

Studies on the Catalytic Activity depending on the  
thermal property of Ceria on Pd-Only Three-Way  
Catalysts

신병선·배재호·정석진

경희대학교 화학공학과

## 1. 서 론

현재 가솔린 자동차는 Engine feedback control system에 의해서 fuel rich 및 fuel lean영역을 교차하면서 운전되고 있으며, oxygen sensor에 의해 A/F가 정교하게 조절되어 이론공연비영역 근처에서 운전되고 있다. 따라서, 가솔린 자동차의 배기가스 거동은 Oscillatory behavior를 나타내며, 이때 자동차 배기가스 정화용 촉매의 성능은 washcoat상의 10-30wt%로 첨가되는 ceria의 efficiency에 의해 크게 좌우된다고 보고되고 있다. 이미 보고된 바와 같이 Ceria는 noble metal dispersion 향상, alumina support의 thermal stability향상, water gas shift reaction증진, noble metal과의 interaction에 의한 CO 및 Hydrocarbon(HC) oxidation 반응촉진 및  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  redox reaction에 의한 Oxygen Storage Capacity(OSC)의 역할이 있는 것으로 보고되고 있다(A.F.Diwell,1991). 그러나, Pure  $CeO_2$ (Bulk Ceria)는 sintering에 의한 thermal deactivation에 의해 결정성이 성장하여 B.E.T surface area가 감소하고 이에 따라 OSC가 상당히 저하되어 촉매활성이 감소한다고 보고되고 있다(J.E.Kubish,1991). 이에 따라서,  $CeO_2$ 의 thermal stability를 향상시키기 위한 연구가 여러 방향으로 시도되고 있으며, 그중,  $CeO_2$ 에 제 3의 성분을 첨가하여 solid solution으로 제조한 stabilized ceria에 대한 최근 수행되고 있다. 이에 따라 본 연구에서는 bulk 및 stabilized ceria의 내열특성을 고찰하고 이에 따른 Pd-only삼원촉매의 활성특성을 살펴보고자 한다.

## 2. 실험 방법

본 연구에 사용되어진 Ceria의 B.E.T surface area는  $152.4m^2/g$ 이었다. Ceria의 내열성을 향상시키기 위해 Co-precipitation방법에 의거하여 stabilized ceria를 제조하였다. 이때 Ceria 1mole을 기준으로 Zr,La,Nd 을 각각 3mole씩 첨가하여 제조한후, Ceria와의 내열성 비교를 통하여 최적의 첨가금속을 선정한 후 최적첨가금속의 mole ratio를 Ce:M(최적첨가금속)=3:1,1:1 및 1:3의 mole ratio로 조절하여 최종적으로 최적첨가금속의 mole ratio를 결정하였다. 본 연구결과에 의해서 선정된 최적첨가금속 및 Ceria의 OSC를 측정하여 최적첨가금속의 영향에 대하여 고찰하고 최종적으로 Ceria와 선정된 Stabilized ceria와의 mixing ratio를 달리한 Pd-Only 삼원촉매를 제조, 최종적으로 OSC와 촉매활성과의 상관관계를 도출하였다.

## 3. 결과 및 고찰

$950^{\circ}C$ , 12hrs furnace에서 aging후에 있어서, fresh bulk ceria에 비하여 XRD intensity가 상당히 증가하는 것을 볼 수 있으며, 또한, line broadening에 의하여 particle size를 비교하여 보면,  $421.5\text{\AA}$ 에서 Aging 후 약 6배에 달하는  $2,467\text{\AA}$ 으로 결정성이 크게 성장하는 것을 볼 수 있다. 이에 따라서, B.E.T surface area도  $152.4 m^2/g$ 에서 aging후  $1.8m^2/g$ 으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 TPR, TG/DTA 및 oxygen migration 결과에 의해서, bulk oxygen migration에 의해 표면적이 감소하고 이로 인해 결정성이 성장하여 내열성이 상당히 취약해짐을 알 수 있었다. 또한, Stabilized ceria의 경우, XRD line broadening에 의한 Particle size측정결과에서도 볼 수 있듯이 La 및 Nd를 첨가한 stabilized ceria에 비하여 Zr를 첨가한  $(Ce,Zr)O_2$ 의 particle size가 aging후에 있어서 결정성 성장이 Bulk ceria에 비하여 상

당히 억제되고, Zr을 첨가함에 따라 particle size가 상당히 fine해짐을 알 수 있었다. 이는 TPR 및 oxygen migration결과에 의하면, Zr을 첨가함으로 인하여, Ceria의 내열성저하를 일으키는 bulk oxygen의 migration을 억제시켜 sintering현상으로 인한 CeO<sub>2</sub>의 결정성 성장을 방해시키는 것으로 사료된다(그림 1 참조). 또한 B.E.T surface area결과에서도 볼 수 있듯이, 950°C, 12hrs aging후에 있어서 Zr을 첨가한 (Ce,Zr)O<sub>2</sub>가 비교적 표면적이 높은것과 일치한다는 것을 알 수 있었으며, Bulk ceria에 비하여 비교적 높은 OSC를 기대할 수 있다. OSC 측정결과, La 및 Nd을 첨가한 stabilized ceria에 비하여 (Ce,Zr)O<sub>2</sub>가 aging전후에 있어서 우수한 OSC를 보여주고 있다. Pd-only삼원촉매들의 bulk ceria 및 (Ce,Zr)O<sub>2</sub>의 mixing ratio에 따른 활성 및 OSC 측정결과, OSC가 가장 우수하였던 ES-4촉매가 LOT(T<sub>50</sub>)이 가장 우수함을 알 수 있었다. 따라서, LOT(T<sub>50</sub>)와 이들 촉매들의 OSC와 비교하면, OSC가 증가함에 따라 LOT(T<sub>50</sub>)가 상당히 향상(저온활성 향상)되는 것을 알 수 있었다(그림 2 참조). Three-way performance에 있어서는 OSC가 가장 우수하였던 ES-4촉매가 삼원성능에 있어서는 (Ce,Zr)O<sub>2</sub>의 loading이 비교적 많은 ES-4 및 ES-5의 촉매에 비하여 떨어짐을 알 수 있었다. 그러나, (Ce,Zr)O<sub>2</sub>의 loading이 증가함에 따라 Three-way performance가 향상되는 것을 볼 수 있다. 즉, (Ce,Zr)O<sub>2</sub>는 삼원성능에 아주 밀접한 관련이 있는 것으로 사료된다. 이상의 결과들로부터, Pd-only촉매를 설계함에 있어서, LOT(T<sub>50</sub>) 및 three-way performance의 특성은 Bulk ceria 및 (Ce,Zr)O<sub>2</sub>의 mixing ratio에 의존한다고 볼 수 있다.

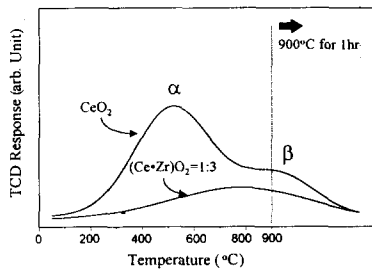


Fig.1. Results of Bulk Oxygen Migration bulk and (Ce,Zr)O<sub>2</sub>

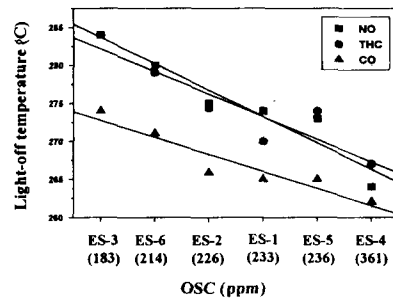


Fig.2. Correlation between LOT and OSC

### 참 고 문 헌

- A.F.Diwell,R.R.Rajaram,H.A.Shaw,T.J.Truxex (1991) The Role of Ceria in Three-Way Catalysts,Catalysis Automotive Pollution Control II, 139-152.  
 J.E.Kubish,J.S.Rieck and N.D.Spencer (1991) Cerium Oxide Stabilization : Physical Property and Three-way activity considererations, Cat.Auto.Poll.Cont.II, 125-137.