

자동차 배기정화용 3원촉매정화기의 국산화 시도를 위한 촉매성분의 개발과 그 촉매특성에 관한 연구

—WO₃ 및 La₂O₃조촉매성분들의 첨가에 따른 Pd/γ-Alumina
촉매들의 표면특성 변화—

임상윤* · 정석진* · 박경석**

*경희대학교 공과대학 화학공학과

**경희대학교 공과대학 기계공학과

Studies on the Development of Active Components and their Characterization of 3-Way Catalysts for Automobile Emission Control

—Studies on the surface Characteristics Changes of Pd/γ-Alumina Catalysts
by Addition of WO₃ and La₂O₃ as Promoters—

Sang-Yun Lim* Suk-Jin Choung* Kyoung-Suk Park**

*Dept. of Chemical Engineering

**Dept. of Mechanical Engineering

Kyung Hee University, Suwon 449-900

Abstract

For the purpose of suggesting the thermal resistant catalyst for automobile emission control, various catalysts, Pd-WO₃ and Pd-La₂O₃ systems, were characterized before and after thermal aging.

It was found that La₂O₃ formed amorphous surface compound on the support by strong metal-support interaction(SMSI). And by Temperature Programmed Desorption (TPD) experiment, it was found that the distribution of acid sites on the catalyst was changed from Lewis site which is weak acid site to Bronsted site which is strong acid sites by adding the promoters.

After thermal aging, it was observed that the acidity of Pd-WO₃ system was decreased largely because of losing acid site by metal vaporization. On the other hand, there was pretty small change in the properties of matter of Pd-La₂O₃ system. Therefore, it could be considered that La₂O₃ formed heat resisting amorphous surface compound on the support by SMSI.

1. 서 론

최근 우리나라 대도시 교통량의 급증으로 자동차

배출가스에 의한 대기오염은 날로 심각해지고 있으며, 이에 대처하기 위해 환경보존법 시행규칙 제604호에 의거하여 1987년 7월부터 신중차량에 대한 3원

촉매정화기의 부작을 의무화하게 되었다.¹⁾

현행 상업용 3원촉매는 일반적으로 CO와 HC의 산화를 위한 활성성분으로 Pt와 Pd을, NO의 환원을 위한 환성성분으로는 Rh을 사용하고 있으며, 특히 Rh은 NO에 대한 높은 환원선택성으로 각광을 받고 있다.

그러나 Taylor²⁾에 의하면 아직 3원촉매에 있어서 연구 수행되어야 할 분야가 다수 존재한다고 하였으며, 이를 크게 네 분야로 나누었다. 즉, 첫째, 현재 3원촉매에 사용되고 있는 귀금속물질을 어떻게, 경감 내지는 저가의 금속성분으로 대체할 것인가? 둘째, 열적노화나 인, 황, 납 등의 피독작용에 의한 촉매의 활성상실을 어떻게 방지할 수 있겠는가? 셋째, 비정상상태 공연비 조건하에서 정화기의 성능을 어떻게 최적화 할 것인가? 넷째, 앞으로 현실화 될 대체연료에 의한 배기가스 처리에도 관심을 두어야 한다는 것이다.

최근의 3원촉매 연구 개발에서의 저가금속 성분으로의 대체시도 현황을 살펴보면, Fu³⁾ 등은 2가 철이온으로 교환된 Y형 zeolite로 시험해 본 결과 유해3성분의 제거능력은 뛰어나나 O₂ 공존시 촉매의 환원능력이 떨어지는 단점이 있었으며, Gandhi⁴⁾와 Karen⁵⁾ 등은 각각 Pt-MoO₃/Al₂O₃ 촉매와 Pd-WO₃/Al₂O₃ 촉매에 대해 시험해 본 결과 열에 취약한 단점을 갖고 있다고 보고하고 있다. 그러나 Muraki⁶⁾ 등에 의하면 Pd-La₂O₃ 촉매에 대해 시험해 본 결과 NO의 환원능력이 우수하고 CO의 산화력도 우수하다고 보고하여, La₂O₃ 촉매에 대해 시험해 본 결과 NO의 환원능력이 우수하고 CO의 산화력도 우수하다고 보고하여, La₂O₃의 Rh 대체 가능성을 제시하고 있다. 그러나 Pd-La₂O₃ 촉매에 대해 다양한 표면특성화 작업을 실시하여 동 촉매가 우수한 NO 환원선택성을 보이는 원인을 체계적으로 파악한 보고는 아직 미진한 상태에 놓여 있다.

따라서 본 연구에서는 γ -Alumina 남지 Pd 촉매에 전이금속류인 WO₃ 및 La₂O₃를 조촉매성분으로 첨가하여, 촉매 제조변수에 따른 촉매표면현상의 변화를 XRD, 산도측정, 질소흡탈착실험 및 TPD 실험을 통하여 알아보고, Pd-WO₃ 촉매와 Pd-La₂O₃ 촉매의 열적노화에 따른 촉매표면에서의 변화를 XRD, 산도측정, BET 표면적 및 기공분포등을 통하여 관찰 함으로서 각 촉매의 열적 내구특성을 규명하는데 주 목적으로 두고 있다.

2. 실험방법

1) 촉매의 제조

본 실험에 사용된 촉매는 네 Group으로 나누어 제조하였다. 즉, Pd-, Pd-WO₃, Pd-La₂O₃ 및 Pd-Rh 계열 촉매로 제조 하였으며, 이때 담체로는 γ -Alumina(Stream Chemical Inc.)를 사용 하였으며 기공부피와 BET 표면적은 각각 0.54cc/g 및 243.2m²/g이었다. 각 촉매의 제조방법은 Pd계열 촉매는 건식 함침법을 사용하였으며, 그 밖의 혼합촉매는 공침법을 사용하였다. 금속염 용액의 함침후 110℃에서 3시간동안 진공건조기 내에서 건조후 550℃에서 4시간의 호름하에 3시간 동안 소성하여 최종 촉매를 얻었다. 환성물질로 사용된 금속염 시약들은 Palladium(II) Chloride(PdCl₂; 乾莊貴金屬化工(株): Japan), Ammonium meta-tungstate([NH₄]₆H₂W₁₂O₄₀; Fluka AG.: Switzerland), Lanthanum Nitrate(La(NO₃)₃·6H₂O; 國產化學株式會社: Japan)등 이었다. 제조된 촉매를 Table 1에 정리 하였다.

2) 표면특성화 작업

각 촉매의 표면물성 변화 여부를 관찰하기 위해 제조된 촉매에 대해 다양한 표면 특성화 작업을 실시하였다.

열적노화 진후에 있어서 각 촉매의 BET 표면적, 기공부피 및 기공분포등을 관찰하기 위해 -195℃에서 질소흡탈착실험을 실시하였다. 이때 10⁻⁶torr의 고진공을 얻기위해 rotary pump와 oil diffusion pump를 병행하여 사용하였으며 oil의 열화산을 막기 위해 액체질소 cold trap을 장착하였다. 또한 조촉매성분의 첨가에 따른 표면물질의 확인 및 금속결정 평균입자 크기를 계산하기 위해 X선 회절분석을 실시하였다. 이때 target으로는 CuK α 를 사용하였으며 filter로는 Ni를 사용하였다. 입자크기 계산을 위한 기준물질로는 결정성이 좋은 TiO₂(Anatase type)를 사용하였다. 그외에 조촉매성분의 첨가에 따른 촉매의 산도변화를 알아보기 위해 amine titration에 의한 Calorimetric Titration Method를 이용하여 산도를 측정하였으며, 조촉매성분의 첨가에 따른 산점의 분포 및 산량을 관찰하기 위해 화학흡착된 NH₃의 승온열탈착실험을 실시하였다. 이때 carrier gas로는 five nine의 초고순도 He를 사용하였으며, 유량은 30ml/min로 승온율은 10℃/min로 하였다.

Table 1. List of catalysts

Group		Catalysts	Man. method
1	Pd	0.5wt% Pd/Al ₂ O ₃ 1wt% Pd/Al ₂ O ₃ 2wt% Pd/Al ₂ O ₃	Dry impregnation
2	Pd-WO ₃	1wt% Pd-3wt% WO ₃ /Al ₂ O ₃ 1wt% Pd-5wt% WO ₃ /Al ₂ O ₃ 1wt% Pd-10wt% WO ₃ /Al ₂ O ₃ 1wt% Pd-15wt% WO ₃ /Al ₂ O ₃	Co-impregnation
3	Pd-La ₂ O ₃	1wt% Pd-3wt% La/Al ₂ O ₃ 1wt% Pd-3wt% WO ₃ -3wt% La/Al ₂ O ₃	Cp-impregnation
4	Pd-Rh	1wt% Pd-0.5wt% Rh/Al ₂ O ₃	Co-impregnation

* Support : γ -Alumina $\rightarrow V_p = 0.54 \text{cc/g}$
 $\rightarrow S_{\text{BET}} = 243.2 \text{m}^2/\text{g}$

3. 결과 및 고찰

1) 조촉매성분의 첨가에 따른 촉매표면 현상의 비교

가) XRD 결과

γ -Alumina 담지 Pd 촉매에 loading을 달리한 WO₃를 첨가했을 때 촉매표면에서의 변화여부를 관찰하기 위해 X선 회절분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 도시하였다.

담체로 사용한 γ -Alumina는 어떠한 peak도 감지되지 않는 것으로 보아 비정질물질이라는 것을 알 수 있었다. 그러나 활성성분을 담지하여 건조 및 소성을 거친 후에는 angle 26.5, 37.46에서 peak가 생성되는 것으로 보아 결정화되는 것을 알 수 있었다.

c~f까지는 WO₃의 loading을 달리하여 제조된 촉매들의 X선 회절분석의 결과로 angle 24에서 WO₃에 해당하는 peak가 loading이 증가할수록 성장하는 것을 볼 수 있다. 이것으로 미루어봐서 WO₃의 loading 변화에 따라 촉매표면에 존재하는 표면활성물질들중 결정형 WO₃의 구성비가 변화한다는 것을 생각할 수 있다. 이는 Al₂O₃ 담체상에 WO₃를 주입할 경우 5wt%까지는 담체표면상에 octahedral tungstate의 표면화합물이 단분자층으로 형성되나 WO₃의 loading이 증가하여 15wt% 이상에서는 대부분의 표면활성물질은 bulk WO₃ 결정입자 형태로 존재한다는 Mouljin⁷⁾의 이론과 잘 일치하고 있다. 또한 angle 34에서의 peak가 WO₃의 loading의 증가에 따라 성장하는 것을 볼 수 있는데, 이는 Pd가 WO₃의 peak가 겹쳐지는 부분으로 동 peak의 성장은 Pd에

의해서라기 보다는 WO₃의 loading 증가에 따른 표면물질중의 결정형 WO₃의 구성비가 증가되는데 원인이 있는 것으로 보인다.

Fig. 2에는 같은 loading값을 갖는 Pd-WO₃ 촉매와 Pd-La₂O₃ 촉매의 X선 회절분석 결과를 비교 도시하였다.

Pd-La₂O₃ 촉매의 경우 angle 30에서 La₂O₃의 peak가 작고 완만한 것으로 보아 La₂O₃는 결정성이 좋지 않은 비정질 물질이라는 것을 알 수 있었다. 특히 angle 26.5, 37, 46에서의 Alumina peak와 angle 34에서의 Pd에 해당하는 peak가 La₂O₃ 담지 이전에 비해 완만해진 것으로 보아 La₂O₃의 첨가로 인해 담체와 활성성분 또는 활성성분간의 상호작용으로 인해 비정질 La-표면 화합물이 생성된 것으로 판단된다. 실제로 Doesburg⁸⁾ 등에 의하면 γ -Alumina상에서의 La₂O₃는 담체와의 상호작용으로 새로운 표면화합물인 Lanthanum Aluminate를 형성한다고 보고하고 있으며, Ledford⁹⁾ 등은 La₂O₃를 Alumina상에 담지할 경우 monolayer로 분산되어 담체와 활성성분간의 상호작용으로 새로운 화학종이 형성된다고 보고하고 있으며, Schaper¹⁰⁾ 등은 이 물질은 perovskite 구조를 가진 Lanthanum Aluminate라고 밝히고 있다. 따라서 본 실험에서의 비정질 La 표면화합물은 Lanthanum Aluminate(LaAlO₃)인 것으로 생각된다.

나) 산도측정 결과

정¹¹⁾의 보고에 의하면 Silica나 Alumina 담지 WO₃ 촉매에서 표면화합물의 형성과 촉매산도와는 선형적으로 연관된다고 알려져 있다. 따라서 이러한 이론이 동 촉매계에 적용된다면, 촉매산도는 표면화합물의

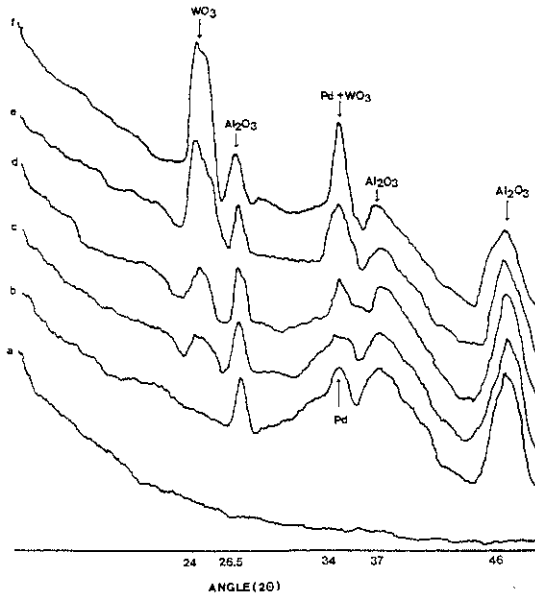


Fig. 1. XRD patterns for fresh catalysts.

- a : γ - Al_2O_3
- b : 1wt % Pd- Al_2O_3
- c : 1wt % Pd-3wt % $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$
- d : 1wt % Pd-5wt % $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$
- e : 1wt % Pd-10wt % $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$
- f : 1wt % Pd-15wt % $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

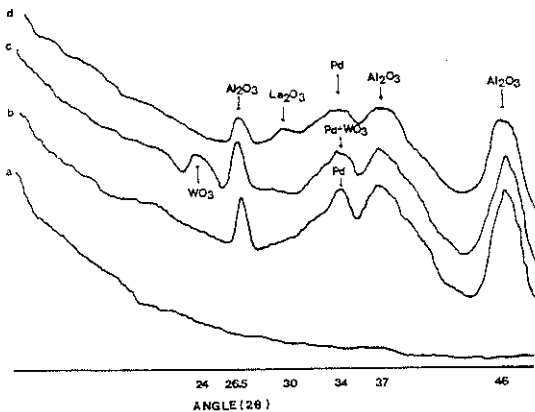


Fig. 2. XRD patterns for fresh catalysts.

- a : γ - Al_2O_3
- b : 1wt % Pd/ Al_2O_3
- c : 1wt % Pd-3wt % $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$
- D : 1wt % Pd-3wt % $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$

생성여부를 확인할 수 있는 간접적인 지수의 하나로 사용할 수 있을 것으로 생각되어 amine적정법에 의한 촉매산도를 측정하여 그 결과를 Table 2에 비교해 보았다.

담체로 사용된 γ -Alumina는 아민 적정치에 의한 산도값이 0.84를 보이고 있으나 이것에 활성성분을 담지하게 되면 산도값이 증가되는 것을 볼 수 있다. 이는 대부분의 binary oxide 물질이 그러하듯이 담체 상에 금속염 용액을 담지하여 건조 및 소성을 거치는 과정에서 hydroxyl group의 탈수에 의해 새로운 산점이 형성되기 때문이라 생각된다.

각 group별로 살펴보면, Pd 촉매는 loading값이 증가할수록 그 산도값이 증가하는 것으로 볼 수 있다. 이는 전술한 바와 마찬가지로 촉매제조 과정에서 hydroxyl group의 탈수에 의해 담체표면상에서 활발히 산점을 형성하여 loading 증가에 따라 산도값도 증가하는 것으로 생각된다. Pd- WO_3 계열 촉매에서는 WO_3 의 담지 이후에는 담지 이전에 비해 높은 산도값을 보임을 볼 수 있다. 이는 Pd 단독 성분으로 존재할 때에 비하여 WO_3 를 첨가함으로써 두 물질을 담체상에서 각기 산점형성의 역할을 수행하여 단독 성분으로 있을 때 보다 많은 표면화합물을 형성하여 산도값의 증가에 기여하는 것으로 판단된다. 반면에 Pd- La_2O_3 촉매는 La_2O_3 의 첨가 이전에 비해 산도값이 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이는 전술한 Pd 및 Pd- WO_3 촉매처럼 산도증가에 기여하는 표면화합물을 형성하는 대신 담체와 활성성분의 활발한 상호작용으로 산점의 형성과는 무관한 새로운 표면화합물이 형성되는데 그 원인이 있다고 생각된다.

다) TPD 결과

전술한 바와 같은 산도를 나타내는 각 촉매들의 산점의 분포상태를 관찰해 보기 위해 각 촉매시료에 화학흡착된 NH_3 를 He의 흐름하에 실온에서부터 450 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온열 탈착시켜 얻은 TPD pattern을 Fig. 3에 도시하였다.

여기서 각 peak의 면적은 촉매의 산도를 나타내는 산량(acid amount)을 뜻하며, 각 peak의 온도는 그 촉매의 산강도(acid strength)를 뜻한다.

Pd촉매는 거의 대부분의 NH_3 가 200 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 탈착됨을 볼 수 있다. 그러나 이것에 WO_3 와 La_2O_3 가 첨가되면 상당량의 약산점이 소실되고 보다 산강도가 큰 강산점으로 전이되는 것을 볼 수 있다. 반면에 Pd-Rh 촉매는 거의 강산점을 조성하지 않는 것이 특이한 현상으로 보인다. 결과적으로 각 촉매마다 산

Table 2. Acidities of various catalysts

Group	Catalysts	Acidity(m-mol/9 cat.)
1	γ -Al ₂ O ₃	0.84
2	0.5wt% Pd/Al ₂ O ₃	1.12
3	1wt% Pd/Al ₂ O ₃	1.19
4	2wt% Pd/Al ₂ O ₃	1.64
5	1wt% Pd-3wt% WO ₃ /Al ₂ O ₃	1.25
6	1wt% Pd-5wt% WO ₃ /Al ₂ O ₃	1.30
7	1wt% Pd-10wt% WO ₃ /Al ₂ O ₃	1.34
8	1wt% Pd-15wt% WO ₃ /Al ₂ O ₃	1.25
9	1wt% Pd-3wt% Al ₂ O ₃	0.94
10	1wt% Pd-3wt% WO ₃ -3wt% La/Al ₂ O ₃	1.04
11	1wt% Pd-0.5wt% Rh/Al ₂ O ₃	0.97

점의 구성요소가 모두 나뉘는 알 수 있었다. 또한 NH₃ 탈착 peak의 면적으로 부터 각 촉매의 산도에 해당하는 산량의 대소를 비교해 보면 전절에서 amine 적정법에 의해 측정된 산도값과 그 경향이 일치하는 것을 볼 수 있었다.

2) 조촉매성분의 첨가에 따른 열적노화 효과

가) XRD 결과

Fig. 4는 Pd-WO₃ 촉매를 800 °C에서 2시간 및 4시간 동안 공기의 흐름하에 열적노화를 시켜 X선 회절분석 실험을 한 결과이다.

Karen⁵⁾ 등에 의하면 Pd-WO₃ 촉매는 NO의 환원 능력이 우수하나 열에 취약하여, 800 °C에서 2시간 동안 열적노화를 시킨 결과 상당량의 WO₃가 휘발하였음을 보고하고 있다. 본 실험에서는 WO₃의 열에 대한 취약성을 재확인하는데 그 목적을 두고 있다.

실제로 angle 24에서의 WO₃에 해당하는 peak intensity가 노화시간이 길어짐에 따라 확연히 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이는 고온에서의 열적노화로 인해 상대적으로 열에 취약한 WO₃ 성분이 증발된 것으로 사료된다. 또한 angle 26.5의 Alumina peak가 열적노화후 없어지고 angle 37에서 성장하는 것으로 보아 열적노화는 활성성분 뿐만 아니라 담체에도 영향을 미친다는 것으로 알 수 있었다. Angle 34에서 Pd+WO₃에 해당하던 peak는 WO₃가 열적노화후 증발함에 따라 Pd만의 변화양상을 보이고 있다. 노화시간이 길어짐에도 불구하고 Pd의 결정성에는 큰 변화가 없는 것을 볼 수 있다. 이것은 Pd이 고온에서 담체와 표면분리 현상을 일으켜 형성되는 bulk 결정입자들에 의한 것으로 짐작된다. 실제로 Cooper¹²⁾ 등

은 Pt-Rh 촉매의 경우 고온에서의 열적 노화후에는 Pt과 Rh이 담체와 표면분리를 일으켜 bulk cluster를 형성하여 결정성장 현상이 일어난다고 보고하였으며, Pd도 이와 같은 경향을 보여 일부는 증발하고 일부는 담체상에서 표면분리로 bulk 결정입자를 형성하여 노화전후의 peak의 형태변화가 거의 없는 것으로 생각된다.

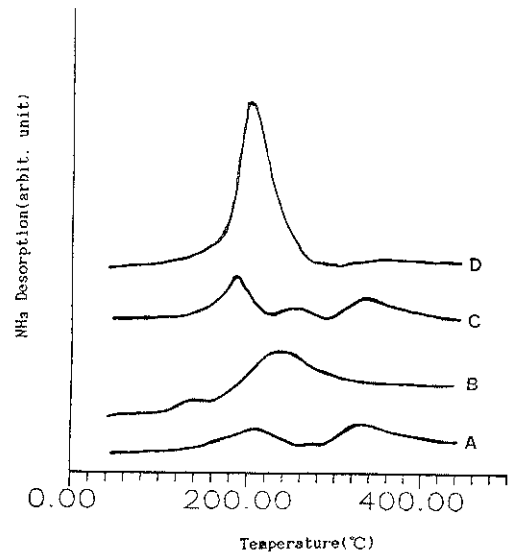


Fig. 3. TPD profile for various catalysts.

- a : 1wt% Pd-3wt% La/Al₂O₃
- b : 1wt% Pd-0.5wt% Rh/Al₂O₃
- c : 1wt% Pd-3wt% WO₃/Al₂O₃
- d : 2wt% Pd/Al₂O₃

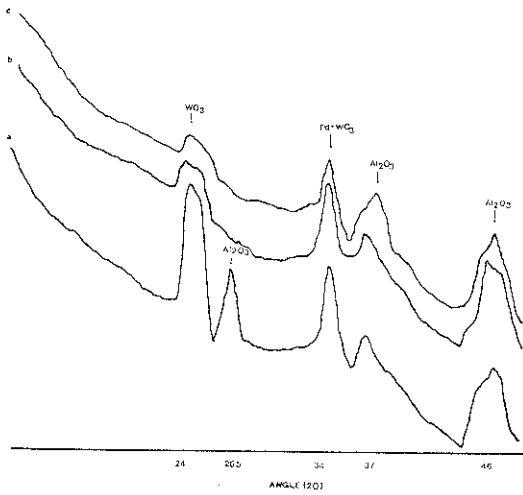


Fig. 4. Comparison of XRD patterns between fresh and aged catalysts.

- a : 1wt% Pd-15wt% WO₃/Al₂O₃(fresh)
- b : 1wt% Pd-15wt% WO₃/Al₂O₃(2hr aged)
- c : 1wt% Pd-15wt% WO₃/Al₂O₃(4hr aged)

Fig. 5는 Pd-La₂O₃ 촉매를 열적노화 시킨후 얻은 X선 회절분석 결과를 도시한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 Pd-WO₃ 촉매와는 달리 전체적인 XRD pattern의 눈에 띄는 변화가 없음을 볼 수 있다. 이것은 La₂O₃를 첨가하게 되면 담체와의 활발한 상호작용으로 열에 무척강한 비정질 표면화합물을 형성하여 담체상에 고루 분포가 되어 있기 때문이라 생각되어진다. 실제로 Schaper¹⁰⁾ 등은 La₂O₃를 γ-Alumina에 담지할 경우 새로운 표면화합물인 LaAlO₃를 형성하여 담체의 열에 의한 노화를 감소시킨다고 보고 하고 있으며, Bettman¹³⁾ 등도 같은 결과를 보고하고 있다. 또한 Ledford⁹⁾ 등은 La₂O₃의 첨가로 촉매의 열적노화가 감소된다고 하였으며, Oudet¹⁴⁾ 등은 LaAlO₃와 γ-Al₂O₃ 결정구조가 면심입방체로 유사하여 두 물질간에 강한 결합면이 형성되며 그로인해 열에 강한 성질을 갖는다고 하였다. 따라서 본 실험의 결과로부터 La₂O₃를 첨가함에 따라 담체와 활성 성분간의 활발한 상호작용으로 LaAlO₃가 형성되어 열적내구성이 우수한 성질을 갖게됨을 알 수 있었다.

금속담지 촉매에 있어서 열적노화 과정을 통하여 담체표면에 담지된 금속성분은 sintering에 의해 그 결정입자 크기에 상당한 변화를 초래할 것으로 예상되며, 이로인한 활성점의 상실이 예측된다. 따라서

금속성분의 변화는 촉매활성의 변화와 깊은 연관이 있으므로, 본 실험에서는 line broadening에 의해 열적노화 전후에 있어서의 금속 결정입자 크기의 변화를 고찰하여 그 결과를 Table 3에 정리하였다.

결과에서 볼 수 있듯이 WO₃와 La₂O₃ 모두 열적노화 이전에 비해 평균입자 반경이 감소함을 볼 수 있다. 이는 고온에서 촉매를 노출시키면 bulk cluster로 존재하던 큰 입자들은 증발하고 담체 표면에 표면화합물을 형성하고 있던 일부의 금속성분은 열적노화로 인해 미세입자화 되어 존재하기 때문이라 사료된다. 또 열적노화 전후에 있어서의 결정입자 크기의 변화량은 WO₃가 La₂O₃에 비해 월등히 큰 것을 볼 수 있다. 이는 WO₃가 열에 취약한 성질을 갖고 있음을 간접적으로 시사하고 있는 것이며, 반면에 La₂O₃는 WO₃에 비해 열에 대한 내구성이 월등함을 보여주고 있다.

Table 3. Mean particle size of WO₃ and La₂O₃

Name of particle	Aging time	Mean particle size(d _B) (unit : nm)	% Deviation from fresh prticle
WO ₃	Fresh	45.04	-----
	2hr	10.27	77.2
	4hr	7.13	84.2
La ₂ O ₃	Fresh	28.79	-----
	2hr	22.17	23
	4hr	20.41	29.1

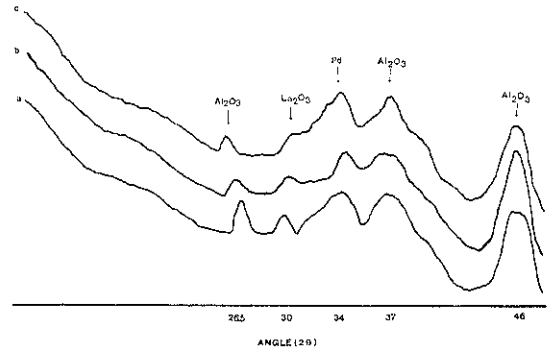


Fig. 5. Comparison of XRD patterns between fresh and aged catalysys.

- a : 1wt% Pd-3wt% La/Al₂O₃(fresh)
- b : 1wt% Pd-3wt% La/Al₂O₃(2hr aged)
- c : 1wt% Pd-3wt% La/Al₂O₃(4hr aged)

나) BET 표면적 및 기공분포 측정결과

Fig. 6에는 열적노화 전후의 Pd-WO₃ 촉매에 대해 N₂흡착실험을 실시하여 얻은 흡탈착등온선과 그것으로부터 얻어진 기공분포도가 도시되어 있다.

A 그림에서 볼 수 있듯이 열적노화 후의 hysteresis loop의 위치가 노화 이전에 비해 상당히 변화를 초래했음을 볼 수 있다. 따라서 그 기공구조에 큰 변화가 있음을 예상할 수 있으며 실제로 기공분포를 구해본 결과 B 그림에서 볼 수 있듯이 심한 기공 구조의 변화가 초래했음을 확인할 수 있었다. 즉, 노화 이전에 존재하던 10nm 근처의 pore들이 노화 후에는 없어졌음을 볼 수 있으며, 이로인해 BET 표면적에도 영향이 미칠 것임을 판단할 수 있었다.

Fig. 7은 Pd-La₂O₃ 촉매에 대해 열적노화 전후에 있어서 N₂흡착실험을 실시하여 얻은 흡탈착등온선과 그것으로부터 얻어진 기공분포도를 도시한 것이다.

Pd-WO₃ 촉매와는 달리 hysteresis loop의 위치는 큰 변화가 없으나 그 형태에 있어서 특이한 모습을 하고 있다. 이와같은 유형은 ink bottle 형태의 기공구조로 기공입구가 좁으나 그 내부는 macro pore를 형성하고 있는 특이한 형태이다. 이러한 경향을 확인하기 위하여 기공분포를 구해본 결과 Pd-WO₃ 촉매에 비해 기공분포에 있어서 큰 변화가 보이지 않음과 있으며, 다만 30nm 부근의 pore의 양이 늘어남

것으로 보아 열적노화로 인해 기공의 형태가 ink bottle형의 macro pore로 전이되었음을 알 수 있었다.

또한 열적노화 전후의 Pd-WO₃ 촉매와 Pd-La₂O₃ 촉매의 BET 표면적 및 기공부피의 변화를 계산하여 그 결과를 Table 4에 정리하였다.

Pd-WO₃ 촉매의 열적노화 후의 BET 표면적과 기공부피는 노화 이전에 비해 약 30%와 28% 가량의 감소를 보였으나 Pd-La₂O₃ 촉매는 20%와 12% 가량의 감소를 보였다. 즉, Pd-La₂O₃ 촉매가 열적 내구성이 우수한 촉매임을 다시한번 확인할 수 있었다.

3) 산도측정 결과

Table 5에는 열적노화 후의 각 촉매들의 산도값을 측정하여 정리하였다.

결과에서 볼 수 있듯이 Pd 촉매와 Pd-WO₃ 촉매는 노화 이전에 비해 20% 전후의 산도감소를 보인 반면 Pd-La₂O₃ 촉매는 3%가량의 미소한 산도감소를 보이고 있다. 이로 미루어 La₂O₃의 첨가로 촉매의 열적내구성이 개선된다는 것을 알 수 있었으며, 앞서의 결과들과 일치하는 것으로 보아 촉매 표면물성 측정에 산도측정방법이 간접적인 지수로 사용될 수 있다는 것을 알 수 있었다. 한가지 특이한 것은 La₂O₃만을 담지시킨 촉매의 경우 14.9%의 산도감소를 보였은 Pd과 공침한 경우에는 3% 가량의 산도감소

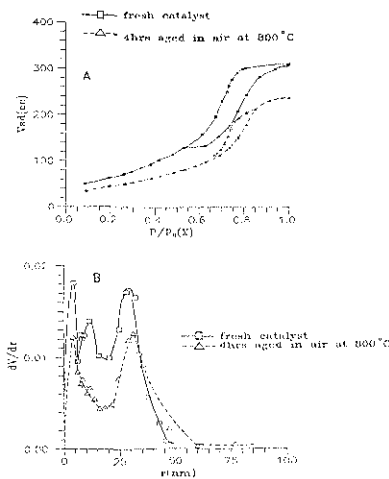


Fig. 6. The result of N₂ adsorption experiment for 1wt% Pd-15wt% WO₃/Al₂O₃
a : Adsorption isotherm
b : Pore size distribution

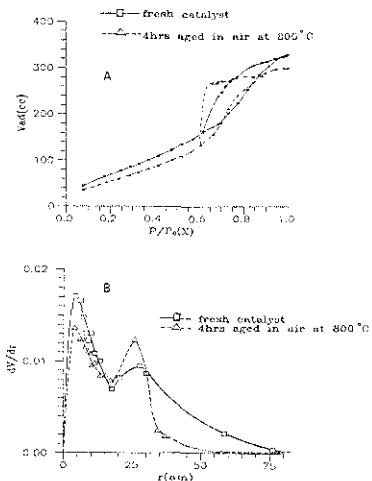


Fig. 7. The result of N₂ adsorption experiment for 1wt% Pd-3wt% La₂O₃/Al₂O₃
a : Adsorption isotherm
b : Pore size distribution

Table 4. S_{BET} and pore volume of Pd-WO₃ and Pd-La₂O₃ system

Catalysts	S_{BET} (m ² /gcat)		Vp (cc)		% Deviation from fresh catalyst	
	fresh	aged	fresh	aged	S_{BET}	Vp
1wt% Pd-15wt% WO ₃ /Al ₂ O ₃	254.97	179.71	0.47	0.34	29.5	27.7
1wt% Pd-3wt% La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	297.61	237.34	0.50	0.44	20.3	12.0

Table 5. Acidities of thermal aged catalysts*

Catalysts	Acidity (m-mol/g cat.)	% Deviation from fresh catalyst
0.5wt% Pd/Al ₂ O ₃	0.97(1.12)	13.4
1wt% Pd/Al ₂ O ₃	1.02(1.19)	14.3
2wt% Pd/Al ₂ O ₃	1.12(1.64)	32.0
1wt% Pd-3wt% WO ₃ /Al ₂ O ₃	1.02(1.25)	18.4
1wt% Pd-5wt% WO ₃ /Al ₂ O ₃	0.96(1.30)	26.2
1wt% Pd-10wt% WO ₃ /Al ₂ O ₃	1.03(1.34)	23.1
1wt% Pd-15wt% WO ₃ /Al ₂ O ₃	0.92(1.25)	26.4
1wt% Pd-3wt% La/Al ₂ O ₃	0.91(0.94)	3.8
1wt% Pd-3wt% WO ₃ -3wt% La/Al ₂ O ₃	1.00(1.04)	3.2
1wt% Pd-0.5wt% Rh/Al ₂ O ₃	0.66(0.97)	32.0
3wt% WO ₃ /Al ₂ O ₃	0.71(0.94)	24.5
3wt% La/Al ₂ O ₃	0.63(0.74)	14.9

* : Aging condition : at 800°C for 4hrs in air

() : Acidities of fresh catalysts

를 보이는 것으로 보아 Pd과 La₂O₃간의 상호작용으로 보다 열에 강한 표면물질이 형성되었음을 추측할 수 있으나 이에 대한 연구는 앞으로 진행되어져야 할 사항으로 남아있다.

4. 결 론

자동차 배출가스 정화용 3원촉매에 있어서 조촉매성분의 첨가에 따른 열적노화 효과 및 표면특성화 실험으로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. WO₃와 La₂O₃를 조촉매성분으로 첨가한 결과 La₂O₃는 담체와 활성성분간의 강력한 상호작용에 의해 담체표면상에 비정질 표면화합물을 형성하고 있음을 알 수 있었다.
2. 촉매의 열적노화 후의 표면특성을 살펴보면, Pd-WO₃촉매는 상당량의 활성성분의 증발과 더불어 산점의 유실이 큰 반면 Pd-La₂O₃ 촉매는 열적노화 전후에 있어서 물성치의 변화가 미소한 것으로 보아 담체상에 주입된 La₂O₃는 담체

와 활성성분 그리고 활성성분간의 상호작용에 의해 LaAlO₃로 예상되는 열에대한 내구성이 강한 내열성 비정질 표면화합물을 형성함을 알 수 있었다.

3. 화학흡착된 NH₃의 TPD 실험으로 부터 조촉매성분을 첨가하게 되면 촉매상의 산점의 분포는 상당량의 약산점을 상실하고 보다 산강도가 높은 강산점으로 전이됨을 알 수 있었다.

따라서 Pd-La₂O₃ 촉매의 이러한 내열성 비정질 표면화합물이 우수한 NO 환원선택성을 보이는 활성점으로 작용하는 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1986년도 문교부 학술연구 조성비 지원에 의해 수행된 것임

참 고 문 헌

1. 정석진, 문교부 학술연구 중간보고서(1986)
2. K. C. Tayler, *Catalysis*, vol.5, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1984
3. C. M. Fu, M. Deeba, W.K. Hall, *Ind. & Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 19,(1980), 299
4. H. S. Gandhi, H. C. Yao, H. K. Stepien, *Catalysis Under Transient Conditions*, A. C. S. Symposium Ser. 178, American Chemical Society, Washington, D. C., 1982.
5. K. M. Adams and H. S. Gandhi, *Ind. & Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 22,(1983), 207
6. H. Muraki, H. Shimjoh, H. Sobukawa, K. Yokota, and Y. Fujitani, *Ind. & Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25, (1986), 202
7. R. Thomas, J. A. Moulijn, *J. of Mol. Catal.*, 8, (1980), 161
8. E. B. M. Doesburg, G. Hakvoort, H. Schaper, and L. L. V. Reijen, *Applied Catalysis*, 7,(1983), 85
9. J. S. Ledford, M. Houalla, L. Petrakis and D. M. Hercules, *Preparation of Catalysts*, vol. IV, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1987.
10. H. Schaper, E. B. M. Doesburg and L. L. V. Reijen, *Applied Catalysis*, 7,(1983), 211
11. 정석진, 과학재단 기초연구과제 최종보고서, 1985.
12. B. J. Cooper, B. Harrison, E. Shutt, I. Lichtenstein, *Society of Automotive Engineers*, Paper NO. 770367
13. M. Bettman, R. E. Chase, K. Otto, and W. H. Weber, *J. Catal.*, 117,(1989), 447
14. F. Oudet, and A. Vejux, *Applied Catalysis*, 50, (1989), 79