

## 알칼리 토금속/희토류 금속 원소의 첨가가 백금 : 로듐 삼원촉매의 내열성에 미치는 영향

장보혁<sup>†</sup> · 김철호 · 오영삼\* · 김수단\*\* · 이재의

아주대학교 화학공학과

\*한국가스공사 연구개발원

\*\*산업자원부 기술표준원

(2000년 4월 25일 접수, 2001년 1월 10일 채택)

## Effect of Alkaline Earth/Rare Earth Addition on the Heat Resistance of Pt : Rh Three Way Catalysts

Bo-Hyuk Jang<sup>†</sup>, Chul-Ho Kim, Young-Sam Oh\*, Soo-Dan Kim\*\* and Jae-Eui Yie

Dept. of Chem. Eng., Ajou Univ., Suwon, Kyunggi 590-170, Korea

\*Korea Gas Corporation R&D Center, Ansan, Kyunggi 425-150, Korea

\*\*Agency for Technology and Standards, MOCIE, Kyunggi, 2 Joongang, Kwacheon 427-760, Korea

(Received 25 April 2000; accepted 10 January 2001)

### 요 약

기본 삼원촉매인 PtRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 세륨을 첨가하여 표준 삼원촉매인 PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 만들고, 표준 삼원촉매인 PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 알칼리 토금속/희토류 금속 원소를 각각 첨가하였을 때 이들 첨가 원소들이 촉매의 내열성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 이 시험을 위해 촉매 시료를 950 °C에서 100 hr동안 열화시킨 후 자동차 모의가스 반응시험을 통해 Light-off온도 (T<sub>50%</sub>)와 CO, HC(탄화수소), NO<sub>x</sub>의 전환율 변화를 시험하였고, BET, SEM을 이용하여 특성변화를 관찰하였다. PtRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 세륨을 첨가한 경우 고온에 노출되면 세륨이 귀금속과 소결되는 현상 및 알루미늄과 화합물(CeAlO<sub>3</sub>)을 형성함으로 인하여 회박 조건(λ=1.03)에서 CO와 HC의 활성과, 과농 조건(λ=0.97) 및 양론 조건(λ=1.00)에서 NO<sub>x</sub>의 활성이 심하게 감소되는 것으로 나타났다. PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 알칼리 토금속(Mg, Ca, Sr, Ba)과 희토류 금속(La, Nd) 원소를 첨가하여 열화시킨 경우, 바륨의 열 안정성이 가장 우수하였으며 네오디뮴, 스트론튬, 란타넘의 순서로 내열효과가 있었다. 그러나 칼슘은 소결 방지에 거의 기여를 못하였고, 마그네슘은 열에 의한 귀금속 및 알루미늄과의 소결이 가속되어 활성이 이들 원소의 첨가 전보다 오히려 저하되었다.

**Abstract** – The effect on the heat resistance of the catalysts has been studied upon the addition of cerium to basic three way catalyst(PtRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and of alkaline earth/rare earth metal to the standard three way catalyst(PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Light-off temperature and three way conversion rate were evaluated with the simulated automotive exhaust gas mixture of H<sub>2</sub>, CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, NO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> over fresh catalyst and over the aged one at 950 °C for 100 hours. The prepared catalysts were characterized utilizing BET and SEM. The addition of cerium to the PtRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst severely reduced the oxidation of CO and hydrocarbon under the lean condition(λ=1.03) and the reduction of NO<sub>x</sub> under the rich(λ=0.97) or stoichiometric condition(λ=1.00) due to sintering of cerium with the precious metals and producing of CeAlO<sub>3</sub> compound with alumina. When alkaline earth(Mg, Ca, Sr or Ba) or rare earth metal(La or Nd) was added to PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and aged, catalyst with barium showed the highest catalytic activity with the best thermal stability, and neodymium, strontium and lanthanum added catalysts had the higher activities in the order. However, calcium addition to the catalyst had little effect on the thermal stability, showing a little higher catalytic activity with the standard catalyst. Magnesium added catalyst was extremely deactivated compared to the standard catalyst due to the enhanced sintering with precious metal and alumina.

Key words: Three Way Catalyst, Heat Resistance, Alkaline Earth, Rare Earth

<sup>†</sup>E-mail: BoHyuk.Jang@HSengelhard.com

## 1. 서 론

가솔린 자동차의 배기가스에 대한 규제가 강화되면서 초기에는 점화 시기 조정과 배기가스 재순환 등과 같이 엔진의 개조와 배기 시스템의 개선 등 종합적인 제어 시스템이 연구되었다. 그러나 이후 규제가 더욱 강화되면서 상기 방법들로는 이에 맞출 수 없어 삼원촉매가 적용되기 시작하였다. 삼원촉매는 배기가스의 농도 및 온도조건 등이 크게 변하는 비정상 상태에서도 CO, HC 및 NO<sub>x</sub>를 규제치 이하로 제거해야 하며, 자동차가 16만 km(10만 mile)를 달릴 때까지 고속이나 급격한 가속 등에 의한 배기가스의 고온 노출에도 촉매의 활성 및 선택도가 유지될 수 있는 내구성을 유지해야만 한다. 이외에도 연료나 엔진오일 혹은 연료 첨가제에 포함된 Pb, P 및 S 등에 의한 피독에도 내성을 갖추고 있어야 한다.

현재 자동차 촉매용으로 300 또는 400 cell/in<sup>2</sup>(cps)의 일체형(monolith type) 촉매가 대부분을 차지하고 있다. 삼원촉매의 활성물질로 가장 많이 사용하고 있는 것은 백금족 원소 중 Pt, Pd 및 Rh인데 이들 귀금속 원소들이 고가임에도 불구하고 널리 사용되는 이유는 내구성 및 내독성이 우수하기 때문이다. 귀금속이 아닌 원소로는 전이원소에 속하는 Ti, V, Cr, Mn과 철족 원소인 Fe, Co, Ni, Cu 등이 있으나 백금족 원소에 비해 내구성, 내열성이 떨어지며 연료 중의 황에 의해 피독되기 쉽고 담체와 반응하여 쉽게 비활성화 되기 때문에 이러한 비금속만으로 삼원촉매에 적용이 어려운 것으로 알려져 있다[1]. 삼원촉매에서 귀금속의 조합은 산화 및 환원 성분이 모두 포함되어 있어야 하므로, 일반적으로 Pt-Rh, Pd-Rh, Pt-Pd-Rh으로 구성된다. 이 중에서 Rh이 많이 포함되어 촉매의 light-off 성능과 NO<sub>x</sub> 정화율이 상당히 향상되나 가격이 비싸 경제성이 떨어지기 때문에 Rh 사용량을 최소화하는 방안이 모색되어져 왔다[2]. 그리고 Pt는 Pd에 비해 피독에 강하고 포화 탄화수소의 정화에 효과가 크므로 현재 자동차의 배기가스 정화를 위한 삼원촉매로 Pt-Rh 촉매가 가장 많이 적용되고 있다. 그리고 Pt-Rh은 Pt나 Rh이 단독으로 사용할 때보다 촉매 성능이 월등히 좋아진다[3].

Pd-Rh 촉매는 Pd가 HC의 light-off 성능개선 및 열변형에 강한 장점이 있어 엔진 가까이 사용되나, 반면 NO<sub>x</sub> 제거 성능이 약해지고 공연비 창(A/F window)이 좁아지며 피독에 의한 비활성화가 문제점으로 지적되고 있다[4]. 이외에도 코팅기술의 향상 및 연료 정제기술의 발전으로 Pd 만을 이용하여 같은 효과를 기대하는 연구도 이루어지고 있다[5].

삼원 촉매의 단점은 공연비 창이 좁다는 것이므로, 산소 저장물질인 세룰 등을 첨가하여 이러한 단점을 극복해 보려는 노력들이 이루어지고 있다. 삼원촉매에 CeO<sub>2</sub>, NiO, ReO<sub>2</sub> 등의 산화물이나, ZrO<sub>2</sub>, PrO<sub>x</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 도포된 CeO<sub>2</sub>를 함유하는 촉매는 높은 산소저장능력과 열 안정성 및 촉매성질을 향상시키는 역할을 한다고 알려져 있다[6-8]. Cooper 등[9]은 Rh 및 Pt-Rh 촉매에 Ce 또는 Ce-Ni를 첨가하였을 때 CO의 회박 조건과 NO<sub>x</sub>의 과농 조건에서 전환율을 상당히 높일 수 있었는데, Ce이 Ce-Ni보다 전반적으로, 특히 양론 조건에서 우수하다고 발표한 바 있다.

촉매가 고온에 노출되면 알루미늄, 귀금속 및 비금속간에 서로 반응하여 스핀넬(M<sup>2+</sup>M<sub>2</sub><sup>3+</sup>O<sub>4</sub>)을 형성하거나, γ-알루미나나 α-알루미나로 상변화를 일으키므로 표면적이 급격히 감소하여 성능이 떨어지며, Rh은 600 °C 이상에서 강한 금속-지지체 상호작용(strong metal support interaction)에 의해 γ-알루미나의 결 표면으로 침투되어 촉매의 활성이 떨어지는 것으로 알려져 있다. 촉매에서 내열성을 확보하기 위한 방안으로 활성물질과 알루미늄과의 화합물의 생성을 막기 위해 비금속의 첨가에 따른 효과를 기대하기 위한 연구들이 수행되고 있다. 이러한 연구들에 대한 대표적인 성분으로서 Ce, Ba, Sr, La, Nd, Y 등을 들 수 있으며[9, 10], 최근에는 Zr 첨가와 Ce-Zr 및 Ce-Zr-Y의 복합산화물에 대한 시도도 이루어지고 있다[11].

본 연구에서는 장시간 고온에 견딜 수 있는 자동차 배기가스 정화용

촉매를 개발하기 위해 기본 삼원촉매인 PtRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매의 소결에 의한 활성저하 특성과 Ce 첨가영향을 알아보고, 또한 Ce이 첨가된 표준 삼원촉매인 PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 알칼리 토금속 원소 중 Mg, Ca, Sr, Ba과 희토류 금속 원소 중 La, Nd의 첨가가 촉매 내열성에 미치는 영향을 알아보고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 삼원촉매의 제조

본 연구에서의 기본 삼원촉매로 Pt와 Rh의 비율을 5 : 1로 하고 Pt와 Rh의 담지량이 알루미늄을 기준으로 1.4 wt%가 되도록 PtRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매를 제조하였다. 촉매의 제조방법은 γ-알루미나(Condea SBa-150)에 Pt 및 Rh 용액을 사용하여 Pt와 Rh의 비율을 5 : 1을 합침시키고, 여기에 만들고자 하는 촉매의 성분구성에 따라 알맞은 비금속을 첨가한 후, 다시 ball mill에서 12시간 분쇄하여 90% 평균 입도가 8-10 μm인 슬러리를 제조하였다. 삼원촉매에서 공연비 창을 넓혀주는 것으로 알려진 Ce 첨가의 영향을 알아보기 위하여 PtRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 대하여 CeO<sub>2</sub>가 40 wt%가 되도록 한 표준 삼원촉매인 PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 제조하였다. 또한 표준 삼원촉매인 PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 내구성 및 활성증가를 목적으로 알칼리 토금속 원소인 Mg, Ca, Sr, Ba 및 희토류 금속 원소인 La, Nd를 첨가하여 촉매를 제조하였다. 알칼리 토금속 및 희토류 금속 원소가 포함된 촉매들은 PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 대해 이들 산화물의 성분이 각각 7 wt%가 되도록 하였다. 즉 PtRh-CeBa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대해 BaO가 7 wt%가 되도록 하였다.

이들 시료를 만들기 위해 전구체로 H<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub> 용액(Heesung Engelhard Co.), Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 용액(Heesung Engelhard Co.), ceria(CeO<sub>2</sub>, Engelhard Co.), magnesium nitrate hexa-hydrate[Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Yakuri Pure Chemicals Co., Ltd.], calcium nitrate tetra-hydrate[Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, Shinyo Pure Chemicals Co., Ltd.], strontium nitrate 용액[Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Engelhard Co.], barium acetate 용액[Ba(OAc)<sub>2</sub>, Engelhard Co.], lanthanum nitrate 용액[La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Engelhard Co.], neodymium nitrate 용액[Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Engelhard Co.]을 사용하였다.

촉매 담지는 400 cps 코디어라이트(2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2MgO · 5SiO<sub>2</sub>) 담체를 사용하였고, 담지시 잉여의 슬러리는 air knife를 사용하여 불내었다. 이후 150 °C로 10분 동안 건조시킨 후 500 °C의 연속로(continuous oven)에서 2시간 동안 소성시켰다. 귀금속 용액의 농도는 ICP(Inductively Coupled Plasma)(Jobin Yvan Co.)를 이용하여 확인하였다. Fresh 촉매 시료는 core drill을 사용하여 φ24×66 mmL의 크기로 만들었고, aged 촉매는 이를 tube furnace(Linderberg Co.)내에 장입시킨 후, 공기를 100 ml/min로 흘리면서 950 °C로 100시간 동안 유지시켜 제조하였다.

### 2-2. 활성시험

촉매 활성시험은 고정층 반응기를 사용하였다. 분석기는 Horiba사(일)의 model MEXA-8120으로서 NDIR 방식에 의해 CO, CO<sub>2</sub>를, FID 방

Table 1. Precious metal and base metal loading rate of three way catalysts

Catalyst description	Precious metal and promoter
PtRh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.4 wt% of Pt and Rh, Pt/Rh=5/1
PtRh-Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PtRh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 40 wt% CeO <sub>2</sub>
PtRh-CeMg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PtRh-Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7 wt% MgO
PtRh-CeCa/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PtRh-Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7 wt% CaO
PtRh-CeSr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PtRh-Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7 wt% SrO
PtRh-CeBa/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PtRh-Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7 wt% BaO
PtRh-CeLa/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PtRh-Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7 wt% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
PtRh-CeNd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PtRh-Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7 wt% Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

식에 의해 HC를, CLD 방식에 의해 NO<sub>x</sub>를, MPD 방식에 의해 O<sub>2</sub>를 분석할 수 있는 기기를 내장하고 있다. 이를 이용해 촉매의 삼원 전환율과 light-off 온도(T<sub>50%</sub>)를 측정함으로써 촉매의 성능을 평가하였다. 시험은 자동차 모의 가스를 사용하여, fresh 촉매들과 950 °C로 100시간 열화시킨 aged 촉매들 위에서 온도를 400 °C까지 10 °C/min로 올리면서 light-off 온도를 측정하였고, 이후 온도를 400 °C로 유지시키면서 λ를 1.03(희박 조건), 1.00(양론 조건), 0.97(과농 조건)로 바꾸면서 CO, HC 및 NO<sub>x</sub>의 전환율을 측정하였다. 이때 λ의 정의 및 판정식은 다음과 같다[12].

λ의 정의 = 배 가스 중 실제 산소 몰수/연료를 연소하는데 필요한 산소 몰수

= 실제 공연비/이론 공연비

[단, 공연비(A/F) = 연소 공기의 중량/연료의 중량]

공기가 연료보다 과잉(lean)인 분위기일 때

$$\lambda = 1 + d(4.79 + 0.948n)/(1 + 0.25n)(100 - 4.79d):$$

단, d(수정 잔여 산소농도) =  $-\{ (2/3 \cdot a + 9b) - (1/2 \cdot c + d) \}$ 이고,

연료가 공기보다 과잉(rich)인 분위기일 때

$$\lambda = 1 + a(4.79 + 0.948n)/(1 + 0.25n)(200 + 3.79a):$$

단, a(수정 CO 농도) =  $2\{ (2/3 \cdot a + 9b) - (1/2 \cdot c + d) \}$ 이다.

여기서 a는 vol% CO, b는 vol% HC, c는 vol% NO<sub>x</sub>, d는 잔여 vol% O<sub>2</sub> 농도이고, 이 실험에서 사용한 HC의 조성이 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 4/1이고, n값은 C 하나당 H의 개수이므로 2.133이다.

자동차 모의 가스들은 자동차 배기가스와 유사한 성분을 갖도록 여러 종류의 가스들을 혼합하여 Table 2와 같은 조건으로 반응기에 공급되며 공연비(λ) 값을 변화시킬 때에는 산소와 질소량을 조정하여 총 유량을 20 Nl/min로 반응기에 유입시켜 VHSV를 40,000 hr<sup>-1</sup>로 유지하였다. 이

후 반응기 내부에 있는 히터에 의해 가열된 후 촉매 층을 통과하면서 반응을 하게 되며, 이 반응가스는 수분을 제거시킨 후 분석기로 유입된다.

### 2.3. 촉매 물성 분석

열처리에 의한 촉매의 비표면적 변화율을 알아보기 위해, Table 1과 같이 세륨, 알칼리 토금속 및 희토류 금속 원소를 첨가하여 500 °C에서 2시간 소성한 fresh 촉매들과, 이것들을 다시 950 °C에서 100시간 열화시킨 aged 촉매들의 비표면적을 측정하기 위해 BET 장비(Micromeritics: 2200A)를 이용하였는데, 전처리 조건으로 250 °C에서 45분간 탈착시킨 후 N<sub>2</sub>를 흡착시켜 측정하였다.

또한 위의 fresh 촉매들과 열화시킨 aged 촉매들의 소결된 상태 및 결 보기 구조를 살펴보기 위해 SEM(scanning electron spectroscopy) (JOEL: 5800)을 사용하였는데, 15 kV의 상태에서 3,000배의 배율로 분석을 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. Ce 첨가 영향

Table 3에 PtRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 대해 삼원촉매의 활성인 과농 조건(λ=0.97), 양론 조건(λ=1.00), 희박 조건(λ=1.03)에서 CO, HC 및 NO<sub>x</sub>의 삼원 전환율과 light-off 온도(T<sub>50%</sub>)에 관하여 나타내었다. 이 시험 조건에서 fresh PtRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 활성은 매우 우수함을 알 수 있다. 희박 조건에서의 CO, HC 산화율과, 과농 조건에서의 NO<sub>x</sub> 환원율은 거의 100%이었다. 일반적으로 쓰이는 Pt와 Rh의 담지량은 0.7-2.1 wt%이나, PtRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 귀금속 양은 1.4 wt%로 충분한 양의 활성점이 존재하기 때문으로 여겨진다. Fresh PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 fresh PtRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 비해 과농 조건에서의 CO 산화율과 희박 조건에서의 NO<sub>x</sub> 환원율이 다소 높아졌다. CO 및 HC가 50% 전환되었을 때의 온도인 light-off 온도(T<sub>50%</sub>)도 PtRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 CO 및 HC가 각각 229 °C 및 235 °C인데 비해 PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 222 °C 및

Table 2. Concentration and condition of automotive simulation gas

Gas	Concentration	Flow rate(Nl/min)	Analyzer full range
CO/H <sub>2</sub> (75/25%)	CO: 1.0%, H <sub>2</sub> : 0.33%	0.24	3%
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (2.4/0.6%)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 2,400 ppmc <sup>1)</sup> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> : 600 ppmc	0.6	5,000 ppmc
NO (5%)	300 ppm	0.108	500 ppm
CO <sub>2</sub>	10%	1.8	16%
O <sub>2</sub>	1.6%(λ=1.03)	0.288	5%
	1.1%(λ=1.00)	0.198	
	0.6%(λ=0.97)	0.108	
N <sub>2</sub>	Balance	14.964	-
		15.054	
		15.144	
H <sub>2</sub> O	-	2.0 <sup>2)</sup>	-
Total		20 Nl/min	

<sup>1)</sup>1 ppm = 3 ppmc

<sup>2)</sup>2.0 Nl/min = 1.61 cc/min

Table 3. Effect of cerium addition to PtRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on fresh and aged TWC activity

Catalyst description		Three-way conversion(%)									T <sub>50%</sub> (°C)	
		CO			HC			NO <sub>x</sub>			CO	HC
		λ=0.97	λ=1.00	λ=1.03	λ=0.97	λ=1.00	λ=1.03	λ=0.97	λ=1.00	λ=1.03		
Fresh	PtRh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	86	97	100	97	100	99	100	100	26	229	235
	PtRh-Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90	98	100	97	100	99	100	100	29	222	234
Aged	PtRh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26	51	99	2	8	79	71	80	51	343	357
	PtRh-Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34	48	65	1	2	16	33	51	48	358	377

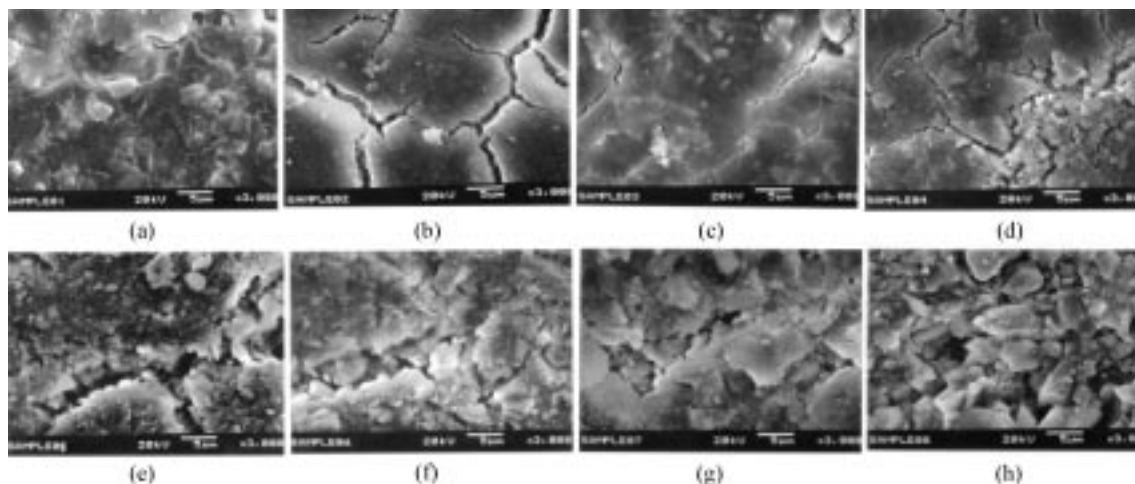


Fig. 1. SEM micrographs for fresh and aged(at 950 °C for 100 hr) three way catalysts.

(a) fresh PtRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) fresh PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) fresh PtRh-CeMg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) fresh PtRh-CeBa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (e) aged PtRh-/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (f) aged PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (g) aged PtRh-CeMg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (h) aged PtRh-CeBa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

235 °C로서 세륨이 첨가된 촉매가 CO의 초기 저온 활성이 조금 좋아진 것으로 나타났다. Nunan 등[13]은 '세륨이 알루미늄 표면에 귀금속의 분산성을 향상시키고, water gas shift 반응( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ )을 촉진시켜 CO 산화반응이 향상되어 촉매의 활성을 증진시킨다'고 하였다. 이외에도 Cuif 등[14]은 '세륨이 steam reforming 반응( $\text{HC} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ )을 촉진시키고, 귀금속을 산화상태로 유지시켜 Pt를 안정화시키며 환원조건에서 Pt와 Rh는 쉽게 환원되어 CO, HC 및 NO<sub>x</sub>를 제거시키는 성능이 향상된다'고 하였다.

950 °C에서 100 hr동안 열화시킨 aged PtRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 활성이 상당히 저하되었다. 귀금속 중 백금을 공기분위기의 900 °C에서 열화시키면 약 50 nm의 큰 입자로 소결되고[3], 로톱은 600 °C 이상에서 알루미늄과 반응하여 aluminum rhodate 화합물을 형성한다[15]. 그러므로 Table 6에서 보는 바와 같이 fresh 및 aged 촉매의 비표면적 변화율은 61%(24.2 → 9.5 m<sup>2</sup>/g)로서 비표면적이 급격히 감소하게 되고, Fig. 1(a), (e)의 SEM 사진에 나타나 있는 것과 같이 소결이 진행되어 입자가 커졌기 때문이다. Fresh 촉매에 비해 HC의 전환율 감소는 CO 및 NO<sub>x</sub>의 전환율 감소보다 더 심각하게 일어나는 것으로 나타났다. Aged PtRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우 회박 조건( $\lambda=1.03$ )에서의 CO 산화율은 100%에서 99%로, HC 산화율은 99%에서 79%로, 과농 조건( $\lambda=0.97$ )에서의 NO<sub>x</sub> 환원율은 100%에서 71%로 감소하였다. 그러나 과농 조건( $\lambda=0.97$ )에서의 CO 산화율은 86%에서 26%로, HC 산화율은 97%에서 2%로 매우 크게 감소하였다. 그러나 회박 조건( $\lambda=1.03$ )에서의 NO<sub>x</sub> 환원율은 26%에서 51%로 증가하였는데, 이는 aged 촉매상에서 흡착되었던 CO 및 HC 중 일부가 탈착되면서 NO<sub>x</sub>와 반응하기 때문인 것으로 여겨진다.

Aged PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매도 같은 경향을 보이고 있으며, 전반적으로 CO, HC 및 NO<sub>x</sub>의 전환율의 감소가 aged PtRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 비해 매우 크게 나타났다. Fresh PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 비해, aged 촉매에서 회박 조건( $\lambda=1.03$ )에서의 CO 산화율은 100%에서 65%로, HC 산화율은 99%에서 16%로, 과농 조건( $\lambda=0.97$ )에서의 NO<sub>x</sub> 환원율은 100%에서 33%로 활성 감소 폭이 매우 큰 것으로 나타났다. Table 6에서 보는 바와 같이 fresh 및 aged 촉매의 비표면적 변화율은 PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 60%(19.6 → 7.8 m<sup>2</sup>/g)로서 PtRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 거의 비슷하였다. 그러나 Fig. 1(b), (f)의 SEM 사진을 살펴보면 세륨이 첨가된 aged PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 PtRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다 소결과정이 좀더 진전된 것을 보여주고 있다. Shyu 등[16]은 '세륨이 주위의 알루미늄과 수소 분위기에서의 600 °C 이상에서나 800 °C 이상에서 CeAlO<sub>3</sub> 화합물을 형성한다'

고 하였다. Gandhi 등[17]은 '세륨은 활성 성분과 담체 성분과의 반응을 막아 내열성 향상에 기여하며, 활성 원소인 귀금속의 분산성 향상에도 효과가 있다'고 하였다. 그러나 세륨이 800 °C 이상에서는 열 안정성이 급격히 나빠지고 900 °C에서 소결이 일어나므로, 열에 의한 Pt와 Rh의 소결이나 알루미늄과 화합물 형성을 촉진시켜 활성을 감소시키는 것으로 여겨진다[9]. Aged PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매도 회박 조건( $\lambda=1.03$ )에서의 NO<sub>x</sub> 환원율은 29%에서 48%로 증가하는 것으로 나타났는데, aged PtRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 마찬가지로 과농 및 양론비 조건에서 흡착되었던 CO 및 HC가 NO<sub>x</sub>의 환원반응에 환원제로 쓰여졌기 때문으로 여겨진다.

또한 light-off 온도(T<sub>50%</sub>)도 aged PtRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우 fresh 촉매에 비해 CO 온도가 229 °C에서 343 °C로, HC 온도는 235 °C에서 357 °C로 110 °C 이상 올라 촉매의 light-off 성능이 매우 나빠졌다. 그리고 aged PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 CO 온도가 222 °C에서 358 °C로, HC 온도는 234 °C에서 377 °C로 130 °C 이상 나빠졌다. 그러므로 세륨을 첨가하여 열화시키면 세륨이 없는 경우보다 약 20 °C정도 light-off 활성을 감소시키는 것으로 볼 수 있다. 이는 위에서 설명한 바와 같이 세륨이 다른 원소와 화합물을 만들기도 하고, 950 °C에서 열처리 중 소결을 촉진시켰기 때문이다.

### 3-2. 알칼리 토금속 및 희토류 금속 원소 첨가 영향

알칼리 토금속 및 희토류 금속 원소 중 일부가 삼원촉매의 내구성 향상을 목적으로 사용되어지고 있으며, 이에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. Table 4에는 PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 알칼리 토금속 원소인 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨과 희토류 금속 원소인 란타넘, 네오디뮴 산화물을 각각 7 wt% 첨가했을 때의 삼원 전환율과 light-off 온도(T<sub>50%</sub>)의 시험 결과를 나타내었다.

PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 스트론튬, 바륨 또는 란타넘이 함유된 촉매들은 활성의 저하가 매우 적었는데, CO와 HC의 회박 조건( $\lambda=1.03$ )에서의 전환율은 전반적으로 1-3%정도 낮았고, NO의 과농 조건( $\lambda=0.97$ )에서의 전환율은 거의 같은 수준이었다. 마그네슘이 첨가된 PtRh-CeMg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 과농 조건( $\lambda=0.97$ )에서의 HC 산화율이 90%로 이와 같은 조건에서 PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 HC 산화율이 97%인 것에 비해 다소 활성의 감소가 일어났으나, NO<sub>x</sub>의 환원율은 동일하였다. 그러나 칼슘 또는 네오디뮴이 함유된 촉매는 활성의 저하가 크게 일어났는데, CO, HC 및 NO<sub>x</sub>의 삼원 전환율이 모두 떨어졌다. 이들 중에서 HC의 활성 감소가 가장 심하였고, 그 다음이 CO, 그리고 NO<sub>x</sub>의 순서였다. 특히 과

**Table 4. Effect of alkaline earth metal(Mg, Ca, Sr, Ba) and rare earth metal(La, Nd) addition to PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on fresh TWC activity**

Catalyst description (fresh catalysts)	Three-way conversion (%)									T <sub>50%</sub> (°C)	
	CO			HC			NO <sub>x</sub>			CO	HC
	λ=0.97	λ=1.00	λ=1.03	λ=0.97	λ=1.00	λ=1.03	λ=0.97	λ=1.00	λ=1.03		
PtRh-Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90	98	100	97	100	99	100	100	29	222	234
PtRh-CeMg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88	97	99	90	99	96	100	100	31	238	253
PtRh-CeCa/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75	86	91	76	83	83	90	89	25	214	220
PtRh-CeSr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88	97	100	95	99	98	100	100	30	217	229
PtRh-CeBa/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88	98	99	94	99	96	100	100	15	243	249
PtRh-CeLa/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88	97	100	96	99	98	100	100	31	256	269
PtRh-CeNd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83	93	97	86	91	92	96	96	32	242	253

농 조건(λ=0.97)에서의 활성 감소가 희박 조건(λ=1.03)에서의 활성 감소보다 훨씬 컸다. PtRh-CeCa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 PtRh-CeNd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 과농 조건(λ=0.97)에서 HC 전환율은 각각 76%와 86%로 PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 97%인데 비해 무려 21%와 11%나 활성 저하가 일어났는데, 칼슘의 경우가 더욱 활성을 저하시키는 것을 알 수 있다. 특히 PtRh-CeCa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 및 PtRh-CeNd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 모두 CO, HC 및 NO<sub>x</sub>의 희박 조건(λ=1.03)에서보다 과농 조건(λ=0.97)에서 활성 저하가 더 많이 일어났다. PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 알칼리 토금속 및 희토류 금속 원소를 첨가하여 500 °C로 2시간 소성한 후 활성 시험기에서 측정한 삼원 전환율의 활성 순위를 정리하면 다음과 같다.

Fresh 촉매의 삼원 전환율: none, Sr, Ba, La>Mg>>Nd>>Ca

Shinjo 등[18]은 600 °C에서 5시간 소성시킨 Pd 삼원촉매의 HC 활성에 대한 원소들의 첨가 영향에 대하여 ‘알칼리 토금속(Mg, Ca, Sr, Ba) 원소가 첨가되면 Pd 위에 전자 밀도가 커짐으로 인해 HC와의 화학흡착력이 약화되므로 촉매반응이 잘 진행되나, 알칼리금속(Li, Na, K, Cs) 원소가 첨가되면 Pd 위에 산소가 강하게 흡착되어 HC의 흡착을 방해하므로 반응이 잘 안 일어나게 되어 HC의 산화에 대한 활성순서는 다음과 같다’고 하였다.

HC 활성: Ba>Sr, Ca>Mg>none>Li>Na>K>Cs

위의 HC 활성 순서는 알칼리 토금속 원소가 첨가된 촉매들이 알칼리 금속 원소가 첨가된 촉매들 보다 활성이 높은 것으로 나타나, 600 °C에서 5시간 소성한 조건에서는 알칼리 토금속 원소들의 내열성이 우수하다는 것을 보여주고 있다. 본 논문의 실험과 Shinjo와의 알칼리 토금속 원소들의 활성 순위는 대체로 비슷하나 칼슘의 경우는 차이가 큰 것으로 나타났다. 이와 같은 활성 순위의 차이는 본 실험의 촉매 반응 온도가 400 °C이고 소성 온도가 500 °C인데 반해 Shinjo의 반응 온도는 300 °C이고 소성 온도는 600 °C로 다르며, 이외에도 반응 가스 조성 및

귀금속 종류의 차이와 비금속 원소(Ce)의 첨가여부 등이 서로 다르기 때문에 발생된 것이라고 생각된다.

삼원 전환율 실험결과에서와 달리 PtRh-CeCa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 CO 및 HC의 light-off 온도(T<sub>50%</sub>)는 각각 214 °C, 220 °C로써 여기서 시험한 촉매들 중 가장 낮아 저온 활성이 우수한 것으로 나타났으며, PtRh-CeSr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매도 매우 낮은 light-off 온도를 갖고있어 PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다도 좋은 성능을 나타내었다. 반면 PtRh-CeLa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 삼원 전환율이 좋았던 것과는 달리 CO 및 HC의 light-off 온도가 각각 256 °C, 269 °C로 가장 높았으며, PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 light-off 온도가 222 °C, 234 °C에 비해 약 35 °C가 상승되는 것으로 나타났다. 이외에 마그네슘, 바륨, 네오디뮴이 함유된 PtRh-CeMg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PtRh-CeBa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PtRh-CeNd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매들의 light-off 온도는 PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다도 15-20 °C 올라가는 것으로 나타났다. 그러므로 fresh 촉매에서 칼슘이 첨가된 촉매는 light-off 성능을 높이지만 삼원 전환율의 저하를 감수해야 되나, 스트론튬이 첨가된 촉매는 이 두 가지 성능을 모두 만족시키는 원소임을 알 수 있다. 이들 원소들의 첨가에 따른 light-off 성능 순위는 다음과 같다.

Fresh 촉매의 light-off 성능: Ca, Sr>none>Mg, Ba, Nd>>La

### 3.3. 알칼리 토금속 및 희토류 금속 원소의 내열성 효과

앞에서 설명한 알칼리 토금속 및 희토류 금속 원소를 포함한 fresh 촉매들에 대해 950 °C로 100시간 동안 열화시킨 후 Table 5에 나타난 바와 같이 삼원 전환율 및 light-off 온도(T<sub>50%</sub>) 시험을 행하였다. 이 결과 열화후 촉매들의 삼원 전환율을 Table 4의 fresh 촉매들의 시험결과와 비교하면 CO에 비해 HC 및 NO<sub>x</sub>의 활성이 크게 감소하는 경향을 보였으며, light-off 온도(T<sub>50%</sub>) 성능도 매우 나빠진 것으로 나타났다. 그러나 PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 비해 알칼리 토금속 및 희토류 금속 원소가 첨가된 촉매들이 PtRh-CeMg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 제외하고는 대체로 열화에 의한 활성 저하가 낮은 것으로 나타남으로써 이들 원소들이 내열성 향상

**Table 5. Effect of alkaline earth and rare earth addition to PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on aged TWC activity**

Catalyst description (aged catalysts)	Three-way conversion (%)									T <sub>50%</sub> (°C)	
	CO			HC			NO <sub>x</sub>			CO	HC
	λ=0.97	λ=1.00	λ=1.03	λ=0.97	λ=1.00	λ=1.03	λ=0.97	λ=1.00	λ=1.03		
PtRh-Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34	48	65	1	2	16	33	51	48	358	377
PtRh-CeMg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22	29	35	0	1	1	9	10	11	>400	>400
PtRh-CeCa/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23	50	97	3	23	74	31	55	42	359	377
PtRh-CeSr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75	85	98	3	29	79	49	65	36	348	366
PtRh-CeBa/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83	97	100	8	86	81	82	99	38	335	347
PtRh-CeLa/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68	83	98	2	23	82	43	53	24	335	350
PtRh-CeNd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76	91	99	14	56	81	51	72	27	329	352

에 기여하고 있다는 것을 보여주고 있다.

PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 스트론튬, 바륨, 란타넘 또는 네오디뮴을 첨가시켜 열화 처리한 후의 aged 촉매들은 aged PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다 활성 저하가 매우 적은 것으로 나타났다. Aged PtRh-CeSr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PtRh-CeBa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PtRh-CeLa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PtRh-CeNd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매들은 aged PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 비해 전체 영역조건에서의 CO 산화력과, 회박 조건( $\lambda=1.03$ ) 및 양론 조건( $\lambda=1.00$ )에서의 HC 산화력, 그리고 과농 조건( $\lambda=0.97$ ) 및 양론 조건( $\lambda=1.00$ )에서의 NO<sub>x</sub> 환원력에서 활성이 많이 향상되었으나, 과농 조건( $\lambda=0.97$ )에서의 HC 산화와 회박 조건( $\lambda=1.03$ )에서의 NO<sub>x</sub>의 환원에는 거의 활성을 보이지 못하였다. 회박 조건( $\lambda=1.03$ )에서의 CO의 전환율은 98% 이상으로 fresh 촉매의 전환율과 비슷하였고, HC의 전환율은 79% 이상으로 fresh 촉매보다 약간 전환율의 감소를 보였다. 이 수치는 aged PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 회박 조건( $\lambda=1.03$ )에서 CO가 65%, HC가 16%의 전환율을 보인 것에 비하면 매우 높은 활성을 나타내고 있다. 과농 조건( $\lambda=0.97$ )에서의 NO<sub>x</sub>의 전환율은 43-82%로 aged PtRh-CeBa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제외하고는 fresh 촉매에 비해 전환율의 저하가 컸다. 그럼에도 불구하고 aged PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 전환율이 33%인 것에 비해서는 높은 편이었다. HC나 NO<sub>x</sub>에 비해 CO의 전환율이 좋은 이유는 Sr, Ba, La, Nd 원소들이 삼원 촉매의 주 성분인 Pt, Rh과 세륨이 서로 소결하는 것을 막아 세륨이 water gas shift 반응을 촉진시켰기 때문으로 여겨진다. 여기서 시험한 촉매들 중에서 aged PtRh-CeBa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 다른 aged 촉매들 보다 모든 영역에서 활성이 우수하였는데, 특히 양론 조건( $\lambda=1.00$ )에서 CO, HC 및 NO<sub>x</sub>의 전환율에서 월등함을 보여주고 있다. Ichikawa 등[19]은 'Ba은 귀금속이 매장되지 않게 해주고 알루미나의 소결을 막아주는 유용한 물질이며, lean NO<sub>x</sub> 촉매처럼 NO<sub>x</sub> 흡수물질로 사용되어 NO<sub>x</sub> 정화율이 높아진다'라고 하였다. 그리고 aged PtRh-CeNd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 aged PtRh-CeSr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다, aged PtRh-CeSr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 aged PtRh-CeLa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다 과농 조건( $\lambda=0.97$ ) 및 양론 조건( $\lambda=1.00$ )에서 삼원 전환율이 약간 우수하였다. 그러나 회박 조건( $\lambda=1.03$ )에서는 CO 및 HC의 산화력이 거의 같게 나타났다. 그러므로 스트론튬, 바륨, 란타넘 및 네오디뮴은 백금, 로듐, 세륨 및 알루미나 간에 소결을 막아주는 역할을 하고 있음을 보여주고 있다. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 수증기의 분압이 높은 조건에서 알루미나의 열 안정성을 향상시키는 효과가 있다고 알려져 있다. Nunan 등[13]은 'Pt, Rh/CeO<sub>2</sub>에 La, Y 및 Nd를 doping한 촉매를 열화한 후에 활성이 심각하게 감소한다'고 하였으나 이 실험에서는 La와 Nd은 어느 정도 효과가 있는 것으로 나타났다.

PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 칼슘을 첨가하여 열화시킨 경우는 회박 조건( $\lambda=1.03$ )에서의 CO 및 HC의 산화력 증진에는 많은 도움을 주었으나 그 이외의 영역 조건에서는 거의 도움을 주지 못하였다. 이는 칼슘은 소결 방지 효과가 그리 크지 않다는 것을 나타낸다. 그리고 마그네슘이 첨가된 aged PtRh-CeMg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 전체 영역 조건에 걸쳐 CO, HC 및 NO<sub>x</sub>의 전환이 거의 이루어지지 않았다. Table 6에서 보는 바와 같이 fresh 및 aged PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 비표면적 변화율은 60%(19.6 → 7.8 m<sup>2</sup>/g)이었으나, 알칼리 토금속 원소가 첨가된 촉매 중 PtRh-CeBa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 비표면적 변화율은 31%(23.4 → 16.2 m<sup>2</sup>/g)로 가장 낮았으며 PtRh-CeSr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매도 33%(26.7 → 17.9 m<sup>2</sup>/g)로 매우 낮았다. 그러나 PtRh-CeMg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 및 PtRh-CeCa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 비표면적 변화율은 각각 73%(24.5 → 6.7 m<sup>2</sup>/g), 43%(24.5 → 13.9 m<sup>2</sup>/g)로 표면적의 감소가 매우 컸다. 알칼리 토금속 원소들(Mg, Ca, Sr, Ba)이 첨가된 aged 촉매들은 원자 반경이 작아질수록 활성저하가 커지고 있는데, Table 6에서 알 수 있듯이 표면적의 변화율이 클수록 촉매 활성의 감소가 커지고 소결이 심하게 일어난 것과 일치하고 있다. Fig. 1의 (c), (g)는 PtRh-CeMg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의, Fig. 1의 (d), (h)는 PtRh-CeBa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 fresh 및 aged 촉매의 SEM 사진이다. 여기서도 마그네슘이 함유된 촉매는 소결이 많이 진행된 것으로 나타났고, 바륨이 함유된 촉매는 귀금속, 세륨

Table 6. BET surface area of fresh and aged three-way catalysts

Catalyst description	BET surface area(m <sup>2</sup> /g)	
	Fresh(500 °C×2 h)	Aged(950 °C×100 h)
PtRh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.2	9.5(61%)
PtRh-Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.6	7.8(60%)
PtRh-CeMg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.5	6.7(73%)
PtRh-CeCa/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.5	13.9(43%)
PtRh-CeSr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.7	17.9(33%)
PtRh-CeBa/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.4	16.2(31%)
PtRh-CeLa/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.2	10.9(61%)
PtRh-CeNd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.7	11.2(60%)

및 alumina간에 소결을 방해하여 분자 결정 형태를 유지하는 것으로 나타났다. 회토류 금속 원소의 비표면적 변화율은 PtRh-CeLa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 61%(28.2 → 10.9 m<sup>2</sup>/g)이고, PtRh-CeNd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 60%(27.7 → 11.2 m<sup>2</sup>/g)로 PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 비표면적 변화율과 거의 비슷할 정도로 매우 컸지만, 두 촉매의 활성감소는 Table 5에서 보는 바와 같이 적은 것으로 나타났다. 이는 여기서 사용된 란타넘과 네오디뮴이 귀금속들과 알루미나 간에 소결 반응이 어느 정도 진행되었음에도 불구하고 활성을 유지하고 있다고 여겨진다. 위의 내용을 정리하면 PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 알칼리 토금속 및 회토류 금속 원소를 첨가하여 950 °C로 100시간 동안 열화시킨 후에 측정된 삼원 전환율에 대한 순위는 다음과 같이 나타났다.

Aged 촉매의 삼원 전환율: Ba>>Nd>Sr>La>>Ca>none>>Mg

이 활성순위는 앞 절에서 언급한 Shinjoh 등[18]의 알칼리 토금속에 대한 HC 산화 활성 순위와 다소의 차이는 있지만 거의 같은 경향을 보여주고 있다. 즉 Ba이 가장 우수하고 그 다음 순서로는 Sr, Ca이며 Mg이 가장 나쁜다. Nunan 등[13]은 '귀금속과 표면의 세륨이 동시에 synergistic 환원이 일어남으로써 활성이 높아지며, 회토류 금속 원소가 CeO<sub>2</sub>의 격자에 존재하게 되면 귀금속이 CeO<sub>2</sub> 격자로 이동하거나 또는 매장됨으로써 귀금속과 표면 세륨의 환원을 더디게 하여 활성의 감소가 일어나나, Ba이 첨가되면 높은 활성이 유지된다'고 하였다. 그리고 '회토류 금속 원소의 역할은 귀금속과 CeO<sub>2</sub>와의 반응과는 연관이 있으나, 귀금속과  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와의 반응과는 무관하고, 회토류 금속 원소의 첨가는 높은 차수의 alumina phase를 형성하여 담체를 안정화시키며, La은 CeO<sub>2</sub> 격자를 싸서 산소저장능력을 증진시킨다. 알칼리 토금속 원소의 첨가는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 안정화시키는데 Ba이 가장 많이 사용된다'고 하였다.

Aged 촉매들의 light-off 온도(T<sub>50%</sub>)는 fresh 촉매들에 비해 최소한 100 °C 이상 상승되었다. 이 중 PtRh-CeMg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 light-off 성능은, Table 4 및 5에서 보는 바와 같이, CO 및 HC가 각각 238 °C, 253 °C에서 모두 400 °C 이상으로 가장 많이 악화되었는데, 이는 Mg이 소결을 촉진시켜 삼원 활성이 거의 다 없어진 것과 일치한다. Fresh PtRh-CeCa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 light-off 온도는 여기에서 실험한 촉매들 중 가장 낮았었는데 950 °C로 열화한 결과 PtRh-CeMg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 다음으로 나빠졌다. 그러므로 칼슘도 촉매 활성 성분인 귀금속의 소결에 많이 기여하고 있다고 여겨진다. Aged PtRh-CeBa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PtRh-CeLa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 PtRh-CeNd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매들은 aged PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 비해 light-off 성능이 CO는 약 23 °C 이상, 그리고 HC는 약 25 °C 이상 향상됐다. 그러므로 aged 촉매들 중에서 바륨이 첨가된 촉매가 삼원 전환율뿐만 아니라 light-off 성능에서도 매우 우수한 촉매로 판명되었다. 그러나 aged PtRh-CeSr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 란타넘, 네오디뮴이 함유된 aged 촉매와 삼원 전환율은 비슷했었으나 light-off 성능은 CO, HC 모두 10 °C 이상 나빠졌다. Fresh 촉매들에서의 light-off 성능은 란타넘을 함유한 촉매가 가장 열등했고 스트론튬이 첨가된 촉매가 매우 우수하였는데, aged 촉매

에서는 이것과는 반대로 란타넘 및 네오디뮴을 함유한 촉매가 오히려 좋아졌다. 스트론튬은 고온에 노출된 후 저온 활성이 급격히 나빠진 것을 알 수 있다. 이들 원소들의 첨가에 따른 light-off 성능 순위는 다음과 같다.

Aged 촉매의 light-off 성능: Ba, La, Nd>Sr>Ca, none>>Mg

#### 4. 결 론

자동차 모사 배기가스를 사용한 시험에서 PtRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 세륨을 첨가한 PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 CO의 삼원 전화율과 light-off 온도 성능이 다소 향상되었다. 그러나 세륨이 첨가된 촉매를 950 °C로 100시간 열화시켰을 경우 PtRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 비해 활성의 감소가 심하게 일어났다. 이는 세륨이 귀금속 및 알루미늄과의 반응 등으로 소결을 촉진시켰기 때문이다.

PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 알칼리 토금속(Mg, Ca, Sr, Ba) 및 희토류 금속(La, Nd) 원소를 첨가시켜 500 °C로 소성시킨 fresh 촉매들의 활성을 비교한 결과 스트론튬, 바륨, 란타넘이 함유된 촉매가 약간의 삼원 전화율의 저하만 있었으나, 칼슘은 가장 많이 전화율의 감소가 있었고 그 다음으로 네오디뮴, 마그네슘의 순서로 감소가 있었다. 그러나 light-off 성능은 칼슘과 스트론튬이 매우 우수한 것으로 나타났다. 이 시험 결과를 정리하면 다음과 같다.

Fresh 촉매의 삼원 전화율: none>Sr, Ba, La>Mg>Nd>Ca

Fresh 촉매의 light-off 성능: Ca, Sr>none>Mg, Ba, Nd>>La

PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 알칼리 토금속 및 희토류 금속 원소를 첨가시켜 950 °C로 열화시킨 aged 촉매들의 활성을 비교한 결과 바륨이 함유된 촉매가 가장 우수하였고, 네오디뮴, 스트론튬 및 란타넘의 순서로 내열성에 대한 효과가 있었다. 이들 원소 중 스트론튬은 light-off 온도가 높아 저온 활성에 약한 면을 보여주고 있다. 그러나 칼슘을 첨가한 경우 내열성을 크게 증진시키지는 못하였고, 마그네슘의 첨가는 오히려 활성을 떨어뜨려 내열성에 전혀 기여를 못하는 것으로 나타났다. 그러므로 바륨, 네오디뮴, 스트론튬 및 란타넘이 첨가되면 fresh 촉매의 성능은 약간 감소되지만, 고온에 의한 노출에도 활성의 감소가 적어 내구성에 효과가 있었다. 그 결과 이들 원소들이 세륨과 알루미늄 및 Pt, Rh과의 소결을 방해함으로써 귀금속의 분산성을 좋게 하고 water gas shift 반응을 촉진시키게 된다. 이런 결과로 aged PtRh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 HC 및 NO<sub>x</sub>의 활성에 비해 CO의 활성이 크게 향상되었다. 이번 대한 실험 결과 아래와 같은 순서로 내열성에 효과가 있는 것으로 나타났다.

Aged 촉매의 삼원 전화율: Ba>>Nd>Sr>La>>Ca>none>>Mg

Aged 촉매의 light-off 성능: Ba, La, Nd>Sr>Ca, none>>Mg

#### 참고문헌

1. Dwyer, F. G.: "Catalysis Reviews 6," Marcel Dekker, N.Y., 261(1972).
2. Engeler, B. H., Koberstein, E. and Volker, H.: "Three-way Catalyst

- Performance Using Minimized Rhodium Loading," SAE 872097(1987).
3. Hu, Z., Allen, F. M., Wan, C. Z., Heck, R. M., Steger, J. J., Lakis, R. E. and Lynan, C. E.: *J. Catal.*, **174**, 13(1998).
4. Anderson, P. J. and Ballinger, T. H.: "Improvements in Pd : Rh Three Way Catalyst," SAE 1999-01-0307(1999).
5. Hepburn, J. S., Patel, K. S., Meneghel, M. G. and Gandhi, H. S.: "Development of Pd-only Three Way Catalyst Technology," SAE 941058 (1994).
6. Trovarelli, A., Leitenburg, C. and Dolcetti, G.: *Chemtech.*, **June**, 32(1997).
7. Tan, I., Yamamoto, M., Yamada, K. and Tanaka, H.: "Influence of Oxygen Storage Characteristics on Automotive Emissions," SAE 1999-01-1076 (1999).
8. Tanaka, H. and Yamamoto, M.: "Improvement in Oxygen Storage Capacity," SAE 960794(1996).
9. Cooper, B. J., Evans, W. D. J. and Harrison, B.: "Aspects of Automotive Catalyst Preparation, Performance and Durability," Catalysis and Automotive Pollution Control, Elsevier, N.Y., 117(1987).
10. Kubsh, J. E., Rieck, J. S. and Spencer, N. D.: "Cerium Oxide Stabilization: Physical Property and Three-way Activity Consideration," Catalysis and Automotive Pollution Control II, Elsevier, Amsterdam, 125(1991).
11. Nunan, J. G., Williamson, W. B. and Robota, H. J.: "Advanced TWC Technology using CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> Solid Solutions," SAE 960798(1996).
12. Mooney, J. J., Thomson, C. E. and Dettling, J. C.: "Three-Way Conversion Catalysts Part of the New Emission Control System," SAE 770365 (1977).
13. Nunan, J. G., Cohn, M. J. and Donner, J. T.: *Catalysis Today*, **14**, 277(1992).
14. Cuif, J. P., Blanchard, G., Touret, O., Marci, M. and Quemere, E.: "New Generation of Rare Earth Compounds for Automotive Catalysts," SAE 961906(1996).
15. Wan, C. Z. and Dettling, J. C.: "Rhodium-Support Interactions in Automotive Exhaust Catalysts," Catalysis and Automotive Pollution Control, Elsevier, N.Y., 369(1987).
16. Shyu, J. Z., Weber, W. H. and Gandhi, H. S.: *J. Phys. Chem.*, **92**, 4964 (1988).
17. Gandhi, H. S. and Shelef, M.: "The Role of Research in the Development of New Generation Automotive Catalysts," Catalysis and Automotive Pollution Control, Elsevier, N.Y., 199(1987).
18. Shinjoh, H., Isomura, N., Sobukawa, H. and Sugiura, M.: "Effect of Alkaline Addition on Hydrocarbon Oxidation Activities of Pollution Three-way Catalyst," Catalysis and Automotive Pollution Control IV, 83(1998).
19. Ichikawa, S., Takemoto, T., Sumida, H., Koda, Y., Yamamoto, K., Shigetsu, M. and Komatsu, K.: "Development of Low Light-off Three Way Catalyst," SAE 1999-01-0307(1999).