

이중층 워시코트 Rh-Pd-Pt 삼원촉매의 열적 열화에 따른 반응 특성

최 병 철^{*1)} · 정 종 우²⁾ · 손 건 석³⁾ · 정 명 군⁴⁾

전남대학교 기계시스템공학부^{*1)} · 계명대학교²⁾ · (주)네오포텍³⁾ · 오덱(주)⁴⁾

Characteristics of Rh-Pd-Pt Three-Way Catalysts with Double-Layer Washcoat on the Hydrothermal Aging

Byungchul Choi^{*1)} · Jongwoo Jeong²⁾ · Geonseog Son³⁾ · Myunggun Jung⁴⁾

¹⁾School of Mechanical Systems Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

²⁾Gyemyung University, Daegu 600-700, Korea

³⁾Neophotec Inc., 633-2 Goan-ri, Baigam-myeon, Yongin-si, Gyeonggi 449-800, Korea

⁴⁾Ordeg Co. 404 Mognae-dong, Danwon-gu, Asan-si, Gyeonggi 425-100, Korea

(Received 14 December 2004 / Accepted 24 October 2005)

Abstract : The research was conducted to characterize of Rh-Pd-Pt TWC with a double-layer washcoat for gasoline vehicle. The physical characteristics on surface of catalyst were inspected by BET, SEM and TEM. The characteristics of catalytic reaction were examined by the TPD/TPR and CO-pulse chemisorption. The catalyst 6Hx(0.35×11×3) showed superior conversion performance after hydrothermal aging process, which was due to small difference of the surface area between the fresh and the aged catalyst. The CO-chemisorption and surface area were superior in the 600 cpsi catalyst than other catalysts, this catalyst also shown the higher conversion efficiency of the exhaust emissions. From the TPR test, the conversion performance of the aged catalyst was decreased by the agglomeration and sintering of the PM and metal oxides. From the TPD result, it was found that the NO chemisorption was happed on the bottom-layer washcoat with Pd, and the NO chemisorption was re-happened on the upper-layer washcoat with Pt and Rh in the desorption process.

Key words : Gasoline engine(가솔린 엔진), Three-way catalyst(삼원촉매), Double-layer washcoat(이중층 워시코트), Precious metal(귀금속), Characterization(반응특성)

1. 서 론

세계 각국의 자동차 배출가스 규제는 매년 강화되어 가고 있다. 최근 가솔린자동차의 삼원촉매 후처리장치는 모든 배출가스의 정화율을 99 % 이상 처리하도록 요구하고 있다.¹⁾ 그러나 가솔린자동차의 공연비제어는 자동차의 급격한 속도 및 부하 변화에 대응하여 삼원촉매의 최적 정화상태로 항상

제어된다고 할 수는 없다. 따라서 삼원촉매의 정화율을 극대화하기 위해서는 촉매의 산소저장능력 향상 등을 통해서 촉매활성 영역을 극대화할 필요가 있다.^{2,3)} 한편 냉시동시의 배출가스 저감 대책으로 엔진 배기매니폴드의 이중구조 공기단열, 배기매니폴드 근접촉매 채용^{4,5)} 및 촉매의 열용량 저하와, 촉매표면적 증대 등의 효과를 위해 담체 셀의 고밀도화⁶⁻⁸⁾가 진행되고 있다. 그리고 최근에 각 자동차사는 자동차의 보증기간 및 보증마일리지를 점차 늘리는 경향이다. 따라서 자동차 엔진은 물론이고 부

*To whom correspondence should be addressed.
bcchoi@chonnam.ac.kr

품들의 높은 내구성을 요구하고 있다. 그 중 삼원촉매의 내구성은 배출가스의 규제를 맞추기 위해서는 필수적이다.

삼원촉매는 산소저장능력 증대와 내구성 향상을 위해서 CeO₂와 ZrO₂ 등의 조촉매를 포함한 위시코트를 사용하고 있다.^{2,3,9,10} 그리고 위시코트의 구조도 종래의 단일층 구조에서 이중층 구조로 변화하고 있다.¹¹ 이중층 위시코트의 경우 상층과 하층에 각각의 귀금속을 담지 함으로서 기존의 인접한 귀금속 간의 상호작용^{14,15}에 의한 합금화와 같은 열화와 이동(migration), 응집(agglomeration)으로 인한 귀금속의 분산도 저하를 막을 수 있고, 각 위시코트 층의 선택적 반응성을 극대화할 수 있다. 이전 연구에서 가솔린자동차용 삼원촉매로서 Rh-Pd-Pt 귀금속의 적절한 비율과 이중층 위시코트를 채택한 삼원촉매의 배출가스 정화성능평가를 모델가스 반응실험 및 엔진실험을 통하여 실시하였다.¹¹ 그러나 정화성능 평가만으로는 복잡한 구조의 삼원촉매의 반응 특성을 이해하는 것은 부족하였다.

본 연구에서는 촉매의 표면 구조의 관찰과 반응 특성 실험을 통해서 이중층 위시코트의 tri-metal 삼원촉매의 열적열화(hydrothermal aging)와 촉매반응 메커니즘을 규명하는 것을 목적으로 한다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1 촉매준비

이중층 위시코트의 Rh-Pd-Pt 삼원촉매의 담체는 셀밀도 400, 600 그리고 900 cell/in²(cpsi) 벌집형 코데라이트를 사용하였다. 이중층의 위시코트는 γ -Al₂O₃에 조촉매(Ce, Zr, La 등)를 첨가하여 각 층의 기능성을 달리하여 구성하였고, 상층 위시코트에 귀금속 촉매 Pt와 Rh을 담지하고, 하층 위시코트에 Pd를 담지하였다.

열화촉매의 성능 평가를 위해서, 실험실 열화모드(hydrothermal aging)에서 열화를 실시하였다.^{4,5,11} 한 사이클의 실험실 열화모드는 UCC (under body catalyst)의 경우 64,000 km의 주행거리에 상응한다.^{4,5}

촉매들의 표기는 담체의 셀밀도와 위시코트의 구성 및 귀금속의 담지비 순서로 다음 예와 같이 표기

하기로 한다. 6Hx (0.35×11×3), 6H는 담체의 셀 밀도 (cell/in², ×100H), x는 이중층 위시코트의 구성 (washcoat1(상층) + washcoat2(하부), y는 x와 다른 이중층 위시코트 구성), 0.35는 Rh loading 량(g/L), 11은 Pd/Rh비, 3은 Pt/Rh비를 각각 나타내고 있다.

2.2 촉매 표면 관찰 및 반응특성 분석

촉매의 BET 표면적은 질소의 물리적 흡착(Auto-Sorb-1, Quantachrom)에 의해 측정하였다. 샘플촉매는 300°C의 1×10⁻⁶ torr 진공상태에서 오염물질을 제거하고 -190°C에서 질소를 흡착하였다.

촉매 표면의 관찰은 주사전자현미경(SEM, JSM-5400, JEOL Co.)을 사용하여 위시코트 표면과 셀 단면을 관찰하였다. 촉매 열화의 진행에 따른 귀금속 입자의 거동을 관찰하기 위해서 투과전자현미경(TEM-2000FXII, JEOL Co.)을 사용하였다. TEM 분석을 위한 샘플은 위시코트 내의 귀금속 입자들의 거동을 관찰하기 위하여 그라인딩과 딥플링 그리고 Ar⁺ 이온밀링을 통해서 귀금속을 담지하고 있는 일정 두께의 위시코트를 제외한 코데라이트 담체와 위시코트 일정 부분을 제거하였다.

승온탈리법(TPD, Temperature programmed desorption)과 승온환원법(TPR, Temperature programmed reduction) 분석은 촉매의 활성에 대한 반응특성을 파악할 수 있다. TPD/TPR 계측(ZetonAltamira, AMI-90)에 사용한 촉매시료의 무게는 0.5g이다.^{4,5}

Fig. 1은 CO-화학흡착 실험장치로, 촉매를 넣을 수 있는 촉매 샘플튜브와 펄스로 흡착가스를 일정량 주입할 수 있는 dosing loop로 구성된 8 포트의 가스주입기, 고진공 터보펌프와 압력계로 구성된다. 촉매시료용 석영튜브는 약 16ml이며 전기로에 의해서 온도조절이 가능하다. 가스 주입기는 일정한 압력과 체적의 흡착가스 CO를 샘플튜브에 주입가능하도록 2.5ml의 dosing loop가 연결된 8 포트의 가스주입기를 사용하고 있다. 샘플 튜브와 dosing loop 시스템 내의 고진공을 유지하기 위하여 1차 터보펌프와 2차 로터리 베인펌프(V70LP, Varian Co.)를 사용하여 1.5 × 10⁻¹⁰ torr의 고진공을 유지한다. 샘플 튜브와 dosing loop에서 압력측정은 0-1.5 bar의 절대압력 범위에서 ±0.04 %F.S. 정밀도의 압력센서(PMP 4070, Druck Co.)를 이용한다.

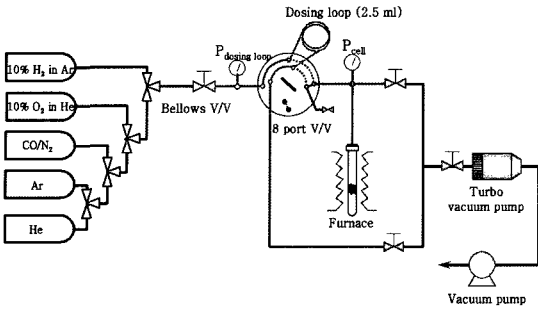


Fig. 1 Apparatus of CO-pulse chemisorption

샘플튜브의 촉매는 350°C에서 각각 1시간 동안 산화와 환원반응을 시킨다. 전처리 과정 후 1시간 이상 고진공상태를 유지하여 잔류가스를 소기하였다. 상온에서 dosing loop에 일정압력으로 장전된 2.93 %의 CO/N₂ 가스를 초기 고진공상태의 샘플튜브에 일정 펄스로 공급한다. 촉매표면에 화학흡착된 CO 분자의 양은, CO의 표면흡착으로 발생하는 미소압력 감소를 계산하고, 이 압력과 계측한 압력차를 이상기체 상태방정식에 적용하여 계산한다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 삼원촉매의 물리적 특성

본 연구의 이해를 돕기 위해서 선행 연구의 정화 성능 평가 결과 중에서 THC 정화성능 결과¹¹⁾를 표 1에 예시하였다.

촉매의 비표면적은 촉매표면의 활성점 수의 수용능력을 판가름하는 기본적인 물성치이다. Fig. 2는 담체의 셀밀도 600 cpsi의 6Hx(Rh-Pd-Pt) 촉매의 BET 표면적을 나타내고 있다. 담체 셀밀도 600 cpsi 촉매들 중에서, 6Hx(0.35×11×3) 촉매(THC LOT₅₀=290°C @ 6cyc. aged)와 함께 가장 우수한 저온활성을 나타낸 6Hx(0.35×9×3) 촉매(THC LOT₅₀=296°C @ 6cyc. aged)¹¹⁾가 65 m²/g 으로 가장 넓은 표면적을 나타내고 있다. 6Hx(0.35×11×3) 촉매의 경우 52 m²/g의 표면적으로 다른 촉매와 큰 차이는 보이지 않는다. 따라서 6Hx(Rh-Pd-Pt) 촉매 중 6Hx(0.35×11×3) 촉매가 가장 우수한 저온활성을 보이는 것은 촉매 표면적의 영향보다는 귀금속의 담지비 때문일 것으로 판단된다. Fresh 상태의 촉매 중 6Hx(0.35×9×1)을 제외한 촉매들은 거의 동일한 수준의 BET이며,

Table 1 Light-off temperature of THC on the double layer TWC

Catalyst	tot. PMs (g/lit.)	Fresh		6cyc. aged	
		LOT ₈₀	LOT ₈₀	LOT ₈₀	LOT ₈₀
6Hx(0.35×9×1)	3.88	344	-	-	-
6Hx(0.35×9×3)	4.59	294	-	403	-
6Hx(0.35×11×1)	4.59	348	-	-	-
6Hx(0.35×11×3)	5.3	318	370	-	-
6Hx(0.35×13×1)	5.3	334	-	375	-
6Hy(0.35×11×3)	5.3	- (400)	-	431(467)	-
6Hy(0.54×9×3)	7	- (385)	-	394(493)	-
6Hy(0.54×11×3)	8	- (387)	-	478(493)	-
6Hy(0.54×13×1)	8	- (387)	-	433(477)	-
6Hy(0.54×13×3)	9	- (390)	-	- (507)	-
9Hy(0.54×14×1)	8.5	(392)	-	409(430)	-
9Hx(0.6×11×3)	9.1	(382)	-	421(448)	-
9Hy(0.6×11×3)	9.1	(355)	359(455)	-	-
9Hx(0.6×14×1)	9.7	(430)	-	427(447)	-
9Hx(0.6×14×3)	10.9	(397)	-	399(490)	-

- : not measure, () parenthesis: results of model gas reaction.

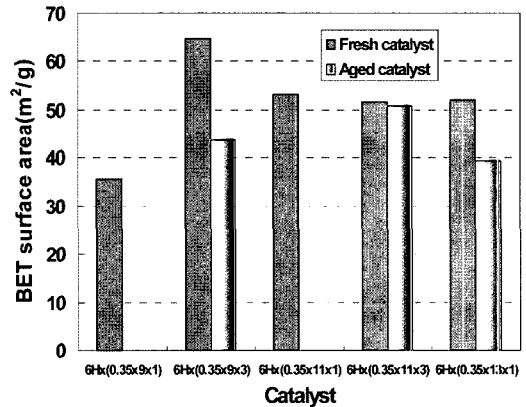


Fig. 2 BET surface areas of the fresh and 2 cycles aged 6Hx(Rh-Pd-Pt) catalysts of 600 cpsi substrate

fresh 촉매에서 귀금속 담지량 변화는 표면적 변화에 큰 영향을 미치지 않았다.

열화모드에서 2사이클 열화된 촉매의 표면적은 큰 차이를 보이지 않으나 6Hx(0.35×11×3) 열화촉매가 50.9 m²/g로 가장 넓은 촉매 표면적을 나타내고 있다. Fresh 상태에서 가장 큰 촉매 표면적을 보였던 6Hx(0.35×9×3) 열화촉매의 경우는 44 m²/g으로 fresh 상태에서와 21 m²/g의 큰 차이를 나타내고 있다. 이전 연구¹¹⁾의 저온활성 평가 결과와 비교하면

촉매 비표면적은 직접적인 관련을 보이고 있다.

담체의 셀밀도가 증가된 900 cpsi의 9H(Rh-Pd-Pt) 촉매의 표면적을 Fig. 3에 나타낸다. 9Hy(0.6×11×3) 촉매(THC LOT₅₀=285°C @ 6cyc. aged)의 표면적이 51 m²/g로 가장 크게 나타나 가장 우수한 저온활성 성능을 나타내었다.¹¹⁾ 900 cpsi 담체의 촉매 중 귀금속 담지량이 가장 많은 9Hy(0.6×14×3) 촉매는 30 m²/g 정도로서 낮은 비표면적을 나타내었다. 또한 9Hx(0.6×11×3) 촉매는 워시코트의 구성이 다른 9Hy(0.6×11×3) 촉매와 거의 비슷한 수준인 49 m²/g의 표면적으로 Hx와 Hy의 워시코트 조성의 차이에 의한 영향은 크지 않다. 셀밀도 900 cpsi의 촉매의 경우, fresh 촉매의 촉매활성에 촉매 표면적이 영향을 미친 것으로 판단된다.

열화모드 6사이클의 열화촉매의 경우 촉매들의 표면적은 25 m²/g의 정도로 fresh 촉매와 비교하여 표면적은 50 % 이상의 감소하였다. 또한 담체의 셀밀도 600 cpsi의 삼원촉매에서 2사이클의 열화모드를 적용한 Fig. 2와 비교하면 900 cpsi의 9H(Rh-Pd-Pt)의 6사이클 열화 촉매는 상당한 표면적의 감소를 보이고 있다.

Fig. 4는 셀밀도에 따른 이중층 워시코트의 코팅 상태를 SEM 이미지로 나타내고 있다. 담체의 셀밀

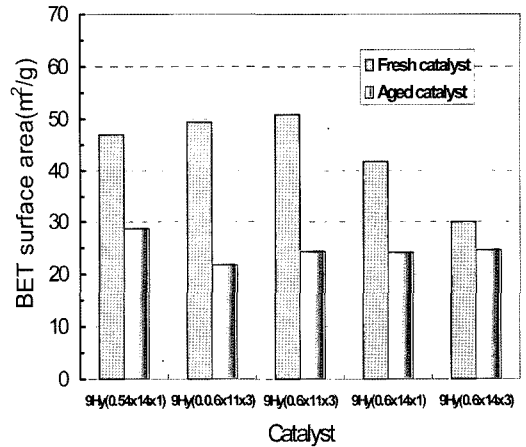


Fig. 3 BET surface areas of the fresh and 6 cycle aged 9Hx(Rh-Pd-Pt) catalysts of 900 cpsi substrate

도 증가에 따라서 워시코트의 코팅 층이 상당히 얇아져서 900 cpsi 담체에서 상층과 하층 워시코트의 두께는 대략 50 μm로 400 cpsi 촉매의 30 % 그리고 600 cpsi 촉매의 40 % 정도이며, 워시코트의 경계는 안정적으로 유지되고 있다.

Fig. 5는 수분을 포함한 산화분위기의 900°C 고온에서의 촉매 열화모드 사이클 진행에 따라서 워시코트의 조직 변화를 나타내고 있다. 열적 열화에 의해서 담체와 워시코트내의 기공이 성장하였고, 각

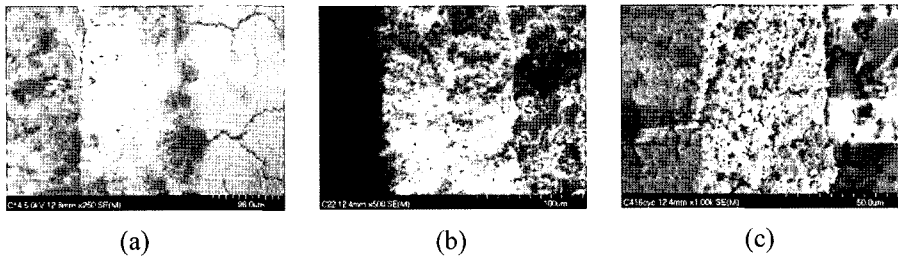


Fig. 4 Double-layer washcoat by SEM on the cell density of substrates. (a) 400 cpsi, (b) 600 cpsi, (c) 900 cpsi

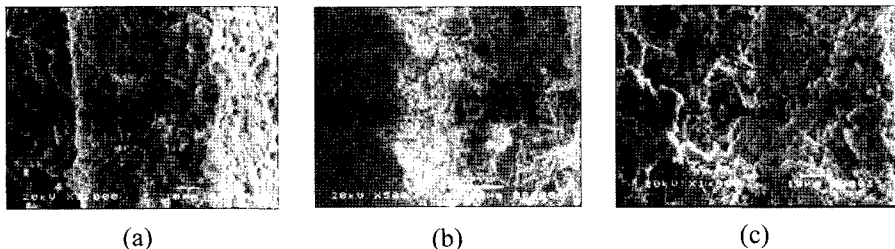


Fig. 5 The collaps of the substrate and washcoat at 6Hy(0.35×11×3) catalyst on the hydrothermal aging mode by SEM. (a) fresh, (b) 2 cycle, (c) 6 cycle aged catalyst

각의 경계층이 불규칙적으로 나타나고 있다.

촉매의 열적 열화에 의해서 위시코트 중의 세리아(CeO_2)와 같은 금속산화물이 동일 성분끼리의 이동(migration)과 응집(agglomeration) 및 소결(sintering)에 의해서 입자가 성장하는 과정에서 미세기공들이 파괴되어 촉매 표면적이 감소하는 현상을 Fig. 5에서 확인할 수 있다. 따라서 열적 열화에 취약한 금속산화물 Ce의 열적 안정제로서 Zr을 함께 담지⁹⁾하고, $\gamma-Al_2O_3$ 의 표면적 감소를 저지하기 위해서 La와 Ba 같은 조촉매를 첨가하기도 한다.^{12,13)}

Fig. 6은 촉매의 열적, 화학적 열화에 대한 귀금속 거동의 TEM 이미지이다. 열화전의 촉매 귀금속은 (a)와 같이 5-10 nm의 작은 입자들이 고루 분산되어 있다. 그러나 열화과정을 통해서 작은 귀금속 입자들의 응집과 소결, 귀금속 입자들의 성장으로 귀금속 분산도가 저하된다. 2 사이클의 열화모드에서 미세 귀금속 입자는 소결로 성장하여 20-30 nm의 입자로 응집하고 있다. 4 사이클에서는 귀금속 입자의 응집이 다시 소결하여 100 nm 이상의 거대입자로 성장하고 있다.

3.2 삼원촉매의 반응 특성

촉매활성에 직접 관여하는 귀금속 입자의 분산도와 활성점들의 영향을 파악하기 위해서 화학흡착 실험을 수행하였다. CO의 화학흡착은 분산도 산출과정에서의 가정(화학량론, CO/PM=1)과 복합적인 촉매의 구성 때문에 정화성능에 직접 비례하지는 않지만, 활성금속에 화학흡착하는 CO의 총분자량이 활성 사이트수에 비례하므로 촉매의 정화성능을

어느 정도 예측할 수 있다.

Fig. 7과 8은 6H(Rh-Pd-Pt) 촉매와 9H(Rh-Pd-Pt) 촉매의 활성금속들에 화학 흡착한 CO의 몰수를 나타내고 있다. 촉매의 저온활성에 대해서 가장 우수한 정화성능¹¹⁾을 보였던 6Hx($0.35 \times 11 \times 3$)과 9Hy($0.6 \times 11 \times 3$) 촉매는 각각 5.1과 3.6 $\mu\text{mol/g}$ 으로 가장 많은 CO의 흡착량을 나타내고 있다.

Fig. 7의 6Hx(Rh-Pd-Pt) 촉매의 경우 하층의 Pd의 담지량이 같고, 상층의 Rh-Pt 중 Pt 담지량이 많은 촉매의 CO 흡착이 우수하다. 위시코트 상층의 Pt가 다른 귀금속들보다 화학흡착에 유리한 것으로 판단된다. Pt의 담지량과 적정 Pd/Rh 담지비에 따른 CO 화학흡착량의 분포는 Fig. 8에서도 관찰되고 있다. 따라서 tri-metal 삼원촉매의 구성에 있어 귀금속 담지비의 최적 값이 존재한다.

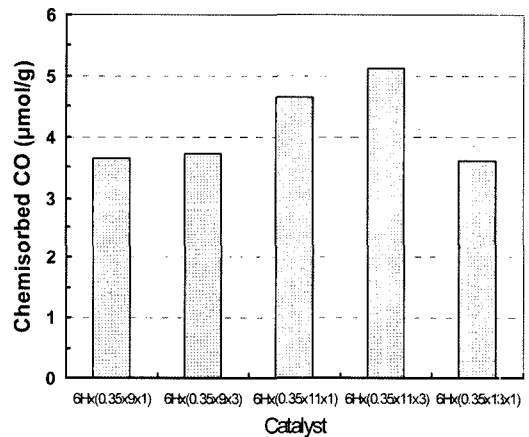


Fig. 7 The amount of the chemisorbed CO by CO-pulse chemisorption on the 6Hx(Rh-Pd-Pt) catalysts

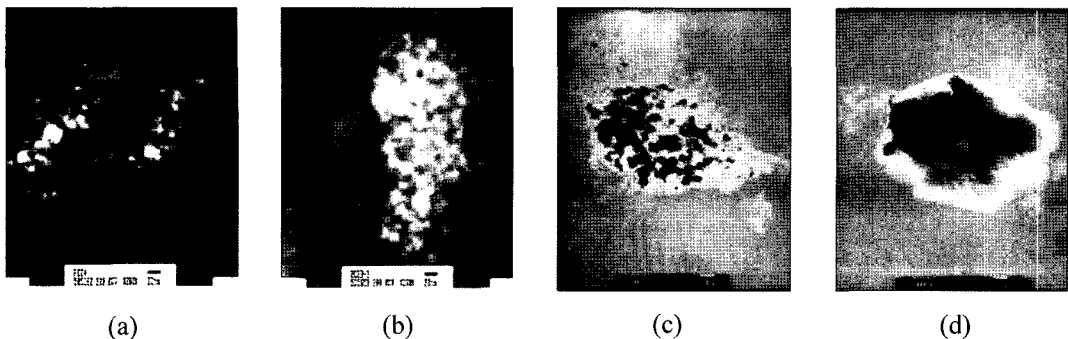


Fig. 6 The deactivation of PMs at 6Hy($0.35 \times 11 \times 3$) catalyst on the hydrothermal oxidative aging mode by TEM. (a) fresh catalyst, (b) 2 cycle, (c, d) 4 cycle aged catalyst

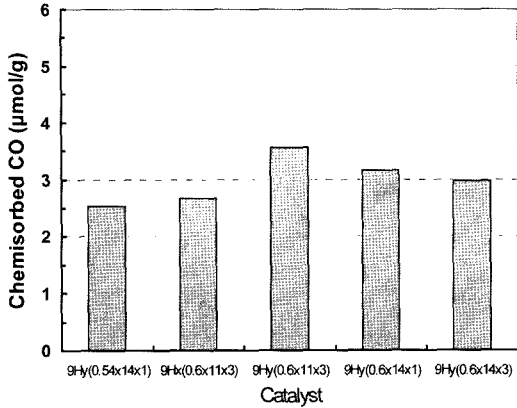


Fig. 8 The amount of the chemisorbed CO by CO-pulse chemisorption on the 9Hy(Rh-Pd-Pt) catalysts

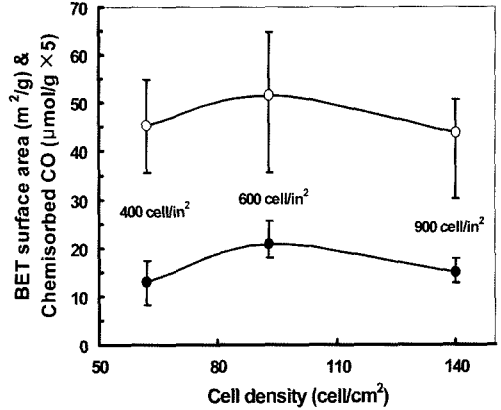


Fig. 9 The BET surface areas (○) and the amount of the chemisorbed CO by the CO-pulse chemisorption (●) versus the cell density of the substrate

Fig. 7-8의 결과를 비교하면 900 cpsi의 9Hy(Rh-Pd-Pt) 촉매들은 600 cpsi의 6Hx(Rh-Pd-Pt) 촉매들 보다 전체 귀금속 담지량이 많음에도 불구하고 50% 정도 적은 CO 흡착량을 보이고 있다. 이 결과는 6Hx와 9Hy 촉매가 서로 다른 위시코트 구성을 하고 있어 그 정확한 원인을 찾기 힘들다.

셀밀도에 따른 CO-화학흡착량은 900 cpsi 보다 600 cpsi가 더욱 높게 나타나고 있다. 이와 같이 촉매 활성점의 수가 담체 셀밀도 그리고 귀금속 담지량의 증가와 반비례하는 현상은 BET 표면적의 결과에서도 찾아볼 수 있다.

Fig. 9는 담체 셀밀도에 따른 BET 표면적과 CO-화학흡착의 결과를 보이고 있다. 담체 셀밀도 600 cpsi의 촉매에서 촉매의 표면적과 CO 화학흡착에 따른 촉매 활성점들이 가장 크게 나타났고 400 cpsi와 900 cpsi는 비슷한 수준으로 낮게 나타나고 있다. 이러한 결과는 귀금속 담지량과 위시코트의 조성의 차이에 의한 영향은 위에서 언급한 것처럼 크게 작용하지 않고, 담체 셀밀도 증가에 따른 위시코트 두께의 감소가 영향을 미친 것으로 추측된다. 900 cpsi 담체의 상층과 하층의 위시코트 두께는 400 cpsi 촉매의 30% 그리고 600 cpsi 촉매의 40% 수준인 50 μm 정도이다.

고 셀밀도 담체에 위시코트의 박막화로 적은 용적의 위시코트에 과다한 귀금속의 담지는 귀금속의 분산도와 미세기공의 발달을 저하시켜 위와 같은 결과를 나타낸 것으로 판단된다. 그러나 고 셀밀도

담체와 귀금속 담지량의 증가는 담체의 적은 열용량으로 인해서 주위의 열에너지를 촉매 활성화 에너지로 전환하는 빠른 응답성은 촉매의 정화성능에 기여한다.

이중층 위시코트 tri-metal 삼원촉매의 귀금속 구성과 위시코트 구성차이에 의한 촉매의 표면활성을 NO-TPD를 통해서 파악하였다. Fig. 10은 6Hx(Rh-Pd-Pt)의 fresh 촉매의 NO-TPD 결과를 나타내고 있다. 주요 NO 탈리피크는 150°C와 250°C부근에서 그리고 450°C와 750°C부근에서 나타나고 있다. 좀더

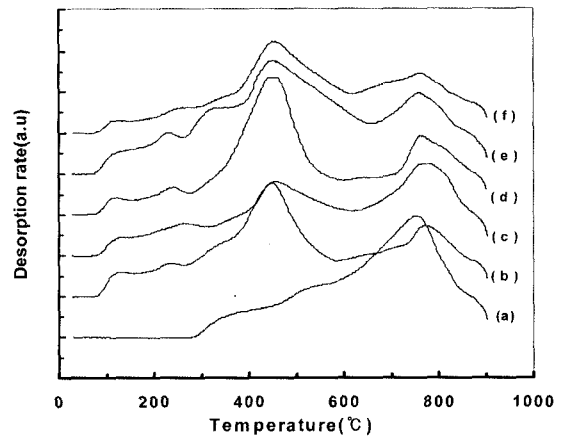


Fig. 10 NO-TPD curves for the fresh catalyst; (a) 6Hx(0.35×9×3) no absorbed NO; (b) 6Hx(0.35×13×1); (c) 6Hx(0.35×11×3); (d) 6Hx(0.35×11×1); (e) 6Hx(0.35×9×3); (f) 6Hx(0.35×9×1), the adsorption of 2.39% NO/N₂ at room temperature

자세히 관찰하면 몇몇의 피크는 그 주위 피크들과 중복되어 나타나고 있다. 이것은 tri-metal을 담지한 이중층 구조에서 각 흡착점들의 탈리 특성이 복합적으로 나타나기 때문이다.

Fig. 10에서 (a)는 TPD를 위한 전처리 과정에서 H₂에 의해서 환원된 6Hx(0.35×9×3) 촉매에 NO 대신에 불활성 가스 N₂를 공급하고 유통가스로 헬륨을 이용한 TPD 결과이다. 따라서 이 탈리곡선은 NO 성분을 나타내지 않고 금속산화물과 알루미늄의 격자 산소 그리고 질산염으로 추정할 수 있다. (a)의 750°C 주위의 피크는 온도 증가에 따라서 위시코트 산화물과 위시코트와 귀금속들의 상호반응에 의한 것으로 보인다.

(b)-(e)는 6Hx(Rh-Pd-Pt) 촉매에 흡착된 NO의 탈리를 나타내고 있다. 각 촉매들의 피크는 280°C 이하의 저온부와 450°C 및 750°C 부근의 고온부에서 공통적으로 나타나고 있다. 활성점에서 NO 흡착의 세기 즉, 탈리를 위한 활성화에너지의 크기를 나타내는 탈리온도는 동일한 조성을 갖는 귀금속과 위시코트의 촉매에서 동일한 경향을 나타나고 있다. 그러나 흡착에 대한 활성점의 수를 나타내는 탈리강도는 촉매를 구성하는 성분의 담지량에 따라서 서로 다르게 나타나고 있다. 6Hx(Rh-Pd-Pt) 촉매의 각 활성점에서의 NO의 흡착량은 귀금속의 담지비의 차이 그리고 위시코트의 조촉매와의 상호작용의 차이에 따라서 흡착량의 차이를 보이고 있다.

(a)-(f)에서 770°C 고온의 피크들의 강도 차이는 정화성능¹¹⁾의 차이와 일치하였다. 탈리곡선에서 촉매의 정화성능 차이와 동일한 경향을 나타내는 770°C의 피크와 450°C의 피크는 연쇄적인 반응으로 해석할 수 있다. 즉 이중층의 위시코트 구조에서 NO의 흡착은 전체 귀금속 담지량의 대부분을 차지하는 하층의 Pd에 의해서 흡착되고 상층 위시코트를 경유하는 탈리과정(450°C)에서 귀금속 Rh와 Pt에 재 흡착되어 탈리(770°C)되는 것으로 판단한다.

이상과 같이 이중층 위시코트 tri-metal 삼원촉매의 촉매반응은 각 귀금속들의 활성에 의한 반응특성과 위시코트의 이중층 구조에 따른 반응특성들이 복합적으로 나타나고 있다.

Fig. 11은 귀금속 담지비와 위시코트 구성을 달리

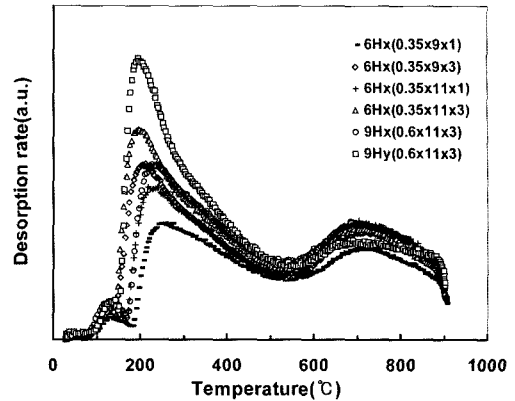


Fig. 11 CO-TPD curves for the (Rh-Pd-Pt) catalysts; the adsorption of 2.93 % CO/N₂ at room temperature

한 촉매의 CO-TPD 결과이다. TPD 곡선들은 130, 220 그리고 700°C 부근에서 두드러진 피크를 나타내고 있다. 탈리온도 220°C 부근의 피크는 위시코트의 금속산화물 특히 CeO₂와 귀금속과의 상호작용에 의해서 촉매 귀금속에 선형결합으로 흡착된 CO의 탈리를 나타내고 있다. 여기서의 CO와 귀금속과의 선형결합은 상층 위시코트에 Pt 담지량이 많은 촉매들이 CO의 선형결합에 유리하게 작용하여 전체 귀하여 높은 피크를 나타나고 있고, 촉매의 정화성능 차이와 유사한 결과를 나타내었다. 또한 700°C 부근의 피크는 환원상태의 위시코트에 이중결합한 수소의 탈리와 담체로부터 탈수산화(de-hydroxylation)에 의해 생성된 수분과 세리아에 의해 생성된 수소에 의한 것이다.³⁾

Fig. 12는 6Hx(Rh-Pd-Pt) 촉매에서 우수한 정화성능을 나타낸 촉매를 중심으로 각 층에서의 귀금속 활성과 열화촉매에서의 촉매반응을 파악하기 위한 TPR 결과를 나타내고 있다. TPR은 산화귀금속의 환원에 의한 수소 소비율을 나타내고 있다. TPR 실험의 전처리 과정에서 촉매는 400°C에서 O₂에 의해서 산화되었다.

(a)와 (b)의 환원곡선에서 환원피크는 95°C와 115°C에서 관찰된다. 이 피크는 하층 위시코트에 담지된 귀금속 Pd와 위시코트의 금속산화물과의 상호작용하고 있는 활성점에서 환원에 의한 결과이다. (b) 촉매보다 귀금속 Pd가 많은 (a)는 20°C 정도 낮은 환원피크를 나타내고 피크 이후 완만한 기울기를

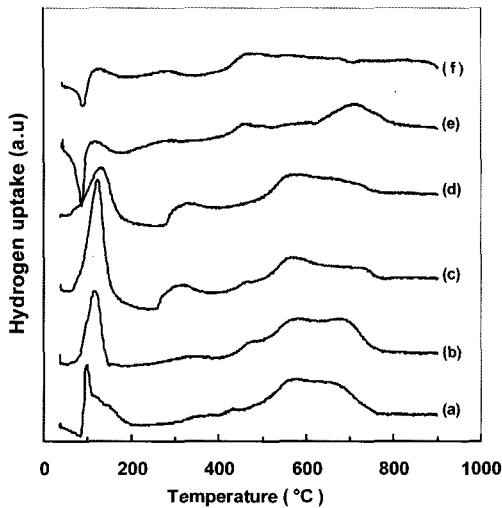


Fig. 12 TPR curves for the fresh and aged catalysts; following the oxidation of O₂ at 400°C. (a) bottom layer washcoat with Pd of 6Hx(0.35×11×3); (b)bottom layer washcoat with Pd of 6Hx(0.35×9×3); (c) 6Hx(0.35×11×3); (d) 6Hx(0.35×9×3); (e) 2 cycle aged 6Hx(0.35×11×3); (f) 2 cycle aged 6Hx(0.35×9×3)

갖는 것을 볼 수 있다. 이것은 귀금속 Pd의 우수한 저온활성과 그리고 Pd과 금속산화물과의 접촉에 의한 상호작용에 의한 결과를 잘 보여주고 있고, 워시 코트에서 촉매 (a)의 귀금속 Pd가 (b)보다 더 균일한 분산도를 나타내고 있는 것이다.

곡선 (c)와 (d)는 상층과 하층 워시코트에 담지된 산화상태의 귀금속들에서 환원을 나타내는 하나의 환원피크를 보이고 있다.^{12,13)} 촉매온도 125°C의 환원피크는 하층 워시코트에 Pd만이 존재한 경우보다 고온에서 나타나고 있다. 알루미늄 워시코트에 담지된 귀금속 Rh는 귀금속 Pt보다 저온에서 환원성이 크다는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 따라서 다른 귀금속 보다 환원반응 온도가 더 높은 Pt의 영향으로 약간 고온부에서 세 귀금속의 환원특성이 중첩되어 나타났다.

촉매의 정화성능 평가에서 거의 동일한 성능을 보였던 (c)와 (d)에서 120°C 부근의 환원피크를 비교하면, (d)의 피크 강도는 낮고 온도범위는 더 넓게 나타났다. 이것은 (d)의 귀금속 활성점은 더 적으나 귀금속과 접촉하고 있는 워시코트의 금속산화물이 활성점으로서 잘 발달된 것으로 보인다. 따라서 산화된 귀금속과 금속산화물 사이의 강한 상호반응이

촉매의 성능에 큰 영향을 미친 것으로 판단된다.

(e)와 (f)의 열화촉매의 경우, PtO, Rh₂O₃ 그리고 PdO 형태의 활성점,²⁾ 즉 결정형의 금속산화물 수의 감소로 피크강도가 감소한다. 120°C 부근의 환원피크 이후에 완만한 기울기를 보이는 것은 촉매의 열적 열화에 따라서 귀금속과 상호작용이 감소하여 금속산화물에서 해리된 수소의 흡착 때문인 것으로 판단된다. 이 결과로부터 촉매의 열적 열화는 응집을 통한 귀금속의 소결과 함께 조촉매와 귀금속의 상호반응의 감소가 진행됨을 알 수 있다.

4. 결론

가솔린자동차용 이중층 워시코트 tri-metal TWC의 열적 열화에 의한 촉매의 물리적 거동 및 반응특성 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 셀밀도 600 cpsi 담체의 fresh 촉매의 경우, 촉매 구성에 따른 귀금속 담지량과 워시코트 조성의 차이는 촉매의 표면적에 큰 영향을 미치지 않는다.
- 2) 고 밀도 셀의 담체 900 cpsi 촉매에서 촉매들의 표면적 증가는 정화성능 증가와 일치한다.
- 3) 촉매담체의 셀밀도 증가에 따른 워시코트의 코팅층 두께의 감소는 촉매열화(hydrothermal aging) 조건에서 담체의 미세 세공의 붕괴, 기공의 성장, 워시코트 층 경계의 감소 그리고 귀금속의 소결을 증가시켜 정화성능의 저하로 이어진다.
- 4) CO-pulse 화학흡착 실험결과, 상층 워시코트의 Pt 담지량은 CO 흡착량과 비례하였다. 또한 담체 셀밀도에 따른 CO의 화학흡착량은 BET 표면적과 동일하게 600 cpsi 담체의 촉매에서 가장 많다.
- 5) NO-TPD 결과에서, 이중층의 워시코트 구조에 의해서 하층 워시코트의 Pd에 일부 흡착된 NO는 탈리과정에서 상층의 Rh와 Pt에 재흡착한다.
- 6) CO-TPD 결과에서, 귀금속과 CO의 선형결합은 귀금속 분산도가 높은 촉매에서 증가하였고, 이 현상은 촉매의 저온활성에 비례한다.

후 기

이 논문은 2002년 G7 차세대자동차사업에 의해 수행되었다.

References

- 1) S. Matsumoto, "Recent Advances in Automobile Exhaust Catalysts," Catalyst Today, Vol.90, pp.183-190, 2004.
- 2) P. S. Lambrou, "Dynamics of Oxygen Storage and Release on Commercial Aged Pd-Rh Three-way Catalysts and Their Characterization by Transient Experiments," Applied Catalysis, Vol.54, pp.237-250, 2004.
- 3) M. Boraro, M. Vicario, C. Leitenberg, G. Dolcetti and A. Trovarelli, "The Use of Temperature-programmed and Dynamic/ Transient Method in Catalysis; Characterization of Ceria-based, Model Three-way Catalysts," Catalyst Today, Vol.77, pp.407-417, 2004.
- 4) B. C. Choi, J. W. Jeong and K. J. Myong, "A Study on the Development of Advanced Three-Way Catalyst for Low Emission Vehicle," The 16th ICE Symposium, Japan, pp.151-156, 2000.
- 5) J. W. Jeong and B. C. Choi, "Improvement of Performance and Durability of Three-Way Catalyst for Low-Emission Vehicles," JSME Int. J. Vol.45, No.2, pp.392-398, 2002.
- 6) D. S. Lafyatis, N. S. Will and A. P. Martin, "Use of High Cell Density Substrates and High Technology Catalysts to Significantly Reduce Vehicle Emissions," SAE 2001-01-0502, 2001.
- 7) J. Schmidt, A. Waltner and G. Loose, "The Impact of High Cell Density Ceramic Substrates and Washcoat Properties on the Catalytic Activity of Three Way Catalyst," SAE 1999-01-0272, 1999.
- 8) S. Ichikawa, T. Takemoto, H. Sumida and Y. Loda, "Development of Low Light-Off Three Way Catalyst," SAE 1999-1-0307, 1999.
- 9) F. Dong, A. Suda, T. Tanabe, Y. Nagagi, H. Sobukawa, H. Shinjo, M. Sugiura, C. Descorme and D. Duprez, "Dynamic Oxygen Mobility and a New Insight into the Role of Zr Atoms in Three-way Catalysts of Pt/CeO₂-ZrO₂," Catalyst Today, Vol.93, pp.827-832, 2004.
- 10) J. Kaspar, P. Fornasiero and M. Grazzini, "Use of CeO₂-based Oxides in the Three-way Catalysis," Catalyst Today, Vol.50, pp.285-298, 1999.
- 11) B. C. Choi, J. W. Jung, G. S. Son and M. G. Jung, "Effects of the Precious Metal Composition in the Double Layer Wash-coat Tri-metal TWC for Low Emission Vehicles," SAE 2003-01-1873, 2003.
- 12) H. S. Gandhi, G. W. Graham and R. W. McCabe, "Automotive Exhaust Catalysis," J. of Catalysis, Vol.216, pp.433-442, 2003.
- 13) J. Kaspar, P. Fornasiero and N. Hickey, "Automotive Catalytic Converters: Current Status and Some Perspectives," Catalysis Today, Vol.77, pp.419-449, 2003.
- 14) J. G. Nunan, W. B. Williamson and H. J. Robota, "Impact of Pt-Rh and Pd-Rh Interactions on Performance of Bimetal Catalysts," SAE 950258, 1995.
- 15) E. Jobson, O. Hjortsberg and L. Andersson, "Reactions Over A Double Layer Tri-metal Three-Way Catalyst," SAE 90801, 1990.