
8. Kamolphop, U., Taylor, S. F. R., Breen, J. P., Burch, R., Delgado, J. J., Chansai, S., Hardacre, C., Hengrasmee, S., and James, S. L., “Low-Temperature Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO_x with n-Octane Using Solvent-Free Mechanochemically Prepared Ag/Al₂O₃ Catalysts,” *Appl. Catal.*, **1** (10), 1257-1262 (2011).
9. Wong, G. S., Kragten, D. D., and Vohs, J. M., “Temperature-Programmed Desorption Study of the Oxidation of Methanol to Formaldehyde on TiO₂(110)-Supported Vanadia Monolayers,” *Surf. Sci.*, **452**, L293-L297 (2000).
10. Cristalloa, G., Roncarib, E., Rinaldoa, A., and Trifirò, F., “Study Of Anatase-Rutile Transition Phase in Monolithic Catalyst V₂O₅/TiO₂ and V₂O₅-WO₃/TiO₂,” *Appl. Catal. A: Gen.*, **209**, 249-256 (2001).
11. Bosch, H., and Janssen, F., “Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides. A Review on the Fundamentals and Technology,” *Catal. Today*, **2**, 369 (1988).
12. Cheng, K., Liu, J., Zhang, T., Li, J., Zhao, Z., Wei, Y., Jiang, G., and Duan, A., “Effect of Ce Doping of TiO₂ Support on

- NH₃-SCR Activity over V₂O₅-WO₃/CeO₂-TiO₂ Catalyst,” *J. Environ. Sci.*, **10**, 2106-2113 (2014)
13. Bukhtiyarov V. I., (RU-1), “XPS and SIMS Characterization,” *Catal. Today*, **56**, 403-413 (2000).
 14. Wang, Q., and Madix, R. J., “Preparation and Reactions of V₂O₅ Supported on TiO₂(110),” *Surf. Sci.*, **474**, L213-L216 (2001).
 15. Kobayashi, M., Kuma, R., Masaki, S., and Sugishima, N., “TiO₂-SiO₂ and V₂O₅/TiO₂-SiO₂ Catalyst: Physico-Chemical Characteristics and Catalytic Behavior in Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **60**, 173-179 (2005).
 16. Boningari, T., Koirala, R., and Sminiotis, P. G., “Low-temperature Catalytic Reduction of NO by NH₃ over Vanadia-Based Nanoparticles Prepared by Flame-Assisted Spray Pyrolysis: Influence of various supports,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **140-141**, 289-298 (2013).
 17. Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., Bomben, K. D., and Perkin-Elmer Corporation, “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy,” USA (1992).