

Mo-Al 복합 산화물의 질화반응 처리된 촉매상에서 암모니아 촉매 분해반응

백서현 · 윤경희 · 신재호[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1
(2021년 9월 16일 접수, 2021년 9월 30일 수정본 접수, 2021년 10월 1일 채택)

Catalytic Ammonia Decomposition on Nitridation-Treated Catalyst of Mo-Al Mixed Oxide

Seo-Hyeon Baek, Kyunghye Youn and Chae-Ho Shin[†]

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

(Received 16 September 2021; Received in revised form 30 September 2021; Accepted 1 October 2021)

요 약

MoO₃ 비율을 10-50 중량비로 변화하여 제조한 Mo-Al 복합 산화물 상에서 소성 후 승은 질화반응을 통하여 얻은 Mo-Al 질화물 상에서 암모니아 분해반응에서의 촉매 활성을 검토하였다. 제조된 촉매의 물리·화학적 특성을 알아보기 위하여 N₂ 흡착분석, X-선 회절분석(XRD), X-선 광전자분석법(XPS), 수소 승온환원(H₂-TPR), 투과전자현미경(TEM) 분석을 수행하였다. 600 °C에서 소성 후 Mo-Al 복합산화물은 γ -Al₂O₃와 Al₂(MoO₄)₃ 결정상을 나타냈으며 질화반응 후의 질화물은 비정형 형태를 보여주었다. 질화반응 후의 비표면적은 MoO₃의 위상전환반응에 의해 Mo 질화물 형성으로 인해 증가하였으며, Mo 질화물이 γ -Al₂O₃에 담지된 형태를 보여주었다. 암모니아 분해반응에서의 촉매 활성은 40 wt% MoO₃가 가장 좋은 활성을 보여주었고, 질화반응 시간이 증가함에 따라 활성이 증가하였으며 이에 따라 활성화 에너지 감소 효과를 나타냈다.

Abstract – Catalytic activity in ammonia decomposition reaction was studied on Mo-Al nitride obtained through temperature programmed nitridation of calcined Mo-Al mixed oxide prepared by varying the MoO₃ quantity in the range of 10-50 wt%. N₂ sorption analysis, X-ray diffraction analysis (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and H₂-temperature programmed reduction (H₂-TPR), and transmission electron microscopy (TEM) to investigate the physico-chemical properties of the prepared catalyst were performed. After calcination at 600 °C, the XRD of Mo-Al oxide showed γ -Al₂O₃ and Al₂(MoO₄)₃ phases, and the nitride after nitridation showed an amorphous form. The specific surface area after nitridation by topotactic transformation of MoO₃ to nitride was increased due to the formation of Mo nitride, and the Mo nitride was observed to be supported on γ -Al₂O₃. As for the catalytic activity in the ammonia decomposition reaction, 40 wt% MoO₃ showed the best activity, and as the nitridation time increases, the activity increased, and thus the activation energy decreased.

Key words: NH₃ decomposition, Mo-Al mixed oxide, Mo nitride, Al₂(MoO₄)₃, Temperature programmed nitridation

1. 서 론

탄화수소를 연료로 사용함에 따라 필연적으로 생성되는 이산화탄소 생성은 지구 온난화에 절대적으로 기여하고 있음에 따라 이산화탄소를 생성하지 않는 대체 연료 개발에 많은 관심이 쏟아지고 있다[1-5]. 이러한 대안으로서 수소 연료를 사용하고자 하는 다양한

시도가 이루어지고 있다. 하지만 수소는 기체 상태로서의 안정성으로 인해 단위 부피당 무게에 대한 절대량이 타 연료에 비해 매우 낮은 값으로 형성되기 때문에 경제성 문제에 있어 많은 어려움이 있다. 기체 수소는 고압 실린더에 저장 가능하지만 충전 및 보관 시 폭발 위험이 항상 내재되어 있기 때문에 안전상에 많은 어려움이 존재한다. 저장 능력에 있어서 액체 수소로 저장한다고 해도 액체 암모니아보다도 단위 부피 당 낮은 수치를 보여주고 있다[6]. 최종적으로 암모니아로부터 수소를 연료로 사용하기 위해서는 적절한 암모니아 분해 반응용 촉매 개발이 필요하다. 귀금속 촉매 중에서 Ru이 가장 우수한 촉매 성분으로 보고된 바 있으며, 이를 기준으로 담체를 변화하며 다양한 촉매활성 비교가 이루어졌다[1-5].

[†] 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.

암모니아 촉매 활성은 Ru 귀금속을 사용할 때보다는 낮은 성능을 보이지만 귀금속을 대체하고자 하는 많은 시도가 진행되고 있다 [1,6]. 이러한 귀금속을 대체하고자 하는 시도로서 다양한 귀금속 이외의 물질이 사용되고 있다. 암모니아 분해반응에 사용되는 비귀금속 촉매로는 전이금속질화물-리튬이미드 복합물[2], 니켈[4], 리튬 이미드[7], $\text{Li}_2\text{NH-Fe}_2\text{N}$ [8], Cu-Zn 기반 불균일촉매[9], MoN/SBA-15/rGO와 $\text{Mo}_2\text{N/SBA-15/rGO}$ [10], 중기공 실리카벽체에 쌓여있는 Co-Fe 스피넬 나노판[11], Ba-CoCe 산화물[12], Co/CeO₂[13], 단일성분 Co와 Fe, 높은 결정 특성을 갖는 이중금속 CoFe[14], 이중금속 M(M=Co, Fe, Cu)Ni/Al₂O₃[15], CoCeAlO 복합산화물[16], 등 다양한 성분의 비귀금속이 사용되고 있다.

귀금속 중에서 Ru 이 가장 좋은 활성을 보인다는 것은 계산화학과 많은 실험 결과로 널리 보고된 바 있다[1-5]. Ru을 활성 물질로 암모니아 분해반응에서 촉매 활성을 높이기 위한 시도로 다양한 담체를 보정하여 사용되고 있다[17-28]. 사용되어진 촉매로는 Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [18,19], Ru/C 촉매에 Cs 첨가로 촉매활성을 증진[20], 란타니아-CeO₂ 복합산화물 담체를 이용한 Ru 촉매[21], CeO₂를 담체로 사용하여 Ni, Ru, Ni-Ru 이중금속이 담지된 촉매[22,23], Ba으로 보정된 ZrO₂ 담체에 담지된 Ru 촉매[24], Ru/그래핀 나노 복합화합물[25], SmCeO_x에 담지된 Ru 촉매[26], Ru 나노 입자 촉매[27], SiC를 담체로 사용한 Ru 촉매[28] 등으로 다양한 담체를 사용하여 촉매 활성을 비교하였다.

Ru 기반 촉매 이외에도 전이금속산화물을 암모니아와 반응시키는 승온 질화반응(Temperature Programmed Nitridation, TPN)을 사용하여 금속 질화물을 제조 후 암모니아 분해반응에 적용하고 있다. 이러한 질소 화합물 중에는 높은 비표면적을 갖는 Mo₂N, MoN 등의 몰리브데늄 질화물이 암모니아 분해반응에 가장 널리 연구되고 있다[29-33]. 순수한 Mo₂N 촉매[29-32], Co, Ni, Fe가 Mo와 결합한 복합화합물 Co₃Mo₃N, Ni₃Mo₃N, Fe₃Mo₃N[29,31-33]가 암모니아 분해반응에 사용되어 순수한 Mo₂N 보다 활성이 향상되는 이중금속질화물 합금으로서의 특성을 확인하였다.

몰리브데늄 질화물은 Mo 산화물[29-37]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 가능하다 [30]. 하지만 공기 중에 노출 시에는 산소의 확산에 의한 급격한 비표면적의 감소를 보여주므로 안정성 측면에 있어서는 불리한 점이 있다[30]. 암모니아 분해반응에 있어 활성상인 Mo 질화물의 전구체로 사용될 수 있는 MoO₃/Al₂O₃ 촉매는 수소첨가탈황반응[38], 황저항성이 있는 메탄화반응용 촉매[39], 상압 고중유 비스분해반응용 촉매[40] 등의 다양한 반응에 쓰이고 있으며, 산소가 존재하는 상태에서 Al과 Mo 상호작용에 의한 결정성 Al₂(MoO₄)₃ 상의 제조가 가능하다[41].

이러한 관점에서 본 연구에서는 Mo-Al 혼합산화물을 TPN을 사용하여 Mo 질화물/Al₂O₃를 제조 후 암모니아분해반응에 적용하여 촉매 활성을 비교하였다. 소성된 Mo-Al 혼합산화물과 TPN으로 제조된 Mo-Al 질화물 상에서의 암모니아 분해반응 촉매 활성을 특성 분석과 연관하기 위하여 X-선 회절 분석(X-ray Diffraction, XRD), 질소 흡-탈착 분석, Mo-Al 산화물의 환원 거동을 살피기 위한 수소 승온환원(H₂-Temperature Programmed Reduction, H₂-TPR), 질화 된 시료의 산소 분위기 하에서 안정성 확인을 위한 승온 산화반응

(Temperature Programmed Oxidation, TPO), X-선 광전자분석(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), 투과전자현미경 분석(Transmission Electron Microscopy, TEM), 질소성분의 원소분석 등의 특성분석을 수행하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

본 연구에서 사용된 Mo-Al mixed oxide를 제조하기 위하여 MoO₃와 Al₂O₃ 기준으로 MoO₃ 질량 비율을 10에서 50 wt% 범위 내에서 변화하였다. 사용된 Mo 전구체는 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (Ammonium Molybdate Tetrahydrate, AMT, Samchun Chemicals, Korea)와 Al 전구체는 AlOOH (Osang Jaiel, Korea)을 사용하였다. 원하는 양의 Mo 전구체 AMT를 과잉의 물로 용해한 후 AlOOH 분말을 상온에서 투입 후 1 h 동안 교반하였다. 교반 후 과잉으로 사용된 물은 70 °C에서 회전증발기를 사용하여 제거하였다. 제조된 고형물은 오븐에서 100 °C에서 24 h 건조 후, 공기 흐름 상태에서 600 °C, 2 h 소성하였다. 촉매 구분을 위하여 예를 들어 C1Mo9Al은 10 wt% MoO₃-90 wt% Al₂O₃를 600 °C에서 2시간 소성한 시료이다.

소성된 Mo-Al 혼합산화물은 승온 질화반응(Temperature Programmed Nitridation, TPN)을 통하여 몰리브데늄 질화물 NMo-Al을 제조하였다. 대표적인 승온 질화반응은 200 °C 까지 온도 상승속도 5 °C min⁻¹으로, 650 °C까지는 1 °C min⁻¹으로 승온 후 최종 온도에서 7 h 유지하였다. 반응성 비교를 위하여 650 °C에서 질화반응 시간을 7, 48, 120 시간으로 변화시켜 제조하였다. 촉매 구분을 위하여 예를 들어 7N1Mo9Al은 10 wt% MoO₃-90 wt% Al₂O₃ 0.3 g을 650 °C에서 순수한 암모니아 유량 60 cm³ min⁻¹으로 7시간 질화반응을 수행한 시료이다.

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 K α 의 파장(1.5428 Å)을 사용하였으며, 0.4 degree min⁻¹의 주사 속도로 2 θ =10~90°의 범위에서 분석하였다. 촉매의 질소 흡착 및 탈착 등온선, 비표면적, 기공의 크기분포, 총 기공 부피를 측정하기 위하여 Micromeritics의 ASAP 2020을 사용해 -196 °C의 액체질소 온도 하에서 질소 흡착법을 수행하였다. 비표면적은 BET 식(Brunauer-Emmett-Teller equation)을 사용하여 $P/P_0=0.05\sim0.2$ 범위 내에서 측정하였고, 총 기공부피는 $P/P_0=0.995$ 에서의 질소 흡착량을 통해 계산하였다. 기공크기분포(Pore size Distribution, PSD)는 흡착 등온선으로부터 BJH 식(Barret-Joyner-Halenda equation)을 이용해 계산하였다. 제조한 산화물 촉매의 환원적 거동을 규명하기 위해 수소 승온환원법(Temperature-Programmed Reduction of H₂, H₂-TPR)을 수행하였다. 먼저 각각의 시료 0.1 g을 U자 석영 고정층 반응기에 충전시킨 뒤 상온에서부터 300 °C까지 30 cm³ min⁻¹의 Ar 분위기에서 10 °C min⁻¹으로 승온시켜 1 시간 시료를 전처리하였다. 그 후 상온으로 식히고 다시 10 °C min⁻¹으로 700 °C까지 30 cm³ min⁻¹의 5% H₂/Ar 분위기에서 질량분석기(Balzers QMS200)로 환원된 가스를 분석하였다. 질화반응 후에 산소 분위기 하에서의 안정성을 확인하고자 승온 산화반응(Temperature Programmed Oxidation, TPO)을 수행하였다. H₂-TPR과 동일한 방법으로 전처

리 및 승온을 수행하였으며 반응 기체 흐름을 단지 5% O₂/Ar 으로만 대체하였다. 반응물인 NH₃와 Mo-Al oxide 간의 상호작용을 알아보기 위하여 암모니아 승온표면반응(Temperature Programmed Surface Reaction of NH₃, NH₃-TPSR)를 수행하였다. 전처리는 H₂-TPR과 동일하였으며 100 °C 까지 냉각 후 700 °C까지 10 °C min⁻¹으로 승온시켜 30 cm³ min⁻¹의 5% NH₃/Ar 분위기에서 질량분석기(Balzers QMS200)로 생성된 가스를 분석하였다. 촉매 제조 온도에 따른 촉매 표면 원소들에 대한 전자 분포상태를 알아보기 위해 X-선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)을 수행하였다. 이때, PHI Quantera II (Al Kα; hv = 1486.6 eV) 기기를 사용하였고, 결합에너지는 C_{1s} = 284.6 eV를 기준으로 보정하였다. STEM (Scanning/Transmission electron Microscopy, STEM) 분석을 위해 HAADF (High Angle Annular Dark Field) 검출기를 사용하여 제조된 촉매 각각의 결정 형상 변화를 관찰하였고, 에너지 분산형 분광법(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)분석을 통해 촉매 구성원소의 성분분석을 수행하였다. 이때 사용한 기기는 FEI/Talos F200X (TEM), Oxford X-Max 50 mm² (EDS, Mn Kα; hv≤129 eV) 이고 가속 전압은 200 kV이다. STEM 및 EDS 분석에 사용한 시료는 제조한 촉매를 소량 분취 후 톨루엔(99.8% C₆H₅CH₃, SAMCHUN)에 녹이고, 초음파로 분산시켰다. 그 후, TEM 구리 격자 위에 분산된 시료를 올리고 24시간 건조하였다.

2-3. 반응 장치 및 실험 방법

제조된 촉매의 반응성을 비교하기 위해 암모니아 분해반응은 상압에서 U자 모양의 석영 고정층 반응기에 0.3 g 촉매를 충전하여 수행하였다. 상온에서 200 °C까지는 5 °C/min, 650 °C까지는 1 °C/min으로 승온하여 원하는 온도 650 °C 까지 순수한 암모니아 60 cm³ min⁻¹ 흐름 하에서 원하는 시간만큼 TPN을 거친 촉매 상에서 암모니아의 유량을 20 cm³ min⁻¹로 내린 상태에서 400~650 °C 범위 내에서 25 °C 간격으로 암모니아 분해반응에 대한 촉매 활성을 검토하였다. 단위무게 당 부피 유속(Gas Hourly Space Velocity, GHSV, cm³ h⁻¹ g⁻¹)은 시간 당 암모니아 유량 속도 (cm³ h⁻¹)를 소성한 Al-Mo 산화물 전구체의 단위 무게 (g)로 나눈 값으로 정의하였다. 생성된 기체 및 반응물은 열전도검출기가 장착된 가스 크로마토그래피(Varian CP3800)로 분석하였다. 운반기체는 질소를 사용하였으며, 생성물의 분리를 위하여 1/8" 충전 컬럼(Porapak Q 1/8" × 1.8 m)을 사용하였으며 전환율은 암모니아 분해반응에서 생성되는 수소를 고려하여 다음 식으로 정의하여 계산하였다.

$$\text{Conversion (X, \%)} = \frac{2}{3} \cdot \frac{F_{H_2, \text{formed}}}{F_{NH_3, \text{fed}}} \times 100\%$$

여기서 $F_{NH_3, \text{fed}}$ 와 $F_{H_2, \text{formed}}$ 는 각각 공급된 암모니아의 몰유량속도 (mol h⁻¹)와 생성된 수소의 몰유량 속도(mol h⁻¹)이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매 특성분석

Fig. 1은 Mo/Al 비를 변화하며 제조한 소성한 Mo-Al 혼합산화물과 TPN 후 얻어진 Mo-Al 질화물에 대한 XRD 형태를 보여주고 있다. 소성한 Mo-Al 산화물 시료는 500 °C에서 소성한 시료에 대해서는 γ-Al₂O₃, Al과 Mo 상호 작용에 의해 얻어진 결정성 Al₂(MoO₄)₃

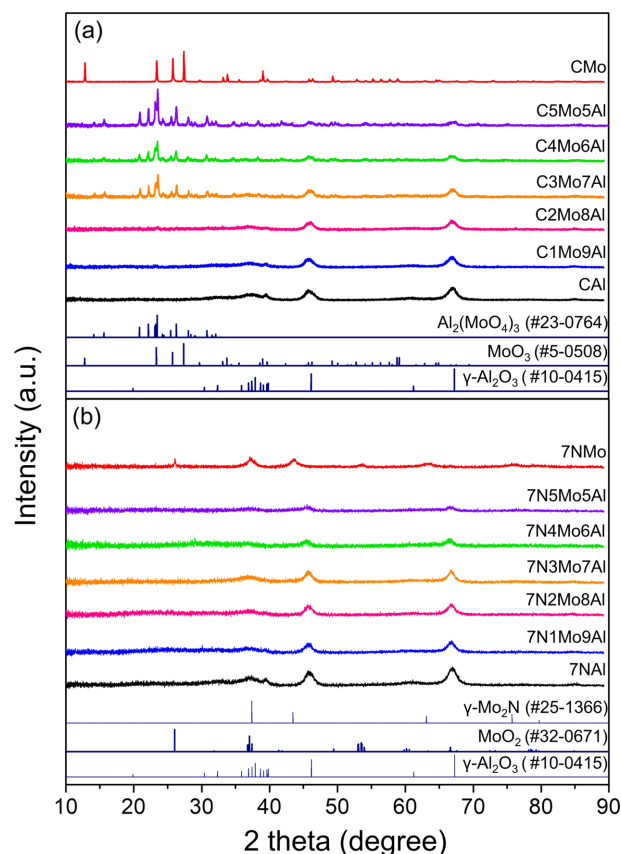


Fig. 1. XRD patterns of (a) Mo-Al mixed oxides with different Mo/Al ratio in weight calcined at 600 °C for 2 h, (b) samples obtained after temperature programmed nitridation at 650 °C in flowing pure ammonia, 60 cm³ min⁻¹ with 0.3 g precursor.

와 MoO₃로 구성되어 있음을 보여주고 있다. 그러나, 600 °C 이상의 소성 후에는 과량으로 존재하는 Al 성분에 의해 잔여 Mo 성분과의 상호 작용 증가로 인해 Al₂(MoO₄)₃만 존재함을 알 수 있었다. 650 °C에서 TPN을 수행한 Mo-Al 시료는 MoO₃의 TPN에서 얻어진 결정성 Mo₂N [30-32]는 달리 Al₂O₃ 이외에는 다른 결정상이 검출되지 않았다. Mo 양이 증가하는 시료에 있어 상대적으로 Al₂O₃ 피크 세기가 점차적으로 감소하는 것이 확인되었다. 이는 Al₂O₃ 표면상에 고루 분산되어 있는 Mo 질화물이 상대적으로 결정을 형성하고 있지 않음을 의미하여 XRD 분석으로 검출되지 않는 것으로 여겨진다.

Fig. 2에 소성한 Mo-Al 혼합산화물과 TPN 후 얻어진 Mo-Al 질화물에 대한 N₂ 흡탈착 등온선 변화와 PSD에 대한 물리적 구조 변화에 대한 결과를 정리하였다. Mo 양이 증가함에 따라 산소 존재 하에 있어 Al과 Mo 상호 작용에 의한 새로운 복합산화물인 Al₂(MoO₄)₃형성에 의해 소성한 Mo-Al 혼합 산화물의 BET 비표면적은 총기공 부피와 비례하여 감소하였다. 50 wt% MoO₃를 나타내는 시료인 C5Mo5Al에 있어서는 Al 성분의 전구체로 사용한 보헤마이트, AlOOH를 600 °C에서 2 h 공기 중에서 소성한 시료의 BET surface area는 88 m² g⁻¹에 비해 상당히 낮은 17 m² g⁻¹의 비표면적 값을 보여주었다. 이러한 점차적인 비표면적 감소는 Mo와 Al 상호 작용에 의한 새로운 결정상 Al₂(MoO₄)₃ [38] 형성에 의한 것이라 할 수 있다(Fig. 1). 전체적으로 Mo 양이 증가함에 따라 결정성이 증가하며 이러한 결정상 증가는 상대적으로 비표면적 감소를 의미할 수 있다

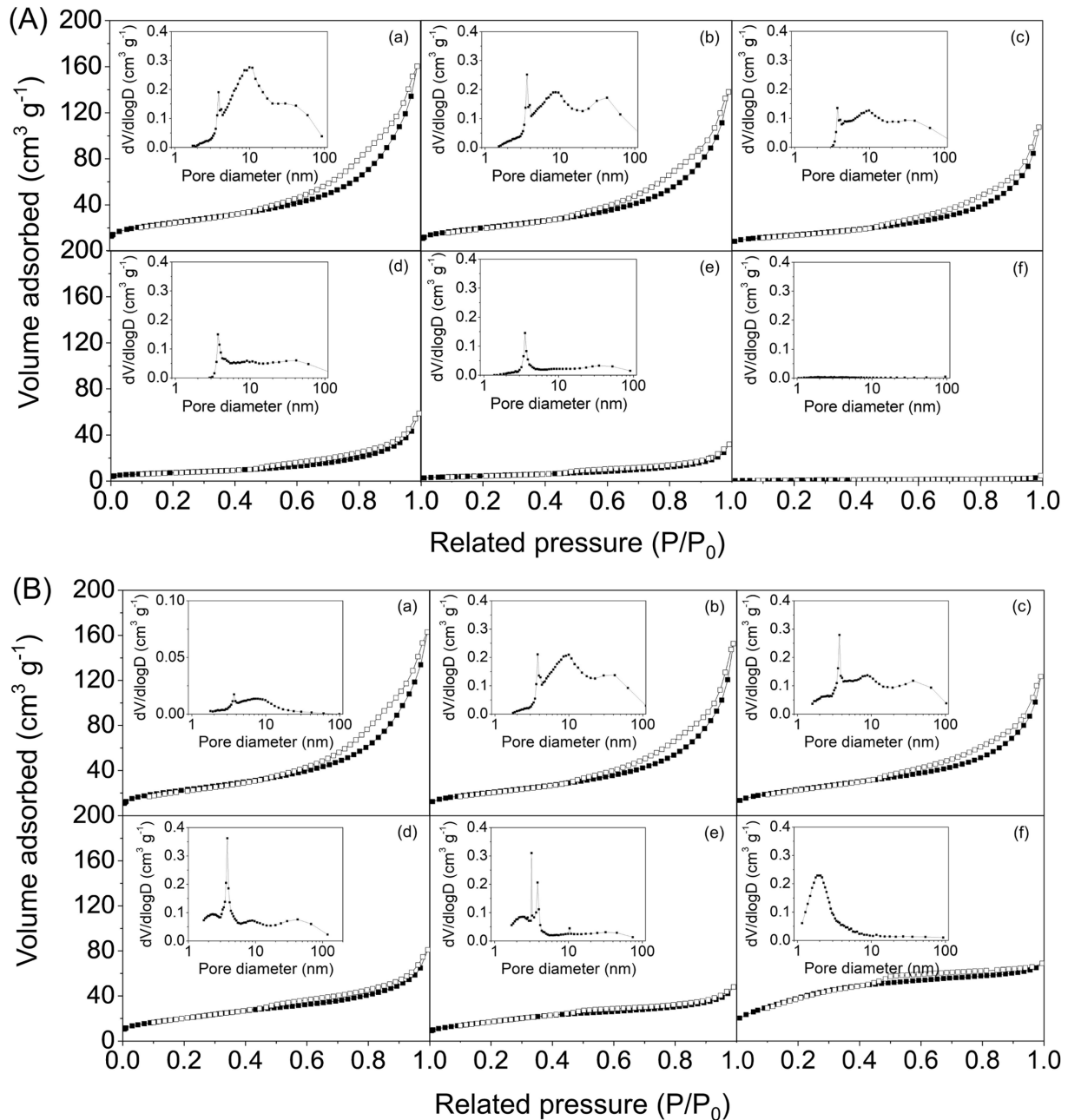


Fig. 2. N_2 adsorption-desorption isotherms of (A) Mo-Al mixed oxide calcined at 600 °C for 2 h with different ratio of Mo/Al; (a) CAl, (b) C1Mo9Al, (c) C2Mo8Al, (d) C4Mo6Al, (e) C5Mo5Al, (f) MoO_3 and (B) Mo-Al nitride after temperature programmed nitridation at 650 °C for 7 h; (a) 7NAl, (b) 7N1Mo9Al, (c) 7N2Mo8Al, (d) 7N4Mo6Al, (e) 7N5Mo5Al, (f) 7NMo. Inset corresponds the pore size distribution using BJH equation calculated from desorption branch.

(Table 1). 650 °C에서 Al_2O_3 와 암모니아와의 반응인 TPN 후에 있어서도 비표면적 및 총기공부피 값에 있어서는 큰 차이를 보이지 않았다. 10 wt% MoO_3 시료의 TPN 후에 있어서는 비표면적 값은 약간의 감소를 보여 주었으나, 20 wt% MoO_3 이상에 있어서는 TPN이 진행됨에 따라 점차적인 비표면적의 증가를 나타냈다. $1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 정도의 비표면적을 갖는 순수한 MoO_3 의 TPN 후에 얻었던 $142\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 의 수치와 비교하여, 50 $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ 의 비표면적을 갖는 C3Mo7Al 산화물은 TPN 후에 $84\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, C4Mo6Al 산화물은 $26\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 으로 TPN 후에 $85\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 으로 급격한 비표면적 값이 상승함을 알 수 있었다. 질화 반응 시간이 증가함에 따라 비표면적 값에 있어서는 큰 차이를 보

이지 않았다. 보헤마이트 $AlOOH$ 를 소성하여 얻어진 Al_2O_3 를 기준으로 BJH기공크기 분포는 10 nm 정도의 중기공 크기를 기준으로 입자 간의 간격에 있어 생성되는 50 nm의 대기공이 있는 이중 기공 형태를 보여주고 있다. 탈착 등온선에서 얻어지는 PSD에 있어서 탈착 이력현상에 의해 형성되는 3.8 nm 크기의 기공은 인장력 효과(Tensile Strength Effect)[42]에 의해 생성되는 가공 피크라 할 수 있다. 40 wt% MoO_3 이상을 함유하고 있는 Mo-Al 산화물에 있어서는 낮은 비표면적으로 인해 알루미늄에 의해 형성되는 10 nm 크기의 중기공이 존재하지 않는 형태를 보여준다. 일반적인 MoO_3 의 질화반응에 의해 형성되는 Mo_2N 은 입자 형태가 간직되며 새로

Table 1. Textural properties of calcined Mo-Al mixed oxide and nitrated Mo-Al samples

Mo-Al oxide calcined ^a				Mo-Al nitrated ^b				
Sample name ^a	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	Total pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Pore dia. (nm)	Sample name ^b	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	Total pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Pore dia. (nm)	N Cont. (wt%)
CAI	88	0.248	10.7	7NAI	83	0.252	10.9	-
C1Mo9Al	84	0.241	10.1	7N1Mo9Al	78	0.246	10.9	1.3
C2Mo8Al	74	0.236	10.4	7N2Mo8Al	81	0.213	10.5	1.9
C3Mo7Al	50	0.166	13.3	7N3Mo7Al	84	0.132	11.0	2.8
C4Mo6Al	26	0.091	11.5	7N4Mo6Al	85	0.125	6.6	2.7
				48N4Mo6Al	79	0.125	6.9	3.2
				120N4Mo6Al	81	0.150	6.6	3.4
C5Mo5Al	17	0.05	8.8	7N5Mo5Al	75	0.095	4.7	4.0
CMo	1	0.003	15.3	7NMo	142	0.093	2.6	8.1

^aC in sample name means calcination of sample at 600 °C for 2 h in air flowing.

^bThe 1st number in sample name means nitridation time in hour at 650 °C. TPN was performed at 650 °C in flowing pure ammonia 60 cm³ min⁻¹ with 0.3 g calcined Mo-Al oxide.

S_{BET} for surface area (m²/g), V_p for total pore volume (cm³/g) measured at $P/P_0 = 0.05-0.2$ and D_p for average pore diameter (nm) of catalysts was evaluated at the maximum of pore size distribution calculated by the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method from desorption branch. Total pore volume was measured at $P/P_0 = 0.99$.

운 기공이 형성되는 위상전환반응에 의한 미세 및 중기공 형성으로 비표면적이 증가한다[30-32]. 특히 PSD로부터 얻어진 기공 크기는 Mo양이 증가함에 따라 점차적으로 감소하는 경향을 띠게 된다. 하지만 TPN 시간 증가에 따른 비표면적 증가는 미미하지만 증가하는 경향을 보이고 있으며, 공기 중에 노출되는 시간이 증가함에 따라 공기 중에 존재하는 산소와의 반응에 의한 표면의 Mo 산화막 형성에

의해 급격한 비표면적 감소를 초래하므로 시료 보존에 세심한 주의가 필요하다.

MoO₃의 질화반응에서 생성 가능한 Mo₂N에 있어서 이론적 N 함유량은 6.8 wt%로 계산되어진다. 하지만 실제로 측정된 N 함유량은 7NMo 시료에 있어서 8.1 wt%로 이론적 함유량보다 높게 측정된 것은 높은 비표면적 MoN_xO_y 형태의 산화질화물 형태에 흡

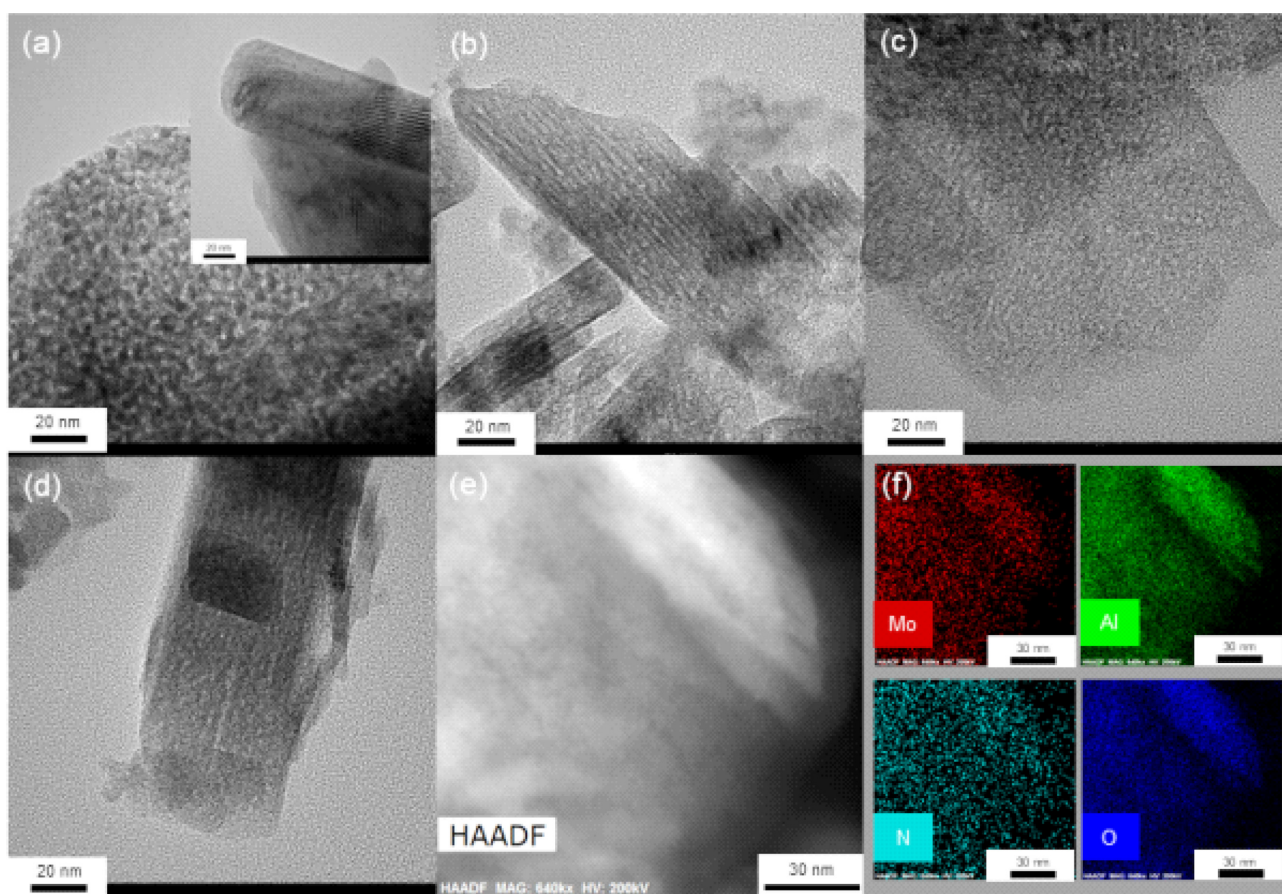


Fig. 3. TEM images of (a) 7NMo, (b) 7N1Mo9Al, (c) 7N3Mo7Al, (d) 7N4Mo6Al, (e) HAADF image of 7N4Mo6Al, and (f) mapping image of (e). Inset in (a) shows the image of MoO₃. Nitridation was performed at 650 °C for 7 h.

착되어 있는 잔여 암모니아의 영향으로 인한 것이라 할 수 있다. 10 wt% MoO_3 가 포함되어 있는 시료의 TPN 후에 얻어지는 N 함유량은 1.3 wt%로 Mo 양이 증가함에 따라 점차적으로 증가하는 현상이 감지되었으며 시료에 흡착되어 있는 암모니아로 인해 전체적으로 이론적 N 함유량보다 높게 측정되었다.

Fig. 3(a)는 MoO_3 와 Mo-Al 산화물의 질화반응 후에 얻어진 TEM 분석 형태를 보여주고 있다. 결정성 기공이 전혀 보이지 않는 판상형태를 나타내는 MoO_3 가 암모니아와의 반응에 의해 형태가 변하지 않고 새로운 기공이 형성되는 위상전환반응에 의해 격자 사이에 작은 기공 형성이 관찰된다. 반응이 계속 진행됨에 따라 격자 사이에 밝은 이미지로 나타나는 기공 형성이 Mo_2N 입자와 질화반응이 수행된 Mo-Al 입자에 있어 더욱 뚜렷하게 관찰됨을 알 수 있다. Fig. 3(f)에서 관찰되는 N 성분은 입자 전반에 있어 고루 분포되어 있음을 확인할 수 있으며 N 분포와 더불어 O 성분도 같이 관찰된다. 이러한 O 분포는 질화반응이 진행되지 않은 부분과 질화반응 수행 후 공기 중에 노출 시 존재하는 산소 확산에 의해 생성되는 것이라 할 수 있다[30].

600 °C에서 소성된 Mo-Al 산화물에 있어 H_2 -TPR 분석을 수행하였다(Fig. 4). Mo 양이 적은 시료인 1Mo9Al, 2Mo8Al 산화물 시

료에 있어서는 알루미나 상에 널리 퍼져있어 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 결정상이 관찰되지 않았던 시료로서 500 °C 이하에서 일부 환원되는 피크와 600 °C에서의 피크로 구분하여 관찰되었다. 500 °C 이하에서 관찰되는 피크는 XRD 상에 있어 관찰되지 않은 MoO_3 의 작은 입자가 일부 환원되는 것으로 판단되며 600 °C 부근에서 관찰되는 환원 피크는 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 결정상이 환원되는 것이라 할 수 있다[39-41].

Fig. 5는 서로 다른 Mo/Al 비를 갖는 소성된 Mo-Al 혼합산화물을 질화반응 후에 얻은 시료에 대해 산소 분위기하에서 안정성을 확인하고자 승온 산화반응을 수행한 것이다. 3종류의 질소 성분이 포함된 피크가 330 °C, 470 °C, 510 °C 근처에서 구분되어 검출된다. 첫 번째 330 °C 부근에서 관찰되는 피크는 질화된 Mo-Al 촉매 표면에 존재하는 화학흡착된 암모니아와의 반응에 의한 것으로 기인되며, 470 °C, 510 °C 근처에서 관찰되는 피크는 질화반응으로 얻어진 Mo 질화물의 산화반응에 의한 것이라 할 수 있다. 산소 분위기 하에서 확산되어 얻어지는 Mo 산화질화물의 복잡성으로 인해 일정한 형태의 TPO 거동 관찰이 매우 어렵게 진행된다 할 수 있다. 좀 더 정확한 산소 분위기 하에서의 거동 확인을 위해서는 질화반응 후 산소와의 접촉을 피하기 위하여 공기 중에 노출없이 분석이 수행된다면 생성된 Mo 질화물의 TPO 분석 시 거동 확인이 용이해질 것으로 사료된다.

반응성이 가장 좋았던 7N4Mo6Al 시료에 대한 XPS 분석을 수행하여 그 결과를 Fig. 6과 Table 2에 정리하였다. N1s 분석에 있어 반응 후에 잔존하여 화학흡착된 상태의 암모니아에 의한 피크가 관찰되며 N1s 피크는 $\text{Mo}2p_{3/2}$ 피크와 일부 중첩되어 관찰된다. 기체 상으로 흡착되어 나타나는 암모니아 피크와 염형태의 NH_4^+ 피크와 차별화가 되어 구분되어지며, 분석 시 일단 공기 중에 노출되어 산소 확산에 의한 MoOxNy 화합물의 형성으로 인한 -O-N 피크가 395 eV 근처에서 구분되어진다. O1s 피크 구분에 있어서는 알루미나의 산소 성분과 MoOxNy 화합물, 공기 중에 노출 시 높은 비표면적의 질화물 형태에서 흡착되어 전처리 중에도 탈착되지 않는 불순물인 H_2O 성분에 의한 피크와 수산화기에 대한 피크로 구분할 수 있다. 이러한 수산화기에 대한 확인은 Al2p 분석인 Al-OH 분석에 있어서는 확인 가능하다. 가장 중요한 성분이라 할 수 있는 Mo3d 피크 분석에 있어서는 다양한 산화수가 존재 가능한 Mo 성분으로 인해 Mo^{4+} , Mo^{5+} , Mo^{6+} , Mo-N에 기인하는 피크로 구분하여 정리하였다[30]. 질화반응 후 암모니아 분해반응에 있어 활성 상으로 여겨지는 Mo-N 성분을 구분하고자 하였으나 공기 중에 노출 시 산소

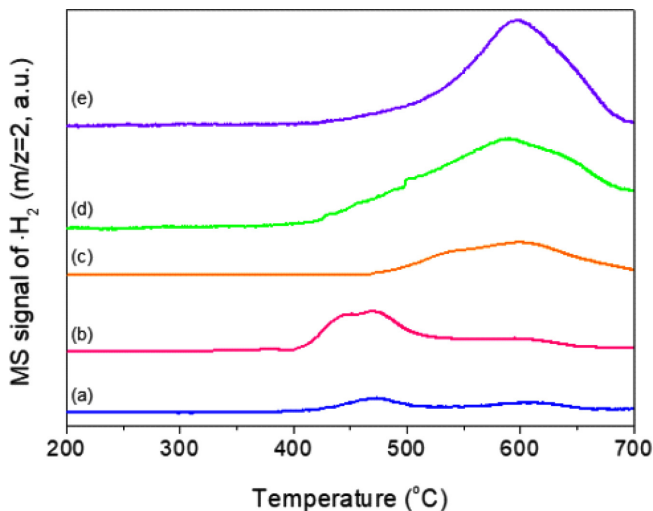


Fig. 4. H_2 -TPR profiles of Mo-Al oxide with different ratio of Mo/Al; (a) C1Mo9Al, (b) C2Mo8Al, (c) C3Mo7Al, (d) C4Mo6Al, and (e) C5Mo5Al.

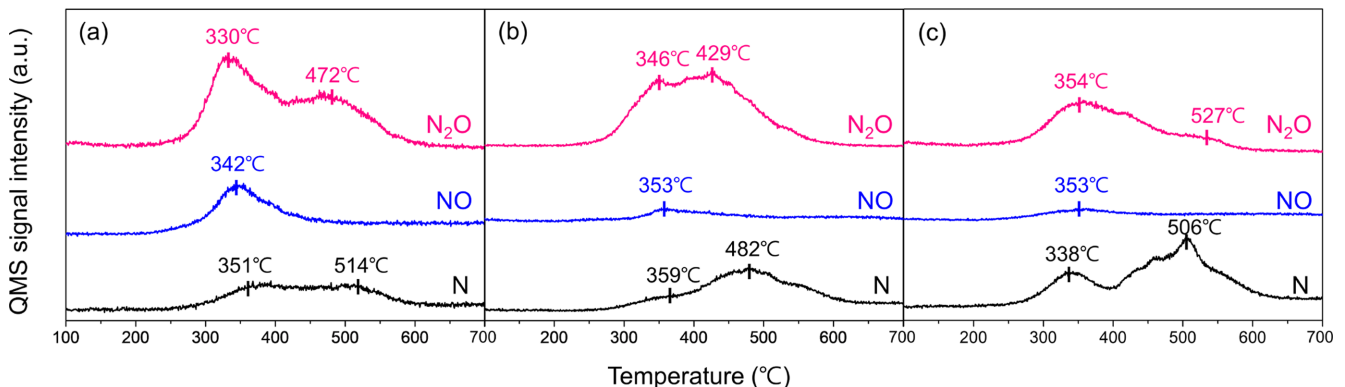


Fig. 5. TPO profiles of nitrated Mo-Al catalysts; (a) 7N1Mo9Al, (b) 7N3Mo7Al, and (c) 7N4Mo6Al.

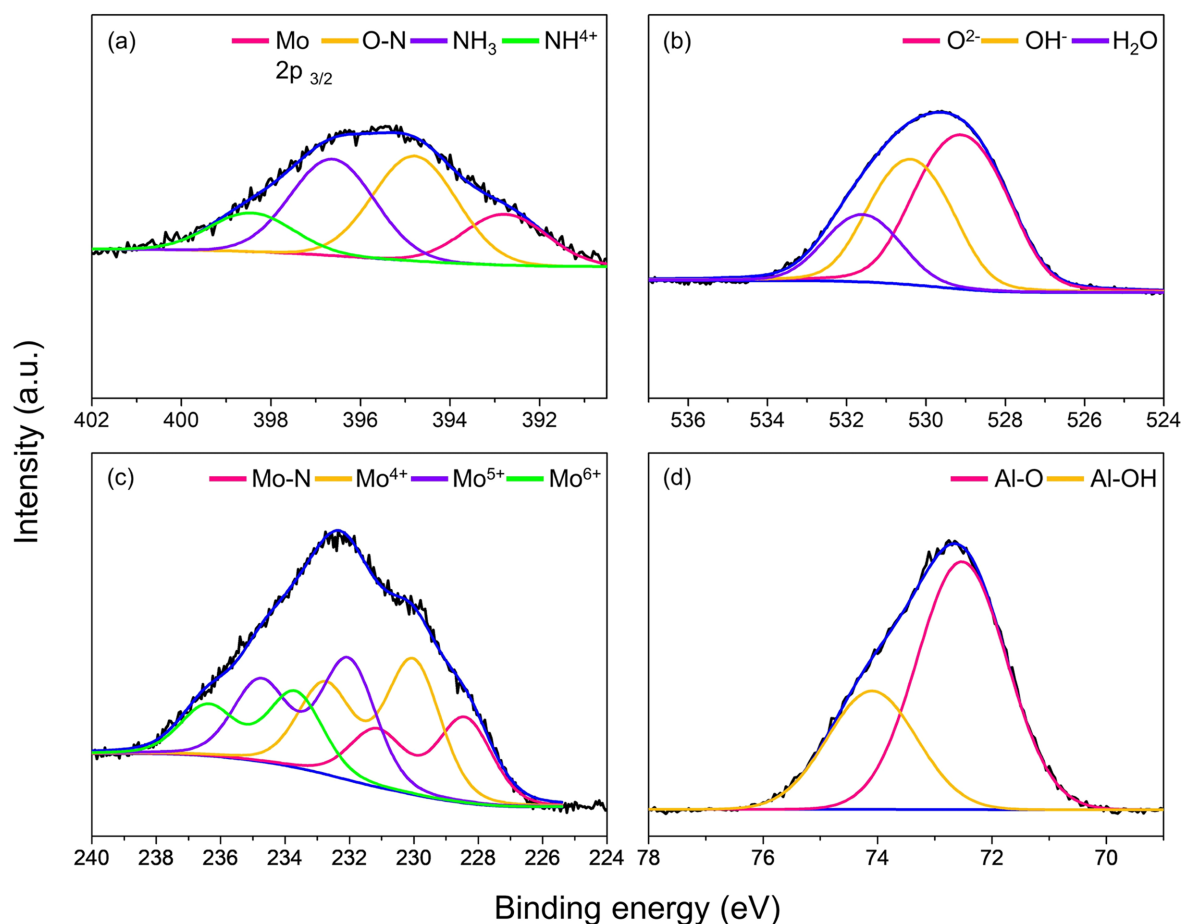


Fig. 6. XPS spectra of 7N4Mo6Al sample nitrided at 650 °C for 7 h; (a) N1s, (b) O1s, (c) Mo3d, and (d) Al 2p.

Table 2. Peak position and relative area proportion from XPS spectra of 7N4Mo6Al sample

Binding energy (eV), (Proportion, %)												
N 1s				O 1s			Mo 3d				Al 2p	
Mo 3P _{3/2}	O-N	NH ₃	NH ₄ ⁺	O ²⁻	OH ⁻	H ₂ O	Mo-N	Mo ⁴⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁶⁺	Al-O	Al-OH
392.8 (17.5)	394.8 (36.0)	396.6 (33.2)	398.4 (13.3)	529.1 (52.2)	530.4 (34.5)	531.6 (13.3)	228.4 (20.4)	230.0 (32.3)	232.0 (29.1)	233.7 (18.2)	72.5 (68)	74.1 (32)

성분의 용이한 확산으로 인해 상대적으로 낮은 분율로 관찰되며 Mo 산화물 피크와 비교하여 낮은 결합에너지에 있는 상태에서 관찰된다.

3-2. 촉매반응

Fig. 7은 서로 다른 Mo/Al 비율을 가진 Mo-Al 혼합산화물 상에서 암모니아 분해반응에 대한 활성을 비교한 것이다. 약 450 °C 부근에서 암모니아 분해에 의한 수소 생성물이 관측되며 생성된 수소는 MoO₃의 환원에 기여하며 Mo_xN_yO_z가 형성되는 것으로 보여지며 [30], 담체 역할을 하는 Al₂O₃의 촉매 활성은 등온으로 유지되는 650 °C에서 거의 활성을 보이지 않았다. 활성 상으로 여겨지는 Mo-Al 혼합산화물 중의 Mo 성분의 증가에 따라 암모니아 전환율은 지속적으로 증가하며 40 wt% MoO₃ 이상에서는 모두 100% 전환율을 보여주었다. TPN 중에 있어서의 암모니아 분해 활성은 40 wt% MoO₃ 가 다른 모든 촉매보다도 우수하게 나타났다. 암모니아 분해 반응에 사용된 모든 촉매에 있어 등온 온도 650 °C, 반응 시간 7시

간 동안에는 비활성화가 관찰되지 않았다. Fig. 7(b)는 반응속도 (mol_{NH3} g Mo⁻¹ min⁻¹)를 활성상인 Mo 단위 무게 기준으로 도식화하였다. 담체역할을 하는 Al₂O₃ 위에 널리 분산되어 있다고 여겨지는 10 wt% MoO₃의 경우 가장 높은 반응속도를 나타냈으며 담체가 없는 순수한 MoO₃ 가 가장 낮은 반응속도를 보여주고 있다. 이것이 의미하는 것은 활성상인 Mo와 담체역할을 하는 Al₂O₃ 간의 상호작용을 제외하면 담체 위에 넓게 Mo를 분산시킬 수 있는 촉매가 활성을 증진시켜줄 수 있는 것이라 할 수 있다. 활성 성분이라 할 수 있는 Mo₂N을 담체 위에 널리 분산시킬 수 있는 방안 모색이 필요할 것이다.

암모니아 분해반응에서 고온 장기 활성 측정을 위하여 반응성이 가장 우수했던 C4Mo6Al 산화물 촉매 상에서 반응 온도 650 °C, 120 시간 반응성을 확인하였으며 수행된 120 시간 동안 100%에 근접한 전환율을 보였으며 촉매 비활성화는 관찰되지 않았다(Fig. 8).

Mo-Al 산화물의 질화반응 진행 정도에 따른 활성 정도를 비교하기 위하여 C4Mo6Al 산화물과 암모니아와의 반응을 48시간, 120시간

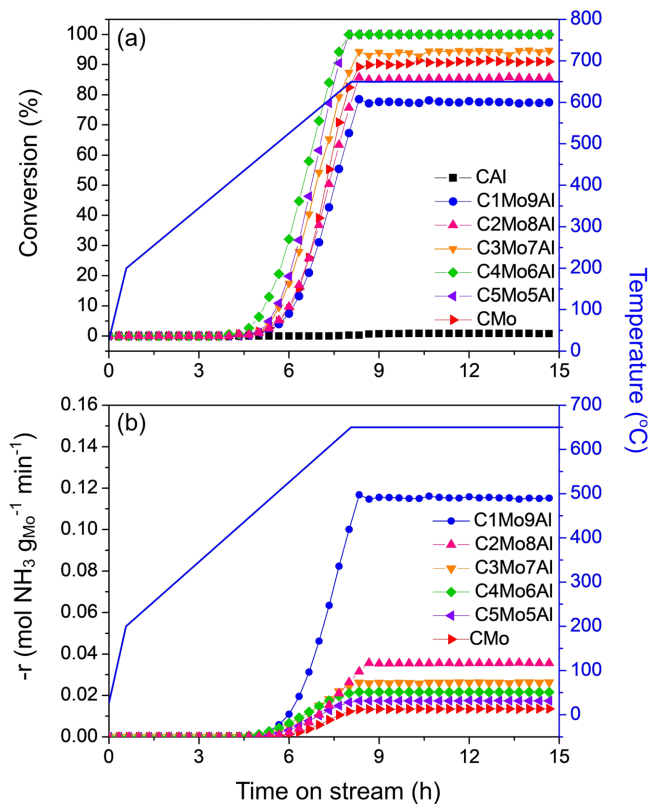


Fig. 7. (a) Conversion of ammonia vs time on stream during temperature programmed nitridation of Mo-Al mixed oxides with different Mo/Al ratio in wt, (b) expressed the reaction rate as g Mo. The reaction conditions for temperature programmed nitridation with GHSV = 12,000 cm³ h⁻¹ g catalyst⁻¹.

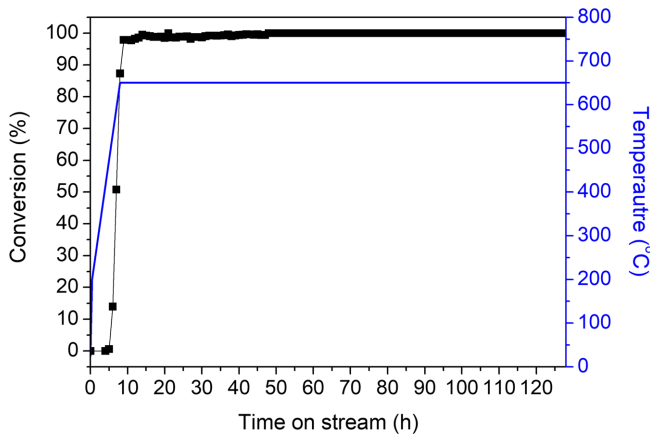


Fig. 8. Long-term stability of 4Mo6Al oxide catalyst during temperature programmed nitridation with GHSV = 12,000 cm³ h⁻¹ g catalyst⁻¹.

수행 후 400~650 °C 구간에서 25 °C 간격으로 반응 활성을 측정하였으며, 425~525 °C 구간을 설정하여 활성화 에너지를 구하였다 (Fig. 9). 질화반응 시간이 더 많이 진행된 120 시간 처리 후의 촉매 활성이 48 시간 처리한 촉매보다 활성이 우수하게 나타났으며 활성화 에너지도 36 kcal/mol에서 19 kcal/mol로 현격하게 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 질화반응 시간이 진행됨에 따른 활성상의 증가에 의한 것으로 볼 수 있다. 순수한 Mo₂N 촉매의 활성화 에너지

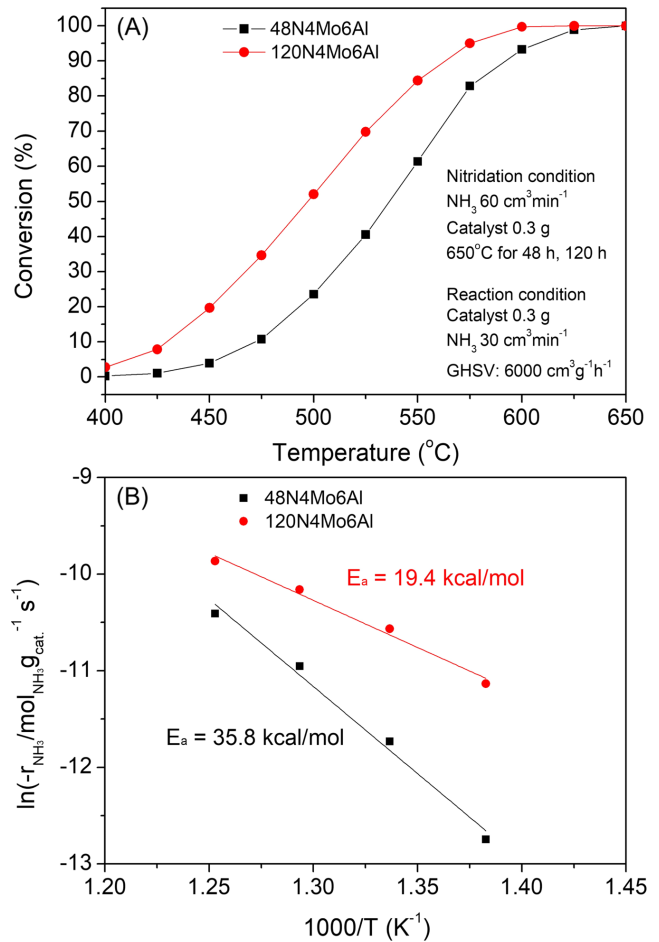


Fig. 9. (A) Conversion of ammonia vs reaction temperature over 4Mo6Al catalyst after different nitridation time, 48 and 120 h. (B) Arrhenius plot for the determination of activation energy.

28 kcal/mol 보다 낮은 값을 보여주었다[30]. 실질적으로 소성된 40 wt% MoO₃-60 wt% Al₂O₃ 촉매인 C4Mo6Al 산화물의 질화반응 시간 증가에 따른 촉매 활성 증가는 활성상인 Mo₂N 상의 증가에 따른 영향이라 할 수 있으나 특성분석에 있어서 질화반응 후의 N 분석에 있어 큰 차이를 확인할 수 없었다. C4Mo6Al 시료의 40 wt% MoO₃가 TPN 후 Mo₂N으로 모두 전환 시 2.7 wt% N 함유량이 이론적 최대량이나 실제 분석치는 48N4Mo6Al, 120N4Mo6Al 촉매에 있어 각각 3.2, 3.4 wt% N을 얻었다. 이러한 이론적 함유량 보다 높게 나타난 것은 XPS, TPO 분석에서 얻어졌던 TPN 후 화학흡착된 잉여분의 암모니아에 의한 것이라 할 수 있으므로 실질적 암모니아 분해반응의 활성 상이라 할 수 있는 질화반응에 의해 얻어진 Mo 질화물의 N 양 측정에 있어 절대적인 값 측정이 어려웠다. TPN 시간 증가에 따른 비표면적의 차이가 보이지 않은 것은 공기 중에 노출 후 산소와의 반응에 의한 산화막 형성이 절대적인 비표면적 감소에 의한 것이라 할 수 있어 측정에 어려움이 있었다.

4. 결 론

조성을 변화하여 제조한 Mo-Al 복합 산화물 상에서 승온 질화반응을 통하여 얻은 Mo-Al 질화물 상에서 암모니아 분해반응에서의

촉매 활성을 검토하였다. 600 °C에서 소성 후 Mo-Al 복합산화물은 γ -Al₂O₃와 Al₂(MoO₄)₃ 결정상을 나타냈으며 질화반응 후의 질화물은 비정형 형태를 보여주었다. Mo-Al 산화물의 질화반응을 통해 얻어진 시료는 Mo 산화물의 위상전환반응인 질화반응으로 인해 Mo 성분이 증가함에 따라 전구체 산화물에 비해 상대적으로 비표면적이 급격히 상승함을 보여주었으며 Mo 질화물이 γ -Al₂O₃에 담지된 형태를 보여주었다. 암모니아분해반응에서의 촉매 활성은 4Mo6Al 촉매가 가장 좋은 활성을 보여주었고, 질화반응 시간이 증가함에 따라 활성이 증가하였으며 이에 따라 활성화에너지 감소 효과를 나타냈다. 동일한 조건 하에서 암모니아 분해 반응온도는 상대적으로 귀금속 촉매에 비해 다소 높은 편이지만 촉매 활성을 조금 더 높힐 수 있는 조건 개량이 진행된다면 귀금속 대체 측면에 있어서는 고려해볼만한 가치가 있는 촉매 개발이 이루어질 것으로 사료된다.

감 사

이 논문은 과학기술정보통신부에서 지원되는 한국연구재단의 C1 가스 리파이너리 사업의 재정지원(2020M3D3A1A010289)에 의해 이루어졌음에 감사드립니다.

References

- Bell, T. E. and Torrente-Murciano, L., "H₂ Production via Ammonia Decomposition Using Non-Noble Metal Catalysts: A Review," *Top. Catal.*, **59**, 1438-1457(2016).
- Mukherjee, S., Devaguptapu, S. V., Sviripa, A., Carl R.F. Lund, C. R. F., and Wu, G., "Low-temperature Ammonia Decomposition Catalysts for Hydrogen Generation," *Appl. Catal. B-Environ.*, **226**, 162-181(2018).
- Lamb, K. E., Dolan, M. D., and Kennedy, D. F., "Ammonia for Hydrogen Storage; A Review of Catalytic Ammonia Decomposition and Hydrogen," *Int. J. Hydrog. Energy*, **44**(7), 3580-3593(2019).
- Le, T. A., Do, Q. C., Kim, Y., Kim, T.-H., and Chae, H.-J., "A Review on the Recent Developments of Ruthenium and Nickel Catalysts for CO_x-free H₂ Generation by Ammonia Decomposition," *Korean J. Chem. Eng.*, **38**(6), 1087-1103(2021).
- Schüth, F., Palkovits, R., Schlögl, R. and Su, D. S., "Ammonia as a Possible Element in An Energy Infrastructure: Catalysts for Ammonia Decomposition," *Energy Environ. Sci.*, **5**, 6278-6289 (2012).
- Mukherjee, S., Devaguptapu, S. V., Sviripa, A., Lund, C. R. F. and Wu, G., "Low-temperature Ammonia Decomposition Catalysts for Hydrogen Generation," *Appl. Catal. B-Environ.*, **226**, 162-181 (2018).
- Makepeace, J. W., Wood, T. J., Hunter, H. M. A., Jones, M. O. and David, W. I. F., "Ammonia Decomposition Catalysis Using Non-stoichiometric Lithium Imide," *Chem. Sci.*, **6**, 3805-3815 (2015).
- Guo, J., Wang, P., Wu, G., Wu, A., Hu, D., Xiong, Z., Wang, Yu, J., P., Chang, F., Chen, Z. and Chen, P., "Lithium Imide Synergy With 3d Transition-metal Nitrides Leading to Unprecedented Catalytic Activities for Ammonia Decomposition," *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **54**, 2950-2954(2015).
- Hajduk, S., Dasireddy, V. D. B. C., Likoza, B., Drazic, G. and Orel Z. C., "CO_x-free Hydrogen Production via Decomposition of Ammonia over Cu-Zn-based Heterogeneous Catalysts and Their Activity/stability," *Appl. Catal. B-Environ.*, **211**, 57-67(2017).
- Huo, L., Han, X., Zhang, L., Liu, B., Gao, R., Cao B., Wang, W.-W., Jia, C.-J., Liu, K., Liu, J. and Zhang, J., "Spatial Confinement and Electron Transfer Moderating Mo-N Bond Strength for Superior Ammonia Decomposition Catalysis," *Appl. Catal. B-Environ.*, **294**, 120254(2021).
- Huo, L., Liu, B., Li, H., Cao, B., Hu, X.-C., Fu, X.-P., Ji, C. and Zhang, J., "Component Synergy and Armor Protection Induced Superior Catalytic Activity and Stability of Ultrathin Co-Fe Spinel Nanosheets Confined in Mesoporous Silica Shells for Ammonia Decomposition Reaction," *Appl. Catal. B-Environ.*, **253**, 121-130 (2019).
- Morlanés, N., Sayas, S. and Shterk, G., "Development of a Ba-CoCe Catalyst for the Efficient and Stable Decomposition of Ammonia," *Catal. Sci. Technol.*, **11**, 3014-3024 (2021).
- Huang, C. Yu, Y., Tang, X., Liu Z., Zhang, J., Ye, C., Ye, Y. and Zhang, R., "Hydrogen Generation by Ammonia Decomposition over Co/CeO₂ Catalyst: Influence of Support Morphologies," *Appl. Surf. Sci.*, **5321**, 147335(2020).
- Wang, Y., Kunz, M. R., Siebers, S., Rollins, H., Gleaves, J., Yablonsky, G. and Fushimi, R., "Transient Kinetic Experiments within the High Conversion Domain: The Case of Ammonia Decomposition," *Catalysts*, **9**, 104(2019).
- Fu, E., Qiu, Y., Lu, H., Wang, S., Liu, L., Feng, H., Yang, Y., Wu, Z., Xie, Y., Gong, F. and Xiao, R., "Enhanced NH₃ Decomposition for H₂ Production over Bimetallic M(M=Co, Fe, Cu)Ni/Al₂O₃," *Fuel Proc. Tech.*, **221**, 106945(2021).
- Maleki, H., Fulton, M. and Bertola, V., "Kinetic Assessment of H₂ Production from NH₃ Decomposition over CoCeAlO Catalyst in a Microreactor: Experiments and CFD Modelling," *Chem. Eng. J.*, **411**, 128595(2021).
- Feng, J., Liu, L., Ju, X., Wang, J., Zhang, X., He, T., and Chen, P., "Highly Dispersed Ruthenium Nanoparticles on Y₂O₃ as Superior Catalyst for Ammonia Decomposition," *ChemCatChem*, **13**, 1552(2012).
- Bajus, S., Agel, F., Kusche, M., Bhriain, N. N. and Wasserscheid, P., "Alkali Hydroxide-modified Ru/ γ -Al₂O₃ Catalysts for Ammonia Decomposition," *Appl. Catal. A-Gen.*, **510**, 189-195(2016).
- Nagaoka, K., Eboshi, T., Takeishi, Y., Tadaki, R., Honda, Imamura, K. and Sato, K., "Carbon-free H₂ Production from Ammonia Triggered at Room Temperature with An Acidic RuO₂/ γ -Al₂O₃ Catalyst," *Sci. Adv.*, **3**, e1602747(2017).
- Chen, Y.-L., Juang, C.-J., and Chen, Y.-C., "The Effects of Promoter Cs Loading on the Hydrogen Production from Ammonia Decomposition Using Ru/C Catalyst in a Fixed-Bed Reactor," *Catalysts*, **11**(3), 321(2021).
- Le, T. A., Kim, Y., Kim, J. W., Lee, S.-U., Kim, J.-R., Kim, T.-W., Lee, Y.-J. and Chae, H.-J., "Ru-supported Lanthania-ceria Composite as An Efficient Catalyst for CO_x-free H₂ Production from Ammonia Decomposition," *Appl. Catal. B-Environ.*, **285**, 119831(2021).
- Lucentini, I., Casanovas, A. and Llorca, J., "Catalytic Ammonia Decomposition for Hydrogen Production on Ni, Ru and Ni-Ru Supported on CeO₂," *Int. J. Hydrog. Energy*, **44**, 12693-12707(2019).

23. Lucentini, I., Colli, G. G., Luzi, C. D., Serrano, I., Martínez, O. M. and Llorca, J., "Catalytic Ammonia Decomposition over Ni-Ru Supported on CeO₂ for Hydrogen Production: Effect of Metal Loading and Kinetic Analysis," *Appl. Catal. B-Environ.*, **286**, 119896(2021).
24. Wang, Z., Qu, Y., Shen, X. and Cai, Z., "Ruthenium Catalyst Supported on Ba Modified ZrO₂ for Ammonia Decomposition to CO_x-free Hydrogen," *Int. J. Hydrog. Energy*, **44**, 7300-7307 (2019).
25. Li, G., Kanezashi M. and Tsuru, T., "Catalytic Ammonia Decomposition over High-Performance Ru/Graphene Nanocomposites for Efficient CO_x-Free Hydrogen Production," *Catalysts*, **7**(1), 23(2017).
26. Tang, H., Wang, Y., Zhang, W. Liu, Z., Li, L., Han, W. and Li, Y., "Catalytic Activity of Ru Supported on SmCeO_x for Ammonia Decomposition: The Effect of Sm Doping," *J. Solid State Chem.*, **295**, 121946(2021).
27. Maleki, H., Fulton, M. and Bertola, V., "Kinetic Assessment of H₂ Production from NH₃ Decomposition over CoCeAlO Catalyst in a Microreactor: Experiments and CFD Modelling," *Chem. Eng. J.*, **411**, 128595(2021).
28. Zhang, X., Liu, L., Feng, J., Ju, X., Wang, J, He, T. and Chen, P., "Metal-support Interaction-modulated Catalytic Activity of Ru Nanoparticles on Sm₂O₃ for Efficient Ammonia Decomposition," *Catal. Sci. Technol.*, **11**, 2915-2923(2021).
29. Pinzón, M., Romero, A., de Lucas Consuegra, A., de la Osa, A. R. and Sánchez, P., "Hydrogen Production by Ammonia Decomposition over Ruthenium Supported on SiC Catalyst," *J. Ind. Eng. Chem.*, **94**, 326-335(2021).
30. Podila, S., Zaman, S. F., Driss, H., Alhamed, 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).
31. 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).
32. Srifa, A., Okura, K., Okanishi, T., Muroyama, H., Matsui, T. and Eguchi, K., "CO_x-free Hydrogen Production via Ammonia Decomposition over Molybdenum Nitride-based Catalysts," *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 7495-7504(2016).
33. 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).
34. Lorenzuti, 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).
35. 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).
36. Colling, C. W., Choi, J.-G. and Thomson, L. T., "Molybdenum Nitride Catalysts II. H₂ Temperature Programmed Reduction and NH₃ Temperature Programmed Desorption," *J. Catal.*, **160**, 35-42(1996).
37. 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).
38. Colling, C. W. and Thomson, L. T., "The structure and Function of Supported Molybdenum Nitride Hydrodenitrogenation Catalysts," *J. Catal.*, **146**, 193-203(1994).
39. Zhang, D., Liu, W.-Q., Liu, Y.-A., Etim, U. J., Liu, X.-M. and Yan, Z.-F., "Pore Confinement Effect of MoO₃/Al₂O₃ Catalyst for Deep Hydrodesulfurization," *Chem. Eng. J.*, **230**, 706-717(2017).
40. Meng, D., Wang, B., Yu, W., Z. Li, Z. and Ma, X., "Effect of Citric Acid on MoO₃/Al₂O₃ Catalysts for Sulfur Resistant Methanation," *Catalysts*, **7**, 151(2017).
41. Taghili, N., Manteghian, M. and Jafar, A., "Novel Preparation of MoO₃/ γ -Al₂O₃ Nanocatalyst: Application, in Extra-heavy Oil Visbreaking at Atmospheric Pressure," *Appl. Nanosci.*, **10**, 1603-1613(2020).
42. Giordano, N., Bart, J. C. T., Vaghi, A., Castellan, A. and Martinotti, G., "Structure and Catalytic Activity of MoO₃·Al₂O₃ Systems I. Solid-State Properties of Oxidized Catalysts," *J. Catal.*, **36** 81-92(1975).
43. Groen, J. C., Peffer, L. A. A. and Perez-Ramirez, J., "Pore Size Determination in Modified Micro- and Mesoporous Materials. Pitfalls and Limitations in Gas Adsorption Data Analysis," *Microp. Mesop. Mater.*, **60**, 1-17(2003).

Authors

Seo-Hyeon Baek: Graduate Student, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Chungbuk 28644, Korea; bshcatal@chungbuk.ac.kr

Kyunghee Youn: Graduate Student, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Chungbuk 28644, Korea; ykh9297@gmail.com

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