

바나듐 산화물의 환원 및 질화반응으로부터 얻어진 바나듐 산화질화물의 제조, 특성분석 및 암모니아 분해반응에서의 촉매 활성

윤경희 · 신재호[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1
(2022년 9월 12일 접수, 2022년 9월 23일 수정본 접수, 2022년 9월 26일 채택)

Synthesis, Characterization and Ammonia Decomposition Reaction Activity of Vanadium Oxynitride Obtained from the Reduction/Nitridation of Vanadium Oxide

Kyung Hee Yun and Chae-Ho Shin[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1 Chungdaero, Seowongu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea

(Received 12 September 2022; Received in revised from 23 September 2022; Accepted 26 September 2022)

요 약

가열 속도, 몰 공간속도, 질화반응온도 등 다양한 실험 조건을 변화하며 바나듐 산화물과 암모니아와의 승온 질화 반응을 통하여 바나듐 산화질화물을 제조하여 특성분석을 수행하였으며 제조된 바나듐 산화질화물 상에서 암모니아 분해반응의 촉매 활성을 검토하였다. 제조된 촉매의 물리·화학적 특성을 알아보기 위하여 N₂ 흡착분석, X-선 회절 분석(XRD), 수소 승온환원(H₂-TPR), 산소 존재 하 승온산화(TPO), 암모니아 탈착(NH₃-TPD), 투과전자현미경(TEM) 분석을 수행하였다. 340 °C에서 5 m² g⁻¹의 낮은 비표면적을 갖는 V₂O₅의 환원에 의하여 V₂O₃으로의 변환은 미세 기공 형성에 의해 115 m² g⁻¹ 높은 비표면적 값을 보여주었으며 그 이상의 질화반응 온도가 증가함에 따라 소결현상에 의해 지속적인 비표면적의 감소를 초래하였다. 비표면적에 가장 큰 영향을 미치는 질화반응 변수는 반응온도였으며, 단일 상의 VN_xO_y의 x + y 값은 질화반응온도가 증가함에 따라 1.5에서 1.0으로 근접하였으며 680 °C의 높은 반응온도에서 입방 격자상수 a는 VN 값에 근접하였다. 본 실험 조건 중에 질화반응온도가 가장 높았던 680 °C에서 암모니아 전환율은 93%로 나타났으며 비활성화는 관찰되지 않았다.

Abstract – By varying various experimental conditions such as heating rate, molar hourly space velocity (MHSV), and nitridation reaction temperature, vanadium oxynitride was prepared through temperature programmed reduction/nitridation reaction (TPRN) of vanadium pentoxide and ammonia, and characterization were performed. In order to investigate the physico-chemical properties of the prepared catalyst, N₂ adsorption-desorption analysis, X-ray diffraction analysis (XRD), hydrogen temperature programmed reduction (H₂-TPR), temperature programmed oxidation (TPO), ammonia temperature programmed desorption (NH₃-TPD), transmission electron microscopy (TEM) was performed. Transformation of V₂O₅ with 5 m² g⁻¹ low specific surface area by reduction at 340 °C to V₂O₃ showed a high specific surface area value of 115 m² g⁻¹ by micropore formation. As the nitridation temperature increased beyond that, the specific surface area continued to decrease due to sintering. The nitridation reaction variable that had the greatest influence on the specific surface area was the reaction temperature, and the x + y value of VN_xO_y of a single phase approached from 1.5 to 1.0 as the nitridation reaction temperature increased. At a high reaction temperature of 680 °C, the cubic lattice constant a was VN. close to the value. At 680 °C, the highest nitridation temperature among the experimental conditions, the ammonia conversion rate was 93%, and no deactivation was observed.

Key words: NH₃ decomposition, Vanadium oxide, Vanadium oxynitride, Temperature programmed reduction/nitridation

1. 서 론

자동차 및 선박을 포함한 다양한 산업 분야에서 온실가스 배출 규제가 강화되고 있다. 수소(H₂)는 현재까지 알려진 가장 깨끗한 연료이며 연료전지에 적합한 에너지 운반체이다. 2차 에너지의 환

[†] To whom correspondence should be addressed.

E-mail: chshin@chungbuk.ac.kr

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.

형태인 수소는 청정성, 고효율, 안전성 등의 장점으로 인해 가장 이상적인 녹색 에너지 운반체로 간주된다[1,2]. 그럼에도 불구하고 가연성 및 낮은 에너지 밀도로 인해 수소를 편리하게 저장하고 운송하기가 어려운 면이 있다[3,4].

상압에서 기체 수소 에너지 밀도는 0.01188 MJ/L인 반면 일반적인 수소 충전 압력인 700 bar에서 압축 기체는 9.71 MJ/L로서 20.3 K에서 액체 에너지 밀도인 10 MJ/L에는 조금 못 미치는 값을 보여주고 있다. 운송 차량에서 고압 및 극저온 수소 저장은 비용이 많이 들고 안전하지 않으므로 수소 저장은 on-board 장치에서 수소의 미래 실용화를 위해 결정적으로 중요한 문제이다. 액체 형태의 이동에 적절한 암모니아에는 17.8 wt%의 수소가 포함되어 있기 때문에 on-board 촉매 반응기에서 암모니아 분해가 가능하다면 이러한 이동 상 저장 문제는 어느 정도 해결 가능하다. 수소 생산 능력을 계산할 때 20 °C, 8.6 bar에서 1 m³의 액체 암모니아에서 108 kg H₂를 제조할 수 있다[5]. 순수한 암모니아 분해반응은 합성반응과 연관하여 항상 가역반응으로 존재하지만 열역학적 계산 상으로 상압 및 400 °C에서 암모니아 전환율이 99.0%에 이를 수 있음을 보여준다. 그러므로 에너지 소모를 최소화 할 수 있는 저온 활성을 갖는 암모니아 분해 반응 촉매에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다.

Ganley 등[6]은 암모니아 분해에 대한 촉매 활성에 있어 귀금속인 Ru이 가장 활성이 좋으며 경제적인 Ni 촉매를 다음으로 다양한 금속 촉매 기반으로 촉매 활성 순서를 다음과 같이 보고하였다. Ru > Ni > Rh > Co > Ir > Fe > Pt > Cr > Pd > Cu > Te, Se, Pb 순으로 활성이 감소하는 경향을 기술하였다[6,7]. 귀금속인 Ru의 적절한 활용을 위해 다양한 담체를 사용하고 있지만[8] Ru보다 활성이 뛰어난 촉매 개발은 여의치 않은 상황이다. Ru를 대체할 수 있는 잠재적인 촉매는 다른 화학적 성질과 다른 촉매 활성을 갖는 VIII족(Fe, Co, Ni, Ru)[9-23]의 금속과 더불어 질화/탄화합물인 MoN_x, VC_x, MoC_x, VN_x[24] 등의 촉매로서 암모니아 분해 반응에 있어 Ru 등의 귀금속 촉매에 대한 유망한 대안으로 관심을 끌고 있다.

전이 금속 산화물을 암모니아와 반응시키는 승온 환원질화반응(Temperature Programmed Reduction/Nitridation, TPRN)은 높은 비표면적을 갖는 금속 질화물을 제조 가능하게 하여 암모니아 분해 반응에 적용하고 있다. 이러한 질소 화합물 중에는 높은 비표면적을 갖는 Mo₂N, MoN 등의 몰리브덴 질화물이 암모니아 분해반응에 가장 널리 연구되고 있다[25-29]. 순수한 Mo₂N [25-28], Co, Ni, Fe가 Mo와 결합한 복합화합물 Co₃Mo₃N, Ni₃Mo₃N, Fe₃Mo₃N [25,27-29]가 암모니아 분해반응에 사용되어 순수한 Mo₂N보다 활성이 향상되는 이중 금속질화물 합금으로서의 특성을 확인하였다. 몰리브덴 질화물은 Mo 산화물[25-33]를 전구체로 사용하여 위상질화반응(Topotactic nitridation)으로 1 m² g⁻¹ 이하의 MoO₃를 최고 150 m² g⁻¹의 비표면적을 갖는 미세기공을 다수 보유하고 있는 암모니아 분해반응에 활성을 갖는 Mo 질화물의 제조가 가능하다고 알려져 있다[26]. 하지만 공기 중에 노출 시에는 산소의 확산에 의한 급격한 비표면적이 감소하므로 공기 중 안정성 측면에 있어서는 어려운 점이 있다[26,43].

바나듐 질화물은 전이 금속 질화물중의 하나이며, 모 금속 격자의 틈새 사이트에 질소원자가 존재하기 때문에 독특한 물리적 화학적 성질을 가진다. 전이 금속 질화물은 수소화탈질소화[32,34], CO 수소화[35], 그리고 암모니아 합성[36]에서 활성이 높다고 보고되었으며 탈수소화, 수소화 분해, 그리고 이성화 반응의 반응 경로는 백금

기반 촉매에서 나타나는 반응과 유사하다고 알려져 있다[37-39].

암모니아는 대부분의 질소를 포함하는 유기 염기성 화합물의 수소첨가 탈질소화의 생성물이기 때문에 촉매 표면에 암모니아의 상호작용이 특히 중요하다. Oyama 등은 암모니아 분해반응에 있어 바나듐 질화물이 활성이 있음을 보고한 바 있으며, 다양한 방법으로 제조한 바나듐 질화물의 촉매활성이 철질화물과 백금 활성과 유사하다는 것을 보고하였다[40-42].

바나듐 질화물이 백금족 금속 촉매의 대체재로써 유력한 후보 중의 하나임에도 불구하고, 알려진 촉매 특성에 대해서는 많이 보고되지 않았다. 본 연구에서는 제조한 바나듐 산화질화물은 순수한 암모니아 흐름 하에서 바나듐 산화물(V₂O₅)의 승온환원/질화반응으로 합성하였다. 바나듐 산화질화물 상에서의 암모니아 분해반응 촉매 활성을 특성분석과 연관하기 위하여 X-선 회절 분석(X-ray Diffraction, XRD), 질소 흡-탈착 분석, 바나듐 산화물의 환원 거동을 살펴기 위한 수소 승온환원(H₂-Temperature Programmed Reduction, H₂-TPR), 질화된 시료의 산소 분위기하에서 안정성 확인을 위한 승온 산화반응(Temperature Programmed Oxidation, TPO), 반응물인 암모니아의 흡탈착 거동을 관찰하기 위한 암모니아 승온탈착(NH₃-Temperature Programmed Desorption, NH₃-TPD) 투과전자현미경 분석(Transmission Electron Microscopy, TEM), 질소성분의 원소분석 등의 특성분석을 수행하였다.

2. 실험

2-1. 바나듐 산화질화물 촉매 제조

가열 속도, MHSV, 질화반응온도 등 다양한 실험 조건을 변화하며 바나듐 산화물의 승온 환원/질화반응(Temperature Programmed Reduction/Nitridation, TPRN) 정도를 살펴보기 위하여 상업용 V₂O₅ (Sigma-Aldrich)를 순수한 암모니아 흐름 하에서 반응 온도를 200 °C까지 한 시간으로 상승, 그 이후에는 원하는 온도까지 30 °C h⁻¹의 승온 속도로 상승 후 300~760 °C 온도 범위 내에서 원하는 온도로 승온 후 항온 상태로 5시간 유지하였다. 표준 조건으로 순수한 암모니아 10 L h⁻¹, 바나듐 산화물 1.0 g을 기준으로 최종 온도에 도달 후 5시간 유지하였다. 가열 상승속도의 변화를 살펴보기 위하여 최종 질화온도를 495 °C로 고정 후 30~180 °C h⁻¹ 범위 내에서 질화반응을 수행하였다. 반응물인 V₂O₅와 암모니아의 접촉 시간 함수인 몰 유속(Molar hourly space velocity, MHSV, h⁻¹)은 암모니아의 몰 유속(mol h⁻¹)과 질화반응의 전구체인 V₂O₅ 몰 비를 나타내는 것으로 30~180 h⁻¹ 범위 내에서 최종 질화온도 495 °C로 고정하고 질화반응을 수행하였다. TPRN 후 상온까지 냉각 시에는 암모니아를 질소 분위기로 변화하였으며 상온 도달 후에는 공기 중 노출 시 급격한 표면 산화반응을 방지하기 위하여 1% O₂/N₂ 분위기 하에서 한 시간 흐름 상태를 유지하여 공기 중에서 노출 시 급격한 폭발 현상을 방지하고자 안정한 산화막 형성이 이루어지도록 전처리하였다.

2-2. 특성 분석

제조한 촉매의 결정상을 알아보기 위하여 XRD (Discover, Bruker AXS)분석을 수행하였다. 이때 사용한 전압 및 전류는 30 mA, 50 kV이고, Cu Kα의 파장(1.5418 Å)을 사용하였으며, 0.4 degree min⁻¹의 주사 속도로 2θ = 10~80°의 범위에서 분석하였다. 촉매 질소 흡착 및 탈착 등온선, 비표면적, 기공의 크기분포, 총 기공 부피를 측정

하기 위하여 Micromeritics의 ASAP 2020을 사용해 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 액체질소 온도 하에서 질소 흡착을 수행하였다. 비표면적은 BET식(Brunauer-Emmett-Teller equation)을 사용하여 $P/P_0 = 0.05\text{--}0.2$ 범위 내에서 측정하였고, 총 기공부피는 $P/P_0 = 0.995$ 에서의 질소 흡착량을 통해 계산하였다. 평균기공크기(Average Pore diameter, APD)는 실린더형 기공으로 가정하여 $4 \times$ 총기공부피/BET 비표면적으로 계산하였다. 기공크기분포(Pore Size Distribution, PSD)는 흡착 등온선으로부터 BJH 식(Barret-Joyner-Halenda equation)을 이용해 계산하였다. 반응물과 중간체인 바나디움 산화물로서 V_2O_5 (Sigma-Aldrich)의 환원적 거동을 규명하기 위해 수소 승온환원법(H_2 -Temperature-Programmed Reduction, H_2 -TPR)을 수행하였다. 먼저 각각의 시료 0.1 g을 U자 석영 고정층 반응기에 충전시킨 뒤 상온에서부터 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ 의 Ar 분위기에서 $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 으로 승온시켜 1 시간 시료를 전처리하였다. 그 후 상온으로 식히고 다시 $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 으로 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ 의 5% H_2/Ar 분위기에서 질량분석기(Balzers QMS200)로 환원된 가스를 분석하였다. 질화반응 후에 산소 분위기 하에서 안정성을 확인하고자 승온 산화반응(Temperature Programmed Oxidation, TPO)을 수행하였다. H_2 -TPR 과 동일한 방법으로 전처리 및 승온을 수행하였으며 반응 기체 흐름을 단지 5% O_2/Ar 으로만 대체하였다. 암모니아 탈착 형태를 확인하기 위하여 10% NH_3/Ar 흐름 하에서 암모니아 승온탈착(NH_3 -Temperature Programmed Desorption, NH_3 -TPD)을 수행하였다. 암모니아 성분의 탈착 형태는 NH_3 조각 중의 NH ($m/e = 15$) 분석으로 확인하였다. TEM (Transmission electron Microscopy, TEM) 분석을 위해 사용한 기기는 FEI/Talos F200X (TEM), Oxford X-Max 50 mm^2 (EDS, Mn K α ; $h\nu \leq 129\text{ eV}$)이고 가속 전압은 200 kV이다. TEM 분석에 사용한 시료는 제조된 촉매를 소량 분취 후 톨루엔(99.8% $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, Samchun)에 녹이고, 초음파로 분산시켰다. 그 후, TEM 구리 격자 위에 분산된 시료를 올리고 24시간 건조하였다. 제조된 바나디움 산화물화합물의 수소, 질소 분석은 원소분석기(Elemental Analyser, Varo MICRO cube), 바나디움 원소 분석은 유도결합플라즈마 분광 광도계(Perkin Elmer Optima 7300 CV ICP/OES, Induced Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP/OES)를 사용하였다.

2-3. 반응 장치 및 활성 비교

가열 속도, MHSV, 질화반응온도 등 다양한 실험 조건을 변화하며 제조된 촉매의 반응성을 비교하기 위해 암모니아 분해반응은 상압에서 U자 모양의 석영 고정층 반응기에서 수행하였다. 순수한 암모니아 5 L h^{-1} 흐름 하에서 상온에서 원하는 반응 온도까지 $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 으로 승온하여 상승 후, 일정 온도에서 암모니아 분해반응 활성을 검토하였다. 생성된 기체 및 반응물은 열전도검출기가 장착된 가스 크로마토그래피(Varian CP3800)로 분석하였다. 운반기체는 질소를 사용하였으며, 생성물의 분리를 위하여 충전 컬럼(Carboxen 1/8" \times 1.8 m)을 사용하였으며 전환율은 암모니아 분해반응에서 생성되는 수소를 고려하여 다음 식으로 정의하여 계산하였다.

$$\text{Conversion (X, \%)} = \frac{2}{3} \cdot \frac{F_{\text{H}_2, \text{formed}}}{F_{\text{NH}_3, \text{fed}}} \times 100\%$$

여기서 $F_{\text{NH}_3, \text{fed}}$ 와 $F_{\text{H}_2, \text{formed}}$ 는 각각 공급된 암모니아의 몰 유량 속도(mol h^{-1})와 생성된 수소의 몰 유량 속도(mol h^{-1})이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. V_2O_5 의 환원 및 질화반응 거동

Fig. 1에 순수한 암모니아 흐름 하에서 V_2O_5 의 TPRN에 있어 반응 시간 경과에 따른 반응물과 생성물에 대한 변화 정도를 도식화하였다. V_2O_5 표면에 흡착되는 암모니아의 분해반응에 의하여 생성되는 수소와의 반응으로 V_2O_5 의 환원에 의하여 생성되는 H_2O 는 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에서 시작되며 최종 TPRN 온도로 설정된 $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ 초기에는 지속적으로 관찰되며 7시간 이후에는 미량으로 검출되었다. H_2O 가 관찰되었던 초기 온도 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 보다 한참 뒤인 $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에서 H_2 가 검출되었다. 이 온도 이전에 암모니아의 분해반응으로 생성되는 H_2 는 바나디움 산화물의 환원에 모두 사용되어 더 이상 관찰되지 않았던 것으로 여겨지며 환원에 사용되어지는 H_2 보다 과량으로 생성되어지는 수소가 $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부터 관찰되어지며 동일온도에서 질화반응이 진행됨에 있어 촉매 활성점의 증가에 따라 수소 생성량이 증가함을 알 수 있었다.

3-2. 질화반응 조건에 따라 제조된 촉매 특성분석

Fig. 2는 V_2O_5 의 TPRN 반응 온도 변화에 따른 바나디움 산화물 및 산화질화물의 생성 변화 정도에 따른 XRD 거동 변화를 보여주고 있다. 일반적인 V_2O_5 의 환원 정도에 가능한 산화물은 V_2O_4 , V_2O_3 , VO 순으로의 환원 가능성을 예측할 수 있으나 암모니아와 V_2O_5 반응에 있어 TPRN 처리 온도 증가에 따라 XRD 상으로는 V_2O_3 , $\text{V}_2\text{O}_3/\text{VN}_x\text{O}_y$ 의 혼합물, 그리고 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상에서는 단일 VN_xO_y 상이 관찰되었다(Fig. 2와 Table 1). XRD 분석 시 단일 상으로 관찰되는 VN_xO_y 상은 암모니아 유량에 관계되는 접촉 시간과 연관이 있지만 TPRN 반응 조건이 약 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상의 TPRN 반응 후에 있어서는 VN_xO_y 단일 상만 확인할 수 있었다.

XRD 분석으로 단일상이 관찰되는 VN_xO_y 상에 있어 $x+y$ 의 합으로 나타나는 값은 V_2O_3 의 비율인 1.5에서부터 VN의 비율인 1.0으로 접근함을 확인할 수 있었다. 입방정계(face centered cubic, fcc) 결정 구조를 갖는 VN 화합물에 있어 격자상수 값인 $a(\text{cubic}) = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ 는 4.13916 \AA (JCPDS No. 35-0758)으로 보고되어 있다. fcc 결정 구조를 갖는 VN에 있어 이론적 질소 함유량은 21.56 wt% N으로 TPRN 온도가 증가함에 따라 VN_xO_y 상에 있어

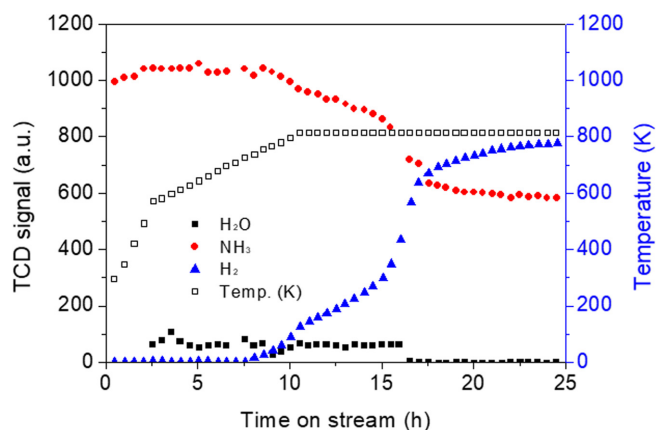


Fig. 1. Evolution of NH_3 concentration as a reactant, H_2 and H_2O as products during TPRN of V_2O_5 in flowing pure ammonia, 10 L h^{-1} , with $1\text{ g V}_2\text{O}_5$.

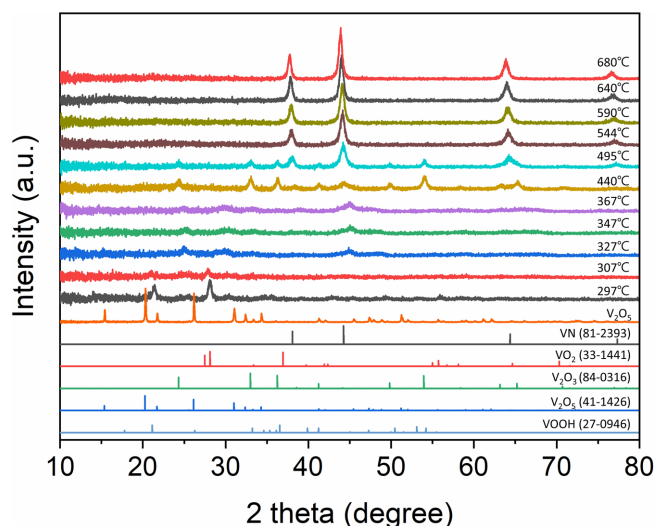


Fig. 2. XRD patterns of samples obtained after treatment of V_2O_5 with pure ammonia by the temperature programmed reduction/nitridation as a function of reaction temperatures in the range of 297–680 °C in flowing pure ammonia, 3.6 L h⁻¹ with 0.3 g V_2O_5 precursor.

x 값이 지속적으로 증가하고 상대적으로 y 값이 감소함을 알 수 있었다(Table 1). 질화 온도 증가에 따라 질소 함유량이 점차 증가함에 있어 XRD 분석은 15 wt% N 이상의 값을 보이면 V_2O_5 의 일부 환원 물질 형태인 V_2O_3 와 같은 바나듐 산화물 상이 감지되지 않은 VN_xO_y 단일 상으로 검출되며 질화 온도가 증가함에 따라 결정성이 증가함을 확인할 수 있었다. 질화 온도 757 °C에서 5 시간 순수한 암모니아로 처리함에도 불구하고 VN의 이론적 질소 함유량 21.56 wt%에는 못 미치는 19.31 wt%를 나타내고 있다. 순수한 VN 합성을 위해서는 좀 더 가혹한 반응 조건인 높은 온도 또는 좀 더 긴 질화반응 시간이 필요하나 이러한 조건 하에서의 VN 합성 시에는 상당한 비표면적 감소 및 총 기공부피 감소와 더불어 평균 기공크기

증가가 예상된다.

V_2O_5 를 전구체로 부분 환원된 V_2O_3 상으로의 이론적인 무게 감소량은 17.59 wt% 이고, VN 합성 시 이론적인 무게 감소량은 28.58 wt% 이나 Table 2에서 확인할 수 있듯이 본 실험 조건 중에서 가장 높은 질화 온도인 747 °C에서 얻어진 시료에서도 이론적인 VN 으로의 무게 조금 못 미치는 27.45 wt%를 나타냈다. 이러한 무게 감소 경향은 XRD 분석에서 관찰되는 V_2O_3 상과 VN_xO_y 상의 공존 관계에서도 확인할 수 있었다.

단일 화합물에서 fcc 결정 구조를 갖는 절대양론 VN 화합물의 a 값은 4.139 Å[44] 로 XRD 분석에서 단일 상을 갖는 VN_xO_y 격자 상수 a 값은 질소 함유량이 15.2 wt%인 $VN_{0.75}O_{0.48}$ 화합물에서 4.098 Å으로 나타났으며, 질소 함유량이 증가할수록 양론 값을 갖는 VN의 격자 상수 값에 근접하게 접근하였다. 19.3 wt% 질소 함유량을 갖는 $VN_{0.91}O_{0.14}$ 화합물에서 4.138 Å으로 VN 화합물과 유사하게 나타났다(Table 2).

TPRN 반응온도를 변수로 제조한 화합물에 대해 질소 흡탈착 등온선 분석으로부터 얻어진 BET 비표면적, 총 기공부피, 평균기공 크기 변화 값에 대한 정리를 Fig. 3에 도식화하였다. TPRN의 전구체로 사용한 상업용 V_2O_5 의 비표면적은 5 m² g⁻¹의 상당히 낮은 비표면적을 갖는 기공이 거의 없는 산화물이지만 암모니아와 반응 후에는 급격한 미세기공 형성에 의한 비표면적 및 총 기공부피의 증가를 보여준다. 310 °C의 TPRN 처리 후에 XRD 분석으로는 V_2O_5 상이 관찰된 생성물의 비표면적은 92 m² g⁻¹이었으며, 343 °C TPRN 처리 후 시료는 최고의 비표면적을 갖는 114 m² g⁻¹의 단일 V_2O_3 상을 얻을 수가 있었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 소결현상에는 비표면적은 지속적으로 감소하며 VN 상에 접근하는 시료 처리 온도인 757 °C 처리 후에는 20 m² g⁻¹의 값을 보여 주었다. 미세기공의 발달에 의한 총 기공부피는 지속적으로 증가하며 544 °C TPRN 처리 후 0.24 cm³ g⁻¹의 최고 값을 갖는 총 기공부피 값을 보이며 그 이후에는 비표면적 감소와 더불어 그 정도는 비례하지는 않지만 지속적으로 감소하는 경향을 나타냈다. 총기공부피와 비표

Table 1. Chemical composition and XRD phases of samples obtained after TPRN of V_2O_5 as a function of reaction temperature

TPRN Temp. (°C)	$\Delta m/m_i$ (%) ^a	V (wt%)	H (wt%)	N (wt%)	O ^b (wt%)	VN_xO_y		XRD
						x	y	
313	9.42	61.84	0	0.09	38.07			V_2O_5
343	12.57	64.07	0.27	1.62	34.31			V_2O_3
373	15.15	66.02	0.15	1.51	32.47			$V_2O_3 + VN_xO_y$
403	16.89	67.40	0.17	2.56	30.04			$V_2O_3 + VN_xO_y$
440	18.83	69.01	0.25	5.36	25.63			$V_2O_3 + VN_xO_y$
462	21.05	70.95	0.13	8.33	20.72			$V_2O_3 + VN_xO_y$
495	23.98	73.69	0.22	15.16	11.15	0.75	0.48	VN_xO_y
520	24.39	74.08	0.10	15.68	10.24	0.77	0.44	VN_xO_y
544	24.97	74.66	0.05	16.45	8.89	0.80	0.38	VN_xO_y
590	25.57	75.26	0.01	17.07	7.67	0.85	0.32	VN_xO_y
616	25.58	75.27	0	17.53	7.20	0.85	0.30	VN_xO_y
669	26.09	75.79	0	18.01	6.20	0.86	0.26	VN_xO_y
696	26.82	76.55	0	18.10	5.35	0.86	0.22	VN_xO_y
757	27.45	77.21	0	19.31	3.48	0.91	0.14	VN_xO_y

^a $\Delta m/m_i$ (%) = Mass variation after reduction/nitridation per initial quantity of V_2O_5 .

^bOxygen (wt%) = 100 - (vanadium + hydrogen + nitrogen) in wt%.

*TPRN conditions: nitridation time, 5 h at an isothermal temperature with a heating rate, 3 °C h⁻¹, flow rate of pure ammonia, 10 L h⁻¹, initial quantity of precursor, 1.0 g.

Table 2. Evolution of lattice parameter, a showing face centered cubic for vanadium oxynitrides obtained by TPRN of V_2O_5 as a function of reaction temperature

TPRN Temp. (°C)	N (wt%)	d(111)Å	d(200)Å	d(220)Å	d(311)Å	d(222)Å	a (Å) ¹
VN(35-0758)	21.56	2.390	2.0070	1.463	1.248	1.195	4.139
495	15.16	2.367	2.0477	1.448	1.236	1.186	4.098
520	15.68	2.368	2.050	1.451	1.237	1.188	4.105
544	16.45	2.382	2.054	1.453	1.240	1.186	4.113
590	17.07	2.372	2.055	1.452	1.240	1.185	4.116
616	17.53	2.378	2.059	1.454	1.241	1.187	4.119
669	18.01	2.385	2.059	1.453	1.241	1.189	4.121
696	18.10	2.383	2.061	1.455	1.243	1.189	4.128
757	19.31	2.384	2.063	1.458	1.246	1.192	4.138

¹ $a(cubic) = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ determined by linear regression method.

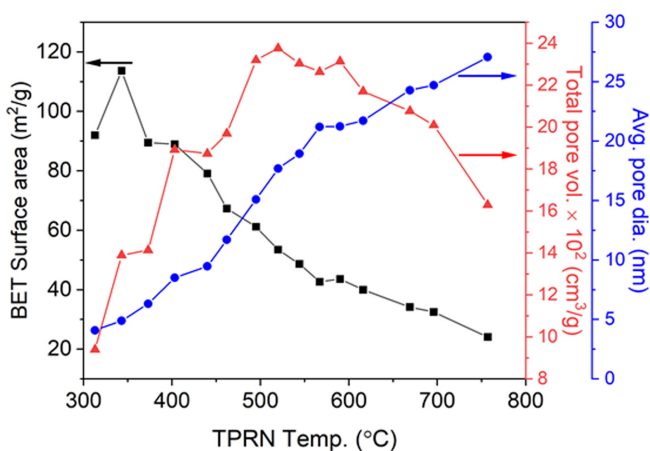


Fig. 3. Evolution of textural properties of products obtained by the TPRN of V_2O_5 as a function of reaction temperature. TPRN conditions: nitridation time, 5 h at an isothermal temperature with a heating rate, $30\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$, flow rate of pure ammonia, 10 L h^{-1} , initial quantity of V_2O_5 precursor, 1.0 g .

면적의 관계를 나타내는 평균 기공크기는 지속적으로 증가하였다. V_2O_5 의 TPRN 수행 시 비표면적 증가와 관련 있는 미세기공 형성은 초기 V_2O_5 로의 환원에서 절대적으로 관련이 있으며 그 이상의 온도에서는 소결 현상에 따른 미세기공의 메조기공으로의 전환에 의한 총기공부피의 증가를 보여주고 있다. 이에 따라 평균기공크기는 지속적으로 증가함을 알 수 있었다. 이 결과는 BJH 기공크기 분석 및 전자현미경 분석의 결과가 뒷받침됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 4에 $313\sim 757\text{ }^\circ\text{C}$ 범위 내에서 V_2O_5 의 TPRN 으로 얻어진 시료에 대한 질소흡착탈착 등온선 및 탈착등온선으로부터 얻어진 BJH 기공크기 분포를 Fig. 4에 도식화하였다. 기공이 거의 없는 V_2O_5 는 전형적인 V 형태의 흡탈착 등온 형태를 보이며 V_2O_5 결정상을 보이는 b, c의 흡탈착 등온선은 미세기공의 존재로 나타낼 수 있는 I 형태에서부터 점차적으로 IV 형태로의 전환을 보여주고 있다[45,46]. 탈착 등온선으로부터 얻어진 BJH 기공크기 분포도는 기공크기가 3 nm에서 22 nm 크기로 지속적으로 증가함을 보여주고 있다. 이러한 지속적인 평균 기공크기 증가는 입자 간의 소결 현상에 의한 비표면적 감소와 총 기공부피의 증가와 연관이 있다고 할 수

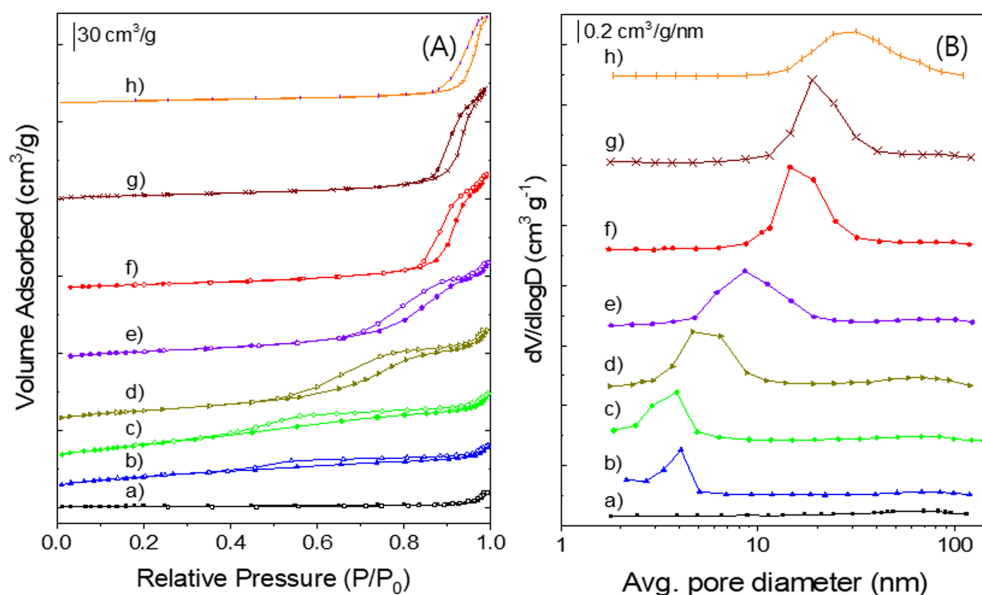


Fig. 4. (A) N_2 adsorption-desorption isotherms and (A) pore size distribution calculated by the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method from desorption branch. The samples were obtained after TPRN of V_2O_5 as a reaction temperature; (a) V_2O_5 precursor, (b) 313 , (c) 343 , (d) 403 , (e) 462 , (f) 544 , (g) 616 and (h) $757\text{ }^\circ\text{C}$. TPRN was performed in flowing pure ammonia 10 L h^{-1} with 1.0 g V_2O_5 at a desired reaction temperature for 5 h.

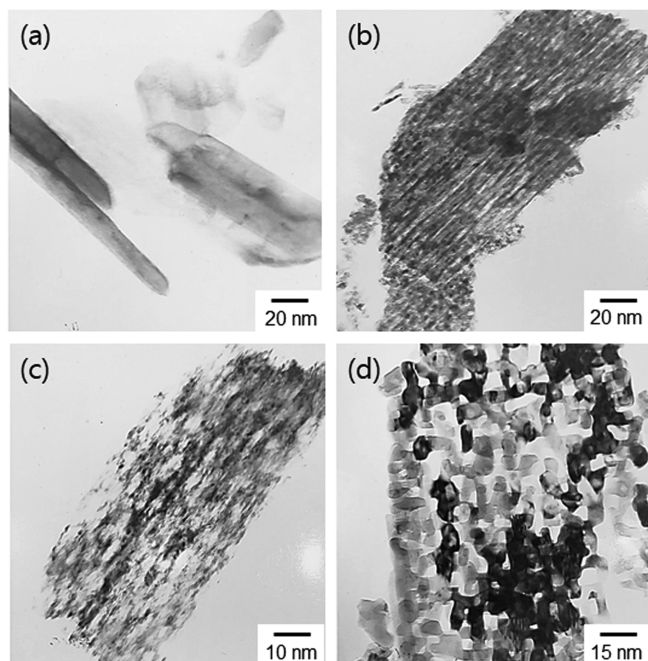


Fig. 5. TEM images of (a) commercial V_2O_5 , samples obtained after TPRN at (b) 343 $^{\circ}C$, (c) 403 $^{\circ}C$, and (d) 616 $^{\circ}C$. TPRN was performed in flowing pure ammonia, 10 L h^{-1} with 1.0 g V_2O_5 precursor at a desired temperature for 5 h.

있다.

질화반응 온도 증가에 따라 시작 물질 V_2O_5 의 환원 및 질화반응에 의해 생성되는 V_2O_3 와 VN_xO_y 상에 있어 변화하는 기공 형태 변화를 TEM 관찰로 직접 확인 가능하였다(Fig. 5). 초기 환원 온도 343 $^{\circ}C$ 에서 처리 후에는 격자 이미지를 따라 2 nm 이하의 작은 미세 기공으로 관찰되는 형상이 관찰되었으며 반응 온도 증가에 따라 점차적으로 기공 크기가 증가하며 바나듐 산화질화물로 추정되는 시료에서는 입자 간의 소결 현상으로 5~10 nm 정도의 큰 기공이 관찰되었다.

V_2O_5 의 TPRN에 의하여 얻어지는 시료에 대해 최종 반응온도에 따라 물리화학적 구조 변화가 있다는 것은 Fig. 3-5에서 설명되었지만 다른 변수인 온도 상승속도 및 접촉 시간 함수인 몰 유속 변화에

따른 비표면적 및 총 기공부피 변화를 Fig. 6에 도식화하였다. 낮은 온도 상승속도는 최종 질화온도로 설정된 495 $^{\circ}C$ 에 도달하는 시간이 길다는 것을 의미하므로 실질적인 질화반응 시간이 길다는 것을 의미한다. 가장 낮은 온도 상승 속도 30 $^{\circ}C h^{-1}$ 에 있어서 BET 비표면적은 60 $m^2 g^{-1}$ 을 나타냈지만 그 이상의 온도 상승 속도에서는 미세한 비표면적의 감소 경향을 보이고 있으나 큰 차이를 나타내지는 않았다. 표준 조건으로 설정된 질화반응 온도인 495 $^{\circ}C$ 에서 5 시간 순수한 암모니아 유속 10 L h^{-1} 와 V_2O_5 전구체 1 g의 MHSV는 81.3 h^{-1} 로 얻어지는 시료에서의 비표면적 60 $m^2 g^{-1}$ 을 기준으로 암모니아 유량이 증가하는 MHSV 100 h^{-1} 까지 지속적으로 비표면적이 70 $m^2 g^{-1}$ 까지 지속적으로 상승하는 경향을 보여주었다. 하지만 그 이상의 MHSV에 있어서 변화 값은 미미하였다. 이러한 비표면적 상승은 V_2O_5 에서 VN_xO_y 로 전환 시 발생하는 H_2O 제거를 원활히 수행하여 생성된 미세기공의 소결 현상을 억제함으로써 기인한다고 할 수 있을 것이다. 이러한 소결 현상 억제로서 발생하는 현상은 높은 MHSV를 나타내는 값에 있어서는 지속적으로 평균 기공크기가 감소하는 경향으로 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 질화 반응의 표준 조건으로 757 $^{\circ}C$ 에서 질화반응 후 얻어진 시료인 XRD 분석으로 VN_xO_y 상에 있어 열적 안정성을 확인하기 위하여 산소와의 반응성을 확인하기 위한 공기, 비활성 분위기인 헬륨, 수소 환원 분위기의 흐름 하에서 TPO, NH_3 -TPD, TG/DTA를 수행하여 결과를 도식화하였다. 공기 흐름 상에서 VN_xO_y 의 산화반응에 의하여 생성되는 N_2 , NO , N_2O 는 300 $^{\circ}C$ 근처에서 탐지되며 이러한 질소 화합물에 비해 소량이지만 VN_xO_y 에 포함되어 있는 수소와 반응으로 H_2O 가 넓은 범위에서 관찰된다. 300 $^{\circ}C$ 이하에서 관찰되는 H_2O 탈착 모양은 헬륨 흐름 상태의 NH_3 -TPD 형태와 유사하게 관찰되고 있다. 전체적인 NH_3 와 H_2O 탈착 형태는 유사하게 감지되었으며 흡착된 NH_3 와 H_2O 의 흡착 형태는 전체적으로 불균일성을 보여주고 있다. 산소 분위기 하에서 TGA 결과에 있어 300 $^{\circ}C$ 근처에서 급격한 무게 증가 변화는 격자 상의 질소가 산소로 치환됨에 따라 생성되는 바나듐 산화물 생성이라 할 수 있다. 그 이상의 온도에서 지속적인 무게 상승은 비양론 형태의 바나듐 산화물 형태에서 더 이상의 무게 증가가 보이지 않는 양론적 관계를 가진 V_2O_5 형성에 의한 것이라 할 수 있다. 비활성 기체인 헬륨 분위기 하에서의 300 $^{\circ}C$ 근처까지의 온도 도달 시에 있어 무

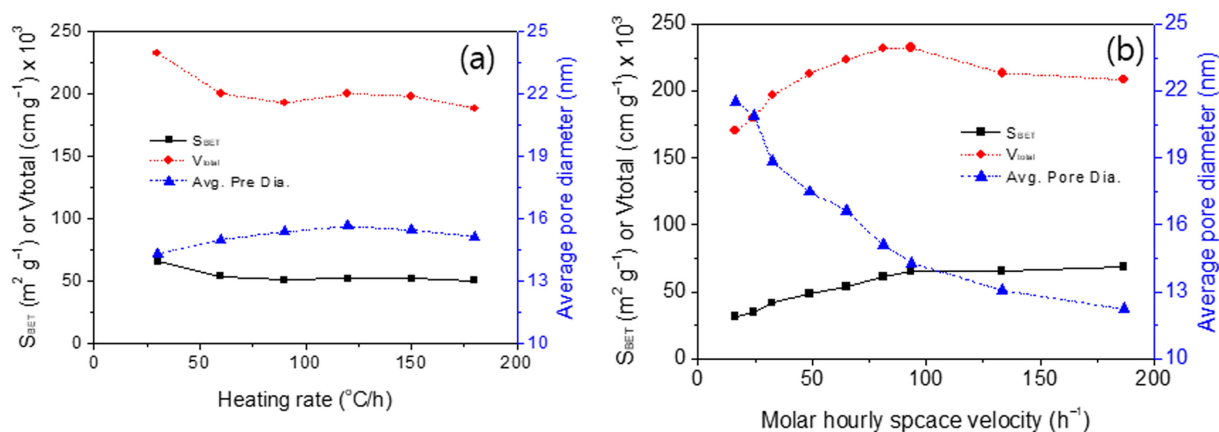


Fig. 6. Evolution of textural properties of products obtained by the TPRN of V_2O_5 as a function of (a) heating rate in the range, 30~180 $^{\circ}C h^{-1}$ at 495 $^{\circ}C$ for 5 h in flowing pure ammonia, 10 L h^{-1} , initial quantity of V_2O_5 precursor, 1.0 g and (b) MHSV at 495 $^{\circ}C$ for 5 h with a heating rate 30 $^{\circ}C h^{-1}$.

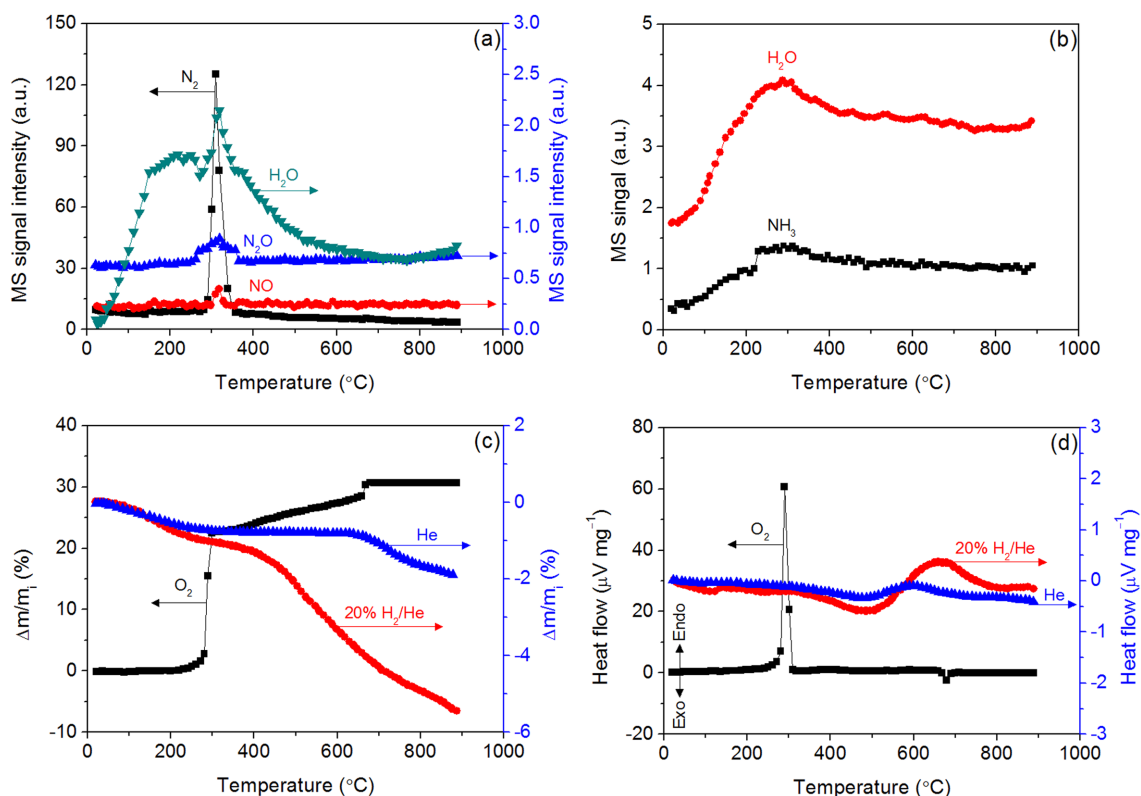


Fig. 7. (a) TPO, (b) NH_3 -TPD, (c) TGA and (d) DTA of sample obtained by TPRN of V_2O_5 at 757°C for 5 h in flowing of pure ammonia 10 L h^{-1} with $1.0\text{ g V}_2\text{O}_5$.

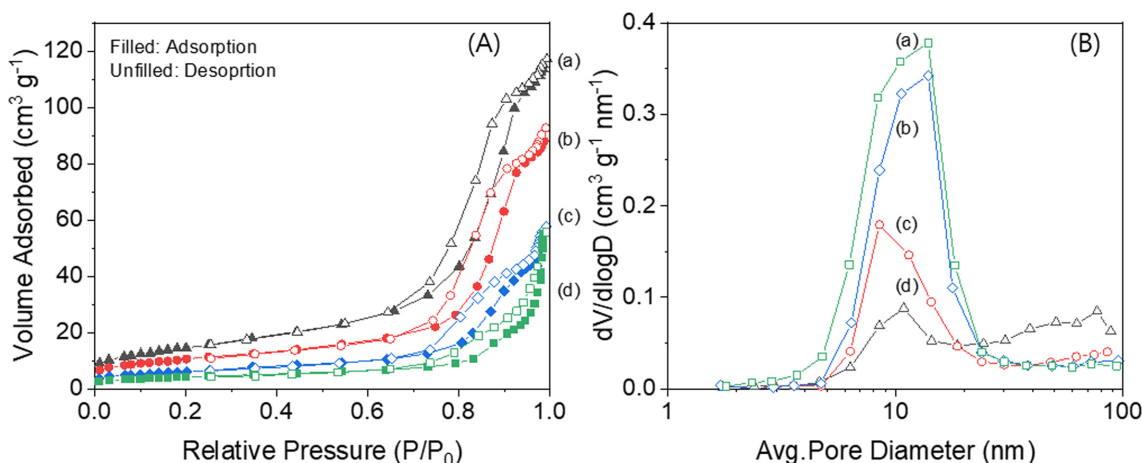


Fig. 8. Variation of textural characteristics of products obtained by the TPRN of V_2O_5 as a function of exposure time in air. (A) N_2 adsorption-desorption isotherms and (B) pore size distributions calculated from desorption branch. Exposure time; (a) as-synthesized, (b) 5, (c) 18, and (d) 27 days.

게 감소는 공기 중에 노출 시 물리 흡착된 H_2O 등의 탈착에 의한 무게 감소라 할 수 있으며 650°C 이상에서의 무게 감소는 VN_xO_y 성분에 있어서 자발적인 환원 반응에 의한 산소 성분의 이탈에 의한 무게 감소라 할 수 있다. 이러한 무게 감소 현상은 NH_3 -TPD 에서 관찰되는 넓은 범위에서의 H_2O 탈착에 기인한다고 할 수 있다.

3-3. 공기 중에 노출 시 VN_xO_y 상의 안정성

462°C 에서 TPRN 반응 후 제조된 화합물에 대해 공기 중에 노출 시 안정성을 확인하기 위하여 제조 후 바로, 5일, 18일, 27일 공기 중

에서 노출 후 질소 흡탈착 등온선을 구하여 BET 비표면적, 총 기공 부피, 평균기공 부피 변화값을 검토하였다. 공기 중에 노출 시간이 경과함에 따라 BET 비표면적과 총 기공부피 값은 최초 $67\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, $0.19\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$,이었으며 27일 노출 후에는 $15\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, $0.06\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ 으로 감소하였다. 이러한 감소 현상은 기공 표면에서의 산화막 형성에 기인하는 것으로 MoN_xO_y [26], WN_xO_y [43]의 경우에도 유사한 현상이 발생한다. 이러한 비표면적 및 총 기공부피 감소는 간단한 표면의 산화막 제거를 위한 환원 처리인 500°C 이상의 H_2 처리 후에는 상당량의 회복을 기대할 수 있을 것으로 추론된다[26,43].

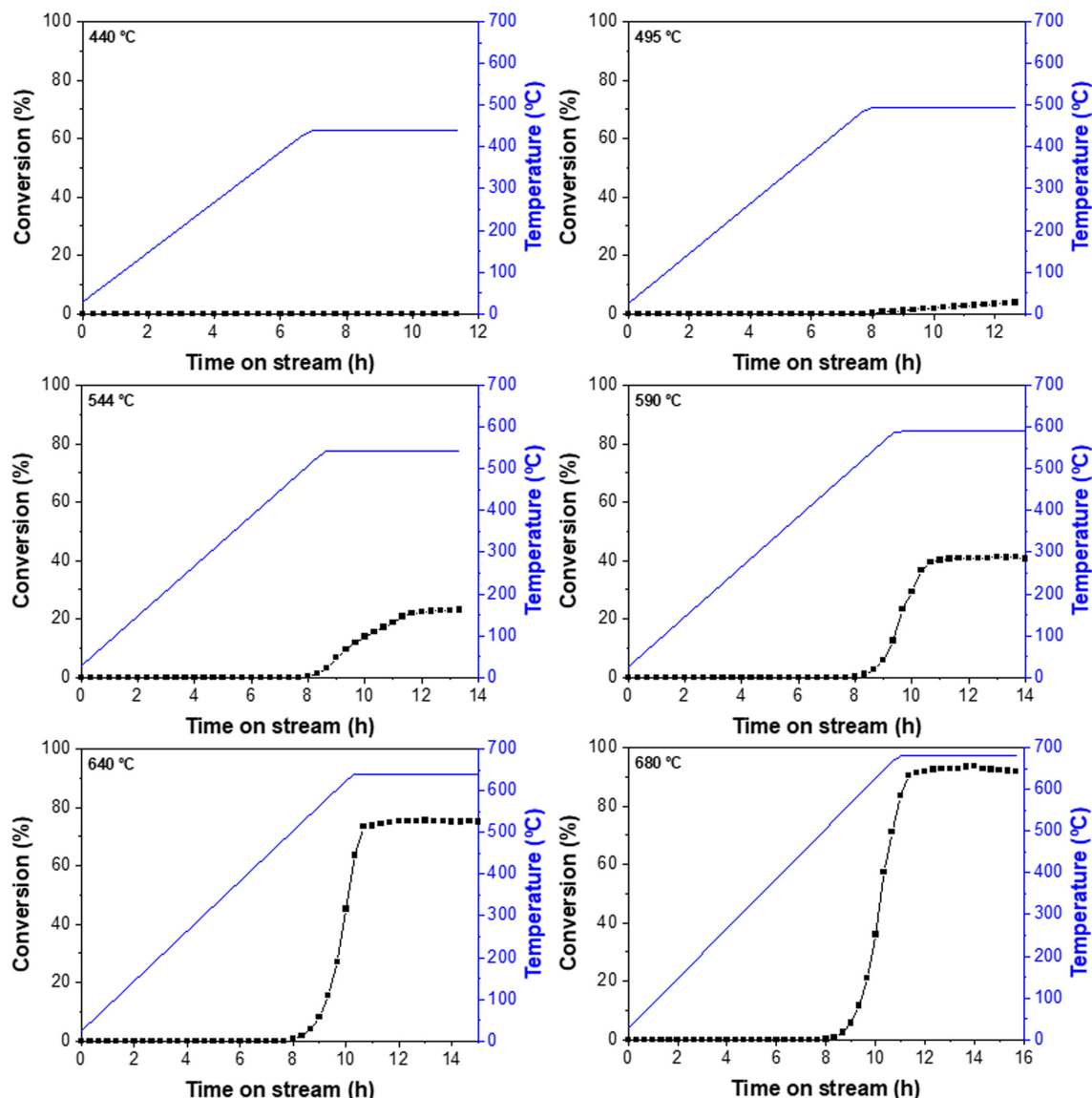


Fig. 9. Conversion of ammonia vs time on stream during TPRN of V_2O_5 . The reaction condition of TPRN is in flowing pure ammonia, 5 L h^{-1} with $0.5 \text{ g V}_2\text{O}_5$.

3-4. 암모니아 분해반응에서의 반응성 비교

Fig. 9은 서로 다른 TPRN 반응 온도에서 제조한 화합물 상에서 암모니아 분해반응에 대한 활성을 비교한 것이다. 400°C 이하에서 TPRN 수행 후 얻어진 급격한 비표면적 증가는 V_2O_5 의 환원에 의한 V_2O_3 형성에 의해 나타났지만 이러한 급격한 비표면적 증가가 실질적으로 암모니아 분해반응 활성에 영향을 미치지 않았다. 실질적인 암모니아 분해 활성은 단일상 VN_xO_y 형성이 관찰되는 500°C 부터 증가하기 시작한다. 특히 TPRN 수행 시 등온인 544°C 에서 암모니아 전환율은 질화반응이 진행됨에 따라 동일 온도에서 반응성이 조금씩 증가하는 것으로 나타났다. 본 조건 하에서 TPRN 온도 680°C 에서 암모니아 전환율은 93%까지 나타났다.

4. 결 론

가열 속도, MHSV, 질화반응온도 등 다양한 실험 조건을 변화하

며 바나듐 산화물과 암모니아와의 승온 질화반응을 통하여 얻은 바나듐 산화질화물을 제조하여 특성분석을 수행하였으며 제조된 바나듐 산화질화물 상에서 암모니아 분해반응의 촉매 활성을 검토하였다. V_2O_5 를 전구체로 사용하여 암모니아와의 반응 시 주된 초기 생성물은 V_2O_3 이며 반응온도가 증가함에 따라 VN_xO_y 형태를 띠는 산화질화물로서 확인되었다. 질화반응 온도가 증가함에 따라 제조된 VN_xO_y 에서 $x+y$ 값은 1.5에서 1로 수렴하였다. 비표면적 변화의 주 함수는 최종 질화반응온도였으며, $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ V_2O_5 에서 300°C 부근 반응온도에서 V_2O_3 로 변화 시 $115 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 까지 급격하게 증가하였으며 그 이상의 반응온도에서는 소결 현상으로 인해 지속적으로 감소하였다. 암모니아분해반응에서의 촉매 활성은 질화반응이 진행됨에 따라 증가함을 확인할 수 있었다. 본 실험 조건 중에 질화반응온도가 가장 높았던 680°C 에서 암모니아 전환율은 93%로 나타났으며 비활성화는 관찰되지 않았다.

감 사

이 논문은 과학기술정보통신부에서 지원되는 한국연구재단의 C1 가스 리파이너리 사업의 재정지원(2015M3D3A1A01064899)에 의해 이루어졌음에 감사드립니다.

References

1. Chow, J., Kopp, R. J. and Portney P. R., "Energy Resources and Global Development, Science," *Science*, **302**, 1528-1531(2003).
2. Martha, S., Reddy, K. H., Biswala, N. and Parida, K., "Facile Synthesis of In GaZn Mixed Oxide nanorods for Enhanced Hydrogen Production under Visible Light," *Dalton. Trans.*, **41**, 14107-14116(2012).
3. Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E. and Popoola, O. M., "Hydrogen Energy, Economy and Storage: Review and Recommendation," *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 15072-15086(2019).
4. Orcid, U. U., Oertel, D., Diemant, T., Minella, C. B., Bergfeldt, T., Orcid, R. D., Orcid, R. J. B. and Fichtner M., "Performance Improvement of V-Fe-Cr-Ti Solid State Hydrogen Storage Materials in Impure Hydrogen Gas," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 1662-1671(2018).
5. Zamfirescu, C. and Dincer, I., "Ammonia as a Green Fuel and Hydrogen Source for Vehicular Applications," *Fuel Process Technol.*, **90**, 729-737(2009).
6. Ganley, J. C., Thomas, F. S., Seebauer, E. G. and Masel, R. I., "A Priori Catalytic Activity Correlations: The Difficult Case of Hydrogen Production from Ammonia," *Catal. Lett.*, **96**, 117-122 (2004).
7. Yin, S. F., Xu, B. Q., Zhu, W. X., Ng, C. F., Zhou, X. P. and Au, C. T., "Carbon Nanotubes-supported Ru Catalyst for the Generation of Cox-free Hydrogen from Ammonia," *Catal. Today*, **93-95**, 27-38(2004).
8. Yin, S. F., Xu, B. Q., Ng, C. F. and Au, C. T., "Investigation on Modification of Ru/CNTs Catalyst for the Generation of COx - Free Hydrogen from Ammonia," *Appl. Catal. B: Environ.*, **52**, 287-299(2004).
9. Yin, S. F., Xu, B. Q., Zhou, X. P. and Au, C. T., "A Mini-review on Ammonia Decomposition Catalysts for on-site Generation of Hydrogen for Fuel Cell Applications," *Appl. Catal. A: Gen.*, **277**, 1-9(2004).
10. Zhang, J., Comotti, M., Schuth, F., Schlögl, R. and Su, D. S., "Commercial Fe- or Co-containing Carbon Nanotubes as Catalysts for NH₃ Decomposition," *Chem. Commun.*, **17**, 1916-1918(2007).
11. Pelka, R., Moszynska, I. and Arabczyk, W., "Catalytic Ammonia Decomposition over Fe/Fe₄N," *Catal. Lett.*, **128**, 72-76(2009).
12. Liu, Y., Wang, H., Li, J. F., Lu, Y., Xue, Q. S. and Chen, J. C., "Microfibrous Entrapped Ni/Al₂O₃ Using SS-316 Fibers for H₂ Production from NH₃," *AIChE J.*, **53**, 1845-1859(2007).
13. Lu, Y., Wang, H., Liu, Y., Xue, Q. S., Chen, L. and He, M. Y., "Novel Microfibrous Composite Bed Reactor: High Efficiency H₂ Production from NH₃ with Potential for Portable Fuel Cell Power Supplies," *Lab. Chip.*, **7**, 133-140(2007).
14. Li, X. K., Ji, W. J., Zhao, J., Wang, S. J. and Au, C. T., "Ammonia Decomposition over Ru and Ni Catalysts Supported on Fumed SiO₂, MCM-41 and SBA-15," *J. Catal.*, **236**, 181-189(2005).
15. Choudhary, T. V., Svammonia, D. C. and Goodman, D. W., "Catalytic Ammonia Decomposition: CO_x-free Hydrogen Production for Fuel Cell Applications," *Catal. Lett.*, **72**, 197-201(2001).
16. Abashar, M. E. E., Al-Sughair, Y. S. and Al-Mutaz, I. S., "Investigation of Low Temperature Decomposition of Ammonia Using Spatially Patterned Catalytic Membrane Reactors," *Appl. Catal. A: Gen.*, **236**, 35-53(2002).
17. Hellman, A., Honkala, K., Remediakis, I. N., Logammonia, D. A., Carlsson, A. and Dahl, S., "Ammonia Synthesis and Decomposition on a Ru-based Catalyst Modeled by Firstprinciples," *Surf. Sci.*, **603**, 1731-1739(2009).
18. Dahl, S., Logammonia, D. A., Egeberg, R. C., Larsen, J. H., Chorkendorff, I. and Tornqvist, E., "Role of Steps in N₂ Activation on Ru(0001)," *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 1814-1817(1999).
19. Dahl, S., Tornqvist, E. and Chorkendorff, I., "Dissociative Adsorption of N₂ on Ru(0001): a Surface Reaction Totally Dominated by Step," *J. Catal.*, **192**, 381(2000).
20. Ng, P. F., Li, L., Wang, S. B., Zhu, Z. H., Lu, G. Q. and Yan, Z. F., "Catalytic Ammonia Decomposition over Industrial-waste-supported Ru Catalysts," *Environ. Sci., Technol.*, **41**, 3758-3762 (2007).
21. Klerke, A., Klitgaard, S. K. and Fehrmann, R., "Catalytic Ammonia Decomposition over Ruthenium Nanoparticles Supported on Nano-titanates," *Catal. Lett.*, **130**, 541-546(2009).
22. Deshmukh, S. R., Mhadeshwar, A. B. and Vlachos, D. G., "Microreactor Modeling for Hydrogen Production from Ammonia Decomposition on Ruthenium," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 2986-2999(2004).
23. Karim, A. M., Prash, V., Mpourmpakis, G., Lonergan, W. W., Frenkel, A. I. and Chen, J.G., "Correlating Particle Size and Shape of Supported Ru/gamma-Al₂O₃ Catalysts with NH₃ Decomposition Activity," *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 12230-12239(2009).
24. Bell, T. E. and Torrent-Murciano, L., "H₂ Production via Ammonia Decomposition Using Non-noble Metal Catalysts: A Review," *Top. Catal.*, **59**, 1438-1457(2016).
25. Podila, S., Zaman, S. F., Driss, Alhamed, H., Al-Zahrani, Y. A., and Petrov, L. A., "Hydrogen Production by Ammonia Decomposition Using High Surface Area Mo₂N and Co₃Mo₃N Catalysts," *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 1496-1506(2016).
26. Baek, S.-H., Yun, K., Kang, D.-C., An, H., Park, M. B., Shin, C.-H. and Min, H.-K., "Characteristics of High Surface Area Molybdenum Nitride and Its Activity for the Catalytic Decomposition of Ammonia," *Catalysts*, **11**(2), 192(2021).
27. Srifa, A., Okura, K., Okanishi, T., Muroyama, H., Matsui, T. and Eguchi, K., "COx-free Hydrogen Production via Ammonia Decomposition over Molybdenum Nitride-based Catalysts," *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 7495-7504(2016).
28. Jolaoso, L. A., Zaman, S. F., Podila, S., H. Driss, H., Al-Zahrani, A. A., Daous, M. A. and Petrov, L., "Ammonia Decomposition over Citric acid Induced γ-Mo₂N and Co₃Mo₃N Catalysts," *Int. J. Hydrog. Energy*, **43**, 4839-4844(2018).
29. Lorenzut, B., Montini, T., Bevilacqua, M. and Fornasiero, P., "FeMo-based Catalysts for H₂ Production by NH₃ Decomposition," *Appl. Catal. B: Environ.*, **125**, 409-417(2012).
30. Dewangan, K., Patil, S. S., Joag, D. S., More, M. A. and N. S. Gajbhiye, N. S., "Topotactical Nitridation of MoO₃ Fibers to γ-Mo₂N Fibers and Its Field Emission Properties," *J. Phys. Chem. C*, **114**, 14710-14715(2010).

31. Colling, C. W., Choi, J. G. and Thomson, L. T., "Molybdenum Nitride Catalysts II. H_2 Temperature Programmed Reduction and NH_3 Temperature Programmed Desorption," *J. Catal.*, **160**, 35-42(1996).
32. Choi, J. G., Brenner, J. R., Colling, C. W., Demczyk, B. G., Dunning, J. L. and Thomson, L. T., "Synthesis and Characterization of Molybdenum Nitride Hydrodenitrogenation Catalysts," *Catal. Today*, **15**, 201-222(1992).
33. Colling, C. W. and Thomson, L. T., "The Structure and Function of Supported Molybdenum Nitride Hydrodenitrogenation Catalysts," *J. Catal.*, **146**, 193-203(1994).
34. Sajkowski, D. J., and Oyama, S.T., "Prep. Petro. Chem. Div., 199th ACS Nat. Meeting," 1990.
35. Leclercq, L., Imura, K., S. Yoshida, S., T. Barbee, T. and Boudart, M., "Preparation of Catalysts II," ed by B. Delmon, Elsevier, NY, 627(1978).
36. Volpe, L. and Boudart, M., "Ammonia Synthesis on Molybdenum Nitride," *J. Phys. Chem.*, **90**, 4874(1986).
37. Leclercq, L., Provost, M., Pastor, H., Grimblot, J., Hardy, A. M., Gengembre, L. and Leclercq, G., "Catalytic Properties of Transition Metal Carbides: I. Preparation and Physical Characterization of Bulk Mixed Carbides of Molybdenum and Tungsten," *J. Catal.*, **117**, 371(1989).
38. Levy, R. B. and Boudart, M., "Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis," *Science*, **181**, 547(1973).
39. Singelt, J. H. and Yates, D. J. C., "Effect of Carbiding on the Hydrogenolysis Activity of Molybdenum," *Nature Phys. Sci.*, **229**, 27(1971).
40. Oyama, S. T., "Kinetics of Ammonia Decomposition on Vanadium Nitride," *J. Catal.*, **133**, 358(1992).
41. Choi, J. G., Ha, J. and Hong, J. W., "Synthesis and Catalytic Properties of Vanadium Interstitial Compounds," *Appl. Catal., A: Gen.*, **168**(1), 47-56(1998).
42. Volpe, L., Oyama, S. T. and Boudart, M., "Influence of the Degree of Carburization on the Density of Sites and Hydrogenating Activity of Molybdenum Carbides," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **16**, 147(1983).
43. Cho, D. H., Chang, T. S. and Shin, C.-H., "Variations in the Surface Structure and Composition of Tungsten Oxynitride Catalyst Caused by Exposure to Air," *Catal. Lett.*, **67**, 163-167(2000).
44. Chenga, F., Hec, C., Shua, D., Chena, H., Zhanga, J., Tanga, S. and Finlow, D. E., "Preparation of Nanocrystalline VN by the Melamine Reduction of V_2O_5 Xerogel and its Supercapacitive Behavior," *Mater. Chem. Phys.*, **131**, 268-273(2011).
45. Gregg, S. J. and Sing, K. S. W., Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd Edition, Academic Press, New York (1982).
46. Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A. and Rousquerol, J., "Reporting Physisorption Data for Gas/solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity," *Pure & Appl. Chem.*, **57**, 603-619(1985).

Authors

Kyung Hee Yun: Ph. D. student, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 28644, Korea; ykh9297@gmail.com

Chae-Ho Shin: Professor, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 28644, Korea; chshin@chungbuk.ac.kr