

Pt-Rh 이원금속 촉매의 구조와 반응성에 관한 연구

김 영 길 · 신 기 환 · 이 재 의

아주대학교 공업화학과
(1996년 1월 29일 접수, 1996년 6월 11일 채택)

A Study on Structure and Reactivity of Pt-Rh Bimetallic Catalysts

Young-Kil Kim, Ki-Whan Shin, and Jae-Eui Yie

Dept. of Applied Chem., Ajou Univ., Suwon 442-749, Korea
(Received January 29, 1996, Accepted June 11, 1996)

요 약 : NaY 제올라이트에 Pt/Rh비를 달리하여 이온교환법으로 제조한 Pt-Rh촉매의 특성을 ^{129}Xe -NMR과 EXAFS 방법으로 특성조사를 하였다. ^{129}Xe -NMR과 EXAFS 자료는 PtRh 이원금속 클러스터의 표면으로 Rh 원자들이 모이는 것으로 나타났다. 모사 자동차 배기가스를 사용하여 희박, 과농 및 양론조건에서 CO, HC 및 NO_x 전환율을 측정하였으며, Pt-Rh/NaY(Pt/Rh=1) 이원금속 촉매가 다른 촉매들보다 세가지 오염물질에 대한 반응활성이 높게 나타남을 알 수 있었다.

Abstract: Pt-Rh/NaY catalysts with various Pt/Rh ratios were prepared by an ion-exchange method and their characteristics were investigated by ^{129}Xe -NMR and EXAFS. Both the ^{129}Xe -NMR and EXAFS data indicate that the surface of PtRh bimetallic clusters was enriched with Rh atoms. The catalytic activities of these catalysts for conversion of CO, HC and NO_x were measured by using simulated automobile engine exhausts under lean, rich and stoichiometric conditions. The Pt-Rh/NaY(Pt/Rh=1) catalyst exhibited the greatest reactive activity among the catalysts used in this study.

1. 서 론

현대사회는 공업이 발달되고 자동차가 급증함에 따라 공장 폐가스 및 자동차 배기가스에서 발생하는 HC, CO 및 NO_x 등에 의한 대기오염의 문제가 점점 더 심각해지고 있다. 그동안 이들 배기가스를 정화하여 깨끗한 공기를 얻고자 하는 시도가 활발히 전개되어 왔으며, 그 중에서 귀금속 촉매를 사용하는 촉매 전환기의 효율이 높아 각광을 받고있다[1].

현재 사용되는 촉매는 산화 및 환원성분을 모두 보유하고 있는 삼원촉매로서 Pt, Pd 및 Rh같은 귀금속이 널리 사용되고 있다. 귀금속은 비귀금속 촉매보다

도 내열성과 내피독성이 우수하고 light-off 특성이 좋으며 담체와 반응하여 불활성물질을 형성하는 경향이 적다. Pt과 Pd은 CO와 HC를 산화시켜 CO_2 와 H_2O 로 전환하는 활성이 우수하며 Rh는 NO_x 를 환원시켜 N_2 로 제거하는데 효과적이다.

그러나 귀금속의 가격이 고가이므로 귀금속(Pt, Pd, Rh)을 다른 금속으로 대체하거나, 귀금속의 담지량을 줄이려는 시도가 이루어지고 있다. 한편 담지된 이원금속 촉매가 단일금속 촉매보다도 활성, 선택성, 그리고 열적안정성 및 피독저항성이 우수한 것으로 나타나고 있어서 지난 30여년간 백금을 비롯한 귀금속의 활성이나 선택성을 증진시키거나 비활성을

억제하여 촉매 수명을 연장시키는 역할을 밝히는 데 집중되어 왔다.

특히, CO-O₂ 및 CO-O₂-NO 반응연구에 Pt-Rh 이원금속 촉매가 일부 사용되어 왔으며, 반응활성 증진은 촉매제조 방법에 따른 이원금속 클러스터의 형성과 반응기체의 성분 등에 상당히 의존적으로 나타나고 있어 아직도 논란의 여지가 있는 것으로 보고되고 있다[2-13].

본 연구에서는 구조가 잘 알려진 NaY 제올라이트에 Pt와 Rh를 이온교환한 촉매를 제조한 후 NaY 제올라이트내에 존재하는 단일금속의 Pt와 Rh 클러스터 그리고 Pt-Rh 이원금속 클러스터를 ¹²⁹Xe-NMR과 EXAFS[5-8]로 분석하여 Pt/NaY 촉매에 Rh를 첨가하였을 때 PtRh 이원금속 클러스터가 생성되는 것을 확인하고자 하였다. 또한 모사 자동차 배기가스 정화반응을 통하여 PtRh 이원금속 클러스터의 TWC(Three Way Catalyst)특성을 평가하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 촉매의 제조

2.1.1. Pt_{3.44}/NaY 촉매제조

Pt 금속을 5wt% 함유하도록 PtCl₂(Shinyo Pure Chemical)를 암모니아 수용액에 녹여 333K에서 암민 착화합물을 만든 후 NaY(Si/Al=2.5) 제올라이트에 이온교환 시키고 여과시켰다. 염소 이온을 없애기 위하여 여러번 증류수로 세척한 후 진공오븐을 사용하여 303K에서 건조시킨 다음, O₂(>1 ℓ min⁻¹g⁻¹)를 흘리면서 6시간에 걸쳐 298K에서 623K까지 승온 시키고 나서 773K에서 2시간 더 소성하였으며, 그 후 H₂(<200ml min⁻¹g⁻¹)를 흘리면서 2시간에 걸쳐 673K로 승온시키고 나서 2시간 더 환원시켜 Pt_{3.44}/NaY 촉매를 합성하였다.

2.1.2. Rh_{3.36}/NaY 촉매제조

Rh[(NH₃)₅Cl]Cl₂(Strem Chemicals)를 사용하여 Pt_{3.44}/NaY 촉매제조와 동일하게 실시하여 Rh_{3.36}/NaY 촉매를 제조하였다.

2.1.3. Pt-Rh/NaY 촉매제조

Pt대 Rh이 몰비로 1:1, 3:1, 9:1에 해당하는 Rh[(NH₃)₅Cl]Cl₂(Strem Chemicals)를 암모니아 수용

액에 녹여 암민 착화합물을 만든 후 Pt_{3.44}/NaY 촉매를 첨가하여 이온교환 시키고 나서 Pt_{3.44}/NaY 촉매 제조와 동일하게 시료를 처리하여 Pt_{3.44}-Rh_{3.36}/NaY (Pt/Rh=1), Pt_{3.44}-Rh_{1.10}/NaY(Pt/Rh=3), Pt_{3.44}-Rh_{0.36}/NaY(Pt/Rh=9) 이원금속 촉매를 제조하였다.

2.2. EXAFS 실험

0.1-0.2g의 시료를 프레스를 이용하여 지름이 10mm, 두께가 2~3mm의 wafer로 만들어서 Kapton window가 있는 cell이 연결된 흐름 반응기에 넣은 후 수소를 흘리면서 673K에서 4시간 동안 환원시키고 나서 실온으로 시료를 냉각한 후에 EXAFS cell에 시료를 옮긴 후 1 기압의 수소흐름 상태에서 cell을 sealing하였다.

X-ray흡수측정은 Tsukuba(Japan)에 있는 가속에너지가 2.5GeV이고 ring current가 200-300mA인 KEK-PF(Photon Factory of National Laboratory for High Energy Physics) 10B의 beam line을 사용하여 실온에서 수행하였다.

2.3. ¹²⁹Xe-NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

¹²⁹Xe-NMR 실험은 Ryoo 등이 개발한 방법에 따랐다[14].

산소처리와 수소처리를 한 시료에 400 torr(53.3 KPa)의 Xe기체를 흡착 평형시킨 후 296K에서 30분 동안 두었다가, ¹²⁹Xe핵에 대한 공명주파수를 83.0 MHz로 하여 Bruker AM 300분광기를 사용하여 스펙트럼을 얻었다. 스펙트럼들은 delay time이 0.55s인 pulse를 500~200,000번 정도 반복하여 얻었다.

2.4. 자동차 배기가스 정화실험

Pt-Rh/NaY 촉매의 TWC(Three Way Catalyst) 특성을 배기가스 제품평가 라인에서 측정하였다. 발생기가스(generator gas)를 양론(stoichiometric)조건인 λ=1.00(λ는 공급산소량/이론산소량, 공연비=14.64), 희박(lean)조건인 λ=1.03(공연비=15.08) 및 과농(rich)조건인 λ=0.97(공연비=14.20)으로 하여 CO, HC 및 NO_x에 대한 전환율을 공간속도 120,000hr⁻¹, 온도 673K에서 각각 구하여 Pt-Rh/NaY 촉매의 반응 특성을 살펴 보았다.

발생기는 NSSK(일)의 장치이며, 분석기는 Horiba 사(일)의 모델 MEXA 8120으로서 NDIR법에 의해

Table 1. Concentration and Condition of Generator Gas

Gas	Concentration	Flow Rate (NI/min)	Pressure (kgf/cm ²)	Analyzer Full Range
CO/H ₂ (75/25%)	CO:1.0% H ₂ :0.33%	0.24	0.6	3%
C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈ (2.4/0.6%)	C ₃ H ₆ :2,400ppmC ⁽¹⁾ C ₃ H ₈ :600ppmC	0.600	0.6	5,000ppmC
NO(5%)	NO:300ppm	0.108	2.5	500ppm
CO ₂	CO ₂ :10%	1.800	2.5	16%
O ₂	O ₂ :1.6($\lambda=1.03$)	0.288	2.0	5%
	:1.1($\lambda=1.00$)	0.198		
	:0.6($\lambda=0.97$)	0.108		
N ₂	N ₂ :Balance	14.964 (15.054/15.14)	0.6	
H ₂ O(DI)	—	2.0	—	—
	Total	20NI/min		

(1) 1ppm=3ppmC

Table 2. Concentration and Condition of Analyzer Gas

Gas	Span gas		Carrier gas		Analyzer	Remarks
	comp.	conc.	comp.	P(kgf/cm ²)		
CO	CO	3%	—	—	AIA-23	NDIR
CO ₂	CO ₂	15%	—	—		
HC	C ₃ H ₈	5,000ppmC	Air	1.2-1.7	FIA-52	FID
			H ₂ (40%)/He	1.5-2.0		
NO _x	NO	475ppm	O ₂	0.5-1.0	CLA-53	CLD
O ₂	O ₂	4.5%	N ₂	0.5-1.0	MPA-21	MPD
	N ₂	99.99%	—	—	—	zero gas

* Span gas:85-95% of full range.

CO와 CO₂를, FID법에 의해 HC를, CLD법에 의해 NO_x를, 자기압법에 의해 O₂를 분석할 수 있는 기기를 내장하고 있다. 발생기가스(Table 1)는 같은 압력으로 반응기에 공급되며 λ (공급산소량/이론산소량)의 변환시는 O₂와 N₂량을 가감하여 조정하여 수증기를 제외한 발생기 가스유량을 18Nℓ/min로 유지하였다. 반응기에 유입된 가스는 혼합기 및 관혼합기를 통해 충분히 혼합된 뒤 기화기에서 수증기와 합쳐져 총 유량 20Nℓ/min로 반응기에 유입하였다. 이후 반응기 내부에 있는 히터에 의해 가열된 후 촉매 시료를 통과하면서 반응을 하며 이 반응가스는 냉각기를 거쳐 수분을 제거 한 후 분석기로 유입시킨다. 이곳에서 각 성분 분석기별로 분석보조가스(Table

2)의 공급하에 반응가스가 통과하면서 분석이 된다. 측정 결과는 퍼스널 컴퓨터에 모니터 되며 기록체에 의해 프린트된다.

3. 결과 및 고찰

3.1. EXAFS(Extend X-Ray Absorption Fine Structure)

Fig. 1와 2에는 Pt L_{III} edge와 Rh K edge에서 얻은 Pt와 Rh 단일금속 및 Pt-Rh 이원금속 촉매의 EXAFS data를 Fourier transform하여 나타내었다. Pt L_{III} edge(Fig. 1)에서 Pt/NaY 촉매의 경우에 0.255 nm에서 Pt-Pt coordination에 해당하는 주 peak가

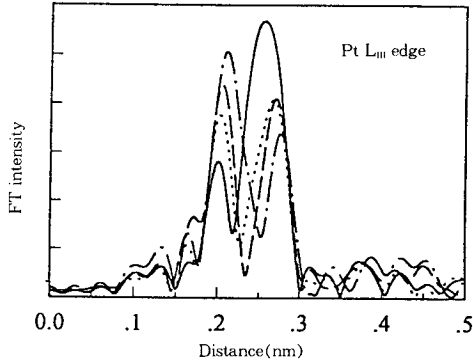


Fig. 1. K^3 -weighted EXAFS oscillations obtained from Pt L_{III} edge of (—) $Pt_{3.44}/NaY$, (---) $Pt_{3.44}-Rh_{0.36}/NaY$, (- · - · -) $Pt_{3.44}-Rh_{1.10}/NaY$, (- - - -) $Rh_{3.36}/NaY$.

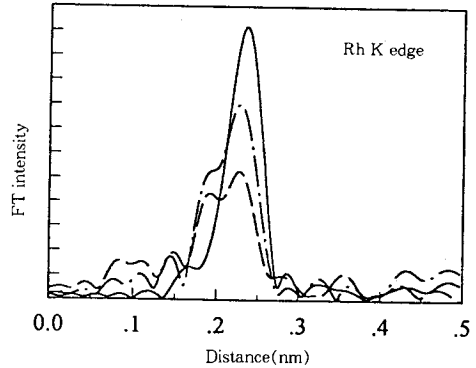


Fig. 2. K^3 -weighted EXAFS oscillations obtained from Rh K edge of (—) $Rh_{6.2}/NaY$, (---) $Pt_{3.44}-Rh_{1.10}/NaY$, (- · - · -) $Pt_{3.44}-Rh_{3.36}/NaY$, aChö et al[19].

발생하였으며 그리고 0.20nm에서 작은 peak가 발생하였다. Ahn[5] 등은 Pt/NaY 촉매의 0.20nm에서 발생하는 이 peak는 NaY 제올라이트 골격에 있는 산소와 Pt 가 반응하여 발생하는 것으로 보고하였다.

Tzou[16] 등은 $Pt-Rh/NaY$ ($Pt/Rh=2$) 이원금속 촉매의 EXAFS data를 $Pt L_{III}$ edge에서 분석한 결과 0.23nm에서 발생하는 peak의 세기가 0.27nm에서 발생하는 peak의 세기보다 더 크게 발생하는 것을 보고하였으며, $Pt-Rh/NaY$ 이원금속 촉매에서 두 개의 peak가 발생하는 것은 Pt 와 Rh 가 Pt 의 first coordination shell에 같이 존재하기 때문에 나타나는 현상으로 설명하였다. 본 연구에서는 Tzou[16] 등의 $Pt-Rh/NaY$ ($Pt/Rh=0.5$) 이원금속 촉매와는 다른 $Pt-Rh/NaY$ ($Pt/Rh=1, 3, 9$)들을 EXAFS로 분석하였다. Tzou[16] 등의 연구결과와 유사하게 0.20nm와 0.255nm주위에서 역시 두 개의 peak가 발생하였지만 Pt/NaY 촉매에 첨가되는 Rh 가 증가할수록 0.20nm 주위에서 발생한 peak의 세기는 증가하지만 0.255nm 주위에서 발생하는 peak의 세기는 감소하는 것으로 나타나고 있다. 또한 Pt/NaY 촉매에서 발생한 0.255nm에서의 peak는 Rh/NaY 이원금속 촉매들에서는 Rh 함량에 의존하여 0.25에서 0.275nm로 이동하고 있는 것으로 나타나고 있어서 Pt/NaY 촉매에 첨가되는 Rh 가 NaY 제올라이트에 있는 Pt 클러스터와 어떤 상호작용을 하고 있는 것으로 볼 수 있다.

$Rh K$ edge(Fig. 2)에서 보면 Rh/NaY 촉매에서

는 한 개의 주 peak가 0.235 nm에서 나타나고 있다. 그러나 $Pt-Rh/NaY$ ($Pt/Rh=1, 3, 9$) 이원금속 촉매들에서는 0.19nm 주위에서 side lobe가 함께 나타나고 있다. Tzou[16] 등은 $Pt-Rh/NaY$ ($Pt/Rh=0.5$) 이원금속 촉매의 $Rh K$ edge에서 발생하는 이 side lobe는 Rh 의 first coordination shell에 Pt 원자가 간섭함으로써 나타나는 현상으로 설명하였다. 특히 주 peak의 세기는 Pt/NaY 촉매에 첨가되는 Rh 함량에 의존하여 증가하고 있는 것으로 나타나고 있다. 이것은 Rh 주위의 first coordination shell에 $Rh-Pt$ 결합보다 $Rh-Rh$ 결합의 기여가 Rh 함량이 증가할수록 더 빠르게 증가하는 것을 의미하는 것으로 사료된다[7].

Pt/NaY 촉매에 Rh 를 첨가하므로써 발생한 EXAFS에서의 이러한 변화는 Pt/NaY 촉매의 Pt 클러스터에 Rh 원자들이 혼합되어 $Pt-Rh$ 이원금속 클러스터가 형성되는 것을 가리키는 것으로 볼 수 있다 [5, 7, 8].

Table 3에는 $Pt L_{III}$ edge와 $Rh K$ edge에서 얻은 EXAFS signal의 raw data를 curve fitting하여 얻은 결과를 나타내었다. $Pt-Rh$ atomic pair가 형성된 것으로 부터 NaY 제올라이트에 $Pt-Rh$ 이원금속 클러스터가 형성된 것을 확인 할 수 있다. 그리고 $Pt/Rh=9$ 와 1인 이원금속 촉매들에서 $Pt-Pt$ 배위수는 6.1로 일정하지만 $Pt-Rh$ 의 배위수는 0.8에서 2.2로 증가하였다. 이것은 $Pt-Rh$ 이원금속 클러스터의 중심에는 Pt 원자가 들어있고 표면에는 Rh 원자들이

Table 3. Structure Parameters for Pt-Rh/NaY Obtained from Curve Fit of the EXAFS Data

Sample	Atomic pair ^a	R(nm) ^b	N ^c	$\sigma^2(\text{pm}^2)$ ^d
Pt _{3.44} /NaY	Pt-Pt	0.272	5.9	78
Pt _{3.44} -Rh _{3.66} /NaY	Pt-Pt	0.271	6.1	74
	Pt-Rh	0.269	0.8	37
	Pt-Pt	0.270	5.0	57
	Pt-Rh	0.270	1.0	24
Pt _{3.44} -Rh _{1.10} /NaY	Rh-Pt	0.267	4.6	66
	Rh-Rh	0.268	2.7	49
	Pt-Pt	0.271	6.1	78
	Pt-Rh	0.269	2.2	50
Pt _{3.44} -Rh _{0.36} /NaY	Rh-Pt	0.265	2.4	24
	Rh-Rh	0.267	3.0	32
	Rh-Rh	0.267	4.1	73
Rh _{6.2} /NaY ^e	Rh-Rh	0.267		

^aThe first is absorber and second the backscatter. ^b ± 0.001 nm.

^c ± 0.5 . ^dThe Debye-Waller factor (± 10). ^eCho et al[19].

Pt 원자보다는 더 많이 존재하고 있는 것을 가리키는 것으로 볼 수 있다. 그러나 Pt/Rh=3인 이원금속 촉매에서는 Pt-Pt 배위수가 5.0으로 줄어들었으며 Pt-Rh의 배위수는 1.0으로 나타나고 있다. 따라서 Pt/Rh=3인 이원금속 촉매의 경우에는 Pt/NaY 촉매에 첨가되는 Rh가 NaY 제올라이트에 존재하고 있는 Pt 클러스터의 bulk에도 일부분 들어가는 것이 아닌 가 사료된다.

3.2. ¹²⁹Xe-NMR 스펙트럼

Fig. 3에는 NaY, Pt/NaY, 그리고 Rh/NaY 촉매들의 ¹²⁹Xe-NMR 스펙트럼을 나타내었다. NaY 제올라이트에 비하여 Pt/NaY와 Rh/NaY 촉매들의 높은 화학적 변위는 제올라이트 수퍼 케이지에 Pt과 Rh 클러스터가 존재하는 것으로 볼 수 있다. 이와 같이 크세논과 금속 클러스터와의 강한 상호 작용이 발생하는 것은 "Two site exchange model" 즉, 실온에서 크세논은 금속 클러스터에 상대적으로 강한 흡착 ($-\Delta H_{\text{ads}} \sim 10.0 \text{Kcal/mol}$)을 하고 제올라이트 표면에는 약한 흡착 ($-\Delta H_{\text{ads}} \sim 4.5 \text{Kcal/mol}$)을 하는 것으로 설명할 수 있다[15].

특히, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ 가 이온교환된 상태에서 바로 환원되면 Pt의 3차원적인 network이 제올라이트 외부 표면에는 존재하지 않고, 표면 바로 밑에서부터 제올라이트 결정 안쪽으로 생성되므로[18], 이것은 외부 표면에 금속 원자들 끼리 뭉쳐서 큰 Pt 입자가 생성

되는 것보다는 결정 안에서 세공들을 따라 형성되는 것이 제올라이트 내부 표면과 상호작용에 의해서 안정화 된다는 것을 의미한다고 볼 수 있다. 따라서 Pt 입자와 제올라이트 내부 표면과는 중요한 상호 작용이 있다는 것을 알 수 있으며 이런 상호 작용은 Rh 입자의 경우에도 마찬가지로 적용할 수 있다.

그러므로 NaY 제올라이트에 비하여 Pt과 Rh 단일금속 촉매들이 높은 화학적 변위를 나타내는 것은 제올라이트 세공안에서 크세논과 금속 클러스터들이 강한 상호 작용을 하는 것으로 사료된다.

Fig. 4에 Pt/NaY 촉매에 Rh의 첨가 효과를 53.3kPa과 296k에서 얻은 ¹²⁹Xe-NMR의 화학적 변위로 나타내었다. ¹²⁹Xe-NMR의 화학적 변위는 Pt/NaY 촉매에 첨가되는 Rh양이 증가할수록 증가하였다. 따라서 Rh 첨가에 의한 Pt-Rh/NaY 촉매의 화학적 변위의 증가는 여러 가지 경우로 고려할 수 있다.

첫째로, Pt/NaY 촉매의 비어있는 수퍼케이지에 Rh 원자들이 뭉쳐서 작은 Rh 클러스터를 형성하는 경우로써, 이 경우에 이원금속 클러스터를 형성하지 않으며, 이 새로운 Rh 클러스터의 형성은 화학적 변위를 증가시키게 된다.

둘째로, Rh 원자들이 Pt/NaY 촉매 결정내의 입접한 수퍼 케이지나 제올라이트 외부 표면으로 이동하여 커다란 Rh 클러스터를 형성한 경우로써, 이 경우에도 이원금속 클러스터는 형성되지 않는다. 그러나 Rh 입자들이 첫 번째 경우에 비해서 상대적으로 커

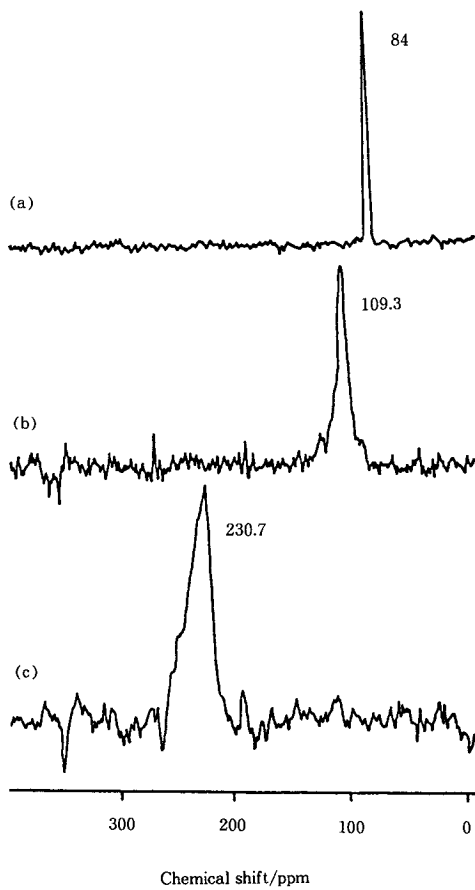


Fig. 3. ^{129}Xe -NMR spectra at 296K and 53.3KPa of adsorbed xenon: (a) NaY evacuated at 673K, (b) Pt3.44/NaY reduced at 673K, (c) Rh3.36/NaY reduced at 673K.

졌으므로, 전체 표면적은 줄어들어 Rh 첨가에 의한 화학적 변위의 증가는 작은 Rh 클러스터의 경우보다 훨씬 작아진다.

셋째로, Rh 원자들이 Pt 클러스터에 혼합되어 작은 Pt-Rh 이원금속 클러스터를 형성하는 경우이다. 이 경우에, 화학적 변위는 이원금속 클러스터에 흡착된 크세논의 분극화 크기에 의존하여 증가하거나 감소하게 된다[7].

첫 번째와 두 번째의 경우에는 Pt/NaY 촉매에 첨가되는 Rh가 NaY 제올라이트에 존재하는 Pt 클러스터를 가리지 못하므로 화학적 변위의 변화는 Rh양에 의존하여 거의 직선 형태로 증가할 것으로 사료

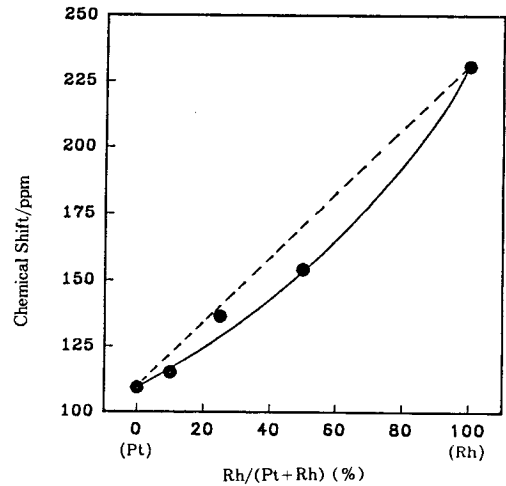


Fig. 4. Chemical shift in ^{129}Xe -NMR of adsorbed xenon on Pt-Rh/NaY catalysts.

된다. 그러나 세 번째의 경우에는 Rh 원자들이 Pt 클러스터에 혼합되거나 가리게 되므로 Xe와 상호작용 할 수 있는 Pt 원자수가 줄어들어 화학적 변위의 변화는 Rh 양에 의존하여 선형으로 증가하지 못 할 것으로 사료된다.

Fig. 4에서 보면 Pt/NaY 촉매에 Rh이 첨가되어 나타나는 화학적 변위의 증가는 첨가되는 Rh 양에 의존하여 선형적으로 증가하지 못하는 것으로 나타나고 있으므로 Pt/NaY 촉매에 첨가되는 Rh는 NaY 제올라이트에 존재하고 있는 Pt 클러스터의 표면으로 모이는 것으로 사료되며, 이와같이 NaY 제올라이트에 Pt-Rh 이원금속 클러스터가 형성되는 것은 EXAFS 분석 결과와 일치하고 있는 것으로 볼 수 있다.

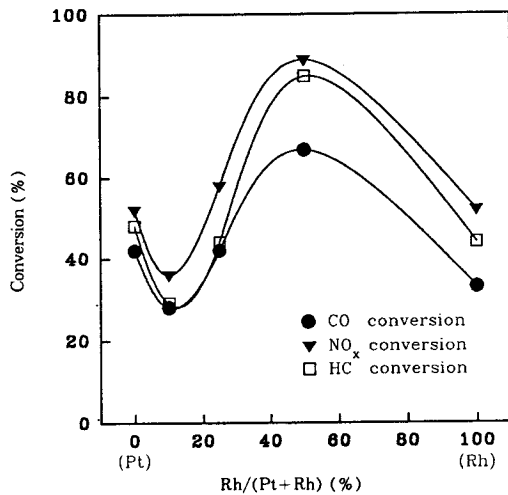
3. 3. TWC(Three Way Catalyst) 특성

Table 4와 Fig. 5, 6, 7에는 단일금속의 Pt과 Rh 그리고 Pt-Rh 이원금속 클러스터의 삼원촉매 활성을 과농축($\lambda=0.97$), 양론축($\lambda=1.00$), 희박축($\lambda=1.03$)의 조건에서 살펴 본 것을 나타내었다.

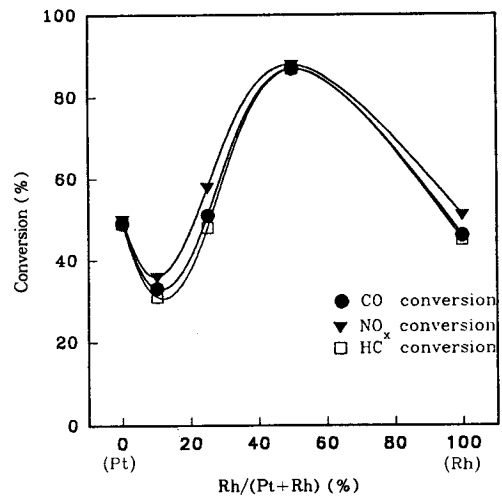
과농축 조건(Fig. 5)에서 CO와 HC 전환율은 Rh 단일금속 촉매보다도 Pt 단일금속 촉매에서 약간 더 높고, NO_x 전환율은 같게 나타나는 것을 볼 수 있다. 그러나 Pt/Rh 이원금속 촉매들에서는 Pt/Rh의 비에 의존하여 상당한 활성 차이가 발생하고 있다. 즉, Pt/Rh=9인 이원금속 촉매의 활성이 가장 낮게 나타나

Table 4. Effects of Rh Content in Pt-Rh/NaY Catalysts on TWC Conversion

Sample	TWC(%)								
	$\lambda=0.97$			$\lambda=1.00$			$\lambda=1.03$		
	CO	NO _x	HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x	HC
Pt _{3.44} /NaY	42	52	48	49	50	49	52	11	55
Pt _{3.44} -Rh _{3.36} /NaY	67	89	85	87	88	87	88	31	87
Pt _{3.44} -Rh _{1.10} /NaY	42	58	44	51	58	48	58	27	55
Pt _{3.44} -Rh _{0.36} /NaY	28	36	29	33	36	31	36	14	35
Rh _{3.66} /NaY	33	52	44	46	51	45	50	29	48

Fig. 5. Effects of Rh content on Pt-Rh/NaY catalysts at the rich region($\lambda=0.97$).

는 반면에, Pt/Rh=1과 3인 이원금속 촉매들에서는 Rh양이 증가 할수록 활성이 증가하여 Pt/Rh=3인 이원금속 촉매의 활성은 Pt와 Rh 단일금속 촉매들에 거의 일치하며, Pt/Rh=1인 이원금속 촉매에서는 가장 높은 활성을 나타내고 있다. 이와 같은 반응결과로 미루어 볼 때 Pt/Rh 이원금속 촉매들에서는 Pt와 Rh양에 의존하여 Pt와 Rh간에 발생하는 상호작용의 효과가 큰 차이가 나타나고 있음을 알 수 있다. 특히 Pt/Rh=9인 이원금속 촉매에서는 Pt/NaY 촉매에 Rh가 첨가되면서 반응활성이 다소 감소하는 것으로 나타나고 있는점으로 볼 때 첨가된 Rh가 새로운 반응활성점으로 작용하지 않고 오히려 Pt의 반응활성점을 다소 감소시키는 역할을 하지만, 다른 Pt/Rh 이원금속 촉매들에서는 Rh 양이 증가할 수록 반응활성이 증진되는 것으로 볼 때 첨가된 Rh는 새로운 반응활성점으로 작용하게 되며 또한 Pt/Rh=1인

Fig. 6. Effects of Rh content on Pt-Rh/NaY catalysts at the stoichiometric region($\lambda=1.00$).

이원금속 촉매에서는 이와 같은 상호작용이 최대로 발생하여 가장 높은 반응성을 나타내는 것으로 사료된다.

양론측 조건(Fig. 6)에서의 CO, HC, NO_x 전환율은 과농측 조건에서의 결과에 비해 전체적으로 다소 반응성이 향상되었지만 촉매들의 성분과 조성에 따른 반응성의 변화 경향성은 거의 일치하고 있는 것을 볼 수 있다. 따라서 Pt/Rh=1인 이원금속 촉매에서 Pt와 Rh간의 강한 상호작용 인하여 가장 높은 반응성이 나타나고 있는 것으로 볼 수 있다.

희박측 조건(Fig. 7)에서는 과농측과 양론측의 조건들에서 나타났던 결과와는 다소 다르게 나타나고 있다. 즉, 희박측 조건에서 사용한 모든 촉매들의 CO와 HC 전환율은 다른 두 조건들에 비하여 약간 증가되었다. 그러나 NO_x 전환율은 다른 두 조건들에 비

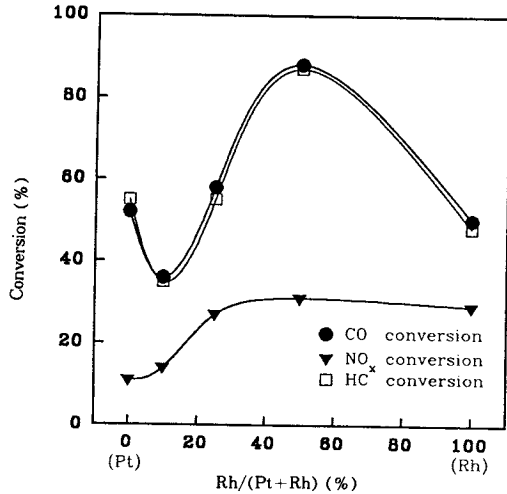


Fig. 7. Effects of Rh content on Pt-Rh/NaY catalysts at the lean region ($\lambda=1.03$).

하여 상당히 감소하여 Pt 단일금속 촉매는 NO_x 전환 반응에 활성이 가장 낮게 나타나고 있으나, Pt/Rh 이원금속 촉매에서는 Pt/Rh비에 의존하여 NO_x 반응성이 향상되어 Pt/Rh=1인 이원금속 촉매는 Rh 단일금속 촉매보다도 약간 높은 반응 활성을 보이고 있어서 Pt/Rh=1인 이원금속 촉매는 산소가 과량인 이 희박 측 조건에서도 Pt와 Rh간의 상호작용이 가장 크게 발생하는 것으로 볼 수 있다.

Table 3에 제시된 EXAFS data의 curve fitting 결과를 보면 Pt-Rh/NaY 이원금속 촉매들에서는 Pt-Rh 배위수가 Pt/NaY 촉매에 첨가되는 Rh 양에 의존하여 증가하는 것을 볼 수 있다. 즉, Pt/Rh=1, 3, 9인 이원금속 촉매들에서 2.2, 1.0, 0.8로 나타나고 있다. 또한 Tzou[16] 등이 제조한 Pt/Rh=0.5인 이원금속 촉매에서는 3.5로 나타나고 있다. 따라서 Pt-Rh 이원금속 클러스터의 표면에는 Pt/NaY 촉매에 첨가되는 Rh양이 증가함에 따라 상대적으로 더 많은 Rh 원자들이 모이는 것으로 볼 수 있다. 그러므로 Pt/Rh=1인 이원금속 촉매에서 반응활성의 증진 효과가 다른 촉매들 보다도 더 크게 발생하는 것은 Pt-Rh 이원금속 클러스터의 표면에 더 많은 Rh가 존재하게 되어 Pt와 Rh간에 발생하는 상호작용 효과가 더 크게 발생하여 나타나는 결과로 사료된다.

Oh[3] 등은 Pt와 Rh을 순차적으로 합침시켜 제조한 Pt-Rh 이원금속 촉매에서는 촉매표면이 "statical state"로 되어 Pt와 Rh 활성점들 사이가 상당히 가

깝게 유지되므로 CO 산화반응에서 상승효과가 발생하여 단일금속들에 비하여 활성이 상당히 증가하지만, 동시에 합침시킨 촉매에서는 Rh의 표면증분 현상이 발생하여 순차적으로 합침시켜 제조한 이원금속 촉매의 표면구조를 갖지 못하기 때문에 Pt와 Rh간의 유익한 단거리 상호작용이 거의 발생하지 못하는 것으로 설명하였다. Anderson[4]은 Pt와 Rh를 동시에 합침하거나 순차적으로 합침시켜 Pt-Rh 이원금속 촉매를 제조하였을 때 CO 산화반응에 있어서 활성 증진을 초래하는 상승효과를 볼 수 없었다. 따라서 Anderson[4]은 Oh[3] 등이 촉매를 제조할 때 용매로 아세톤을 사용하여 촉매의 표면상태가 달라지고 반응 가스의 성분 중에 NO가 포함되어 있기 때문에 촉매 반응이 다르게 진행되어 상승효과가 발생하는 것으로 설명하였다. Klimisch[13] 등은 NO_x 제거반응에서 Pt-Ni/Al₂O₃ 이원금속 촉매가 Pt/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃ 단일금속 촉매 보다도 높은 활성을 나타내는 것은 Pt-Ni 이원금속에서 Pt가 Ni의 환원을 촉진시켜 상승효과를 발생시키는 것으로 설명하였다. Tzou[16] 등은 CO-O₂ 및 CO-NO 반응에서 Pt-Rh/NaY 이원금속 촉매가 Pt 및 Rh 단일금속 촉매 보다도 저온활성이 우수하게 나타나는 것을 Pt-Rh/NaY 이원금속 촉매들에서 발생하는 상승효과로 설명하였다. 또한 Pt-Rh/NaY (Pt/Rh=0.5, 1) 이원금속 촉매들에서는 Pt/Rh=0.5인 이원금속 촉매가 Pt/Rh=1인 이원금속 촉매보다도 더 높은 반응활성 증진효과가 나타나는 것은 NaY 제올라이트 결정에 존재하는 Pt와 Rh의 상대적인 분포에 따른 입자들의 조성변화로 고려하였다.

본 연구에서는 Oh와 Carpenter[3] 등이 사용한 아세톤 대신 물을 사용하여 촉매를 제조하여 모사 자동차 배기가스 분위기에서 실시하였을 때 반응활성의 증진이 Pt/Rh=1인 이원금속 촉매에서는 발생하지만 Pt/Rh=9인 이원금속 촉매에서는 일어나지 못하였다. Pt/Rh=9인 이원금속 촉매는 Rh의 양이 Pt양에 비하여 상대적으로 상당히 적기 때문에 Rh이 산화성 분위기에서 쉽게 금속산화물(Rh₂O₃)[10]을 형성하거나 혹은 Rh(CO)_x[17, 18]를 형성하여 촉매활성을 잃어버리게 되는 것이 아닌가 사료된다. 그러나 Pt/Rh=1인 이원금속 촉매에서는 EXAFS와 ¹²⁹Xe-NMR의 분석 결과에서 나타난 것처럼 Pt-Rh 이원금속 클러스터의 표면에 상대적으로 더 많은 Rh가 존재하여 Pt에 의한 Rh의 환원이 촉진되어 Rh₂O₃의

형성을 억제하므로 반응활성이 증진되는 것이 아닌가 추측된다.

따라서 본 연구에서는 ^{129}Xe -NMR과 EXAFS 방법으로 Pt-Rh/NaY 이원금속 촉매의 특성을 관찰한 결과 NaY 제올라이트에 Pt-Rh 이원금속 클러스터가 형성된 것을 알 수 있었으며, 모사 자동차 배기가스 정화실험 연구로부터 Pt-Rh/NaY 이원금속 촉매들에서 발생하는 반응활성의 차이는 촉매제조시 사용하는 용매나 반응기체의 성분배에 의존하기 보다는 NaY 제올라이트에 형성된 Pt-Rh 이원금속 클러스터의 표면에 존재하는 Rh에 의존하여 Pt-Rh 계면사이의 강한 상호작용에 기인하는 것으로 사료된다

4. 결 론

본 연구에서 나온 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. ^{129}Xe -NMR과 EXAFS 기법을 이용하여 NaY 제올라이트의 수퍼케이지에 Pt-Rh 이원금속 클러스터가 형성된 것을 확인 할 수 있었다. 또한 Pt-Rh 이원금속 클러스터의 구조는 중심에는 Pt가 있고 표면에는 Rh 원자들이 Pt 원자보다는 더 많이 존재하고 있는 것으로 사료된다.
2. Pt/Rh=1인 이원금속 촉매는 다른 촉매들에 비하여 모사 자동차 배기가스 정화 실험에서 가장 높은 반응활성의 증진효과가 발생하였다.
3. Pt-Rh 이원금속 촉매의 반응활성은 NaY 제올라이트에 형성된 Pt-Rh 이원금속 클러스터의 표면 조성에 의존하여 발생하는 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 아주대학교의 연구비 지원에 의하여 수행된 결과로서, 연구비를 지원하여 주신 아주대학교에 감사드립니다. 또한 본 연구를 수행하는데 있어서 EXAFS와 ^{129}Xe -NMR 분석에 도움을 주신 한국과학기술원 화학과 유훈 교수님에게도 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. C. Taylor, "Catalysis and Automotive Pollution Control", ed. A. Crucq and A. Frennet,,

- 97, ElsevierScience Publishers B. V, Amsterdam(1987).
2. T. Wang and L. D. Schmidt, *J. Catal.*, **71**, 411(1981).
3. S. E. Oh and J. E. Carpenter, *J. Catal.*, **98**, 178(1986).
4. J. A. Anderson, *J. Catal.*, **142**, 153(1993).
5. D. H. Ahn, J. S. Lee, M. Nomura, W. M. H. Sachtler, G. Morretti, S. I. Woo, and R. Ryoo, *J. Catal.*, **133**, 191(1992).
6. O. B. Yang, S. I. Woo, and R. Ryoo, *J. Catal.*, **123**, 375(1990).
7. C. Pak, Ph. D. Dissertation, Korea Advanced Institute of Science and Technology., Taeduck Science Town, Korea(1995).
8. R. Ryoo, C. Pak and S. J. Cho, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, S. 32-2, 475(1993).
9. C. M. Grill, M. M. McClory, J. M. Stevenson, and R. D. Gonzalez, *J. Catal.*, **69**, 454(1981).
10. C. M. Grill and R. D. Gonzalez, *J. Catal.*, **64**, 487(1980).
11. Y. Soma-Noto and W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, **32**, 315(1974).
12. M. M. McClory and R. D. Gonzalez, *J. Phys. Chem.*, **90**, 628(1986).
13. R. L. Kimisch and K. C. Taylor, *Envi. Sci & Tec.*, **7**, 127(1973).
14. R. Ryoo, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **2**, 1 (1991).
15. R. Ryoo, S. J. Cho, C. Pak, J. G. Kim, S. K. Ihm and J. y. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 76(1992).
16. M. S. Tzou, K. Asakura, Y. Yamazaki and H. Kuroda, *Catal. Lett.*, **11**, 33(1991).
17. F. Solymosi and M. Pasztor, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4789(1985).
18. R. R. Cavanagh and J. T. Yates, Jr, *J. Phys. Chem.*, **74**, 4150(1981).
19. S. J. Cho, J. Y. Lee, J. E. Yie, and R. Ryoo, *J. Catal.*, in Press.