

## 자동차 배기가스 정화용 Pd-only 삼원촉매의 활성특성에 관한 연구

### Studies on the Activity Properties of Pd-only Three-Way Catalyst for the Purification of Automobile Exhaust Emissions

신병선\* · 김상수 · 이길우 · 정명근 · 배재호\* · 정석진\*

오-텍(주) 기술연구소 촉매개발팀

\*경희대학교 환경응용화학부

(1999년 6월 15일 접수, 1999년 10월 7일 채택)

Byeong-Seon Shin, Sang-Soo Kim, Gil-Woo Lee,  
Myung-Geon Jung, Jae-Ho Bae and Suk-Jin Choung  
*Catalyst Development Team, Ordeg Co. R & D Center  
School of Environment and Applied Chemistry, Kyung-Hee University*

(Received 15 June 1999; accepted 7 October 1999)

#### Abstract

The roles of ceria on three-way catalyst is to improve the noble metal dispersion and thermal stability of support  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . And, ceria has a oxygen storage capacity (OSC) under fuel rich/lean conditions to improve the operating windows of NO<sub>x</sub>, THC and CO conversion. However, ceria has weak thermal stability under high temperature due to the crystallite growth. So that, the OSC of ceria is decreased, and then the conversions of NO<sub>x</sub>, THC and CO is decreased.

One way of enhancing the thermal stability and NO<sub>x</sub>, THC and CO conversion of Pd-only catalyst is to improve as well as its thermal stability and oxygen storage capacity of the ceria. Especially, the appropriate mixing ratios of bulk and stabilized ceria are very important for designing principles of Pd-only three-way catalysts. In this paper, we discussed the thermal properties of stabilized and unstabilized (bulk) ceria, and the oxygen storage capacity (OSC) of catalysts, and found the correlation between activity and the OSC of Pd-only catalysts with various different mixing ratios of bulk and stabilized ceria. Finally, we propose the design principles to improve the thermal stability of washcoated Pd-only catalysts.

**Key words** : Ceria, oxygen storage capacity, thermal stability, Pd-only, stabilized ceria

#### 1. 서 론

자동차 보유대수의 증가는 급속한 산업, 경제의

발전에 따라 발생하는 불가피한 현상으로 자동차로 인한 유해 배출가스의 증가는 그 어느때 보다 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 이에 자동차로부터 배출되는 공해물질에 대한 규제법은 한국을 비롯한

Table 1. California regulations for automotive exhaust emissions. (g/mile)

	HC	CO	NOx	Remarks
TLEV	0.125	3.4	0.4	Transition Low Emission Vehicle
LEV	0.075	3.4	0.2	Low Emission Vehicle
ULEV	0.04	1.7	0.2	Ultra Low Emission Vehicle
SULEV	0.008	1.0	0.02	Super Ultra Low Emission Vehicle
ZEV	0	0	0	Zero Emission Vehicle

전 세계적으로 많은 국가들이 채택, 입법화하고 있으며, 특히 미국과 유럽에서는 그 규제법이 더욱더 강화되고 있는 실정이다. 특히, 미국 California주의 경우 1975년 촉매전환기의 장착이 의무화된 이래 표 1에서 보는 바와 같이 단계적으로 규제치가 강화되어 오고 있는 실정이다 (Joseph *et al.*, 1993). 특히, California주의 규제치중, 초저공해규제인 ULEV (Ultra Low Emission Vehicles) 규제의 경우 특히, Hydrocarbon (HC)의 규제가 상당히 엄격해지고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 HC에 의해 일어나는 광화학 smog 및 인체에 유해한 VOCS 를 배출하기 때문이며 이는 주로 저온시동시 다량으로 배출되는 HC이 전체 HC배출량의 약 80%를 차지하고, 이러한 저온시동조건하에서는 삼원촉매의 활성화 온도 (250~400°C)에 이르지 못하기 때문에 HC 배출에 대한 효과적인 정화가 이루어지지 못한 것에 그 원인이 있는 것으로 보고되고 있다 (Summers *et al.*, 1993). 현재, 자동차촉매 제조사에서는 ULEV의 규제치중 NOx의 규제는 현재의 Pt/Rh 삼원촉매의 개량 (Pt/Pd/Rh 및 Pd/Rh 등)으로 규제 달성을 할 수 있지만 저온시동시 다량으로 배출되는 HC 규제는 만족시키지 못하는 것으로 보고되고 있다. 이를 위하여 종래의 촉매장치의 위치를 엔진 끝에 위치한 U.C.C (Underflow Catalytic Converter)에 추가로 삼원촉매의 활성화 온도를 앞당기기 위해 엔진 앞으로 촉매장치를 장착한 C.C.C (Closed Coupled Catalytic Converter)가 사용되고 있는 실정이다. 또한, 이와는 별도로 전기적으로 촉매전환기를 가열 (E.H.C; Electrically Heated Catalysts)시켜 인위적으로 촉매

활성화온도에 빨리 도달하게 하는 방법 등이 사용되고 있다 (Koh *et al.*, 1993). 이상의 방법들은, 즉, 촉매전환기의 위치변경 및 E.H.C 경우에 있어서는 기존 U.C.C에 비하여 촉매의 고온 내구성이 상당히 요구되고 있다. 이에 따라, 촉매전환기내의 온도가 상당히 고온조건임을 고려할 때, Pt 및 Rh에 비하여 가격이 1/2 이하로 저렴하며, Pt에 비하여 비교적 고온내구성이 우수하고, 저온시동조건하에서 HC 배출 저감에 효과적이며, 동시에 NOx의 환원반응과 CO 및 HC의 산화반응을 동시에 수행할 수 있는 Pd-only 삼원촉매에 관한 연구가 활발히 수행되고 있다. 그러나, 기존 Pt/Rh 삼원촉매에 비하여 연료과잉 조건하에서 NOx의 정화효율이 낮고 window 폭이 좁으며, 황 피독 및 고온에서 sintering되는 단점이 있다 (Muraki, 1991). 그러나 이는 현재 여러 가지 조촉매들의 첨가 및 washcoating 기술의 개선 등으로 인하여 상당히 향상되어 기존 Pt/Rh 삼원촉매에 비하여 거의 동등한 수준의 정화율을 보이고 있다. 특히, Pd-only 촉매상에서 NOx, THC 및 CO 전환 및 window폭과 내열성을 향상시키기 위해 첨가되는 ceria는 귀금속 분산도향상, alumina 지지체의 내열성 향상, 수성가스전환반응 증진, 귀금속과의 상호작용에 의한 CO 및 HC 산화반응 촉진 및 Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> redox reaction에 의한 산소저장능력(OSC)의 역할이 있는 것으로 보고되고 있다 (Yao *et al.*, 1984). 즉, 희박연소조건하에서 3가의 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 과잉으로 존재하는 산소를 저장하여, 4가의 CeO<sub>2</sub>를 생성하고 희박연소조건하에서 다량으로 존재하는 산소를 저장함으로써 환원제인 HC의 자체 산화반응을 억제시켜 NOx와의 환원반응을 촉진, NOx 전환율을 향상시키며, 연료과잉조건하에서, 희박연소조건하에서 생성된 4가의 CeO<sub>2</sub>가 다시 산소를 방출하여 HC 및 CO의 산화반응을 촉진시키는 OSC의 역할을 하고 있다. 즉 OSC가 높을 수록 희박연소 및 연료과잉 조건하에서의 NOx, THC 및 CO의 전환율이 향상되며, 이로 인해 window폭이 향상된다고 볼 수 있다. 그러나, Ceria는 고온조건하에서, sintering으로 인해 내열성이 취약해지고 이에 따라 B.E.T 표면적 및 OSC가 감소하게 되며 이에 따라 NOx, THC 및 CO의 전환율이 감소하게 된다 (Bunluesin *et al.*, 1998). 이러한, CeO<sub>2</sub>의 내열성 저하를 보완하기 위해 최근에는 Ceria에 제 3의 성분을 첨가한 안정화된 ceria

가 보고되어 ceria의 내열성과 OSC를 향상시킬 수 있다고 보고되고 있다(Fornasiero *et al.*, 1996). 이에 따라 본 연구에서는 Bulk ceria (CeO<sub>2</sub>)와 Stabilized ceria의 내열특성을 검토하고 이에 따른 Pd-only 촉매의 활성거동을 비교 검토하여 Pd-only 삼원촉매의 설계원칙을 제시하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1 촉매제조 및 활성측정방법

본 연구에 사용되어진 bulk ceria의 B.E.T surface area는 152.4 m<sup>2</sup>/g이었다. bulk ceria의 내열성을 향상시키기 위해 그림 1과 같은 co-precipitation 방법에 의거하여 안정화된 ceria를 제조하였다. 이때, ceria 1 mole을 기준으로 Zr, La, Nd를 각각 3 mole씩 첨가하여 제조한 후, bulk ceria와의 내열성 비교를 통하여 최적의 첨가금속을 선정 후 최적 첨가금속의 몰비를 Ce:M(최적 첨가금속)=3:1, 1:1 및 1:3의 mole ratio로 조절하여 제조한 후, 입자크기를 측정하여 최종적으로 최적 첨가금속의 몰비를 결정하였다.

bulk ceria와 이의 내열성 및 OSC 향상을 위해서 검토된 최적 안정화된 ceria를 여러 가지 조합비율로 Pd-only monolith 촉매를 제조하여 bulk ceria와 안정화된 ceria의 최적 조합비를 OSC를 통하여 찾아보고, 또한, 조합비율에 따른 OSC와 제조된 Pd-only monolith 촉매의 활성과의 상관관계를 검토하였다. bulk ceria와 안정화된 ceria와의 혼합비에 따

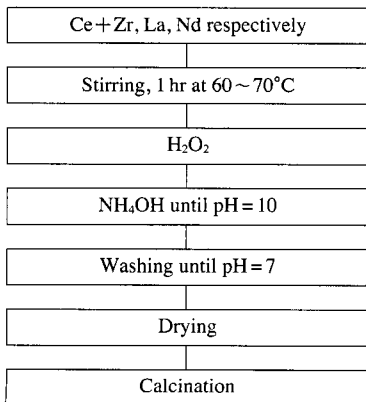


Fig. 1. Preparations of stabilized ceria  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

른 Pd-only monolith 촉매제조는 그림 2와 같으며, 그때의 조합비는 표 2와 같다.

Pd-only monolith 촉매들의 활성반응실험은 그림 3과 같은 모조배기가스 합성장치 하에서 수행되었으며, 촉매의 저온조건하에서의 활성정도를 나타내는 Light-Off Temperature (LOT(T<sub>50</sub>))를 측정하기 위하여, 상온에서부터 10°C/min으로 승온하면서 400°C까지의 활성변화를 관찰하여 NO<sub>x</sub>, THC 및 CO의 전환율이 50%되는 때의 온도를 측정하여 LOT(T<sub>50</sub>)을 측정하였다. 이때의 공연비는  $\lambda=1$ 인 이론공연비 조건하에서 수행하였다. 또한 촉매활성화온도인 400°C에서의 Three-Way Characteristics (TWC)를 측정하였다. 이는 LOT(T<sub>50</sub>)측정이 이루어진 후 반응기내의 온도를 400°C로 유지시키면서  $\lambda$ 의 값을  $\lambda=0.97$ 부터  $\lambda=1.03$ 까지 변화시켜 촉매활성을 측정한 후 각각  $\lambda=0.99, 1.00$  및  $1.01$ 에서의 NO<sub>x</sub>, THC

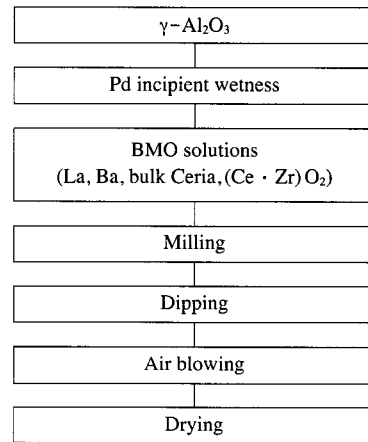


Fig. 2. Preparations of Pd-only monolith catalysts depending on mixing ratios of bulk ceria/(Ce · Zr)O<sub>2</sub>.

Table 2. Mixing ratios on Pd-only monolith catalysts.

catalysts	loading amounts	mixing ratios (bulk ceria : (Ce · Zr)O <sub>2</sub> )
ES-1		only bulk ceria
ES-2		5 : 1
ES-3	Pd : 2.8 wt%	4 : 1
ES-4	Ba : 4 wt%	3 : 1
ES-5	La : 0.9 wt%	1 : 1
ES-6		1 : 3

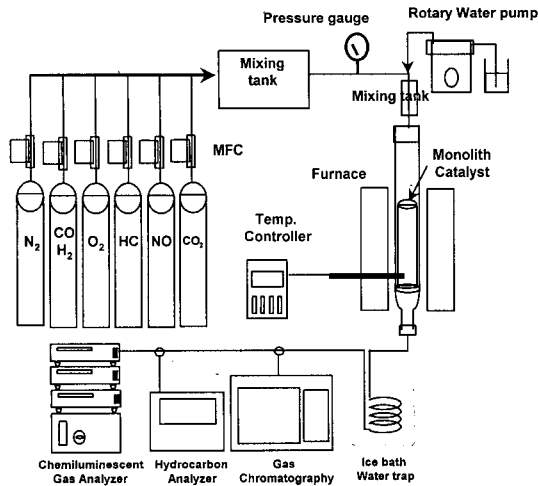


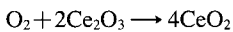
Fig. 3. Simulated exhaust gas apparatus.

및 CO의 전환율을 평균하여 촉매들의 삼원특성(TWC)을 측정하였으며, LOT(T<sub>50</sub>) 및 TWC의 측정시 공간속도는 40,000 hr<sup>-1</sup>이었다.

### 2.2 OSC 측정장치 및 방법

Ceria에 있어서, 산소저장/방출 현상은 이미 앞에서 언급하였듯이 다음과 같이 설명될 수 있다. 즉 3개의 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 희박연소영역에서 산소를 저장하여 4개의 CeO<sub>2</sub>를 형성하고 이 CeO<sub>2</sub>가 연료과잉영역에서 CO와 반응하면서 산소를 방출하여 CO<sub>2</sub>를 생성하고 다시 희박연소영역에서 산소를 저장할 수 있는 4개의 CeO<sub>2</sub>를 형성하는 cycle을 이루게 된다. 이러한 원리에 의하여 본 연구에서는 먼저 ceria에 산소를 흡착하고 그 다음에 CO를 흘려주면서 생성되는 CO<sub>2</sub>의 양을 G.C로 측정하여 OSC를 측정하였으며(Matsumoto *et al.*, 1995), 측정장치는 그림 4와 같다.

#### 1) Storage (Lean A/F)



#### 2) Release (Rich A/F)

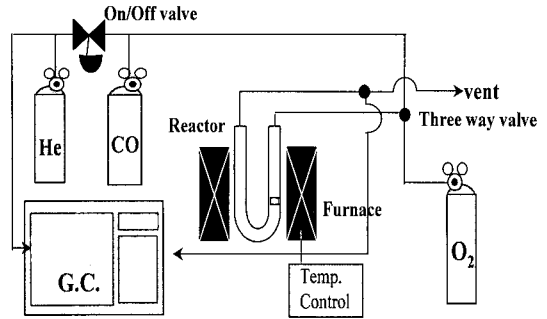
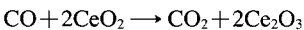


Fig. 4. Oxygen storage capacity measurements apparatus.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Bulk ceria의 내열특성

그림 5에서 볼 수 있듯이 950°C, 12 hrs aging 후에 있어서, fresh bulk ceria에 비하여 결정성이 상당히 증가하는 것을 볼 수 있으며, 이에 따라서 표 3의 B.E.T 측정결과에서 표면적이 152.4 m<sup>2</sup>/g에서 aging후 1.8 m<sup>2</sup>/g으로 감소하며, 입자크기는 421.5 Å에서 2,467 Å으로 크게 성장하는 것을 볼 수 있다. 즉, bulk ceria의 내열성 저하의 원인은 결정성 성장에 의한 것임을 알 수 있었다(Kubish *et al.*, 1991). 이러한 bulk ceria의 내열성저하의 원인을 구체적으로 살펴보기 위하여 다음과 같은 실험방법에 의거하여 oxygen migration실험을 실시하였다. 250°C에서 2시간동안 He 분위기 하에서 충분히 건조시켜 수분을 제거한 후, 50°C에서부터 900°C까지 5°C/min으로 승온하면서 He를 흘려주었고 외부공기와 의 접촉을 피하였다. 승온하면서 반응기를 통과하고 난 후의 He은 TCD로 보내 Signal의 변화양상을 살펴보았다.

우선, 표 4의 bulk ceria의 온도별 B.E.T 표면적결과를 보면, 표면적의 감소는 약 300°C 이상의 온도에서 일어난다는 것을 알 수 있으며, 이는 그림 6에서 볼 수 있듯이 300°C 이상의 온도영역에서 상당량의 oxygen이 발생되는 것을 볼 수 있다. 이를, 추가의 CeO<sub>2</sub> H<sub>2</sub> TPR결과로부터 살펴보면 그림 7에서 볼 수 있듯이, 크게 3개의 환원 peak가 존재함을 알 수 있다. 즉 100~400°C의 저온 peak, 400~800°C의 중고온 peak 및 900°C에서의 고온 peak로 나눌

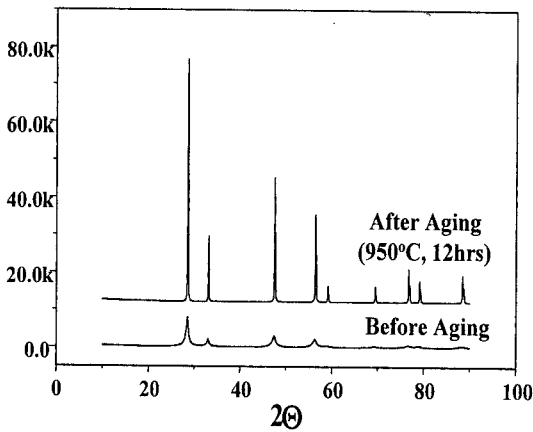


Fig. 5. Results of XRD on bulk ceria.

Table 3. Results of B.E.T surface area and particle size on bulk ceria.

	B.E.T surface area (m <sup>2</sup> /g)		Particle Size (Å)	
	Fresh	Aged (950°C × 12hrs)	Fresh	Aged (950°C × 12hrs)
Bulk Ceria	152.4	1.8	421.5	2,467

Table 4. Results of B.E.T surface area depending upon the temperature on bulk ceria.

Bulk Ceria	B.E.T surface area (m <sup>2</sup> /g)
Fresh	152.4
300°C	135
600°C	71
900°C	2.3

수가 있다.

Fornasiero 등(1996)이 보고한 바에 의하면, 200~약 400°C까지는 surface reduction이 일어나며, 350°C 이상의 온도에서 CeO<sub>2</sub>는 H<sub>2</sub> 존재하에서 불안정하며, pore filling에 의하여 표면적이 감소한다고 보고하고 있다.

또한, Kepinski 등(1997)이 보고한 바에 의하면, 700~827°C의 온도범위에서 CeO<sub>2</sub>는 CeO<sub>x</sub> phase로 존재하며, 907°C에서 hexagonal Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 환원된다고 보고하고 있다.

Norenberg 등(1997)이 보고한 바에 의하면, non-stoichiometric ceria는 CeO<sub>1.85</sub>~CeO<sub>1.9995</sub>의 형태로

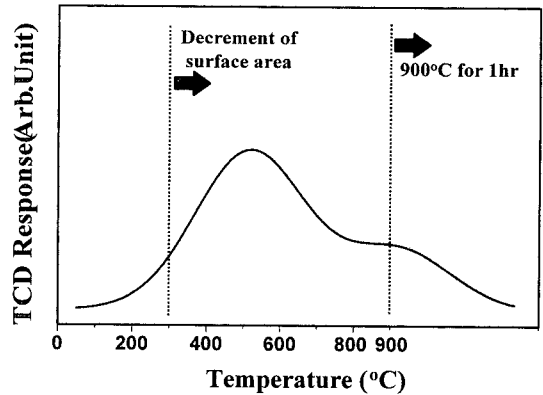


Fig. 6. Results of oxygen migration on bulk ceria.

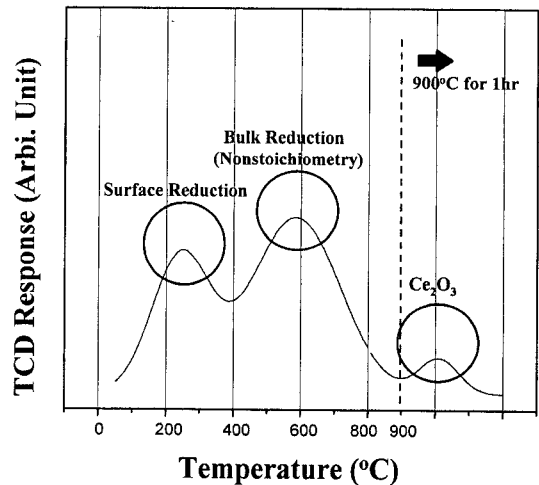


Fig. 7. Results of H<sub>2</sub> TPR on bulk ceria.

존재한다고 보고하고 있다.

이상의 문헌고찰을 본 TPR 결과에 적용하면, 100~400°C의 저온 peak에서는 주로 surface oxygen에 의한 surface reduction이 진행되고 350°C 이상이 되면 B.E.T 표면적이 감소하기 시작하며, 400~800°C의 중고온 peak에서는 bulk oxygen에 의한 bulk reduction이 진행되며 이와 아울러 CeO<sub>2-x</sub>의 nonstoichiometric oxide가 형성되고 900°C 고온에서는 hexagonal Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 reduction됨을 알 수 있다.

이상의 결과로부터, 300°C 이상의 온도에서 B.E.T 표면적이 감소하기 시작하는 온도 영역은 bulk oxy-

gen migration에 의한 bulk reduction영역임을 알 수 있었으며, 이로부터 bulk ceria의 내열성 저하의 원인은 bulk oxygen migration에 의한 결정성 성장임을 알 수 있었다.

3.2 Stabilized Ceria의 내열 특성 결과

표 5에서의 입자크기측정결과에서도 볼 수 있듯이, bulk ceria에 비하여 Zr을 첨가한(Ce · Zr) O<sub>2</sub>의 입자크기가 aging 후에 있어서 결정성 성장이 상당히 억제되고, Zr을 첨가함에 따라 입자크기가 상당히 fine해진다는 것을 알 수 있었다. 이는 Zr을 첨가함으로써 인하여, Ceria의 내열성저하를 일으키는 bulk oxygen의 migration을 억제시켜 sintering현상으로 인한 CeO<sub>2</sub>의 결정성 성장을 방해시키는 것으로 사료된다. 그러나, La 및 Nd을 첨가한 ceria에 비하여 Zr을 첨가한 ceria가 비교적 입자성장율이 비교적 크다는 것을 알 수 있다.

그러나, 표 6의 B.E.T 표면적결과에서도 볼 수 있듯이, La 및 Nd을 첨가한 ceria의 경우 fresh 및 aging된 후 표면적이 너무 작아 만족할 만한 산소 저장능력을 기대할 수 없는 것으로 사료되며, 이에 따라 950°C, 12 hrs aging 전후 비교적 표면적이 우수한 Zr을 첨가한 (Ce · Zr) O<sub>2</sub>가 최적의 안정화된 ceria임을 알 수 있었으며, 이로부터 bulk ceria에 비

하여 비교적 높은 OSC를 기대할 수 있다. 이상의 결과로부터, bulk ceria의 내열성을 향상시키기 위한 열안정성 ceria로서 (Ce · Zr) O<sub>2</sub>를 선정하였으며, 최적의 몰비를 선정하기 위하여 몰비에 따른 입자크기를 측정하여 내열성을 비교하였다.

Ce와 Zr의 몰비에 따른 입자크기 측정 결과, 그림 8에서 볼 수 있듯이 fresh의 경우 ceria의 loading이 증가함에 따라 입자크기가 감소하는 것을 볼 수 있었으며, Ce:Zr의 몰비가 1:1인 안정화된 ceria가 가장 fine하다는 것을 알 수 있었다. 그러나,

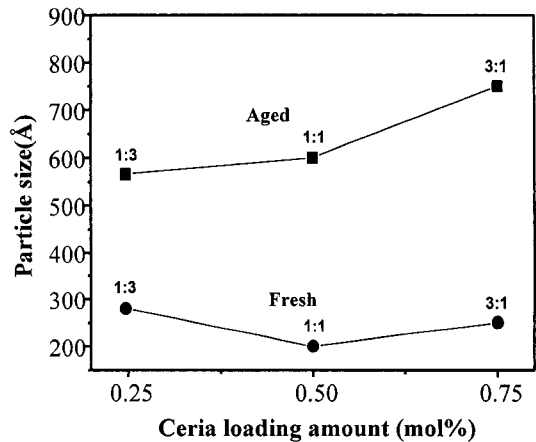


Fig. 8. Results of particle size measurements depending upon the mole ratios on (Ce · Zr) O<sub>2</sub>.

Table 5. Results of particle size measurements on stabilized ceria.

Stabilized Ceria	Particle Size (Å)	
	Fresh	Aged (950°C, 12 hrs)
Bulk Ceria	421.5Å	2,467Å
(CeO <sub>2</sub> · La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	645Å	793Å
(CeO <sub>2</sub> · Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	602Å	875Å
(Ce · Zr)O <sub>2</sub>	289.3Å	565.4Å

Table 6. Results of B.E.T surface area on stabilized ceria.

Stabilized Ceria	B.E.T surface area (m <sup>2</sup> /g)	
	Fresh	Aged (950°C, 12 hrs)
Bulk Ceria	152.4	1.8
(CeO <sub>2</sub> · La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	14	5.2
(CeO <sub>2</sub> · Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	19	10.6
(Ce · Zr)O <sub>2</sub>	142	17.4

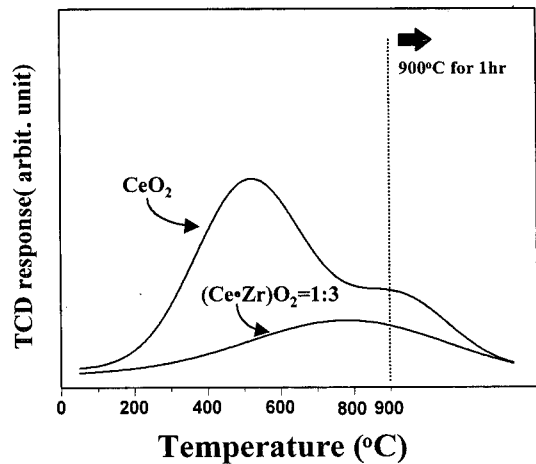


Fig. 9. Results of oxygen migration on (Ce · Zr) O<sub>2</sub>.

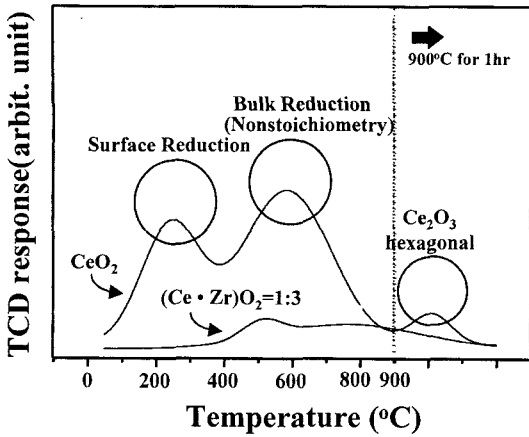


Fig. 10. Results of H<sub>2</sub> TPR on (Ce · Zr)O<sub>2</sub>.

950°C, 12 hrs aging 후에 있어서 ceria의 loading amount가 증가함에 따라 입자크기가 성장함을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터, Ce:Zr의 몰비가 1:3 인 (Ce · Zr)O<sub>2</sub>가 최적의 안정화된 ceria임을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 최적으로 선정된 (Ce · Zr)O<sub>2</sub>=1:3 안정화된 ceria의 내열성 향상원인을 고찰하기 위하여 bulk ceria와 마찬가지로 He을 흘려 주면서 oxygen migration현상을 관찰하였고, 이를 뒷받침하기 위하여 H<sub>2</sub> TPR 실험을 실시하였다. 우선 oxygen migration실험결과, 그림 9에서 볼 수 있듯이, bulk ceria의 내열성 저하의 원인이 되는 bulk oxygen migration의 양이 Zr을 첨가함으로써 인해 상당히 감소되는 것을 볼 수 있으며, 이에 따라서 그림 10의 H<sub>2</sub> TPR의 결과에서도 볼 수 있듯이, 내열성 저하의 원인이 되는 bulk oxygen에 의한 bulk reduction의 peak가 상당히 감소한다는 것을 알 수 있었다. 이로부터 Zr을 첨가함에 따라, bulk oxygen의 migration을 상당히 억제시켜, sintering에 의한 CeO<sub>2</sub>의 결정성 성장을 방해하여 내열성이 우수한 것으로 사료된다.

### 3.3 Bulk Ceria와 (Ce · Zr) O<sub>2</sub>의 OSC와 Pd-only monolith 촉매활성과의 관계

제조된 안정화된 ceria의 950°C, 12 hrs aging전후에 있어서의 OSC 변화양상을 살펴보았다. 그림 11 및 12에서 볼 수 있듯이 bulk Ceria의 경우, aging전

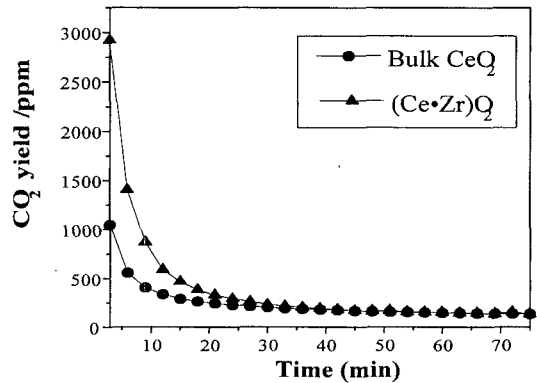


Fig. 11. Results of OSC measurements on fresh bulk ceria and (Ce · Zr)O<sub>2</sub>.

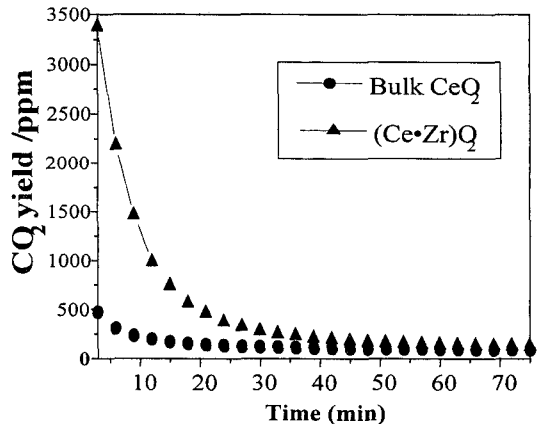


Fig. 12. Results of OSC measurements on aged bulk ceria and (Ce · Zr)O<sub>2</sub>.

에 비하여 aging후 CO<sub>2</sub>의 발생량이 감소되는 것을 볼 수 있으며, 이는 이미 앞에서 언급한 바와 같이 결정성 성장에 의해 내열성이 저하되고 이로 인해 OSC가 감소한 것으로 사료된다.

또한 전체적으로 aging전후에 있어서 CO<sub>2</sub>의 발생량 즉 OSC가 bulk ceria에 비하여 Zr을 첨가한 (Ce · Zr)O<sub>2</sub>가 우수함을 알 수 있었다. 그리고, 반응 시간 30분 후에는 bulk ceria나 (Ce · Zr)O<sub>2</sub>의 CO<sub>2</sub> 발생량이 일정하게 유지됨을 관찰할 수 있었는데, 이는 CeO<sub>2</sub> surface에 흡착되어 있는 oxygen이 시간이 지남에 따라 CO와 반응하면서 CO<sub>2</sub>를 생성하다가 어느 정도 시간이 지나면 surface에 존재하는 oxy-

gen은 사라지고 CeO<sub>2</sub> structure내에 존재하는 oxygen과 CO와의 반응에 의해 CO<sub>2</sub>의 발생량이 계속 일정하게 유지되는 것이라고 사료된다. 즉, Zr을 첨가함으로써 인해 surface reaction은 촉진시키나 bulk oxygen migration은 촉진시키지 못하는 것으로 사료된다.

bulk ceria와 최적으로 선정된 1:3 몰비를 갖는 (Ce · Zr) O<sub>2</sub>의 조합비를 달리한 Pd-only monolith 촉매의 활성과 OSC와의 상관관계를 도출하여 보고자

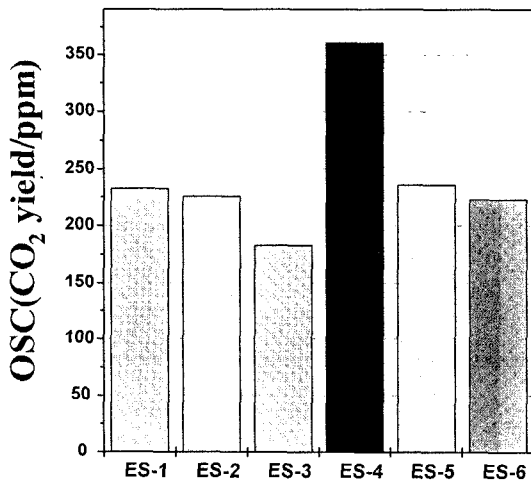


Fig. 13. Average OSC of Pd-only monolith catalysts.

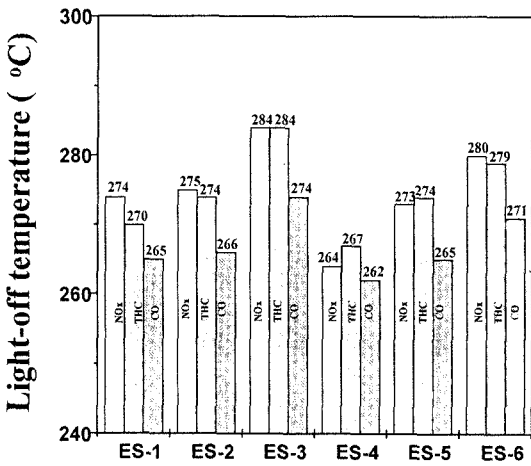


Fig. 14. Results of LOT (T<sub>50</sub>) on Pd-Only monolith catalysts after 950°C x 140hrs.

Pd-only monolith 촉매들의 OSC 및 950°C, 140 hrs aging 조건하에서 Pd-only monolith 촉매의 활성실험을 실시하였다. OSC 측정 결과, 그림 13에서 볼 수 있듯이, bulk ceria와 (Ce · Zr) O<sub>2</sub>의 혼합비가 3:1인 ES-4 촉매가 가장 우수한 OSC를 보여주고 있었다. LOT (T<sub>50</sub>)에서는 그림 14에서 볼 수 있듯이, OSC가 가장 우수하였던 ES-4촉매가 가장 우수한 light-off performance를 보여주고 있었으며, 이들 결과들을 정리하여 보면 그림 15에서 볼 수 있듯이 LOT (T<sub>50</sub>)과 OSC는 서로 선형관계에 있음을 알 수

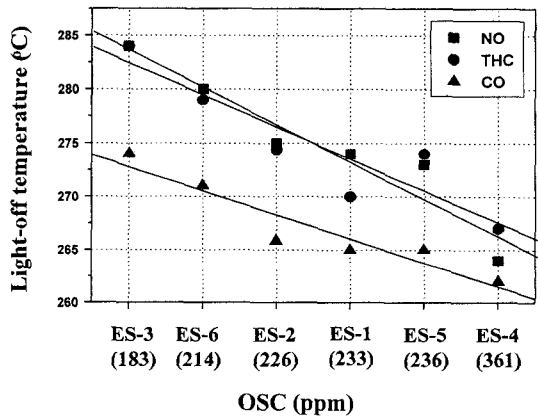


Fig. 15. Correlations between LOT (T<sub>50</sub>) and OSC of Pd-only monolith Catalysts.

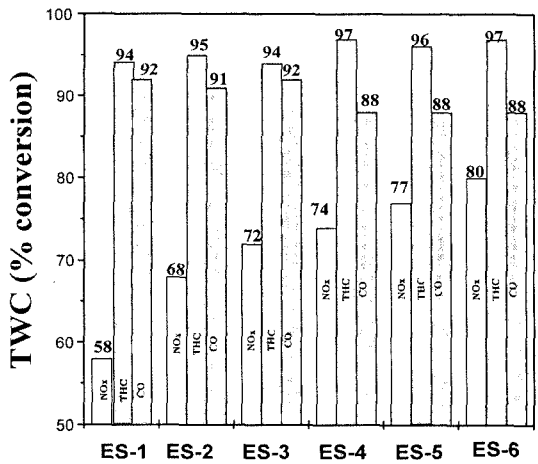


Fig. 16. Results of TWC on Pd-Only monolith Catalysts.



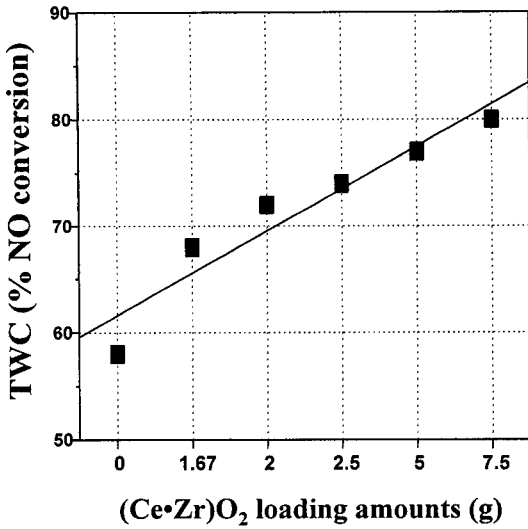


Fig. 17. Correlations between NO conversions and (Ce · Zr) O<sub>2</sub> loading amounts.

있었다.

그림 16의 삼원특성 결과에서는 전체적으로 THC 및 CO의 전환율은 비슷한 경향을 보이고 있으나, NO<sub>x</sub>의 경우, (Ce · Zr) O<sub>2</sub>의 loading amount가 증가할 수록 향상되는 것을 볼 수 있었으며, light-off performance가 가장 우수하였던, ES-4 경우, 삼원특성도 비교적 우수한 능력을 보이고 있었으나 bulk ceria와 (Ce · Zr) O<sub>2</sub>의 mixing ratio가 1 : 3인 ES-6의 경우, 삼원특성이 가장 우수함을 알 수 있었다. 따라서, 이상의 결과로부터, light-off performance 및 삼원특성 측면중 light-off performance를 더 중요시한다면, Pd-only 촉매는 bulk ceria : (Ce · Zr) O<sub>2</sub>의 혼합비가 3 : 1인 ES-4을 선택하여야 할 것이며, 삼원특성의 측면에서는 bulk ceria와 (Ce · Zr) O<sub>2</sub>의 혼합비가 1 : 3인 ES-6 촉매계를 선택하여야 할 것이다. 즉, 이는 bulk ceria와 (Ce · Zr) O<sub>2</sub>의 혼합비를 적절히 조절함으로써 원하는 light-off performance 및 삼원특성을 얻을 수 있는 Pd-only 삼원촉매의 설계원칙으로 사료된다.

OSC와 삼원특성과의 상관관계는 그림 17에서 볼 수 있듯이 (Ce · Zr) O<sub>2</sub>의 loading이 증가함에 따라 NO<sub>x</sub> conversion이 향상되는, 즉 (Ce · Zr) O<sub>2</sub>의 loading amount와 삼원특성중 NO<sub>x</sub> 전환율과는 선형 관계가 존재함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

bulk ceria의 내열성 저하의 원인은 bulk oxygen migration에 의한 결정성 성장임을 알 수 있었다. 이의 내열성 향상을 위하여, ceria에 Zr을 1 : 3의 몰비로 첨가할 경우, 내열성 저하의 원인이 되는 bulk oxygen의 migration을 억제시켜 내열성이 향상되고 그에 따라 OSC가 향상됨을 알 수 있었다.

또한, bulk ceria와 (Ce · Zr) O<sub>2</sub>의 혼합비를 달리하여 제조한 Pd-only monolith촉매의 경우, 활성특성이 bulk ceria와 (Ce · Zr) O<sub>2</sub>의 혼합비에 따라 변한다는 것을 알 수 있었으며, LOT (T<sub>50</sub>)은 OSC와 비례하고, TWC는 (Ce · Zr) O<sub>2</sub>의 loading amount와 비례함을 알 수 있었다. 이로부터, light-off performance를 향상시키기 위한 Pd-only 촉매는 bulk ceria : (Ce · Zr) O<sub>2</sub>의 혼합비를 3 : 1로 하여 촉매제조를 하여야 할 것이며, 삼원특성을 향상시키기 위해서는 bulk ceria와 (Ce · Zr) O<sub>2</sub>의 혼합비를 1 : 3으로 하여야 할 것이다. 즉, 이는 bulk ceria와 (Ce · Zr) O<sub>2</sub>의 혼합비를 적절히 조절함으로써 원하는 light-off performance 및 삼원특성을 얻을 수 있는 Pd-only 삼원촉매의 설계원칙인 것이다.

#### 참 고 문 헌

Koh, K.H., S.K. Kim, and B.S. Kang (1993) Application of Pt only catalysts for purification of Automotive exhaust gas, Korean-German Catalysis Symposium Pohang, p. 98-105.

Matsumoto, S., S. Matsuura, and H. Shinjoh (1995) Development and putting to practical use of Pd-only three-way catalyst, 76th CATS Meeting Abstract, vol. 37, No. 6, p. 496-497.

Muraki, H. (1991) Performance of Palladium Automotive Catalysts, SAE 910842.

Bunluesin, T., R.J. Gorte, and G.W. Graham (1998) Studies of the Water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd and Rh : implications fo oxygen storage properties, Applied catalysis B : Environmental 15, 107-114.

Fornasoro, P., G. Ballducci, J. Kaspor, S. Meriani, R.D. Monte, and M. Granziani (1996) Metal-loaded CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid Solution as innovative catalysts

- for automotive catalytic converters, *Catalyst today*, 29, 47-52.
- Fornasiero, P., G. Balducci, R.D. Monte, J. Kaspar, V. Sergio, G. Gubitosa, A. Ferrero, and M. Grazini (1996) Modification of the Redox Behavior of CeO<sub>2</sub> induced by structural doping with ZrO<sub>2</sub>, *Journal of Catalysis*, 164, 173-183.
- Kepinski, L. and M. Wolcyrz (1997) Microstructure of Pd/CeO<sub>2</sub> catalyst : Effect of high temperature reduction in hydrogen, *Applied Catalyst A : General* 150, 197-220.
- Kubish, J.E., J.S. Rieck, and N.D. Spencer (1991) Cerium oxide stabilization : Physical property and Three-way Activity Consideration, *Catalysis and Automotive Pollution Control II*, p. 125-137.
- Norenberg, H. and G.A.D. Briggs (1997) Defect Structure of Nonstoichiometric CeO<sub>2</sub>(III) surfaces studies by Scanning Tunneling Microscopy, *Physical Review Letters*, Vol. 79, No. 21, p. 4222-4225.
- Summers, J.C., J.F. Skowron, and M.J. Miller (1993) Use of Light-off catalysts to Meet California LEV/ULEV Standards, SAE 930386.
- Theis, Joseph R., Labarge, J. William, and Fisher, Galen B. (1993) The Effect of Catalyst and Ceria content on the Emission Performance and Oxygen Storage Capacity of Automotive Catalyst, SAE 932666.
- Yao, H.C. and Yao, Y.F. Yu. (1984) Ceria in Automotive Exhaust Catalyst, *Journal of Catalyst*, 86, 254-265.