

NH₃-SCR에서 Sb 첨가에 따른 V/W/TiO₂ 촉매의 Phosphorous 피독 영향 연구

정민기 · 신중훈 · 이연진 · 홍성창*[†]

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, *경기대학교 환경에너지공학과
(2021년 7월 20일 접수, 2021년 8월 11일 수정, 2021년 8월 12일 채택)

The Study on the Effect of Phosphorous Poisoning of V/W/TiO₂ Catalyst According to the Addition of Sb in NH₃-SCR

Min Gie Jung, Jung Hun Shin, Yeon Jin Lee and Sung Chang Hong*[†]

Department of Environmental Energy Engineering, Graduate school of Kyonggi University, Gyeonggi-do 16227, Korea

*Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Gyeonggi-do 16227, Korea

(Received July 20, 2021; Revised August 11, 2021; Accepted August 12, 2021)

초 록

본 연구는 대기 중 대표적인 미세먼지 2차 유발물질인 질소산화물 제어에 있어 암모니아를 환원제로 사용하는 선택적 촉매 환원법(Selective Catalytic Reduction; SCR)을 이용한 연구를 수행하였다. NH₃-SCR 실험은 상용촉매인 V/W/TiO₂와 Sb를 첨가한 V/W-Sb/TiO₂ 촉매를 사용하였으며 phosphorous에 의한 내피독성을 확인하였다. NH₃-SCR 실험 결과, Sb의 첨가는 P에 대한 내구성을 갖는 것으로 확인되었다. 또한 이에 대한 원인을 확인하기 위하여 BET, XPS, H₂-TPR, NH₃-TPD, FT-IR 분석을 통해 물리·화학적 특성을 비교분석하였다. 분석 결과 V/W/TiO₂ 촉매에 Sb 첨가 시 P가 첨가됨에 따라 SbPO₄ 결합을 형성하고 VOPO₄의 생성을 억제하였으며, P 첨가 전 촉매의 redox 특성을 유지함으로써 P에 대한 내피독성을 확인하였다.

Abstract

A study using selective catalytic reduction (SCR) was conducted in conjunction with ammonia as a reducing agent for controlling nitrogen oxides, a typical secondary inducer of fine dust in the atmosphere. For NH₃-SCR experiments, a commercial catalyst of V/W/TiO₂ only and also V/W-Sb/TiO₂ catalyst with Sb were used, and phosphorous durability was confirmed. As a result of NH₃-SCR experiments, it was confirmed that the addition of Sb to V/W/TiO₂ had durability against phosphorous. In addition, the physical and chemical properties were comparatively analyzed through BET, XPS, H₂-TPR, NH₃-TPD, and FT-IR analysis. From the analysis results, when Sb was added to V/W/TiO₂ catalyst, P was also added resulting in the formation of SbPO₄ and the generation of VOPO₄ was suppressed. The phosphorous durability was confirmed by maintaining the redox characteristics of the catalyst before P was added.

Keywords: NH₃-SCR, NO_x, Antimony, Catalyst, VOPO₄, SbPO₄

1. 서 론

오늘날 급격한 산업화로 인해 스모그, 미세먼지 및 대기오염물질이 발생되고 있으며 전 세계적으로 이슈화 되고 있다. 질소산화물은 화석연료의 연소, 바이오매스 연소, 농업활동, 폐기물 등 발전소, 자동차 배기가스에서 발생하며 산성비, 광화학 스모그, 오존층 파괴의 큰 원인으로 인간의 건강, 환경 및 생물학적 생태계에 많은 악영향을 끼친다. 특히, 최근 대기 중의 입자의 지름이 2.5 μm 이하의 입자성물질인

초미세먼지(PM_{2.5})에 의해 천식, 호흡기, 심혈관계 질환 등 인체의 건강에 악영향을 미치고 있어 미세먼지의 주성분인 질소산화물에 관한 배출규제가 점점 강화되고 있는 실정이다[1-3]. 이에 따라 질소산화물을 제거할 수 있는 방법으로 많은 연구가 진행되고 있으며, 그중에서도 선택적 촉매 환원법은 비나뎀을 기반으로 하는 촉매와 암모니아를 환원제로 이용하여 질소산화물을 인체와 환경에 무해한 질소와 물로 전환시키는 기술로 NH₃-SCR이 질소산화물을 저감시키는 데 가장 효과적이고 경제적인 방법(BAT; Best Available Technology)으로 알려져 있다[4-6]. NH₃-SCR에 사용되는 촉매 중 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매는 300~400 °C 구간에서 90% 이상의 NO_x 제거율을 나타냄으로서 주로 사용되어지고 있다[7]. Phosphorous는 질소산화물과 같이 화석연료와 바이오연료의 공동 연소에 의해 발생하는 잔성 독물질로써 석탄 화력 발전소와 바이오매스 발전소에서 함께 발생하는 물질이다. Phosphorous는 연료 내부에서 유기적으로 결합하여 연소 온도에 따라 폴리인산

[†] Corresponding Author: Kyonggi University
Department of Environmental Energy Systems Engineering, Gyeonggi-do 16227, Korea
Tel: +82-31-249-9743 e-mail: schong@kyonggi.ac.kr

(polyphosphoric acid)을 형성하게 되고 기체 상태로 방출되는데 phosphorous는 배출 후처리 시스템을 손상시키는 것으로 알려져 있다 [8-10]. 또한 바나듐계 NH₃-SCR 촉매의 phosphorous에 의한 화학적 피독에 따른 활성 저하가 연구되어져 왔다. Liu 등[11]은 phosphorous는 기공 응축과 NH₃ 저장능력 저하로 인해 촉매의 비활성화를 일으킨다고 주장하였다. Chen 등[12]과 Li 등[13]에 따르면 생성된 폴리인산은 SCR 반응기에서 VO_x/TiO₂ 촉매의 표면에 흡착하여 촉매의 비표면적 감소와 공극(pore)의 감소를 야기시키는 등 활성에 영향을 미친다고 보고하였다. 또한 Castellino 등[14]에 따르면 V₂O₅/TiO₂ 촉매에 증착된 폴리인산은 촉매의 redox 특성을 감소시키고 redox V=O site의 비활성을 통하여 촉매의 활성을 저하시킨다고 주장하였으며 Blanco 등[15]은 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매의 경우 H₃PO₄를 압출 바인더로 사용할 경우 SCR 활성이 저하되는 것을 확인하였다. Kamata 등[16]은 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매에 phosphorous를 첨가하여 생성된 P-OH가 촉매의 Brønsted site로 작용하지만, phosphorous 함량이 증가할수록 V=O, W=O종 표면의 wrapping에 의하여 불활성화를 나타낸다고 보고하고 있다. 하지만 현재까지 연구에서는 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매의 phosphorous의 내구성에 대한 연구가 주로 이루어지고 있는 반면, 내구성 향상을 위한 연구가 미미한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매의 내구성 증진을 위해 Sb를 첨가하여 phosphorous에 의한 피독 영향을 확인하였으며, V/W/TiO₂, V/W-Sb/TiO₂의 phosphorous 첨가에 따른 물리 화학적 특성을 확인하기 위하여 BET, XPS, H₂-TPR, NH₃-TPD, FT-IR 분석을 수행하였다.

2. 실험

2.1. 촉매의 제조

본 연구에 사용된 TiO₂ 지지체는 DT51(Millennium Crystalline Global Co.)을 사용하였으며 습윤 함침법(Wet impregnation method)

으로 촉매를 제조하였다. 제조방법은 Figure 1에 나타내었으며 활성금속인 바나듐을 담지하기 전 TiO₂ powder에 텅스텐과 안티몬을 담지하여 W[5]/TiO₂, W[5]-Sb[2]/TiO₂를 제조한 후 바나듐을 담지하여 V[2]/W[5]/TiO₂, V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂를 제조하였다.

먼저 W[5]/TiO₂, W[5]-Sb[2]/TiO₂를 제조하는 방법으로는 텅스텐 전구체 ammonium metatungstate hydrate ((NH₄)₆H₂W₁₂O₄·xH₂O, Sigma Aldrich Chemical Co.) 및 안티몬 전구체 antimony acetate (Sb(CH₃COO)₃, Alfa Aesar Co.)를 TiO₂ 중량비로 각각 5 wt.%, 2 wt.% 계산한 후 60 °C로 가열된 증류수에 용해시켰다. 용해된 용액에 TiO₂와 슬러리(slurry)상태로 만들어 주어 교반시킨다. 이렇게 제조된 슬러리를 1 h 이상 교반한 후 회전식 진공 증발기(Eyela Co. N-N series)를 이용하여 65 °C에서 65 mmHg의 진공으로 30 min 이상 수분을 증발시킨다. 그 후 촉매 내의 잔여수분의 건조를 위하여 103 °C dry oven에서 12 h 건조시킨 후 승온속도 10 °C/min으로 tubular furnace (Lindberg Blue Co.)에서 600 °C까지 승온시킨 후, 그 온도에서 4 h 동안 공기 분위기로 소성하였다. 소성된 W[5]/TiO₂, W[5]-Sb[2]/TiO₂에 대한 중량비로 바나듐의 함량을 2 wt.%로 하여 계산한다. 바나듐 전구체는 ammonium metavanadate (NH₄VO₃, Sigma Aldrich Chemical Co.)를 사용하였으며 이때 ammonium metavanadate는 용해도가 작기 때문에 증류수를 60 °C로 가열하여 용해시킨 후, oxalic acid [(COOH)₂, Sigma Aldrich Chemical Co.]를 ammonium metavanadate와 1:1 ratio로 계산하여 pH 값이 2.5가 될 때까지 완전히 용해시킨다. 이렇게 제조된 용액을 파우더 형태의 W[5]/TiO₂, W[5]-Sb[2]/TiO₂와 혼합하여 slurry 상태로 하여 1 h 교반한다. 제조된 혼합슬러리(mixing slurry) 상태의 혼합용액을 슬러리의 수분 및 촉매 내의 잔여수분을 제거하기까지의 제조과정을 W[5]/TiO₂, W[5]-Sb[2]/TiO₂와 동일하게 수행하였다. 다음으로 공기 분위기로 대류 전기로에서 500 °C로 승온시킨 후, 그 온도에서 4 h 동안 소성하였다.

Phosphorous의 경우 함량을 0.25~1.0 wt.%로 H₃PO₄ 수용액을 이용하여 습윤함침법으로 제조하였다. 소성된 V[2]/W[5]/TiO₂, V[2]/W[5]-

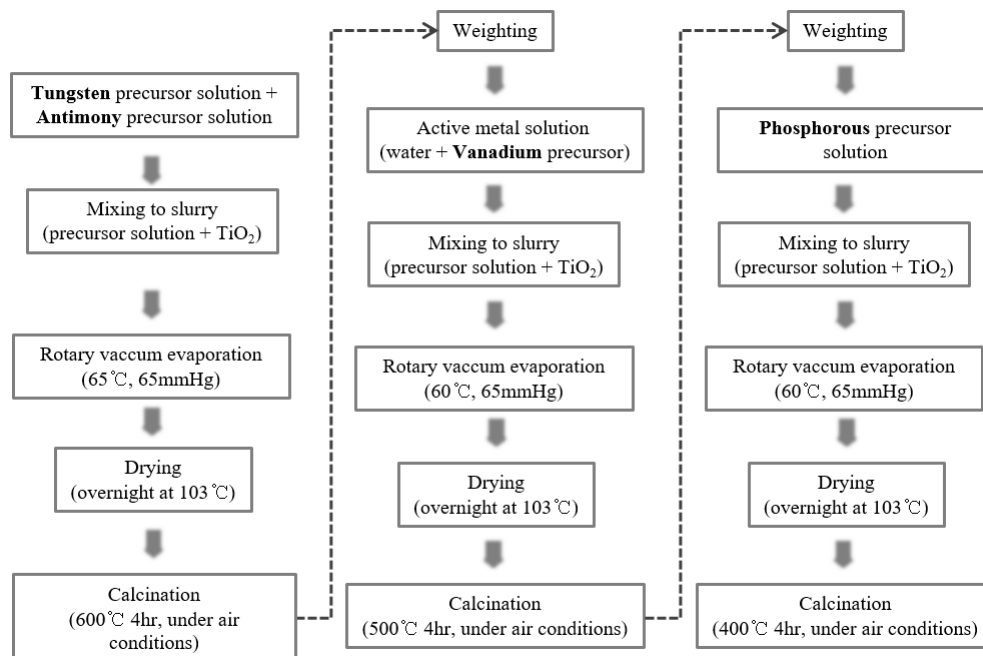


Figure 1. Flow diagram for the procedures of impregnation method.

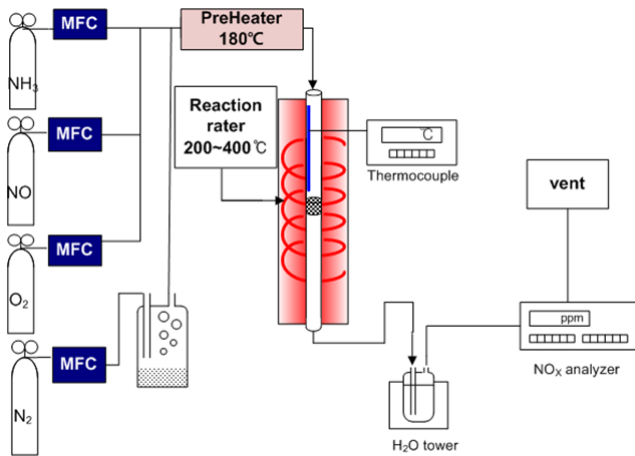


Figure 2. The schematic diagram of experimental equipments.

Sb[2]/TiO₂에 대한 중량비로 phosphorous의 함량을 0.25~1.0 wt.%로 계산하여 첨가한 후 수분 및 촉매 내의 잔여수분을 제거하기까지의 제조과정을 앞선 과정과 동일하게 수행하였다. 잔여수분을 제거한 후 air 분위기로 대류 전기로에서 400 °C로 승온시킨 후, 그 온도에서 4 h 소성하였다. Phosphorous가 첨가된 촉매는 phosphorous 함량(x wt.%)에 따라 V[2]/W[5]/TiO₂-P[x], V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂-P[x]로 명명하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 고정층 반응기는 Figure 2에 나타내었다. 반응기에 공급되는 가스는 NO, N₂, O₂, NH₃이며 MFC (Mass Flow Controller, MKS Co.)를 사용하여 유량을 조절하였다. 수분의 경우 증류수가 채워진 bubbler에 N₂를 주입함에 따라 수분을 함유한 기체가 반응기에 주입되도록 하였으며, 이 때 공급되는 양을 일정하게 유지하기 위하여 이중 jacket 형태로 bubbler 외부에 circulator를 이용하여 일정온도의 물을 순환시켰다. 공급되는 수분의 응축을 방지하기 위하여 가스 공급 라인을 heating band로 감아 180 °C로 일정하게 유지하였다. 가스공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스관으로 하였다.

반응기는 연속 흐름형 고정층 반응장치로 내경 8 mm, 외경 10 mm, 높이 65 cm인 석영관으로 제작하였으며 촉매층을 고정하기 위해 quartz wool을 사용하였다. 반응기의 온도는 고정층 하부에 장착된 K-type의 열전대를 이용하여 PID 온도제어기로 조절하였으며, 가스 유입부분의 온도를 측정하기 위하여 촉매층 상부에도 동일한 형태의 열전대를 설치하여 촉매층 전과 후의 온도 차이를 측정하였다.

NO 및 N₂O의 경우 각각 비분산 적외선 가스분석기(ZKJ-2, Fuji Electric Co., ULTRAMAT 6, Siemens)를 이용하여 측정하였고, NO₂ 및 NH₃의 경우 반응기 촉매층 후단에서 검지관(9L, Gas Tec. Co., 3M, 3La, 3L, Gas Tec. Co.)을 이용하여 분석하였다. 모든 가스는 분석기로 유입되기 전에 수분을 chiller 내 수분 트랩을 통하여 제거하였다.

NH₃-SCR 실험은 S.V. 120,000 hr⁻¹, NO_x 800 ppm, NH₃/NO_x 1, O₂ 3 vol.%, H₂O 6 vol.% 조건에서 수행하였다. 각 촉매의 반응활성은 NO_x conversion으로 나타내었으며, 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{NO}_x \text{ conversion (\%)} = \frac{C_{\text{in}} \text{ NO}_x - C_{\text{outlet NO}} - C_{\text{outlet NO}_2} - 2C_{\text{outlet N}_2\text{O}}}{C_{\text{in}} \text{ NO}_x} \times 100 \quad (1)$$

2.3. 촉매의 특성 분석

2.3.1. BET (Brunauer Emmett Teller)

촉매의 비표면적 및 pore size 측정은 Micromeritics Co.의 ASAP 2010C를 사용하였으며 BET (Brunauer-Emmett-Teller)식을 이용하여 비표면적을 구하였다. Pore size distribution은 Kelvin식을 통해 유체의 meniscus의 평균반경과 상대압력에서의 흡착 층의 두께를 이용하여 세공의 크기를 계산하는 방법인 BJH (Barrett-Joyer-Hanlenda)법에 의하여 계산하였다. 이 때 각각의 시료는 300 °C에서 2 h 동안 진공상태로 가스를 제거한 후 분석하였다.

2.3.2. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

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

2.3.3. H₂-TPR (H₂-Temperature Programmed Reduction)

촉매의 산소종 및 환원능력을 확인하기 위하여 H₂-TPR 분석을 수행하였다. 100 μm 이하로 분쇄된 0.3 g의 촉매를 충전 한 후, 촉매표면의 수분 및 불순물 제거와 촉매를 활성화시키기 위해서 5 vol.% O₂/He 50 cc/min을 흘리며 400 °C까지 10 °C/min으로 승온한 후 30 min 동안 유지하였다. 다음으로 60 °C로 하온한 후 10 vol.% H₂/Ar 가스를 공급하면서 촉매표면의 흡-탈착을 안정화시켰다. 이후 10 vol.% H₂/Ar 가스를 50 cc/min을 지속적으로 흘리며 10 °C/min의 승온 속도로 800 °C까지 승온하며 TCD로 소모된 H₂의 농도를 확인하였다. 분석기는 2920 Auctochem (Micromeritics)을 사용하였으며, 농도 측정을 위한 detector는 TCD (Thermal Conductivity Detector)를 사용하였다.

2.3.4. NH₃-TPD (Temperature Programmed Desorption)

Ammonia의 흡착능력을 평가하기 위해서 NH₃-TPD를 수행하였다. 100 μm 이하로 분쇄된 0.3 g의 촉매를 충전 한 후, 100 μm 이하로 분쇄된 0.3 g의 촉매를 충전 한 후, 촉매표면의 수분 및 불순물 제거와 촉매를 활성화시키기 위해서 5 vol.% O₂/He 50 cc/min을 흘리며 400 °C까지 10 °C/min으로 승온한 후 30 min 동안 유지하였다. 다음으로 60 °C로 하온한 후 5 vol.% NH₃/Ar으로 1 h 촉매에 NH₃를 흡착시키고, Ar으로 purging하며 90 min 동안 물리 흡착된 ammonia를 배제시켰다. 이후 Ar 50 cc/min을 지속적으로 흘리며 10 °C/min의 승온 속도로 700 °C까지 승온하며 quadrupole mass(200M)를 이용하여 탈착되는 NH₃를 측정하였다.

2.3.5. FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectrometer)

촉매의 표면반응을 확인하기 위해 FT-IR 분석을 수행하였다. FT-IR 분석은 Thermo Fisher Co.의 iS10 FT-IR를 통하여 수행되었으며, solid의 reflectance 분석을 위해 DR (Diffuse Reflectance) 400 accessory를 사용하였다. DR 측정을 위한 plate로 KBr window, CaF₂를 사용하였으며, MCT (Mercury Cadmium Telluride) detector를 사용하여 spectra를 수집하였다. 분석에 사용된 모든 촉매는 온도 controller가 설치된 in-situ chamber의 sample pan안에 rod를 이용하여 ground되었다.

수분 및 불순물의 영향을 배제하기 위하여 air 분위기 하에서 400 °C에서 30 min 동안 전처리 과정을 실시하였다. 촉매의 spectra를 수집하기 위하여 미리 전 처리된 sample의 single-beam spectrum은 background로 측정하였고, 모든 분석은 auto scan 및 4 cm⁻¹의 resolution에서 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Phosphorous 첨가에 따른 V/W/TiO₂와 V/W-Sb/TiO₂ 촉매의 NH₃-SCR 활성 비교

Phosphorus(P)의 경우 연료나 연료 첨가제에 포함되어있는 물질로써 바나듐계 촉매의 활성에 부정적인 영향을 미치는 물질로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 텅스텐 및 안티몬을 TiO₂에 먼저 담지하고, 열처리과정을 거쳐 제조한 후 바나듐을 담지한 V[2]/W[5]/TiO₂, V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂ 촉매에서의 반응활성 차이를 확인하기 위하여 NH₃-SCR 실험을 수행하였다. P는 흡윤침침법을 이용하여 촉매에 대하여 0.25, 0.5, 1 wt.%로 담지하였으며, 해당 실험의 결과를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3(a)에서 나타난 바와 같이 V[2]/W[5]/TiO₂ 촉매는 270 °C 이상에서 99%의 탈질 성능을 나타내었으며, 온도의 하강에 따라 급격히 탈질성능이 감소하는 일반적인 SCR 활성 경향을 나타내었다. 또한 P를 V[2]/W[5]/TiO₂ 촉매에 담지한 경우 탈질성능이 감소하는 경향을 나타내었으며, 250 °C를 기준으로 V[2]/W[5]/TiO₂ 촉매는 94.6%의 활성을 나타내었으며 V[2]/W[5]/TiO₂-P[0.25] 촉매는 83.7%, V[2]/W[5]/TiO₂-P[0.5] 촉매는 68.6%, V[2]/W[5]/TiO₂-P[1.0] 촉매는 46.2%까지 감소하는 것을 확인하였다. 반면 Figure 3(b) V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂ 촉매의 경우에는 탈질성능이 250 °C까지 99%의 탈질성능을 나타내었으며, 220 °C 이하의 온도에서 탈질성능이 감소하는 것을 확인하였다. 또한 P를 0.5 wt.%까지 담지하였을 경우 탈질성능에 큰 영향을 미치지 않았다. 220 °C를 기준으로 V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂ 촉매는 83.8%의 활성을 나타내었으며 V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂-P[0.25] 촉매는 79.8%, V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂-P[0.5] 촉매는 75.6%, V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂-P[1.0] 촉매는 53.4%까지 감소하는 것을 확인하였다. 따라서 V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂ 촉매에 P를 담지하는 경우 V[2]/W[5]/TiO₂ 촉매에 비교하여 0.5 wt.%까지 탈질성능에 대한 영향이 적게 나타났고 P를 1.0 wt.% 담지한 경우 탈질성능의 감소가 큰 것으로 확인되었다.

3.2. P 첨가에 따른 V/W/TiO₂와 V/W-Sb/TiO₂ 촉매의 물리화학적 특성

3.2.1. P 첨가에 따른 V/W/TiO₂와 V/W-Sb/TiO₂ 촉매의 구조적 특성

앞선 NH₃-SCR 활성 결과 Sb 첨가에 따라 V[2]/W[5]/TiO₂ 촉매가 P에 대하여 내구성을 갖는 것으로 판단할 수 있었다. 따라서 P의 첨가가 촉매의 구조적 특성에 미치는 영향을 확인하기 위한 분석을 수행하였다. You 등[17]에 따르면 phosphorus의 담지 함량이 커질수록 P₂O₅ 형성에 따라 BET(Specific surface area)가 감소하며 총 기공부피 및 평균 기공 직경이 감소한다고 주장하였다. 따라서 P 첨가에 따라 촉매의 표면적에 미치는 영향을 확인하기 위하여 BET 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

BET 분석결과에 따르면 V[2]/W[5]/TiO₂와 V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂ 촉매의 BET는 각각 58.381 m²g⁻¹, 69.003 m²g⁻¹, 총 기공부피는 0.3624 cm³g⁻¹, 0.3624 cm³g⁻¹, 평균 기공 직경은 16.06 nm, 10.7 nm를 나타내었다. 이후에 두 촉매에 P를 첨가하여 비교해본 결과 V[2]/W[5]/TiO₂-

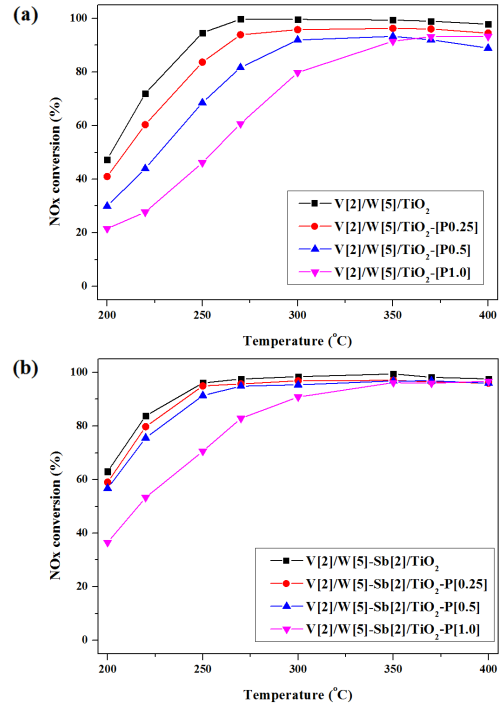


Figure 3. The effect of phosphorous over V/W/TiO₂, V/W-Sb/TiO₂ catalysts (NOx: 800 ppm, NH₃/NOx: 1.0, O₂: 3 vol.%, H₂O: 6 vol.%, S.V: 120,000 h⁻¹) ((a) V[2]/W[5]/TiO₂, (b) V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂).

Table 1. BET Surface Area of V[2]/W[5]/TiO₂ and V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂ catalysts with Phosphorous Addition

Catalyst	SBET (m ² g ⁻¹)	Vp (cm ³ g ⁻¹)	dp (nm)
V[2]/W[5]/TiO ₂	58.381	0.3624	16.06
V[2]/W[5]/TiO ₂ -P[0.25]	57.943	0.3465	16.06
V[2]/W[5]/TiO ₂ -P[0.5]	56.273	0.3332	16.06
V[2]/W[5]/TiO ₂ -P[1.0]	55.195	0.3293	16.06
V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO ₂	69.003	0.3803	10.7
V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO ₂ -P[0.25]	66.25	0.3471	10.7
V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO ₂ -P[0.5]	65.167	0.364	10.7
V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO ₂ -P[1.0]	65.673	0.3608	10.7

P[1.0]과 V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂-P[1.0]의 BET가 각각 55.195 m²g⁻¹, 65.673 m²g⁻¹, total pore volume은 0.3293 cm³g⁻¹, 0.3608 cm³g⁻¹, 평균 기공 직경은 16.06 nm, 10.7 nm으로 탈질 성능에 영향을 줄 수 있는 만큼의 BET, 총 기공부피, 평균 기공 직경 변화는 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 촉매에 P를 흡윤침침법으로 제조하였기 때문에 촉매 표면에 침적되는 현상이 나타나지 않아 BET가 감소되지 않은 것으로 판단된다. 따라서 P의 첨가에 따른 촉매의 비활성화는 촉매 표면에 생성된 P₂O₅ 입자 형성에 따른 비표면적 감소보다는 활성금속과 화학적인 결합에 의하여 비활성화 된 것으로 추측된다.

3.2.2. P 첨가에 따른 V/W/TiO₂와 V/W-Sb/TiO₂ 촉매의 산화가 영향 연구

P의 첨가 시 영향을 미칠 수 있는 바나듐, 안티몬의 산화가와 P의 흡착 형태를 확인하기 위하여 XPS 분석 결과를 데콘볼루션(Decon-

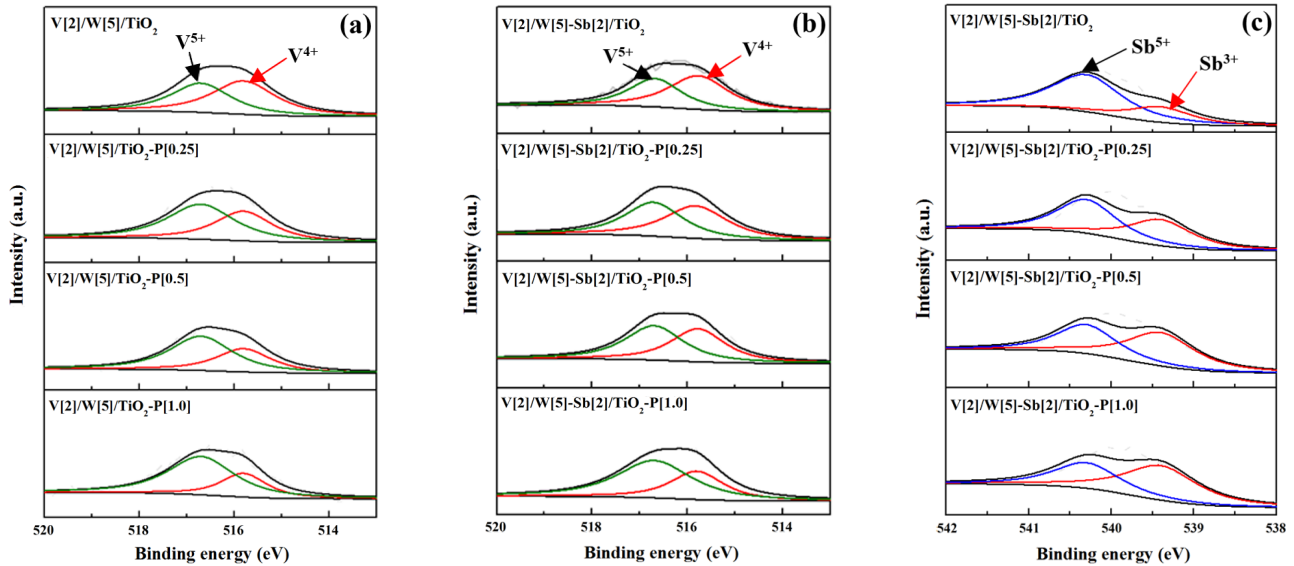


Figure 4. XPS spectra of V/W/TiO₂, V/W-Sb/TiO₂ catalysts ((a) V 2p of V[2]/W[5]/TiO₂, (b) V 2p of V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂, (c) Sb 3d of V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂).

volution) 하였으며, 그 결과를 Figure 4, Table 2에 나타내었다. Castellino 등[14]에 따르면 VO_x/TiO₂ 촉매에 증착된 폴리인산은 촉매의 V⁵⁺/V_{total}의 비율을 증가시켜 촉매 표면의 redox 특성을 감소시킨다고 주장하였다. XPS 분석 결과 Figure 4(a)의 V 2p 분석에서 V⁴⁺의 515.8 eV 피크와 V⁵⁺의 516.7 eV의 피크가 공존하는 것을 확인할 수 있었다. V[2]/W[5]/TiO₂ 촉매의 경우 V⁵⁺/V_{total}의 비율은 44.83%를 나타내었으나, P가 1.0 wt.% 첨가됨에 따라 V⁵⁺의 비율이 70.04%까지 증가하였다. 그러나 Figure 4(b)의 V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂ 촉매는 V⁵⁺/V_{total}의 비율이 42.1%를 나타내었으나, P 첨가시 V[2]/W[5]/TiO₂에 비하여 낮은 비율로 V⁵⁺가 증가하는 경향을 나타내었고 P가 1.0 wt.% 첨가됨에 따라 V⁵⁺/V_{total}의 비율이 62.94%를 나타내었다. Kamata 등[16]에 따르면 바나듐 촉매에서 P가 흡착 될 때 바나듐 금속과의 결합으로 인하여 VOPO₄가 형성될 수 있으며, 이 때 바나듐과 인은 V⁵⁺와 PO₃⁻ 형태로 존재한다고 주장하였다. 따라서 탈질성능과 V의 산화가를 비교하였을 때 Sb의 첨가는 낮은 V⁵⁺ 비율을 갖는 것을 확인하였고, 이에 따라 V[2]/W[5]/TiO₂에 비하여 P에 대한 내구성을 갖는 것으로 판단된다. 다음으로, Sb 첨가에 따른 P에 대한 내구성을 갖는 이유를 확인하기 위하여 Sb 3d에 대한 XPS 분석 결과를 대조분석 하였다. 그 결과를 Figure 4(c)에 나타내었다. 그 결과 Sb의 산화가는 Sb⁵⁺와 Sb³⁺로 각각 540.3 eV와 539.4 eV에서 공존하는 것을 확인할 수 있었으며, V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂ 촉매의 경우 Sb³⁺/Sb_{total} 비율이 27.07%로 존재하는 것을 확인하였다. P의 첨가에 따른 Sb³⁺의 비율을 확인한 결과 P의 함량이 증가할수록 Sb³⁺의 비율이 증가하는 것을 확인하였으며, P가 0.5 wt.%만큼 담지될 때 Sb³⁺의 비율이 57.02%를 나타내었다. P를 1.0 wt.% 담지한 경우에는 Sb³⁺의 비율이 58.88%로 거의 영향을 받지 않았다. Sudarsan 등[18]은 Sb과 P의 결합에 의한 화합물은 SbPO₄와 SbOPO₄의 형태로 존재할 수 있으며, SbPO₄의 경우 P-O-Sb³⁺로 결합되어 있고 SbOPO₄의 경우 P-O-Sb⁵⁺로 결합되어 있다고 언급하였다. Figure 4(c)에서는 P의 첨가에 따른 Sb³⁺ 비율이 증가하는 것을 확인한 바, SbPO₄의 형태로 존재할 것으로 판단된다. 따라서 Sb 첨가에 따라 SbPO₄ 형성에 따라 VOPO₄ 형성을 억제하여 V의 P에 대한 내구성이 향상된 것으로 판단된다.

Table 2. Valance State of V[2]/W[5]/TiO₂ and V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂ Doped Phosphorous

Catalyst	V ⁵⁺ /V _{total} (%)	Sb ³⁺ /Sb _{total} (%)
V[2]/W[5]/TiO ₂	44.83	-
V[2]/W[5]/TiO ₂ -P[0.25]	57.94	-
V[2]/W[5]/TiO ₂ -P[0.5]	62.65	-
V[2]/W[5]/TiO ₂ -P[1.0]	70.04	-
V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO ₂	42.1	27.07
V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO ₂ -P[0.25]	48.65	45.32
V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO ₂ -P[0.5]	52.68	57.02
V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO ₂ -P[1.0]	62.94	58.88

3.2.3. P 첨가에 따른 V/W/TiO₂와 V/W-Sb/TiO₂ 촉매의 redox 특성 연구

다음으로 P의 첨가에 따른 V[2]/W[5]/TiO₂와 V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂의 redox 특성을 확인하기 위해 H₂-TPR 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. H₂-TPR 분석 결과 Figure 5(a)에서 V[2]/W[5]/TiO₂ 촉매의 경우 환원 주 피크가 405 °C에서 관찰되었고 P가 함량별로 첨가됨에 따라 환원 피크가 높은 온도로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. P가 0.25 wt.%만큼 첨가됨에 따라 405 °C에서 관찰되었던 환원 피크는 443 °C로 이동하는 것을 확인할 수 있었으며, 515 °C에서 작은 피크가 생성된 것을 확인할 수 있었다. 이후에 P가 0.5 wt.% 이상으로 첨가되는 경우 443 °C에서 관찰되는 피크는 낮아지고, 515 °C의 피크가 증가하는 것을 확인하였다. Mahdavi 등[19] 연구에 따르면 다른 바나듐 종과 비교하여 VOPO₄의 경우 상대적으로 높은 온도에서의 환원 피크가 나타난다고 주장하였다. 본 연구에서도 515 °C에서 새로 생성되는 피크는 VOPO₄에 의한 것으로 촉매 표면에 생성됨에 따라 촉매의 redox 특성을 감소시키고, 405 °C에서 관찰되는 V와 Ti의 상호작용에 의해 생성된 피크는 443 °C로 이동함에 따라 환원성이 낮아지는 것으로 판단된다. 반면에 Figure 5(b)에 나타낸

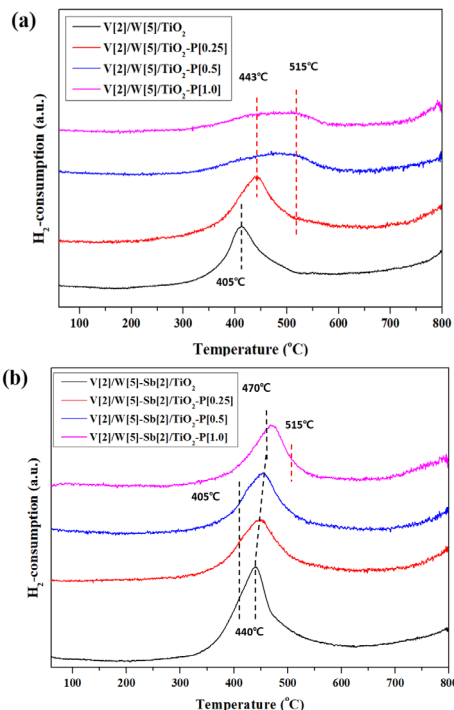


Figure 5. H₂-TPR profiles of P-poisoning catalysts [(a) V[2]/W[5]/TiO₂, (b) V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂].

V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂ 촉매의 경우 405 °C와 440 °C에서 환원 피크를 확인할 수 있었으며, 405 °C 피크는 V과 Ti의 상호작용에 의해 생성된 것이고 440 °C 피크는 Sb과 W의 상호작용에 의하여 생성된 피크이다[20, 21]. P의 함량이 1.0 wt.%로 증가함에 따라 440 °C의 피크는 높은 온도로 470 °C까지 shift 되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 SbPO₄의 생성에 의하여 Sb이 Sb³⁺로 존재함에 따라 나타나는 현상으로 추측되며, P를 1.0 wt.%만큼 담지하였을 때 405 °C 피크가 낮아짐과 동시에 515 °C 피크가 증가하는 것으로 보아 VOPO₄가 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 H₂-TPR 결과 P가 첨가됨에 따라 모든 촉매의 redox 특성이 감소하는 것을 확인할 수 있었으나, Sb을 첨가하는 경우에 P를 0.5 wt.%까지 담지하는 경우 SbPO₄의 생성으로 인하여 VOPO₄ 생성을 억제하여 redox 특성을 유지하는 것으로 판단된다.

3.2.4. P 첨가에 따른 V/W/TiO₂와 V/W-Sb/TiO₂ 촉매의 암모니아 흡착 특성 연구

P 첨가에 따른 SCR 활성 영향의 이유를 조사하기 위해 V[2]/W[5]/TiO₂ 촉매와 V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂ 촉매의 P 첨가에 따른 NH₃의 흡-탈착 능력을 비교하였다. You 등[17]에 따르면 P의 첨가에 따른 메타인산염(PO₃)의 생성은 Bronsted 산점으로 작용하여 촉매의 NH₃ 흡착량을 크게 증진시킨다고 주장하였다. 따라서 V[2]/W[5]/TiO₂와 V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂ 촉매의 P 첨가에 따른 NH₃ 흡착 특성을 확인하기 위하여 NH₃-TPD 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 모든 촉매에서 116 °C에서 첫 번째 피크를 확인할 수 있었으며, 160 °C에서 두 번째 피크를 확인할 수 있었다. 116 °C의 첫 번째 피크의 경우, 상대적으로 약한 결합으로 이루어진 hydroxy group의 Bronsted 산점에 흡착된 NH₄⁺로 판단되며 160 °C의 두 번째 피크의 경우 상대적으로 강한 결합으로 이루어진 Lewis 산점에 흡착된 NH₃으로 판단된다[22]. Figure 6(a)에 나타난 V[2]/W[5]/TiO₂의 P 첨가에

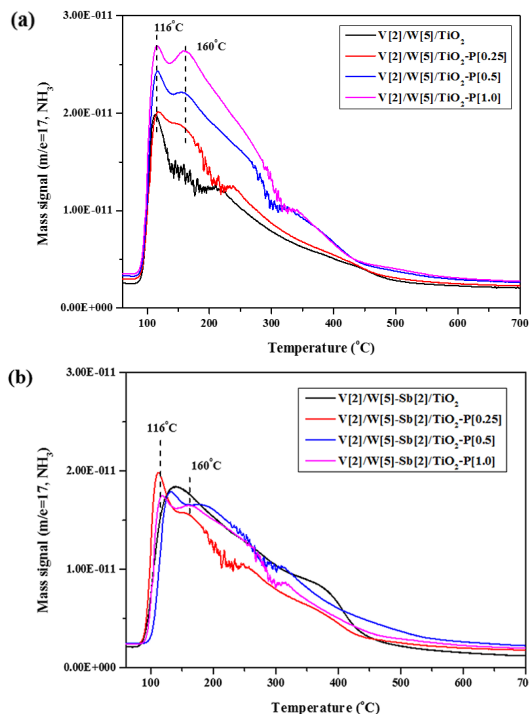


Figure 6. NH₃-TPD profiles of P-poisoning catalysts [(a) V[2]/W[5]/TiO₂, (b) V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂].

따른 NH₃-TPD 분석 결과에서 NH₃ 탈착 면적은 P의 함량이 증가함과 동시에 넓어지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 V[2]/W[5]/TiO₂ 촉매의 표면에 생성된 PO₃ 종이 H₂O와 결합하여 P-OH를 생성하고, 유입되는 암모니아가 P의 산점에 흡착함에 따라 NH₃ 탈착량이 증가한 것으로 판단된다. 반면에 Figure 6(b)에 나타난 V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂ 촉매의 경우 Sb이 SbPO₄ 형성으로 인해 VOPO₄의 생성을 억제함에 따라 NH₃ 탈착량이 동일하거나 매우 적은 차이만 나타나는 것으로 확인되었다. 따라서 V[2]/W[5]/TiO₂ 촉매의 경우 P가 담지되면, V와 상호작용으로 생성된 VOPO₄가 Bronsted 산점으로 작용하였기 때문에 NH₃ 흡착량이 증가하는 것으로 판단되며, V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂의 경우 SbPO₄ 생성으로 인해 VOPO₄ 생성 억제에 따라 NH₃ 흡착량의 차이가 나타나지 않는 것으로 판단된다.

NH₃의 흡착특성을 더 명확하게 위하여 in-situ NH₃-DRIFTS 분석을 수행하였다. P를 0.5 wt.% 첨가 시 V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂ 촉매는 NH₃-SCR 반응활성 영향이 적었고, V[2]/W[5]/TiO₂는 비교적 크게 나타났다. 따라서 P가 0.5 wt.% 첨가된 V[2]/W[5]/TiO₂와 V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂ 촉매를 400 °C에서 30 min 전처리하고 반응활성 차이가 나타나기 시작하는 250 °C에서 NH₃ 800 ppm을 촉매에 30 min 흡착하여 시간에 따른 NH₃ 산점 변화를 Figure 7에 나타내었다. Figure 7(a)의 V[2]/W[5]/TiO₂-P[0.5]와 Figure 7(b)의 V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂-P[0.5] 두 촉매 모두 1418, 1602, 1667, 1967, 2044, 3196, 3264, 3372 cm⁻¹에서 피크를 확인할 수 있었다. 1418, 1667, 3196 cm⁻¹는 각각 Bronsted acid sites의 비대칭 및 대칭 굽힘 진동의 NH₄⁺종에 해당하며 1602, 3264, 3372 cm⁻¹는 각각 Lewis acid site의 NH₃의 비대칭 및 대칭 굽힘 진동에 해당한다[23-28]. 2044 cm⁻¹의 음 피크와 1967 cm⁻¹의 양 피크는 V=O에 암모니아가 흡착하여 생성된 피크이며 2015 cm⁻¹는 W=O에 해당하는 피크이다[29, 30]. NH₃-DRIFTS 분석 결과 Figure 7(a)의 V[2]/W[5]/TiO₂-P[0.5]와 Figure 7(b)의 V[2]/W[5]-Sb[2]/TiO₂-P[0.5]

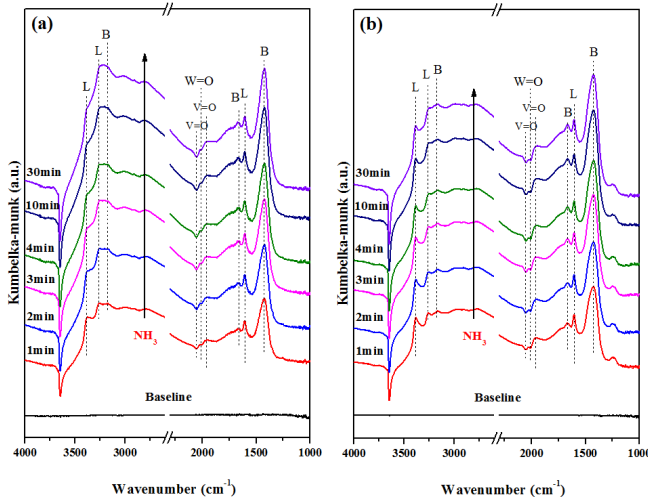


Figure 7. NH_3 -DRIFTS spectra of P-poisoning catalysts at 250 °C((a) $\text{V}[2]/\text{W}[5]/\text{TiO}_2\text{-P}[0.5]$, (b) $\text{V}[2]/\text{W}[5]\text{-Sb}[2]/\text{TiO}_2\text{-P}[0.5]$).

두 촉매 모두 Brønsted acid sites와 Lewis acid sites가 모두 활성화되는 것을 확인할 수 있었다.

3.2.5. P 첨가에 따른 V/W/TiO₂와 V/W-Sb/TiO₂ 촉매의 NH₃-SCR 반응 특성 연구

P가 첨가된 $\text{V}[2]/\text{W}[5]/\text{TiO}_2$ 와 $\text{V}[2]/\text{W}[5]\text{-Sb}[2]/\text{TiO}_2$ 촉매의 NH_3 -SCR 반응 특성을 확인하고자 FT-IR을 이용한 DRIFTS 분석을 수행하였다. Figure 7에서 NH_3 를 250 °C에서 선 흡착시킨 촉매에 NO 800 ppm과 O_2 3%를 동시에 주입하여 암모니아를 소모하는 시간과 NH_3 -SCR 반응 특성을 확인하였고 그 결과를 Figure 8에 나타내었다.

Figure 8(a)에 나타난 P가 0.5 wt.%만큼 담지된 $\text{V}[2]/\text{W}[5]/\text{TiO}_2$ 의 DRIFTS 분석 결과 NH_3 이 선흡착된 촉매에 NO 800 ppm과 O_2 3 vol.%를 촉매에 주입하여 반응시켰을 때 15 min에 반응이 완결되었으며 Lewis 산점의 대부분 소모되는 것으로 확인되었으나, 1418 cm^{-1} 에서의 Brønsted acid sites는 일부가 사라지지 않고 남아있는 것으로 확인되었다. 또한 1193, 1336, 1610 cm^{-1} 에서 NO 흡착에 의한 nitrate 피크를 확인할 수 있었다[31-33]. Figure 6(a)의 NH_3 -TPD 결과에서 확인한 바와 같이 P-OH에 의한 NH_3 산점이 Figure 8(a)의 DRIFTS에서 남아있는 것으로 판단되며, 해당 산점은 반응에 참여하지 않는 것으로 판단된다. 반면에 Figure 8(b)에 나타난 P가 0.5 wt.%만큼 담지된 $\text{V}[2]/\text{W}[5]\text{-Sb}[2]/\text{TiO}_2$ 촉매의 경우 4 min 만에 반응이 완결되었으며, 생성된 모든 NH_3 산점이 NO 와 O_2 주입과 동시에 사라지는 것을 확인함에 따라 Sb 첨가로 인하여 바나듐의 산점이 계속 유지되고 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Sb 첨가에 따른 phosphorous의 피독 영향을 확인하기 위하여 V/W/TiO₂와 V/W-Sb/TiO₂의 phosphorous 첨가에 따른 NH_3 -SCR 반응활성 및 물리화학적 특성에 대하여 확인하였다. NH_3 -SCR 반응활성 결과 Sb 첨가에 따라 V/W-Sb/TiO₂ 촉매가 V/W/TiO₂에 비해 0.5 wt.%까지 P에 대한 내구성을 갖는 것으로 확인되었으며 1.0 wt.% 이상 첨가할 경우 NH_3 -SCR 반응활성이 떨어지는 것을 확인하였다. XPS, H₂-TPR 분석 결과 V/W/TiO₂ 촉매는 P 첨가에

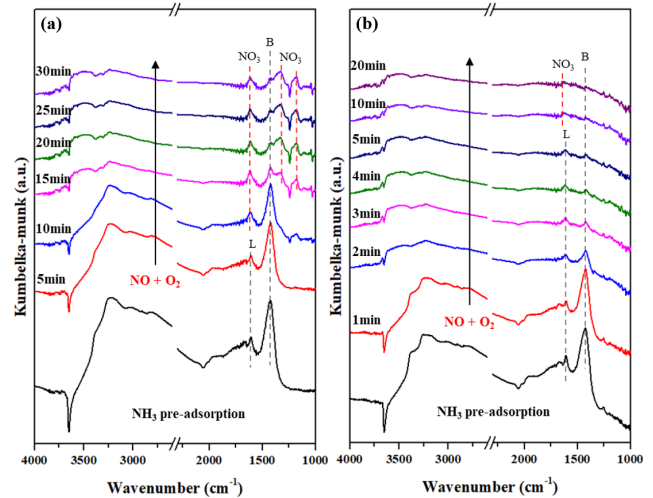


Figure 8. DRIFTS spectra obtained during exposure of P-poisoning catalysts to NO 800 ppm + O_2 3% after NH_3 800 ppm pre-adsorbed at 250 °C((a) $\text{V}[2]/\text{W}[5]/\text{TiO}_2\text{-P}[0.5]$, (b) $\text{V}[2]/\text{W}[5]\text{-Sb}[2]/\text{TiO}_2\text{-P}[0.5]$).

따라 $\text{V}^{5+}/\text{V}_{\text{total}}$ 이 증가하는 것을 확인할 수 있었으나, V/W-Sb/TiO₂ 촉매의 경우 P를 0.5 wt.%까지 담지할 경우 SbPO_4 생성을 통하여 VOPO_4 의 생성을 억제함에 따라 촉매의 비활성화 및 redox 특성을 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, NH_3 -TPD 분석에서도 V/W/TiO₂ 촉매의 경우 P 담지시 생성된 PO_3^- 로 인해 NH_3 흡착량이 증가하였으나, V/W-Sb/TiO₂ 촉매의 경우 SbPO_4 생성으로 VOPO_4 생성을 억제하는 것을 확인할 수 있었다. DRIFTS 분석 결과 V/W/TiO₂ 촉매의 경우 P 담지시 Brønsted acid sites가 일부 반응에 참여하지 않는 것으로 나타났다, Sb 첨가시 바나듐 산점이 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

따라서 P가 첨가될 경우 V/W/TiO₂ 촉매에 Sb 첨가는 VOPO_4 결합을 억제하고 SbPO_4 결합을 형성하였으며 $\text{V}^{5+}/\text{V}_{\text{total}}$ 증가의 억제를 통해 P에 대한 내피독성이 증진되었다고 판단된다.

감 사

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

References

1. M. Shelef, Selective Catalytic Reduction of NO_x with N-free Reductants, *Chem. Rev.*, **95**(1), 209-225 (1995).
2. V. I. Parvulescu, P. Grange, and B. Delmon, Catalytic Removal of NO , *Catal. Today*, **46**(4), 233-316 (1998).
3. S.-U. Park and Lee, Y.-H., Spatial Distribution of Wet Deposition of Nitrogen in South Korea, *Atmos. Environ.*, **36**(4), 619-628 (2002).
4. W. Song, Y. L. Wang, and W. Yang, Isotopic evaluation on relative contributions of major NO_x sources to nitrate of $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing, *Environ. Pollut.*, **248**, 183-190 (2019).
5. T. Boningari and P. G. Smirniotis, Impact of nitrogen oxides on the environment and human health : Mn-based materials for the NO_x abatement, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **13**, 133-141 (2016).
6. H. Bosch and F. Janssen, Catalytic reduction of nitrogen oxides-a review on the fundamentals and technology, *Catal. Today*, **2**(4),

- 369-531 (1990).
7. L. J. Alemany, F. Berti, G. Busca, G. Ramis, D. Robba, G. P. Toledo, and M. Trombetta, Characterization and composition of commercial V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR catalyst, *Appl. Catal. B: Environ.*, **10**, 299-311 (1996).
 8. T. R. C. Zezza, M. D. S. Castilho, and N. R. Stradiotto, Determination of phosphorous in biodiesel using 1: 12 phosphomolybdic modified electrode by cyclic voltammetry, *Fuel*, **95**, 15-18 (2012).
 9. O. Krocher and M. Elsener, Chemical deactivation of V₂O₅/WO₃-TiO₂ SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils, and urea solution: I. Catalytic studies, *Appl. Catal. B: Environ.*, **77**, 215-227 (2008).
 10. R. G. Silver, M. O. Stefanick, and B. I. Todd, A study of chemical aging effects on HDD Fe-zeolite SCR catalyst, *Catal. Today*, **136**, 28-33 (2008).
 11. Y. Liu, Z. Liu, B. Mnichowicz, A. V. Harinath, H. Li, and B. Bahrami, Chemical deactivation of commercial vanadium SCR catalysts in diesel emission control application, *Chem. Eng. J.*, **287**, 680-690 (2016).
 12. J. P. Chen, M. A. Buzanowski, R. T. Yang, and J. E. Cichanowicz, Deactivation of the Vanadia Catalyst in the Selective Catalytic Reduction Process, *Air Waste Manag. Assoc.*, **40**, 1403-1409 (1990).
 13. X. Li, K. Li, Y. Peng, Y. Zhang, and D. Wang, Interaction of phosphorous with a FeTiOx catalyst for selective catalytic reduction of NOx with NH₃: Influence on surface acidity and SCR mechanism, *Chem. Eng. J.*, **347**, 173-183 (2018).
 14. F. Castellino, S. B. Rasmussen, and A. D. Jensen, Deactivation of vanadia-based commercial SCR catalysts by polyphosphoric acids, *Appl. Catal. B: Environ.*, **83**(1-2), 110-122 (2008).
 15. J. Blanco, P. Avila, C. Barthelemy, A. Bahamonde, J. A. Odriozola, J. F. Garcia De La Banda, and H. Heinemann, Influence of Phosphorus in Vanadium-Containing Catalysts for NOx Removal, *Appl. Catal.*, **55**, 151-164 (1989).
 16. H. Kamata, K. Takahashi, and C. U. Ingemar Odenbrand, Surface acid property and its relation to SCR activity of phosphorous added to commercial V₂O₅(WO₃)/TiO₂ catalyst, *Catal. Lett.*, **53**, 65-71 (1998).
 17. Y. You, H. Chang, T. Zhu, T. Zhang, and X. Li, The poisoning effects of phosphorous on CeO₂-MoO₃/TiO₂ DeNOx catalysts: NH₃-SCR activity and the formation of N₂O, *Mol. Catal.*, **439**, 15-24 (2017).
 18. V. Sudarsan, K. P. Muthe, J. C. Vyas, and S. K. Kulshreshtha, PO₄³⁻ tetrahedra in SbPO₄ and SbOPO₄: a ³¹P NMR and XPS Study, *J. Alloys Compd.*, **336**(1-2), 119-123 (2002).
 19. V. Mahdavi and H. R. Hasheminasab, Vanadium phosphorous oxide catalyst promoted by cobalt doping for mild oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde in the liquid phase, *Appl. Catal. A: Gen.*, **482**, 189-197 (2014).
 20. Z. Ma, X. Wu, Y. Feng, Z. Si, D. Weng, and L. Shi, Low-Temperature SCR activity and SO₂ deactivation mechanism of Ce-modified V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst, *Prog. Nat. Sci.: Mater.*, **25**(4), 342-352 (2015).
 21. S. B. Kim, G. R. Choi, J. H. Shin, and S. C. Hong, Selective Catalytic Reduction(SCR) of NOx with NH₃ on Sb-promoted VWTi Catalysts, *Appl. Chem. Eng.*, **32**(1), 35-41 (2021).
 22. X. Yin, H. Han, I. Gunji, A. Endou, S. S. C. Ammal, M. Kubo, and A. Miyamoto, NH₃ Adsorption on the Bronsted and Lewis Sites of V₂O₅(010): A Periodic Density Functional Study, *J. Phys. Chem. B*, **103**(22), 4701-4706 (1999).
 23. J. Shen and C. Hess, High Surface Area VOx/TiO₂/SBA-15 Model Catalysts for Ammonia SCR Prepared by Atomic Layer Deposition, *Catalysts*, **10**(12), 1386 (2020).
 24. S. Hwang, S. H. Jo, J. Kim, M. C. Shin, and H. H. Chun, Catalytic activity of MnOx/TiO₂ catalysts synthesized with different manganese precursors for the selective reduction of nitrogen oxides, *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, **117**, 583-591 (2016).
 25. Z. Ma, D. Weng, X. Wu, and Z. Si, Effects of WOx modification on the activity, adsorption and redox properties of CeO₂ catalyst for NOx reduction with ammonia, *J. Environ. Sci.*, **24**(7), 1305-1316 (2012).
 26. Y. Xu, X. Wu, Q. Lin, R. Ran, and D. Weng, SO₂ promoted V₂O₅-MoO₃/TiO₂ catalyst for NH₃-SCR of NOx at low temperatures, *Appl. Catal. A: Gen.*, **570**, 42-50 (2019).
 27. Z. Ma, X. Wu, H. Harelind, D. Weng, and B. Wang, NH₃-SCR reaction mechanisms of NbOx/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalyst: DRIFTS and kinetics studies, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **423**, 172-180 (2016).
 28. Q. Lin, J. Li, L. Ma, and J. Hao, Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn-Fe/USY under lean burn conditions, *Catal. Today*, **151**(3-4), 251-256 (2010).
 29. I. H. Song, H. H. Lee, S. W. Jeon, and D. H. Kim, Understanding the dynamic behavior of acid sites on TiO₂-supported vanadia catalysts via operando DRIFTS under SCR-relevant conditions, *J. Catal.*, **382**, 269-279 (2020).
 30. L. J. Alemany, F. Berti, G. Busca, G. Ramis, D. Robba, G. P. Toledo, and M. Trombetta, Characterization and composition of commercial V₂O₅&z.sbnd&WO₃&z.sbnd;TiO₂ SCR catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.*, **103**, 5240-5245 (1999).
 31. K. Shimizu, H. Kawabata, A. Satsuma, and T. Hattori, Role of acetate and nitrates in the selective catalytic reduction of NO by propene over alumina catalyst as investigated by FTIR, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5240-5245 (1999).
 32. R. Zhang, P. Li, R. Xiao, N. Liu, and B. Chen, Insight into the mechanism of catalytic combustion of acrylonitrile over Cu-doped perovskites by an experimental and theoretical study, *Appl. Catal. B: Environ.*, **196**, 142-154 (2016).
 33. D. A. Pena, B. S. Uphade, E. P. Reddy, and P. G. Smirniotis, Identification of Surface Species on Titania-Supported Manganese, Chromium, and Copper Oxide Low-Temperature SCR Catalysts, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9927-9936 (2004).

Authors

Min Gie Jung; M.Sc., Master's Course, Department of Environmental Energy Engineering, Graduate school of Kyonggi University, Gyeonggi-do 16227, Korea; ryu01053@naver.com

Jung Hun Shin; Ph.D., Doctor's Course, Department of Environmental Energy Engineering, Graduate school of Kyonggi University, Gyeonggi-do 16227, Korea; junghun5242@gmail.com

Yeon Jin Lee; M.Sc., Master's Course, Department of Environmental Energy Engineering, Graduate school of Kyonggi University, Gyeonggi-do 16227, Korea; 951004jini@naver.com

Sung Chang Hong; Ph.D., Professor, Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Gyeonggi-do 16227, Korea; schong@kyonggi.ac.kr