

Effects of anatase-rutile phase transition and grain growth with WO_3 on thermal stability for TiO_2 SCR catalyst

Sanghyeon Yoon, Janghoon Kim*, Byeongkil Shin, Sam-Sik Park**, Dongwoo Shin*** and Heesoo Lee[†]

School of Materials Science & Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

**National Core Research Center for Hybrid Materials Solution, Pusan National University, Busan 609-735, Korea*

***Test and Research BU, NANO Corporation, Sangju 742-831, Korea*

****School of Nano and Advanced Materials Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea*

(Received July 13, 2011)

(Revised July 27, 2011)

(Accepted July 29, 2011)

Abstract Thermal stability of the TiO_2 SCR catalyst with WO_3 loading was investigated in terms of structural and morphological analyses. The TiO_2 catalysts with 10 wt% WO_3 content and without WO_3 were prepared, which were heat-treated at $800^\circ C$ for 5 h. It was found that the catalytic acidity was decreased by thermal degradation in the WO_3 - TiO_2 specimen that relatively less than the TiO_2 specimen from FT-IR analysis. The phase transition of the TiO_2 catalyst from anatase to rutile was increased by heat-treatment, and the percentage of the rutile phase was 28.4 % in the WO_3 - TiO_2 and 22.9 % in the TiO_2 . A shell region of WO_3 distinguished from a TiO_2 particle was also observed in the grain boundary region, and the WO_3 led to the suppression of grain growth. It could be confirmed that the suppression of grain growth can contribute to the improvement of catalytic properties for thermal stability more than the increase of anatase-rutile phase transformation which cause the reduction of the catalytic activity in the TiO_2 SCR catalyst by the presence of WO_3 .

Key words Thermal stability, TiO_2 catalyst, WO_3 , Phase transition, Grain growth

WO_3 첨가에 의한 TiO_2 계 SCR 촉매의 상전이 및 입자성장이 고온안정성에 미치는 영향

윤상현, 김장훈*, 신병길, 박삼식**, 신동우***, 이희수[†]

부산대학교 재료공학부, 부산, 609-735

*부산대학교 하이브리드 소재솔루션, 부산, 609-735

** (주) 나노 시험개발사업부, 상주, 742-831

***경상대학교 나노신소재공학부, 진주, 660-701

(2011년 7월 13일 접수)

(2011년 7월 27일 심사완료)

(2011년 7월 29일 게재확정)

요약 WO_3 의 첨가가 TiO_2 계 SCR 촉매의 고온안정성에 미치는 영향을 구조적, 형상학적 분석을 통해 규명하였다. 순수한 TiO_2 시편과 10 wt%의 WO_3 를 첨가한 WO_3 - TiO_2 시편을 제조하여 $800^\circ C$ 에서 5시간 동안 열적 스트레스를 인가하였다. FT-IR을 이용하여 촉매의 산점 변화를 확인한 결과 WO_3 - TiO_2 시편의 경우가 순수한 TiO_2 시편에 비해 열적 열화로 인한 산점의 감소가 상대적으로 적었다. 반면 WO_3 - TiO_2 와 TiO_2 의 anatase에서 rutile로의 상전이 정도는 각각 28.4%와 22.9%로 오히려 WO_3 - TiO_2 시편에서 rutile 상이 더 많이 증가한 것을 확인하였다. 형상학적 분석 결과 WO_3 - TiO_2 시편은 고온에서 TiO_2 에 고용되어 있던 amorphous 상태의 WO_3 가 TiO_2 입자 표면에 석출되며 결정화가 일어나게 되고, 이로 인해 촉매의 입자성장을 억제함을 확인하였다. 따라서 SCR용 TiO_2 촉매에 첨가된 WO_3 는 anatase에서 rutile로의 상전이를 촉진시켜 고온에서의 촉매 활성을 저하시킬 수 있지만, 입성장 억제에 대한 영향이 커 결과적으로 고온안정성을 향상시킴을 확인하였다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-51-510-2388

Fax: +82-51-512-0528

E-mail: heesoo@pusan.ac.kr

1. 서 론

전 세계적으로 국제유가의 급등 및 환경오염에 대한 규제 강화 등으로 인해 저연비, 고효율, 그리고 이산화탄소 발생량이 적은 디젤엔진의 사용이 증가하고 있다. 그러나 디젤엔진에서 배출되는 배기가스 중 질소산화물(NO_x)은 낮은 농도에서도 호흡기 장애를 일으키며, 대기 중의 수분 및 탄화수소와 더불어 광화학반응으로 대도시의 스모그 현상을 발생시킨다. 또한 화력발전소 및 산업시설, 이동원(자동차, 선박)등에서 그 배출이 증가되고 있어 NO_x 저감을 위한 많은 연구가 진행되어 왔다[1-3].

이러한 NO_x 의 제거방법으로는 연료개질 기술 및 연소조건 개선을 통한 전처리 기술과 배출되는 NO_x 를 제거하는 선택적 촉매 환원법, 플라즈마법 및 습식처리법 등의 후처리 기술이 있다[4]. 이들 중 선택적 촉매환원법(Selective Catalyst Reduction, SCR)은 연소가스를 환원제인 NH_3 , Urea, HC 등과 혼합하여 촉매층을 통과시켜 NO_x 를 질소(N_2)와 수증기(H_2O)로 선택적 환원시키는 기술로 가장 효율적이고, 경제적인 방법 중 하나로 알려져 있다[5-7]. 하지만 일반적인 SCR 시스템의 작동온도는 $250\sim 400^\circ\text{C}$ 이며, 장착 후 운전시간의 경과와 400°C 이상에서 효율이 점차 감소하는 비활성화(Deactivation) 현상이 발생하는 문제가 있다[8]. 또한 선박용 디젤엔진의 경우 시동 시 순간 최대온도가 900°C 이상으로 증가하여, SCR용 촉매의 고온안정성에 대한 연구가 요구되고 있다.

TiO_2 는 SCR 시스템에서 가장 대표적으로 이용되고 있는 촉매이며, 촉매반응을 도와주는 조촉매로 V_2O_5 를 첨가하여 사용하게 된다[9]. TiO_2 의 anatase 상은 준안정상으로 700°C 이상의 고온에서 안정한 rutile 상으로 상전이하려는 경향을 보인다[10]. 이러한 온도변화에 의한 TiO_2 의 상전이는 촉매 효율을 저하시킬 수 있으며, SCR용 촉매의 열적 안정성을 향상시키기 위해 WO_3 를 첨가하여 이에 대한 영향에 대한 연구가 진행 되었다. 하지만 WO_3 가 SCR용 TiO_2 촉매의 상전이 및 입자성장에 미치는 영향에 대한 연구가 부족하다.

따라서 본 연구에서는 WO_3 가 SCR용 TiO_2 촉매의 고온안정성에 미치는 영향을 확인하기 위해 TiO_2 와 TiO_2 에 WO_3 10 wt% 첨가 한 시편을 각각 제조하여 800°C 에서 5시간 동안 유지하였다. 이에 따른 촉매의 구조적, 형상학적 분석을 통해 WO_3 가 고온에서 TiO_2 촉매의 입자성장 및 상전이에 미치는 영향을 비교 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 촉매 제조

촉매 및 담체로 사용되는 TiO_2 를 제조하기 위해 메타

티탄산(Meta-titanic acid, $[\text{TiO}(\text{OH})_2]$) 분말과 탈이온수를 1 : 5의 비로 혼합하여 슬러리를 제조하고, 암모니아수를 이용하여 슬러리의 pH를 10에 맞추어 2시간 동안 교반하였다. 그 후 필터프레스로 압축하여 수분을 제거한 뒤, 다시 위의 수세와 중화공정을 2회 반복하여 TiO_2 전구체를 제조하였다.

WO_3 가 담지 된 TiO_2 분말을 제조하기 위하여, 열분해를 통해 WO_3 를 형성하는 전구체인 수용성 암모늄-메타-텅스테이트(Ammonium meta tungstate, $\text{AMT}[(\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$)를 사용 하였다. 반응 후 합성된 WO_3 를 10 wt%로 환산하여 AMT를 증류수에 녹이고 메타티탄산에 함침시켜 습식으로 첨가한 후 분말을 합성하였다. 이것을 볼밀링을 통해 24시간 동안 교반하여 다시 건조 시킨 후 분당 5°C 의 승온 속도로 450°C 에서 1시간 동안 열처리 하여 WO_3 가 담지 된 TiO_2 분말을 제조하였다. 제조된 TiO_2 분말에 methyl cellulose(MC), lubricant(Lu), glycerin(Gc) 등을 첨가하여 혼합한 후 25 mm의 disk 형 몰드에 넣고 20 MPa의 압력으로 일축가압성형한 후 600°C 에서 1시간 열처리하여 TiO_2 , WO_3 - TiO_2 촉매를 제조하였다.

2.2. 특성 평가

WO_3 첨가에 따른 SCR 촉매의 고온 열화 거동을 확인하기 위하여 제조 된 촉매를 800°C 에서 5시간 동안 열적 스트레스를 인가한 후 특성을 평가하였다. 촉매의 표면특성을 알아보기 위해 흡착용량법의 원리를 이용한 비표면적측정기(Micromeritics, ASAP2010, USA)를 사용하여 분석하였고, 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, Jeol JEM-2010, Japan)을 이용하여 WO_3 - TiO_2 촉매분말의 열적 스트레스에 따른 미세구조 및 형상학적 변화를 분석 하였다. 촉매활성을 나타내는 산점(acid site)에 대한 물리·화학적 분석을 위해 FT-IR(Fourier Transformed-Infrared Spectrometer, Thermo Nicolet 6700, USA)을 이용하여 암모니아기가 반응하는 $1800\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 파수 범위를 분석하였다. 또한 XRD(X-Ray Diffraction, M18XHF, Netherlands)를 이용하여 TiO_2 의 주 피크가 나타나는 $21\sim 30^\circ\text{C}$ 범위에서 차트속도 $1/2\text{ in}/\text{min}$, 스캔속도 $0.25^\circ/\text{min}$ 으로 결정구조를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

WO_3 가 SCR용 TiO_2 촉매의 고온안정성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 제조된 촉매를 800°C 에서 5시간 유지 시킨 후 FT-IR을 이용하여 촉매 산점에 흡착된 암

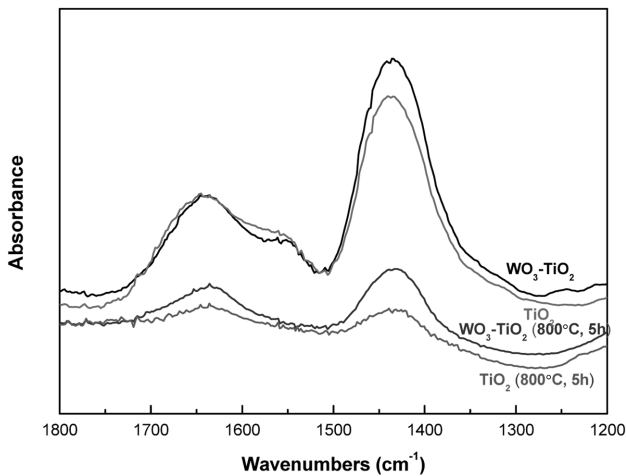


Fig. 1. FT-IR spectra of TiO₂ and TiO₂-WO₃ catalysts.

모니아기가 반응하는 산점 변화를 분석하였으며, 이를 Fig. 1에 나타내었다. TiO₂계 촉매에 일반적으로 알려져 있는 1500~1400 cm⁻¹ 영역의 Lewis 산점과 1640~1540 cm⁻¹ 범위의 Brønsted 산점을 확인 할 수 있었다. Brønsted 산점은 양성자를 내어 주어 NH₃와 OH-bonding을 이루는 site이며, Lewis 산점은 NH₃와 비공유 전자쌍 결합을 하는 site로 고온에서 유지하였을 경우 TiO₂와 WO₃-TiO₂ 촉매 모두 산점이 감소하였다. 그러나 WO₃를 첨가한

WO₃-TiO₂ 시편에서 Lewis와 Brønsted 산점이 각각 70.7 %, 47.4 % 감소한 반면 TiO₂ 시편의 경우, 81.1 %, 58.5 %의 산점이 감소하였고, 이를 통해 WO₃-TiO₂ 시편에서 산점의 감소가 억제 되는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 TiO₂계 SCR 촉매에서 WO₃를 첨가하였을 경우, 고온에서 더 높은 촉매 활성이 나타날 것으로 판단 된다.

이러한 촉매 활성 변화에 대한 원인을 규명하기 위해 XRD를 이용하여 TiO₂의 주 피크범위인 2θ = 21~30°에서 차트속도 1/2 in/min, 스캔속도 0.25°/min으로 구조적 분석을 실시하여 Fig. 2에 나타내었다. 제조된 촉매의 경우, 두 시편 모두 2θ = 25.36° 부근의 anatase상만이 관찰 된 반면, 800°C에서 유지한 시편에서는 2θ = 27.46° 부근에서 rutile상이 형성된 것을 확인 할 수 있었다. 또한 TiO₂보다 WO₃-TiO₂의 경우 rutile상의 intensity가 상대적으로 더 큰 것을 확인하였고, 형성된 rutile상을 정량적으로 비교하기 위해 아래의 수식을 통해 rutile 상의 분율을 계산하였다[10].

$$R(\%) = \frac{4.3I_R}{4.3I_R + 3.4I_A} \times 100$$

여기에서 I_A와 I_R은 각각 anatase와 rutile의 main peak의 intensity이며 R은 rutile의 상분율을 의미한다. 계산 결과 TiO₂는 22.9 %, WO₃-TiO₂에서 28.4 %의 상분율을

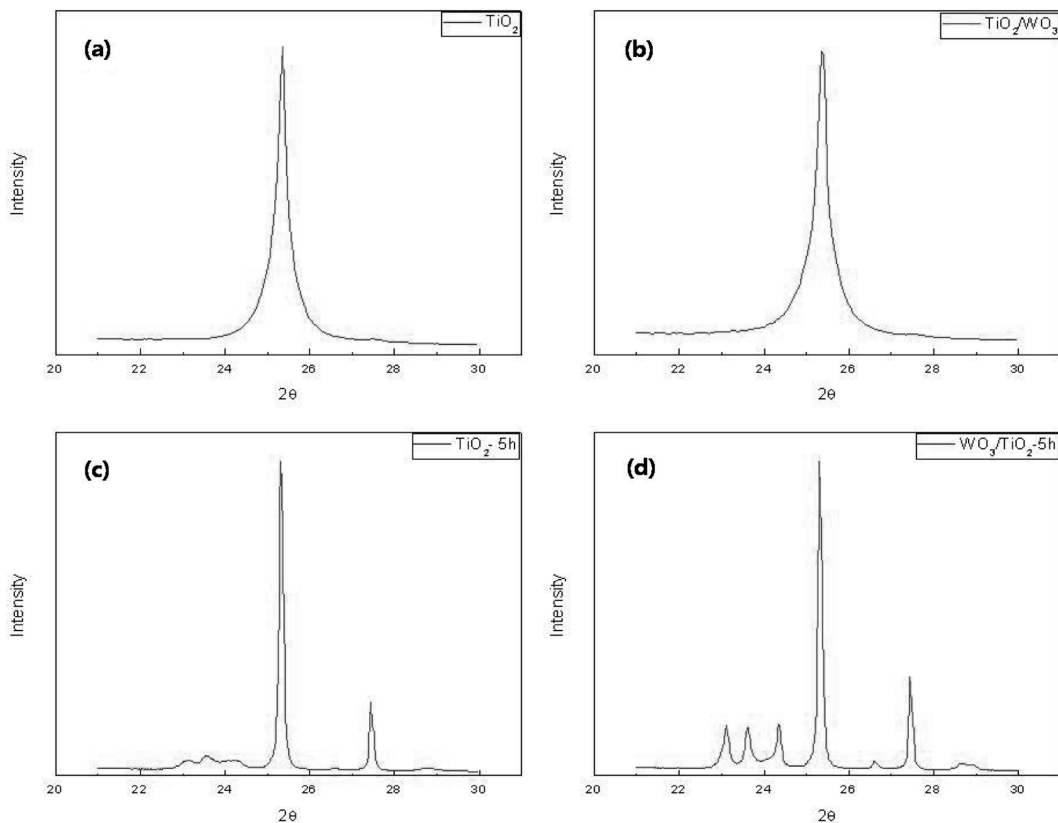


Fig. 2. XRD patterns of the catalysts from the main peak of TiO₂ with thermal stress.

확인하였고, 이를 통해 WO_3 는 고온에서 TiO_2 촉매의 anatase에서 rutile로의 상전이를 촉진시킴을 알 수 있었다. TiO_2 촉매에 높은 온도가 인가되었을 경우, 준안정 상태의 anatase상은 열역학적으로 보다 안정한 rutile상으로 상전이를 하게되고, 형성된 rutile상은 SCR 촉매의 성능을 저하시키는 원인이 된다[11]. 따라서 WO_3 - TiO_2 SCR 촉매에서 WO_3 의 존재는 anatase 상태의 TiO_2 를 rutile로의 상전이를 촉진시켜 촉매효율 저하의 원인이 될 것으로 판단된다.

반면 Fig. 1의 촉매활성 변화에 대한 형상학적 해석을

Table 1
Specific surface area and total pore volume of the catalyst

Specimens	Specific surface area (m^2/g)		Total pore volume (cm^3/g)	
	As prepared	Heat-treated 800°C , 5 h	As prepared	Heat-treated 800°C , 5 h
TiO_2	64.3	7.4	0.197	0.021
WO_3 - TiO_2	63.1	10.5	0.189	0.023

위해 BET를 이용하여 비표면적과 미세기공의 변화를 분석하여 Table 1에 나타내었다. TiO_2 시편을 고온에서 유지하였을 때 촉매의 비표면적은 $64.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서 $7.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 감소하였고, WO_3 - TiO_2 시편은 비표면적이 $63.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서 $10.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 TiO_2 시편에 비해 비교적 적은 감소량을 보였다. 총 기공부피 역시 비표면적의 변화와 유사하였으며, 이는 고온에서 입자성장이 일어났기 때문으로 보인다.

이러한 현상은 Fig. 3과 4의 TEM 사진에서 확인된 입자크기 및 형상 변화를 통해 설명 될 수 있다. Fig. 3(a, c)의 제조된 촉매입자들은 구형에 가까운 입자형상을 보이며, 약 50nm의 입자크기를 가짐을 알 수 있었다. 반면 Fig. 3(b, d)의 고온에서 유지 시킨 입자의 경우, 온도에 의한 입자성장을 확인할 수 있었다. 또한 TiO_2 의 경우 200 nm, WO_3 - TiO_2 에서는 110 nm의 입자 크기를 확인하였으며, 이를 통해 TiO_2 시편에서 고온에 의해 입자가 더욱 급격히 성장하는 것을 알 수 있었다. 이는

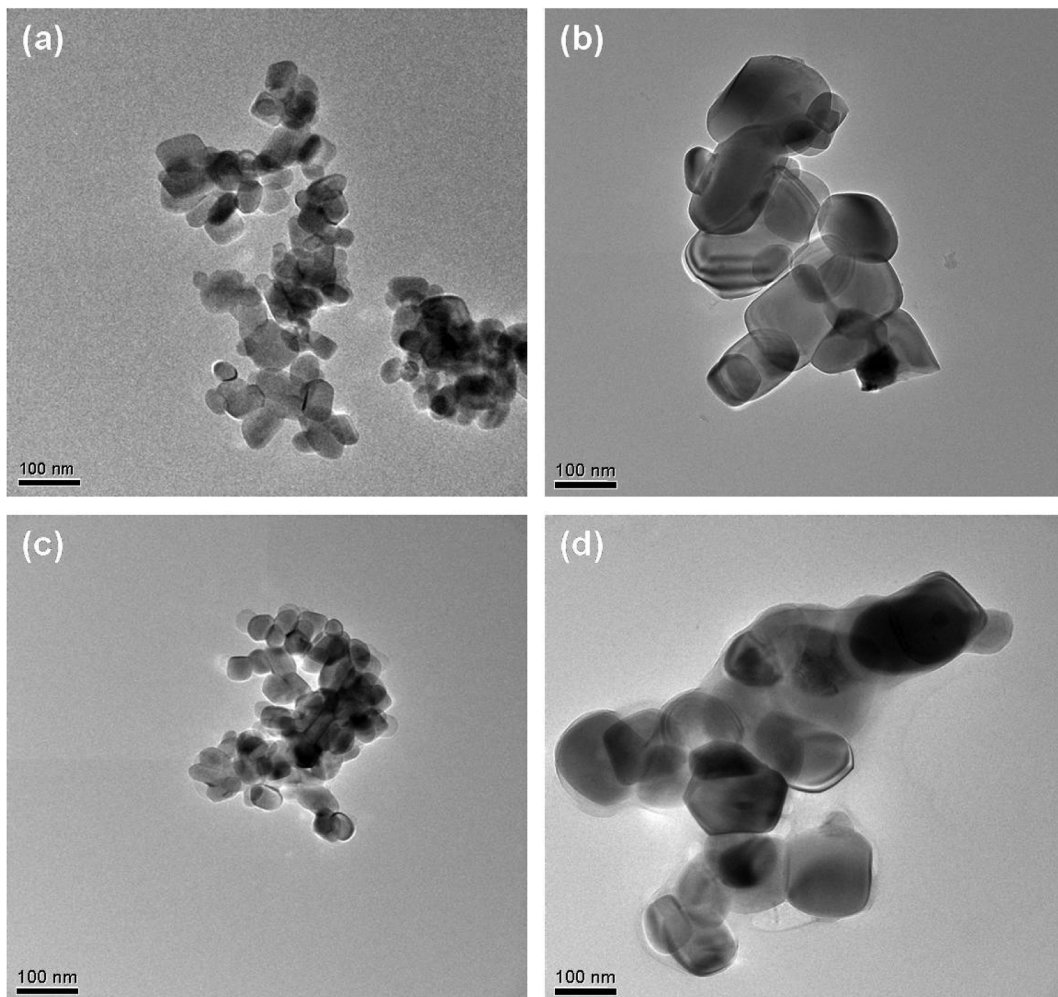


Fig. 3. TEM micrograph of the WO_3 - TiO_2 catalysts: (a) TiO_2 , (b) TiO_2 heat-treated at 800°C , (c) WO_3 - TiO_2 , and (d) WO_3 - TiO_2 heat-treated at 800°C .

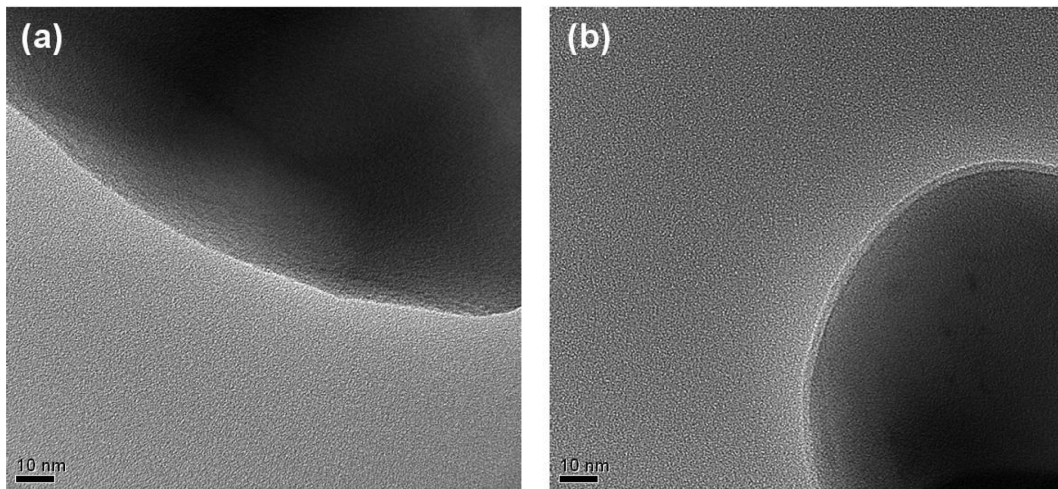


Fig. 4. TEM micrographs of the catalysts after heat-treated at 800°C for 5 hr: (a) TiO₂ and (b) WO₃-TiO₂.

800°C의 고온에서 TiO₂에 고용되어 있던 WO₃가 입자표면에 석출되어 고온에서 촉매의 입자성장을 억제하는 역할을 하였기 때문으로 보인다. Amorphous 상태의 WO₃가 TiO₂ 입자 표면에 석출되면서 결정화가 일어나게 되며, 이를 Fig. 2(d)의 $2\theta = 22\sim 25^\circ$ 에서 WO₃ peak를 통해 확인 할 수 있었다. 또한 고온에서 유지한 WO₃-TiO₂ 시편의 경우 입자표면에 두께가 약 5 nm의 WO₃ 층이 형성된 것을 Fig. 4에서 확인 할 수 있었다.

따라서 WO₃는 SCR용 TiO₂ 촉매의 anatase에서 rutile로의 상전이를 촉진시켜 고온에서의 촉매효율을 감소시킬 수 있으나, 입자표면에 WO₃의 석출로 인해 고온에서 입성장을 억제하여 비표면적의 감소를 줄여 주는 역할을 함을 확인하였다. 또한 촉매활성을 나타내는 산점의 변화를 통해 WO₃가 TiO₂ 촉매의 고온안정성을 향상시킬 수 확인하였고, 이를 통해 800°C의 고온에서 상전이에 의한 영향보다 입성장 억제에 대한 영향이 지배적인 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

WO₃가 TiO₂계 SCR촉매의 고온안정성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 TiO₂시편과 10 wt% WO₃를 첨가한 WO₃-TiO₂ 시편을 제조하여 800°C에서 유지시킨 후 산점의 변화 및 구조적, 형상학적 변화를 확인하였고, 이에 대한 결과를 고찰하였다. 고온에서 유지하였을 때, WO₃-TiO₂ 시편은 TiO₂ 시편에 비해 촉매활성을 나타내는 산점의 감소가 적었으며, 이로 인해 TiO₂계 SCR 촉매에서 WO₃의 첨가는 고온안정성을 향상시키는 것을 알 수 있었다. WO₃는 고온에서 촉매효율을 저하시키는 anatase에서 rutile로의 상전이를 촉진시키는 반면 입자 표면에

석출되어 온도에 따른 촉매의 입성장을 억제시켜 촉매의 반응 면적이 줄어드는 것을 막아주는 역할을 하였다. 따라서 TiO₂계 SCR 촉매에서 WO₃는 고온에서 rutile 상분율을 증가 시키지만, 입자성장 억제로 인한 비표면적 감소 방지효과가 더 크게 작용하여 촉매의 고온안정성을 향상시키는 역할을 하는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 부품소재기술개발사업(10032528)의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] T. Johnson, "Diesel emission control in review", (2006) SAE 2006-01-0030.
- [2] C.M. Schar, C.H. Onder and H.P. Geering, "Control of a urea SCR catalytic converter system for a mobile heavy duty diesel engine" (2003) SAE 2003-01-0776.
- [3] J.B. Heywood, "Internal Combustion Engine Fundamentals" (McGraw Hill, New York, 1988).
- [4] H. Bosch and F. Janssen, "Formation and control of nitrogen oxides", Catalysis Today 2 (1988) 369.
- [8] M. Ueda, A. Asano, T. Kondo, Y. Watanabe, T. Fukuma and Y. Harada, "A new optimizing technique of a diesel engine aftertreatment system using HC DeNOx catalyst", JASE Review 24 (2003) 47.
- [6] C. Winkler, P. Flörchinger, M.D. Patil and J. Gieshoff, "Modeling of SCR DeNOx catalyst - looking at the impact of substrate attributes" (2003), SAE 2003-01-0845.
- [7] V.I. Parvulescu, P. Grange and B. Delmon, "Catalytic removal of NO", Catalysis Today 46 (1998) 233.
- [8] S. Djerad, M. Crocoll, S. Kureti, L. Tifouti and W.

- Weisweiler, "Effect of oxygen concentration on the NO_x reduction with ammonia over V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst", *Catalysis Today* 113 (2006) 208.
- [9] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono and Hattori, "New solid acids and bases", 51 (Elsevier, Tokyo 1989) 5.
- [10] G. Cristallo, E. Roncari, A. Rinaldo and F. Trifiro, "Study of anatase-rutile transition phase in monolithic catalyst V₂O₅/TiO₂ and V₂O₅-WO₃/TiO₂", *Applied Catalysis A* 209 (2001) 249.
- [11] G. Deo, A.M. Turek, I.E. Wachs, T. Machej, J. Haber, N. Das, H. Eckert and A.M. Hirt, "Physical and chemical characterization of surface vanadium oxide supported on titania: influence of the titania phase (anatase, rutile, brookite and B)", *Applied Catalysis A* 91 (1992) 27.