

De-NO_x evaluation of SCR catalysts adding vanadium-graphene nanocomposite

Bora Jeong^{*,**,\dagger}, Heesoo Lee^{**}, Eok-Soo Kim^{*} and HongDae Kim^{*}

^{*}Green Manufacturing 3Rs R&D Group, Ulsan Regional Division, Korea Institute of Industrial Technology, Ulsan 44413, Korea

^{**}School of Materials Science & Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

(Received October 13, 2015)

(Revised October 27, 2015)

(Accepted November 13, 2015)

Abstract Nitrogen oxides (NO_x) was emitted from flue gas of stationary sources and exhaust gas of mobile sources, can leads to various environments problems. Selective Catalysts Reduction (SCR) is the most effective NO_x removal system. Commercial V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts, usually containing V₂O₅ 0.5~3 wt%, WO₃ 5~10 wt%, and V₂O₅ is active in the reduction of NO_x but also in the desired oxidation of SO₂ to SO₃. To reduce the amount of vanadium, using graphene matrix supported vanadium to synthesize nanocomposite. Then, we fabricated to 1 inch honeycomb type of SCR catalysts adding graphene-vanadium nanocomposite. The chemical-physical characteristics and the catalytic activity were performed by XRD, XRF, BET and Micro-Reactor (MR). As a result, the De-NO_x performance was showed, similar to the commercial catalyst activity as 77.8 % and using nanocomposite catalyst as 77.1 % at 350°C.

Key words De-NO_x, Graphene, Nanocomposite, Selective Catalytic Reduction, Vanadium oxide

바나듐 담지된 그래핀 나노복합체를 첨가한 SCR 촉매의 제조 및 활성 평가

정보라^{*,**,\dagger}, 이희수^{**}, 김억수^{*}, 김홍대^{*}

^{*}한국생산기술연구원 울산지역본부 친환경생산3R그룹, 울산, 44413

^{**}부산대학교 재료공학부, 부산, 46241

(2015년 10월 13일 접수)

(2015년 10월 27일 심사완료)

(2015년 11월 13일 게재확정)

요 약 질소산화물 (NO_x)은 고정원(화력발전소, 산업시설) 및 이동원(자동차, 선박) 등에서 배출되어지며, 발암물질 및 광화학 스모그의 주범으로 작용하고 있다. 선택적 촉매 환원법(SCR)은 NO_x를 제거하는 가장 효율적인 방법이며, 상업용으로 사용되어지는 V₂O₅-WO₃/TiO₂계 촉매에서 V₂O₅ 함량은 0.5~3 wt%, WO₃ 함량은 5~10 wt%이다. 촉매 성분 중 V₂O₅의 경우 NO_x 환원 반응을 통해 촉매 작용을 촉진시키지만, 과량으로 첨가될 경우, SO₂에서 SO₃로의 산화 반응을 증가시킨다. 본 연구에서는 높은 탈질 효율을 유지시키고 더불어, 바나듐의 함량을 줄이기 위하여, 그래핀을 바나듐 담지 matrix로 사용하여 나노복합체를 합성하였으며, 합성된 나노복합체를 첨가하여 Honeycomb형 1 inch SCR 촉매를 제조하였다. 제조된 SCR 촉매는 XRD(X-ray Diffraction), XRF(X-ray Fluorescence Spectrometer), BET(Brunauer, Emmett & Teller) 등의 분석을 통해 물성 평가를 진행하였으며, Micro Reactor(MR)를 이용하여 활성평가를 진행하였다. 그 결과, 촉매 상용 운전 온도인 350°C에서 나노복합체가 첨가된 SCR 촉매의 탈질 효율은 77.1%로 상용촉매의 탈질 효율인 77.8%와 유사한 효율을 나타내는 것을 확인하였다.

1. 서 론

석탄, 석유, 천연가스 등과 같은 화석연료의 연소공정

에서 발생하는 질소산화물(Nitrogen oxides, NO_x)은 1급 발암물질로써 대기 중에 배출되면 인체에 호흡기 질환을 유발하고 식물의 성장 속도를 늦추거나, 대도시에서 오존 발생과 광화학 스모그(photochemical smog)를 발생시킨다[1]. 또한 고정원(화력발전소, 산업시설) 및 이동원(자동차, 선박)등에서 질소산화물이 배출이 증가하고 있어, 이에 대한 규제가 강화되어지고 있다.

^{\dagger}Corresponding author

Tel: +82-52-980-6650

Fax: +82-58-980-6669

E-mail: hdkim@kitech.re.kr

이러한 질소산화물의 제거방안으로써 연료개질, 연소 조건 개선등을 통한 전처리 기술과 발생하는 질소산화물을 제거하는 선택적 촉매환원법, 습식 처리법 등의 후처리 기술이 있다[2]. 이 중 선택적 촉매 환원법은 연소가스를 환원제인 NH₃, urea, Hydrocarbon 등과 혼합하여 촉매 표면과 반응하여 질소산화물을 인체에 무해한 수증기와 질소로 환원시키는 방법으로, 높은 질소산화물 제거효율을 보여, 가장 효율적이고 경제적인 방법 중 하나이다[3-5, 17]. 상용화된 SCR 촉매는 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 계 촉매로 높은 반응 활성과 작동환경에서의 현장적응력이 강하기 때문에 가장 널리 사용되어지고 있다[6, 18]. 촉매성분 중 V₂O₅는 Redox cycle에 의해 NO_x를 N₂로 전환시키는 촉매 작용을 함으로써 촉매 활성을 증가시키는 역할로 사용되며, 일반적으로 상용 SCR 촉매의 V₂O₅의 함량은 0.5~1.5 wt%로 많이 사용된다. 이는 과량의 첨가 시 vanadium의 독성으로 인한 SCR 촉매의 부반응인 SO_x 전환율의 최소화하기 위함과 더불어 고온에서의 NH₃ 산화반응에 의한 N₂O 생성을 방지하기 위함이다[6, 7]. 또한 V₂O₅는 중금속으로써 대기 중에 방출 시 인체나 환경에 막대한 영향을 주게 되며, 세계시장에서의 바나듐의 수요와 가격이 꾸준히 늘고 있음으로 이에 대한 문제점 보완이 필요한 실정이다.

이러한 문제를 보완하기 위하여, 함량을 줄인 바나듐을 그래핀 표면위에 분산 및 담지하여 나노복합체를 합성하고, 이를 SCR 촉매에 응용함으로써, 탈질 성능 및 물성 평가를 진행하였다. 그래핀은 탄소가 육각형의 형태로 서로 연결된 벌집 모양의 2차원 평면구조를 이루는 물질로, 높은 강도와 넓은 비표면적을 가짐으로 바나듐을 담지하기 위한 우수한 지지체가 될 수 있다[8-10].

따라서, 본 연구에서는 그래핀을 바나듐을 담지하기 위한 지지체로 사용하여, 나노복합체를 합성함과 더불어 바나듐의 함량에 따른 V₂O₅-WO₃/TiO₂계 촉매 활성 및 물성을 확인하기 위해 환원된 산화 그래핀(RGO, Reduced Graphene Oxide)을 기본 매트릭스로 하여 V₂O₅를 0.25 wt%, 0.05 wt% 함량으로 분산, 담지하고 탈질 및 특성 비교 분석을 위해 그래핀의 첨가가 없는 V₂O₅ 0.5 wt%의 상용화된 SCR 촉매와 같은 조성의 촉매를 제조, 평가하여 비교 및 고찰하였다.

2. 실험

2.1. Vanadium-Graphene 나노복합체 합성

촉매 담지 방법 중 가장 보편적인 방법 중 하나인 함침법을 통해 Graphene 표면 위에 바나듐을 담지하였다. 실험에 사용된 Graphene은 국내사 (주)IDT UNTERNATIONAL

의 산처리된 RGO를 사용하였다. 담지 방법은 DI water에 RGO를 15분 동안 초음파 분산시킨 후, AMV (Ammonium meta vanadate)는 SCR 촉매 함량 기준인 0.25 wt%, 0.05 wt%의 무게로 넣고, 50°C의 온도로 가열해주면서 8시간 동안 교반하였다. 그 후 진공여과장치를 이용하여 담지체를 얻은 후 70°C의 건조기에서 12시간 동안 건조한 후 400°C의 질소분위기에서 1시간 동안 환원 및 소결하였다.

2.2. SCR 촉매 제조

합성된 나노복합체의 사용을 위해 촉매용 TiO₂(NT-06, (주)나노)와 혼합비를 조절하여 V₂O₅/WO₃-TiO₂ SCR 촉매를 제조하였다. 기존의 바나듐 대신에 나노 복합체를 사용하여 촉매를 제조하였고, 각종 유-무기 바인더 및 계면활성제를 사용하였다. 더불어, 그래핀이 SCR 촉매에 미치는 영향을 확인하기 위하여 동일한 조건에서 그래핀을 사용하지 않은 촉매의 경우 기존 상용 촉매와 동일한 함량의 V₂O₅ 0.5 wt%, 나노복합체의 바나듐의 첨가량을 0.05 wt%, 0.25 wt%로 조절하여 촉매를 제조하였고, 니더 믹서를 이용하여 8시간 동안 건식 혼합하였다. Honeycomb Type의 1 inch 9 cell의 성형을 위해 진공압출기를 사용하였으며, 배트를 여러 번 진공에서 압출시키면서 내부의 기공들을 감소시켰다. 압출된 촉매는 wrap으로 충분히 감싼 뒤 상온에서 24시간 동안 건조 후, 80°C의 항온 항습기에서 24시간 동안 건조하였으며, 동일한 성분비의 SCR 촉매는 활성비교를 위하여 승온 속도를 1분당 3°C로 300°C~500°C의 온도에서 소성하였다.

2.3. 촉매 특성 평가

나노복합체를 첨가한 V₂O₅/WO₃-TiO₂ SCR 촉매의 화학적 조성을 확인하기 위해 XRF(PANalytical Co, Axios, Minerals) 분석을 진행하였다. 또한 SCR 촉매의 결정구조를 관찰하기 위해 XRD(Netherlands, PANalytical, X'Pert PRO Multi Purpose X-Ray Diffractometer)를 이용하여 0~90°의 범위에서 6°의 주사속도에 의하여 측정하였다.

제조된 SCR 촉매의 표면특성을 알아보기 위해 비표면적측정기(Brunauer-Emmett-Teller method, ASAP-2010, Micrometritics)를 이용하여 분석하였으며, 촉매 활성은 MR(Micro Reactor)에서 NO_x 제거효율을 분석하여 측정하였다. Reactor에 공급되는 가스는 NO gas 300 ppm, NH₃ 300 ppm, SO₂ 500 ppm, O₂의 농도는 5%, H₂O는 10%를 유지하였으며, N₂를 Balance gas로 가스의 총 유량을 조절하였다. 정확한 분석을 위하여 일정시간 안정화를 진행한 후 반응 실험을 진행하였고, O₂를 제외한 반응가스의 분석은 FT-IR(CX-400, GASMAT)을 사용하

여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 나노복합체를 첨가한 SCR 촉매의 탈질성능 평가 및 분석

그래핀의 첨가에 따른 비교 평가를 진행하기 위하여 나노복합체를 첨가한 SCR 촉매 및 상용촉매를 제조하였다. 제조되어진 촉매는 아래의 Fig. 1과 같으며, 제조된 상용 촉매의 바나듐 함량(0.5 wt%)를 기준으로 0.25 wt%, 0.05 wt%의 바나듐 함량으로 나노복합체를 합성하여 SCR 촉매에 첨가하여 제조하였다.

나노복합체를 첨가한 SCR 촉매 및 상용촉매의 탈질성능 평가는 바나듐 촉매 활성화 온도인 380°C 외에도 촉매의 열적 거동을 확인하기 위하여 250°C~400°C까지 세분화하여 분석을 진행하였으며, 그 결과를 아래의 Fig. 2에 그래프로 나타내었다. Fig. 2 결과에서 보듯이, 저온

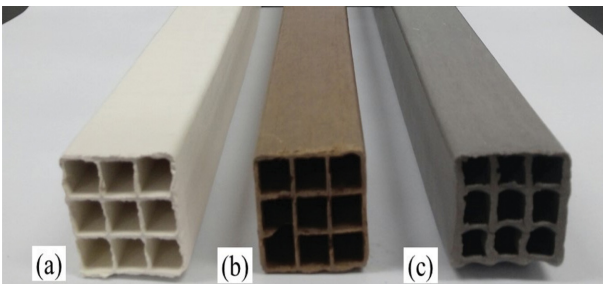


Fig. 1. Fabricated of SCR catalyst adding nanocomposite. (a) V₂O₅ 0.5 wt%, 300°C calcination (0.5 wt% V), (b) V₂O₅ 0.25 wt%, 300°C calcination (0.25 wt% V), (c) V₂O₅ 0.05 wt%, 300°C calcination (0.05 wt% V).

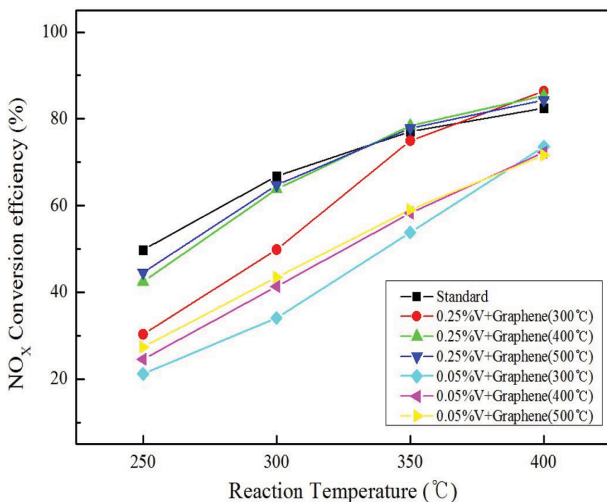


Fig. 2. Effect of reaction temperature on the NO_x conversion efficiency.

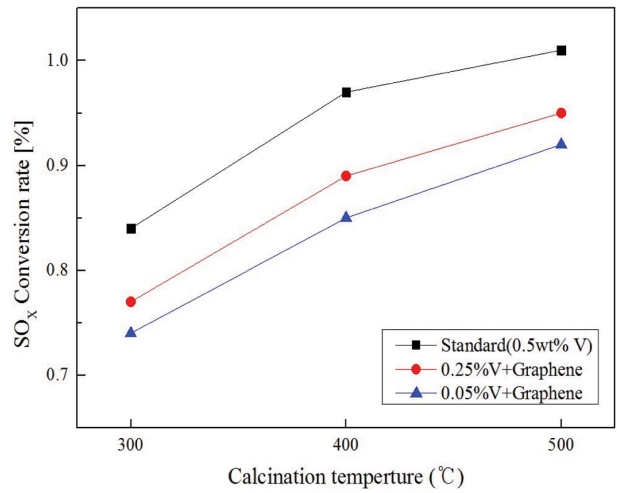


Fig. 3. Effect of reaction of temperature on the SO_x conversion.

인 250°C 영역에서 상용촉매와 0.25 wt% V 촉매가 유사한 활성을 보였으며, 고온 영역 또한 상용촉매 및 0.25 wt% V 촉매 모두 80 % 이상의 탈질효율이 측정되었다. 더불어, Fig. 2 결과에서 보듯이, 바나듐 함량을 기존 함량의 1/10로 줄인 0.05 wt% V 촉매도 촉매활성 영역인 350°C~400°C에서 70 % 이상의 탈질 효율을 보이는 것을 확인하였다.

이러한 결과는 바나듐이 담지된 그래핀 나노복합체를 첨가한 SCR 촉매의 경우, 바나듐의 함량을 50 %, 90 %로 줄였음에도 불구하고, 상용촉매의 탈질 효율과 유사한 70~80%의 효율을 나타냄을 확인할 수 있다.

바나듐 함량에 따른 SO₂/SO₃ 전환율을 측정하여 Fig. 3와 같은 결과를 확인하였다. SO₂/SO₃ 산화반응은 SO₂의 산화반응이 일어나는 site에서 경쟁적으로 반응에 참가하는 환원제인 NH₃에 의해 고상의 ammonium sulfate, 액상의 ammonium bisulfate 형태의 고부식성 황산암모늄 및 황산을 생성하게 되므로, 촉매의 활성을 감소시키고 더불어 설비의 부식을 유발하기 때문에 억제되어야 하는 반응이다[11]. Fig. 3에 나타나듯이, 바나듐 함량이 높을수록 SO_x 전환율이 높아진다. 상용촉매의 경우 가장 높은 전환율을 나타냈으며, V₂O₅ 함량이 감소함에 따라 SO_x 전환율이 감소함을 확인하였다. 따라서, SO₂/SO₃ 산화반응의 경우, 나노복합체의 영향이 미비하였고, 대체적으로 1%의 낮은 전환율을 나타내었다.

3.2. SCR 촉매의 물성 분석

나노복합체가 첨가된 SCR 촉매의 화학적 조성을 확인하기 위하여 XRF 분석을 실시하였으며, 아래의 Table 1에 나타내었다. 또한 소성온도에 따른 결정 구조를 관찰하기 위해 XRD 분석을 실시하였으며, 담체로 사용된 TiO₂와 주활성성분인 V₂O₅의 유무를 확인하였다.

Table 1
Chemical composition of the 0.5 wt% V, 0.25 wt% V, 0.05 wt% V + RGO catalysts

Chem. comp	0.5 wt% V	0.25 wt% V	0.05 wt% V
TiO ₂	78.7	78.7	78
V ₂ O ₅	0.51	0.24	0.04
WO ₃	7.36	7.4	7.1
Na ₂ O	0.05	0.07	0.08
MgO	0.18	0.17	0.22
Al ₂ O ₃	1.86	1.72	1.99
SiO ₂	7.54	1.72	9.1
P ₂ O ₅	0.04	0.05	0.04
SO ₃	1.05	1.42	1.41
K ₂ O	0.04	0.03	0.04
CaO	2.15	2.05	2.15
Fe ₂ O ₃	0.35	0.26	0.4

일반적으로 TiO₂는 anatase, rutile, brookite의 세가지 결정 구조를 가지며, 이중에서 anatase는 준안정적인 상으로 외부의 열에너지에 의해 안정한 rutile상으로 전이하게 되며, 이는 SCR 반응에서 매우 중요한 요인으로 작용한다[12, 13]. 준안정상인 anatase상은 rutile상에 비해 비표면적이 넓은 것으로 알려져있으며, SCR 촉매 반응은 표면 반응이기 때문에 비표면적이 넓은 anatase상이 더 적합하다. anatase상에서 rutile상으로 상전이가 일어나면 비표면적의 감소와 더불어, V₂O₅의 부분환원으로 인하여 활성이 감소하게 된다[14, 15]. 아래의 Fig. 4에서 보듯이, 나노복합체가 첨가된 촉매, 상용촉매 모두 TiO₂의 결정상이 anatase상임을 확인하였으며, 300°C~ 500°C의 소성온도에서 상전이가 일어나지 않음을 확인하였다.

SCR 촉매 반응은 표면 반응으로, 촉매의 비표면적은 중요한 인자로 작용하고 있다. 촉매의 비표면적이 넓을수록 Vanadium의 분산도가 향상되고, 활성점이 증가하여 활성이 높아지게 된다. Table 2의 결과로 보아, 나노복합체가 첨가된 SCR 촉매의 경우, 비표면적이 증가하였으며, 소성온도가 증가함에 따라, 비표면적이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이의 결과는 소성온도의 증가에 따라, SCR 촉매의 유기 바인더들의 혼합물이 충분히 날아감으로써 비표면적이 넓어졌기 때문이라 볼 수 있다. 또한, 300°C~500°C의 소성온도를 거치면서 Graphene이 부분적으로 Burn-Out되어, 비표면적을 넓혀주는 역할을 한

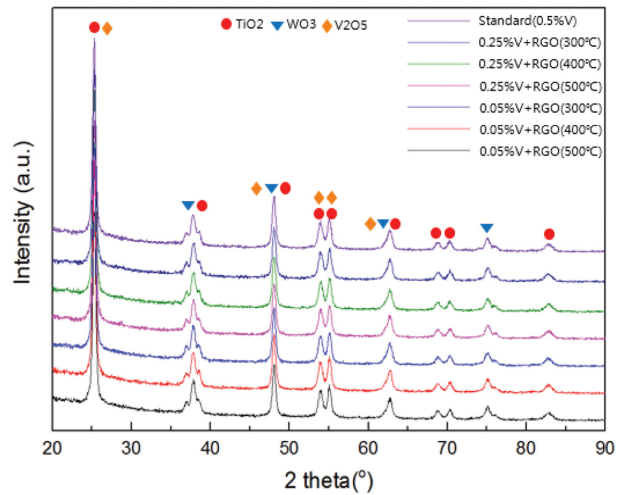


Fig. 4. 0.5 wt% V, 0.25 wt% V, 0.05 wt% V + RGO XRD patten.

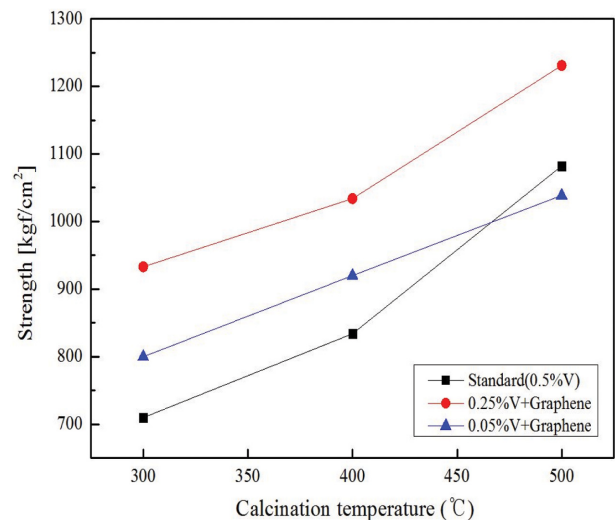


Fig. 5. Effect of added nanocomposite on the strength of catalysts.

것으로 생각된다. Pore volume의 분석 결과 상용촉매와 비교하여 큰 차이가 없는 값을 나타냄을 확인하였으며, pore size의 경우, 0.25 wt% V이 가장 높은 값을 나타내었는데, 이러한 결과는 0.25 wt% V이 가장 높은 탈질 효율을 보인 요인으로 파악된다.

SCR 촉매에 있어, 기계적 강도와 내마모성은 탈질 효율과 마찬가지로 중요 요인이다. 저품질 석탄의 사용 및 외부적 진동이나 충격, 배기가스의 물리적 ash에 의한

Table 2
Specific area and total pore volume of the 0.5 wt% V, 0.25 wt% V, 0.05 wt% V + RGO catalysts

Specimens	Specific surface area (m ² /g)			Total pore size (nm)			Total pore volume (cm ³ /g)		
	300°C	400°C	500°C	300°C	400°C	500°C	300°C	400°C	500°C
0.5 wt% V	58.5	67.5	68.8	14.1	13.8	13.9	0.20	0.21	0.22
0.25 wt%	59.9	68.6	70.6	14.3	13.9	14.8	0.20	0.22	0.22
0.05 wt%	62.6	70.8	71.2	12.8	12.6	12.5	0.21	0.23	0.22

파손으로 인하여 촉매의 강도와 내마모에 대한 중요성이 커지고 있으며, 이를 위해 촉매의 기계적 강도 등의 촉매 규격을 제한하고 있다. 제조되어진 상용촉매와 0.25 wt% V, 0.05 wt% V 함유 나노복합체가 첨가된 촉매를 각각 정육면체 형태로 성형하여 촉매가 파괴되는 점까지 힘을 측정하여 압축강도를 확인하였으며, 결과를 아래 Fig. 5에 나타내었다. 아래 결과와 같이, 상용촉매와 나노복합체가 첨가된 촉매의 압축강도는 1082 kgf/cm², 1040 kgf/cm², 1230 kgf/cm²로 그래핀이 첨가됨으로써 강도가 향상되는 것을 확인하였다.

4. 결 론

SCR 촉매에서 주 활성 성분인 바나듐의 함량을 줄이기 위하여, 그래핀을 이용하여 나노복합체를 합성하였으며, 이를 첨가한 V₂O₅/WO₃-TiO₂계 SCR 촉매를 제조하여 촉매 특성 및 활성 평가를 진행하였다.

바나듐의 함량이 기존 함량의 절반 이상으로 줄었음에도 불구하고, 나노복합체가 첨가된 촉매의 탈질효율은 실제 사용온도인 350°C에서 77.1%로 상용 촉매 77.8%와 유사한 활성을 나타내었다. 또한 그래핀의 함량이 증가할수록 촉매의 기계적 강도가 증가하였으며, SO₂/SO₃ 전환율의 경우, 나노복합체가 첨가된 촉매와 상용촉매 모두 1% 이하로 확인되었다. XRD 분석을 통해 상용 촉매 및 나노복합체가 첨가된 촉매의 소성온도에 따른 TiO₂의 결정상을 확인하였으며, anatase상에서 rutile상으로의 상전이는 관찰되지 않았다. 촉매의 비표면적은 나노복합체를 첨가한 SCR 촉매는 71.2 m²/g로써, 상용촉매인 68.8 m²/g에 비해 높은 비표면적 값을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 산업통상자원부 산업기술혁신사업인 우수기술연구센터사업 No.(10045846), 산업핵심기술개발사업 No.(10052455) 사업의 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

References

[1] G. Centi, S. Perathoner and F. Vazzana, "Oscillating behavior in N₂O decomposition over Rh supported on zirconia-based catalysts: The role of the reaction conditions", *J. Catal.* 192 (2000) 224.
[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", *SAE SP-1754* (2003) 295.
[3] S.S. Park, "Thermal behavior of TiO₂-based honeycomb type SCR catalyst and the Influence of cell density on the reaction efficiency", Gyeongsang National University (2010).
[4] J.H. Choi, M.H. Kim and I.S. Nam, "Heating element of an air preheater in a utility boiler as an SCR reactor removing NO by NH₃", *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 707.
[5] V.I. Parvulescu, P. Grange and B. Delmon, "Catalytic removal of NO", *Catal. Today* 46 (1998) 223.
[6] S. Broer and T. Hammer, "Selective catalytic reduction of nitrogen oxide by combining a non-thermal plasma and a V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts", *Appl. Catal. B: Environ* 28 (2000) 101.
[7] M. Kobayashi and K. Miyoshi, "WO₃-TiO₂ monolithic catalysts for high temperature SCR of NO by NH₃: Influence of preparation method on structural and physico chemical properties, activity and durability", *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2007) 253.
[8] A.K. Geim, "Graphene: Status and prospects", *Science* 324 (2009) 1530.
[9] C. Zhang, W. Lv, Q. Yang and Y. Liu, "Graphene supported nano particle of Pt-Ni for CO oxidation", *ASS* 258 (2012) 7795.
[10] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva and A.A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science* 306 (2004) 666.
[11] C. Wang, S. Yang, H. Chang, Y. Peng and J. Li, "Dispersion of tungsten oxide on SCR performance of V₂O₅-WO₃/TiO₂ : Acidity, surface species and catalytic activity", *J. Chem. Eng.* 225 (2013) 520.
[12] B.J. Jang, "The research of reaction characteristic and the improvement of efficiency of TiO₂ Catalyst for SCR in high temperature", *Kyunggi University* (2008).
[13] G. Cristallo, E. Roncari, A. Rinaldo and F. Trifiro, "Study of anatase-rutile transition phase in monolithic catalyst V₂O₅/TiO₂ and V₂O₅-WO₃/TiO₂", *Appl. Catal. A* 209 (2009) 249.
[14] S.M. Park, "Selective catalytic reduction of nitrogen oxides promoted by storage function", *Chonnam National University* (2010).
[15] 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)", *Appl. Catal. A* 91 (1992) 27.
[17] 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 WO₃ on thermal stability for TiO₂ SCR catalyst", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 21 (2011) 181.
[18] B.Y. Kim, B.K. Shin, H.S. Lee and H.H. Chun, "Physico-chemical effects of cerium oxide on catalytic activity of CeO₂-TiO₂ prepared by sol-gel method for NH₃-SCR", *Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 23 (2013) 320.