

## Physico-chemical effects of cerium oxide on catalytic activity of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> prepared by sol-gel method for NH<sub>3</sub>-SCR

Buyoung Kim, Byeongkil Shin, Heesoo Lee and Ho Hwan Chun<sup>\*†</sup>

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

*\*Department of Naval Architecture & Ocean Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea*

(Received October 14, 2013)

(Revised October 25, 2013)

(Accepted November 8, 2013)

**Abstract** The effects of CeO<sub>2</sub> on catalytic activity of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> for the selective catalytic reduction (SCR) of NO<sub>x</sub> were investigated in terms of structural, morphological, and physico-chemical analyses. CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts were synthesized with three different additions, 10, 20, and 30 wt% of CeO<sub>2</sub>, by the sol-gel method. The XRD peaks of all specimens were assigned to a TiO<sub>2</sub> phase (anatase) and the peaks became broader with the addition of CeO<sub>2</sub> because it was dispersed as an amorphous phase on the surface of TiO<sub>2</sub> particles. The specific surface area of TiO<sub>2</sub> increased with the addition of CeO<sub>2</sub> from 60.6306 m<sup>2</sup>/g to 116.2791 m<sup>2</sup>/g due to suppression of TiO<sub>2</sub> grain growth by CeO<sub>2</sub>. The 30 wt% CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst, having the strongest catalytic acid sites (Brønsted and Lewis), showed the highest NO<sub>x</sub> conversion efficiency of 98 % at 300°C among the specimens. It was considered that CeO<sub>2</sub> contributes to the improvement of the NO<sub>x</sub> conversion of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst by increasing specific surface area and catalytic acid sites.

**Key words** CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst, Sol-gel method, Particle growth suppression, Catalytic activity

## CeO<sub>2</sub>가 졸겔법으로 합성한 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>계 SCR용 촉매의 활성화에 미치는 물리화학적 영향

김부영, 신병길, 이희수, 전호환<sup>\*†</sup>

부산대학교 재료공학부, 부산, 609-735

\*부산대학교 조선해양공학과, 부산, 609-735

(2013년 10월 14일 접수)

(2013년 10월 25일 심사완료)

(2013년 11월 8일 게재확정)

**요약** CeO<sub>2</sub>의 첨가가 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>계 SCR촉매 활성화에 미치는 영향을 구조적, 형상학적, 물리화학적 분석을 통해 규명하였다. 순수한 TiO<sub>2</sub> 분말과 10, 20, 30 wt%의 CeO<sub>2</sub>를 첨가한 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 분말을 졸겔법으로 합성한 결과, 분말 모두 TiO<sub>2</sub>의 아나타제 (anatase)상을 나타내었고 CeO<sub>2</sub>를 첨가할수록 TiO<sub>2</sub> 표면에 결정성이 낮은 CeO<sub>2</sub>가 분산되어 피크강도가 낮아짐을 확인하였다. 순수한 TiO<sub>2</sub>의 비표면적이 60.6306 m<sup>2</sup>/g인데 반해 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>의 비표면적은 30 wt%의 CeO<sub>2</sub>를 첨가한 경우 116.2791 m<sup>2</sup>/g으로 비표면적이 증가하였고 따라서 첨가된 CeO<sub>2</sub>가 TiO<sub>2</sub>의 응집을 억제한 것으로 예상된다. NO<sub>x</sub> 제거효율은 30 wt% CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 촉매가 300°C에서 98 %로 다른 분말보다 높은 효율을 나타내는데 이는 FT-IR을 이용하여 촉매의 산점 변화를 확인한 결과 30 wt% CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 분말의 경우가 다른 분말들에 비해 산점이 상대적으로 많았기 때문이다. 따라서 졸겔법으로 합성한 SCR용 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>계 촉매에서 CeO<sub>2</sub>의 첨가는 TiO<sub>2</sub>의 입성장을 억제하여 비표면적을 증가시키고 Brønsted 및 Lewis 산점을 증가시킴으로써 촉매 효율을 향상시켰다고 판단된다.

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-51-510-2341

Fax: +82-51-581-3718

E-mail: [chunahh@pusan.ac.kr](mailto:chunahh@pusan.ac.kr)

## 1. 서 론

선택적 촉매환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR)은 80~95 %의 높은 질소산화물 제거효율과 낮은 SO<sub>2</sub> 산화율을 보여 고정원에서 배출되는 질소산화물을 제거하기 위한 가장 효과적인 방법 중 하나이다[1]. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계 촉매는 300~450°C에서 높은 활성과 작동 환경에서 열안정성이 우수하여 SCR 시스템에서 널리 상용화되고 있다[2].

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계 촉매는 고온(300~450°C)의 촉매 효율이 높기 때문에 보일러 또는 엔진 바로 뒤에 설치 되는데, 집진기나 탈황기를 거치지 않은 배기가스가 촉매와 반응하게 되어 석탄회, 황산화물 등이 미세기공을 막는 피독 현상이 발생하게 된다. 따라서 질소산화물 제거 효율이 운전시간의 경과에 따라 점차 감소하는 비활성화(Deactivation) 현상이 발생하며[3-6], 또한 vanadium의 독성으로 인해 SCR 촉매용 대체물질 개발이 요구되고 있다.

이러한 문제점들을 보완하기 위해 MnO<sub>x</sub>, Cu/TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>x</sub>TiO<sub>y</sub>, CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>와 같은 전이 금속산화물과 희토류계를 이용한 촉매 개발이 진행되고 있다[7-10]. 그 중 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>는 산화·환원 조건에서 Ce<sup>4+</sup>와 Ce<sup>3+</sup> 사이에 산소가 자유롭게 이동하는 산화환원성(redox properties)를 통해 산소를 저장/방출하는 능력이 우수하여 SCR 시스템에서 촉매로서의 활성이 높은 것으로 알려져 있다[11, 12].

CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>의 합성법에 따른 촉매 효율에 대한 이전 연구에서 10 wt% CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 촉매를 졸겔법과 함침법으로 합성한 결과 비표면적이 각각 123.41 m<sup>2</sup>/g, 47.91 m<sup>2</sup>/g로 졸겔법으로 합성한 촉매가 더 높은 비표면적을 나타내었다. NO<sub>x</sub> 제거 효율 또한 함침법보다 졸겔법으로 합성한 촉매가 우수함을 확인하였다[2].

본 연구에서는 CeO<sub>2</sub> 함량이 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>계 촉매 활성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 TiO<sub>2</sub>에 각각 10, 20, 30 wt%의 CeO<sub>2</sub>를 첨가하여 졸겔법으로 합성한 촉매의 형상학적, 구조적, 물리·화학적 분석을 통해 비교 및 고찰 하였다.

## 2. 실험방법

촉매 및 담체로 사용되는 TiO<sub>2</sub>는 Titanium(IV) isopropoxide(Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, TTIP)를 10 : 1의 비율로 혼합 후 상온에서 약 2시간 동안 교반 하고, 혼합액과 증류수를 1 : 5의 비율로 1시간 교반 하였다. 촉매 전구체 물질로 Cerium(III) nitrate hexahydrate(CeN<sub>3</sub>O<sub>9</sub> · 6H<sub>2</sub>O)를 첨가한 후 다시 1시간 교반하여 각각 10, 20, 30

wt%의 CeO<sub>2</sub>를 포함한 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 분말을 합성하였다. 교반이 끝난 용액을 70°C에서 24시간 동안 건조시킨 후 110°C에서 다시 24시간 건조시켰다. 건조된 분말을 500°C, 대기분위기에서 3시간 동안 하소하여 촉매를 제조하였다.

촉매의 결정상 분석은 X-ray Diffraction(XRD, Ultima-IV, Rigaku)를 이용하였다. 파장이 0.1543 nm인 Cu K $\alpha$  X-ray를 이용하여 2 $\theta$  = 10~90°, scan speed 4°/min의 조건으로 분석하였다. CeO<sub>2</sub> 함량에 따른 촉매의 표면특성 분석을 위해 200°C 진공분위기에서 시료를 전처리 하였고, 비표면적 측정 장비(Brunauer-Emmett-Teller method, ASAP-2010, Micromeritics)를 이용하여 비표면적 변화를 관찰하였다. Scanning Electron Microscope(SEM, MIRA3, TESCAN)을 이용하여 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 촉매 분말의 미세구조 및 형상학적 변화를 분석하였다. 촉매 표면에 형성된 산점 변화를 확인하기 위해 촉매 시료에 1,000 ppm의 NH<sub>3</sub> 가스를 100 ml/min의 속도로 1시간 동안 흘려준 후 Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR, Thermo Nicolet 6700, Thermo Electron Corporation)을 이용하여 4,000 cm<sup>-1</sup>에서 1,000 cm<sup>-1</sup>까지 4 cm<sup>-1</sup>의 resolution으로 측정하였다.

NO<sub>x</sub> 제거효율은 100~350°C에서 0.5 ml의 촉매를 포함한 석영 관형 고정층 촉매 반응기로 측정하였다. 주입 가스는 1000 ppm NO, 1000 ppm NH<sub>3</sub>, 200 ppm SO<sub>2</sub> 그리고 5% O<sub>2</sub>로 만들었다. N<sub>2</sub>를 balance gas로 기체의 유속은 100 ml/min로 Mass Flow Controller(Sierra Instruments, Inc. and Hi-Tec Co.)을 통하여 조정하였고, NO<sub>x</sub> Analyzer(42C, Thermo Ins.)를 통하여 NO와 NO<sub>2</sub>의 농도 변화를 관측하였다. NO<sub>x</sub> 제거효율은 아래의 수식을 이용해 계산하였다.

$$\text{NO}_x \text{ conversion (\%)} = 100 \times \frac{C_{\text{NO}}^i - C_{\text{NO}}}{C_{\text{NO}}} \quad (1)$$

C<sub>NO</sub><sup>i</sup>: 반응기 유입 전의 NO 농도(ppm)

C<sub>NO</sub>: 반응기 통과 후의 NO 농도(ppm)

## 3. 결과 및 고찰

CeO<sub>2</sub> 함량에 따른 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>의 XRD 패턴을 Fig. 1에 나타내었다. 졸겔법으로 합성한 순수한 TiO<sub>2</sub>와 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 촉매 모두 anatase상이 확인되었고, CeO<sub>2</sub> 첨가 시 30° 부근에 CeO<sub>2</sub>의 cubic상이 확인되었다. 또한 CeO<sub>2</sub> 첨가량이 증가할수록 anatase상의 peak intensity가 감소하는 것을 알 수 있었는데, 일반적으로 CeO<sub>2</sub>는 TiO<sub>2</sub>에 비해 결정성이 낮은 것으로 알려져 있으며, 이로 인해 CeO<sub>2</sub>가 TiO<sub>2</sub> 표면에 분산되어 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 촉매의 비정

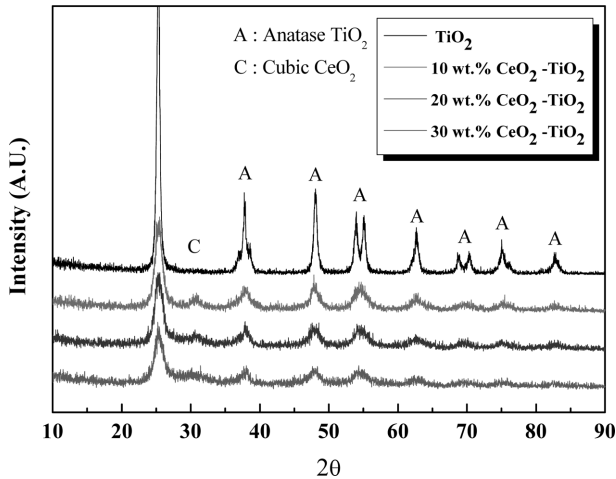


Fig. 1. XRD patterns of TiO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> with different CeO<sub>2</sub> content.

질화를 유도했기 때문이다[13].

Fig. 2는 CeO<sub>2</sub> 함량에 따른 TiO<sub>2</sub>계 촉매의 미세구조를 보여준다. 순수 TiO<sub>2</sub> 분말보다 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 분말의 입

Table 1  
Specific surface area of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> with different CeO<sub>2</sub> content

Specimen	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)
TiO <sub>2</sub>	60.6306
10 wt.% CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	112.3378
20 wt.% CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	110.5293
30 wt.% CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	116.2791

자 크기가 작은 것을 확인할 수 있는데, 이는 Table 1에서 확인할 수 있듯이 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 분말이 순수 TiO<sub>2</sub>와 비교했을 때 비표면적이 약 2배 증가한 것과 상응하는 결과이다. 이는 Xu의 연구[10]에서와 같이 첨가된 CeO<sub>2</sub> 성분이 TiO<sub>2</sub> 입성장을 억제하여 비표면적이 증가했기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 3은 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 촉매의 온도 변화에 따른 NO<sub>x</sub> 제거효율 변화를 보여준다. 온도가 증가할수록 모든 촉매의 NO<sub>x</sub> 제거 효율이 증가하였고, 특히 200~300°C 온도 영역에서 제거효율이 급격히 증가하였는데, 일반적으로 250~450°C의 온도영역에서 CeO<sub>2</sub>의 촉매 활성이 우수하

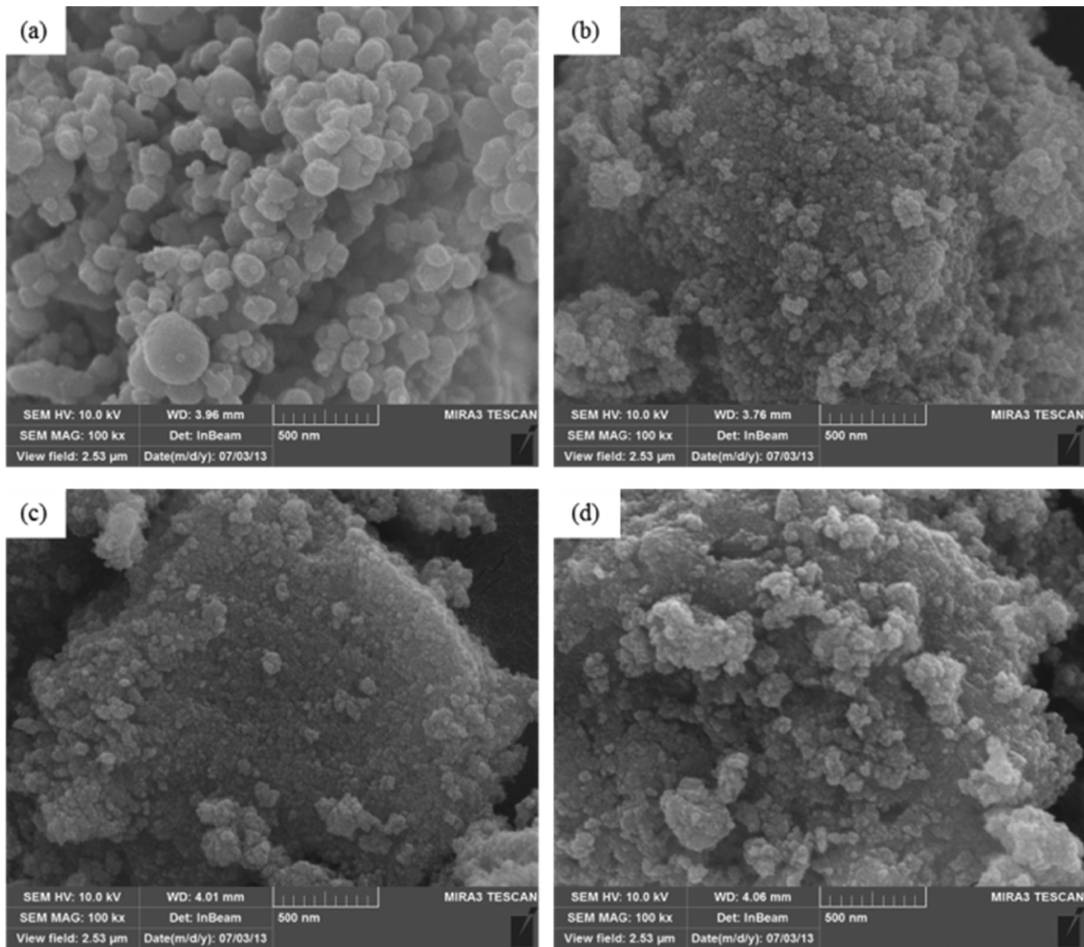


Fig. 2. SEM images of the CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> powders with different CeO<sub>2</sub> content: (a) TiO<sub>2</sub> (b) 10 wt.% CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (c) 20 wt.% CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (d) 30 wt.% CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.

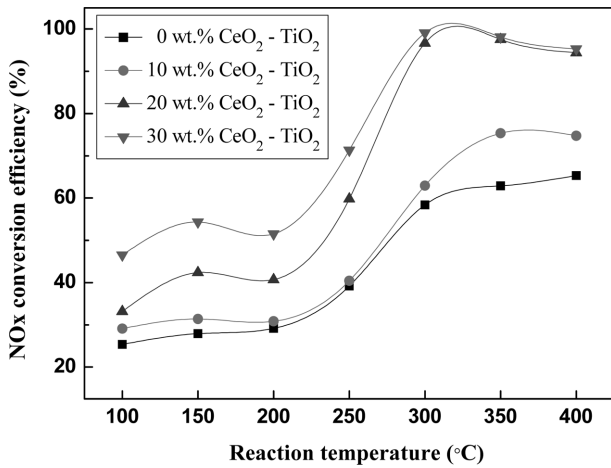
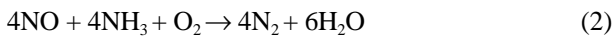


Fig. 3. Variation of NO<sub>x</sub> conversion of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> at operating temperature (Reaction conditions: [NO] = [NH<sub>3</sub>] = 1,000 ppm, [O<sub>2</sub>] = 3 %, balance N<sub>2</sub>, total flow rate 100 ml/min, catalyst 0.6 ml).

기 때문인 것으로 판단된다[13]. CeO<sub>2</sub> 함량이 증가함에 따라 모든 온도 영역에서 NO<sub>x</sub> 제거 효율이 증가하였으며, CeO<sub>2</sub> 30 wt%를 첨가한 촉매의 경우 300°C 부근에서 98 %로 가장 우수한 촉매 성능을 보였다. 반면 20 wt% 이상의 CeO<sub>2</sub>를 첨가하였을 경우 300°C 이상에서 NO<sub>x</sub> 제거 효율이 감소하는 경향이 나타났는데, 이는 순수한 CeO<sub>2</sub>가 열 안정성이 낮아 고온 영역에서 입자의 소결이 발생되어 결정질 CeO<sub>2</sub>가 형성됨에 따라 촉매 효율이 감소되는 것이라고 사료된다[13].

선택적 촉매 환원 공정에서 암모니아에 의한 NO<sub>x</sub> 제거 주 반응은 다음과 같다.



암모니아는 촉매의 산점에 흡착된 후 NO<sub>x</sub>와 반응하여 N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 분해가 이루어지므로 촉매의 산점 종류 및 양은 NO<sub>x</sub> 제거효율 변화에 직접적인 원인이 된다. 따라서 CeO<sub>2</sub>의 첨가가 TiO<sub>2</sub>계 촉매의 산점에 미치는 영향을 확인하기 위해 FT-IR 분석을 실시하였고 이를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)에서 CeO<sub>2</sub>를 첨가 함으로써 3424 cm<sup>-1</sup>의 파장 영역에서 피크 강도가 높아 지는 것을 알 수 있는데, 여기서 3424 cm<sup>-1</sup> 피크는 Lewis 산점에 형성된 ν<sub>as</sub>(NH<sub>3</sub>) 흡착종의 특성피크를 의미한다[14]. 또한 Fig. 4(b)에서는 1402 cm<sup>-1</sup>, 1560 cm<sup>-1</sup>, 1628 cm<sup>-1</sup> 부근의 파장영역에서 피크가 형성되는 것을 할 수 있다. 1402 cm<sup>-1</sup> 및 1628 cm<sup>-1</sup>는 δ<sub>s</sub>(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)와 δ<sub>s</sub>(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)에 의해 형성된 Brønsted 산점을 나타내고, 1560 cm<sup>-1</sup>의 경우 Lewis 산점에 흡착된 δ<sub>as</sub>(NH<sub>3</sub>)의 흡착종을 나타내는 특성피크이다[15, 16]. 특히, 1628 cm<sup>-1</sup>의 파장 영역 부근에서는 CeO<sub>2</sub>의 함량이 증가 할수록 피크의 강도가 강해짐을 알 수 있다. 따라서 CeO<sub>2</sub>는 TiO<sub>2</sub>계 촉매의 Lewis

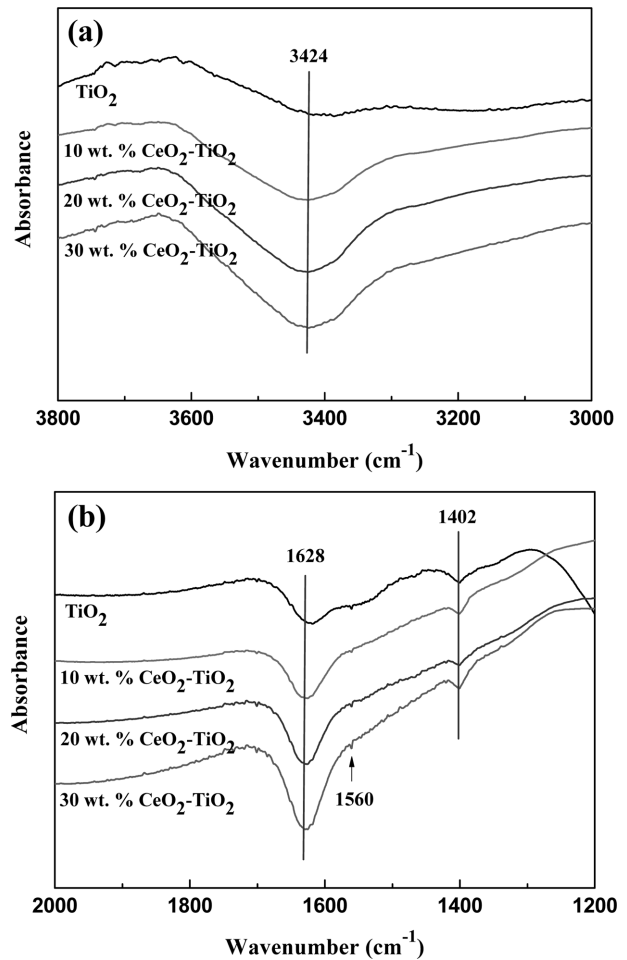


Fig. 4. FT-IR spectra of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> with different CeO<sub>2</sub> content: wavelength of (a) 3000~3800 cm<sup>-1</sup> and (b) 1200~2000 cm<sup>-1</sup>.

및 Brønsted 산점을 증가시켜 NO<sub>x</sub> 제거 효율을 증가시킨 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 촉매를 sol-gel법으로 제조하여 CeO<sub>2</sub>의 함량이 촉매 활성에 미치는 영향을 구조적, 형상학적, 물리 화학적 분석을 통해 규명하였다. XRD 분석 결과 CeO<sub>2</sub>의 함량이 각각 0, 10, 20, 30 wt%인 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 분말 모두 anatase 상만이 존재 하였고 결정성이 낮은 CeO<sub>2</sub> 입자가 TiO<sub>2</sub> 표면에 분산되어 CeO<sub>2</sub>의 함량을 증가시킬수록 피크가 완만해짐을 관찰 할 수 있었다. 또한 첨가된 CeO<sub>2</sub>가 TiO<sub>2</sub> 분말의 응집을 억제하여 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>가 순수 TiO<sub>2</sub>보다 높은 비표면적 값을 나타내었다. FT-IR 분석결과 CeO<sub>2</sub> 함량이 증가 할수록 Brønsted 및 Lewis 산점이 증가 함을 확인하였고, NO<sub>x</sub> 제거 효율 역시 30 wt% CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>가 300°C에서 98 %로 가장 높게 나타내며 촉매 활성도가 향상되는 것을 알 수 있었다. 따라서

첨가된 CeO<sub>2</sub>가 TiO<sub>2</sub>의 비표면적을 증가시키고 산점을 증가시킴으로써 촉매 효율을 향상시킨 것으로 판단된다.

## 감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제학술연구비(2년)에 의하여 연구되었습니다.

## 참 고 문 헌

- [ 1 ] Y. Traa, B. Burger and J. Weitkamp, "Zeolite-based materials for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with hydrocarbons", *Microporous Mater.* 30 (1999) 3.
- [ 2 ] M.C. Shin, J.H. Kim, J.S. Cha, B.K. Shin and H.S. Lee, "Powder characteristics and catalytic activity of CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by the sol-gel method for SCR of NO<sub>x</sub>", *Korean J. Met. Mater.* 51 (2013) 57.
- [ 3 ] S. Djerad, M. Crocoll, S. Kureti, L. Tifouti and W. Weisweiler, "Effect of oxygen concentration on the NO<sub>x</sub> reduction with ammonia over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst", *Catal. Today* 113 (2006) 208.
- [ 4 ] Y. Komatsubara, S. Ida, H. Fujitsu and I. Mochida, "Catalytic activity of PAN-based active carbon fibre (PAN-ACF) activated with sulphuric acid for reduction of nitric oxide with ammonia", *Fuel* 63 (1984) 1738.
- [ 5 ] K. Kusakabe, M. Kashima, S. Morooka and Y. Kato, "Rate of reduction of nitric oxide with ammonia on coke catalysts activated with sulphuric acid", *Fuel* 67 (1988) 714.
- [ 6 ] E. Richter, H.J. Schmidt and H.G. Schecker, "Adsorption and catalytic reactions of NO and NH<sub>3</sub> on activated carbon", *Chem. Eng. Technol.* 13 (1990) 332.
- [ 7 ] X. Tang, J. Hao, W. Xu and J. Li, "Low temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over amorphous MnOx catalysts prepared by three methods", *Catal. Commun.* 8 (2007) 329.
- [ 8 ] G. Ramis, L. Yi, G. Busca, M. Turco, E. Kotur and R.J. Willey, "Adsorption, activation, and oxidation of ammonia over SCR catalysts", *J. Catal.* 157 (1995) 523.
- [ 9 ] F. Liu, H. He and C. Zhang, "Novel iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> in the medium temperature range", *Chem. Commun.* (2008) 2043.
- [ 10 ] W. Xu, Y. Yu, C. Zhang and H. He, "Selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> over a Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst", *Catal. Commun.* 9 (2008) 1453.
- [ 11 ] B.M. Reddy, A. Khan, Y. Yamada, T. Kobayashi, S. Loidant and J.C. Volta, "Structural characterization of CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts by raman and XPS techniques", *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5162.
- [ 12 ] T.H. Kang, S.M. Koo, C.H. Jung, K.T. Hwang and W.K. Kang, "Synthesis of nano Cerium(IV) oxide from recycled Ce precursor", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 23 (2013) 101.
- [ 13 ] G. Xiang, J. Ye, Z. Yi, L. Zhongyang and C. Kefa, "The activity and characterization of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by the sol-gel method for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>", *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 734.
- [ 14 ] R. Jin, Y. Liu, Z. Wu, H. Wang and T. Gu, "Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Mn-Ce oxides supported on TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a comparative study", *Chemosphere* 78 (2010) 1160.
- [ 15 ] D.A. Peña, 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* 108 (2004) 9927.
- [ 16 ] S.H. Yoon, J.H. Kim, B.K. Shin, S.S. Park, D.W. Shin and H.S. Lee, "Effects of anatase-rutile phase transition and grain growth with WO<sub>3</sub> on thermal stability for TiO<sub>2</sub> SCR catalyst", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 21 (2011) 181.