

투과전자현미경법을 이용한 자동차용 배기가스 촉매들의 미세구조 해석

박경수 · 박상철* · 박찬호* · 임창빈

삼성종합기술원 AE Lab

*삼성종합기술원 전기화학 Lab

(1999년 7월 30일 접수)

Microstructure Analysis of Automobile Exhaust Catalysts by Transmission Electron Microscopy

Gyeong Su Park, Sang Chul Park*, Chan Ho Park* and Chang Bin Lim

Analytical Engineering Lab., Samsung Advanced Institute of Technology,

San 14-1, Nong-Seo Ri, Ki-Hung Ueb, Yong-In Gun, Kyung-Ki Do, 449-900, Korea

*Electrochemistry Lab., Samsung Advanced Institute of Technology, San 14-1,

Nong-Seo Ri, Ki-Hung Ueb, Yong-In Gun, Kyung-Ki Do, 449-900, Korea

(Received July 30, 1999)

초 록

새롭게 개발한 자동차용 배기가스 촉매 미립자들의 미세구조를 해석하기 위해 ultramicrotomy 시편준비법을 이용하여 단면박막시료를 제작하였고, 투과전자현미경(TEM: Transmission Electron Microscope)으로 관찰하였다. 관찰한 결과들로부터 합성조건 변화에 따른 담체, 활성 금속, 조촉매 입자들의 분포 및 형태를 해석하는데 ultramicrotomy를 이용한 TEM 분석법이 매우 효과적임을 알 수 있었다. 또한, 초고압투과전자현미경(가속전압: 1250 kV)으로 관찰하여 얻은 촉매입자 단면의 고분해능 image를 디지털 Fourier diffractogram으로 해석함으로써 하나의 촉매입자를 구성하고 있는 여러 산화물 미립자들도 원자레벨로 식별할 수 있음을 보였다.

ABSTRACT

In order to investigate the microstructure of newly developed automobile exhaust catalysts, thin cross-sections were prepared by an ultramicrotome and observed by a transmission electron microscope. The observed results demonstrated that the transmission electron microscopy studies coupled with the ultramicrotomy technique were very useful to characterize the distribution and morphology of the supports, active phase metals and additive oxides produced by different conditions. Moreover, from the result of a high-voltage, high-resolution electron microscope image of thin sections of catalysts analyzed by the digital Fourier diffractograms, it is found that various fine oxides particles composed of a catalyst can be separated on the atomic scale.

Key words: Microstructure, Automobile exhaust catalyst, Transmission electron microscope, Ultramicrotomy, Diffractograms

1. 서 론

최근 수십년간 선진 산업국가에서는 자동차 배기가스로 인한 심각한 대기오염문제에 시달려 왔다. 국내에서도 자동차 보급이 크게 증가함에 따라 자동차 배기가스를 줄이기 위한 각종 규제가 점차 강화되고 있다. 특히, 자동차 배기가스의 주성분이 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO), 질소산화물(NOx) 등으로 이루어져 있음이 밝혀지면서,¹⁾ 이를 효과적으로 저감시키기 위한 자동차용 배기가스 촉매 개발은 지구환경 보호차원에서 세계의 유명 자동차 제조회사들이 과거부터 꾸준히 연구개발하여 왔다.

현재 자동차용 배기가스 촉매로서 가장 광범위하게 사용되는 3원촉매(three-way automobile exhaust catalyst)는 일반적으로 cordierite($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)로 만든 honeycomb상의 monolith 위에 Al_2O_3 코팅층을 도포하여 제조한다.^{2,3)} 여기서 Al_2O_3 코팅층은 Al_2O_3 담체에 활성 성분(active phase)인 Pt, Pd, Rh 등의 귀금속 그리고 산화세륨(CeO_2), 산화란탄(La_2O_3), 산화 지르코늄(ZrO_2), 산화바륨(BaO) 등의 조촉매들을 분산시켜 만든다. 또한, 최근에는 honeycomb상의 cordierite 대신 $50 \mu\text{m}$ 두께의 내열성 ferrite계 스테인레스강($20\text{Cr}-5\text{Al}-\text{Fe}$ 합금) foil을 사용하는 metal 담체도 이용되고 있다.⁴⁾ 자동차용 3원촉

매는 열적쇼크, 배기가스내 습기(약 10% 이내), 피독성분(S, Zn, P, Pb)¹⁾ 등으로 쉽게 열화될 수 있는 기혹조건 하에서 사용되므로, 이러한 조건에서도 쉽게 열화되지 않으면서 배기가스 정화 효율이 뛰어난 촉매 개발이 매우 중요하다. 이를 위해 새로운 종류의 촉매성분 개발이나, 기존의 촉매가 쉽게 열화되지 않도록 촉매 구조를 개선하는 연구가 활발히 진행중이다.

또한, 최근에는 자동차 배기가스 양을 줄이고, 연료를 절감하기 위해 A/F(Air/Fuel의 비) 비를 크게 높인 희박연소엔진(lean-burn engine)이 상용화되면서 희박연소엔진의 배기가스를 효과적으로 제거하기 위한 촉매 개발이 활발히 연구되고 있다. 그러나, 희박연소엔진이 과잉의 산화 분위기에서 연소하므로 기존의 3원 촉매로는 HC 및 CO 배기가스의 정화는 용이하지만, NO_x는 역으로 환원시켜야 하므로 정화가 어렵다. 이를 위해 TOYOTA에서는 높은 NO_x 흡장량을 가진 촉매 입자를 제조하여 기존의 3원촉매에 담지하는 방법을 개발하여 사용하고 있다.

디젤 엔진의 발전과 경유의 저유황화 등은 현재 자동차업계의 새로운 추세이다. 그러나 디젤 엔진 배기가스 중에는 제거하기 힘든 입자상 물질과 NO_x 배기가스가 다량 함유되어 있어, 이를 동시에 효과적으로 정화할 수 있는 배기가스 제거장치 개발이 수반되지 않고는 자동차 배기가스 규제에 걸릴 가능성이 높다. 현재 디젤 배기가스 내에 입자상 물질은 flow-through type 후처리 장치가 개발되어 산화 및 연소로 제거할 수 있다. 하지만, NO_x도 동시에 제거할 수 있는 새로운 type의 후처리 장치를 개발하기 위해서는 고효율 NO_x 흡장촉매체 개발이 매우 중요하다.

자동차용 촉매는 담체입자에 수십 나노크기의 조촉매, 귀금속 미립자 등이 효율적으로 분산 되어 있는 형태를 가지므로, 제조방법이나 제조조건 변화에 따른 촉매내 이들 촉매 미립자들의 형상, 크기, 분산형태 등의 구조가 자동차용 배기가스 촉매의 특성 및 수명을 크게 좌우하게 된다. 촉매입자들의 이러한 미세구조를 투과전자현미경(TEM)으로 해석하기 위해서는, 관찰하고자 하는 촉매 시료에 많은 전자선이 투과할 수 있도록 촉매입자들을 박막화하는 것이 필수적이다. 지금까지는 미립자들의 TEM 미세구조 해석을 위해 분쇄법, ion milling법 등의 시편준비법을 이용하여 왔지만, 이들 방법은 미립자의 일부분만 박막화시키고, 박막화되어도 박막화된 부분이 균일하지 않아 관찰영역이 어디에 해당하는지 구분하기 힘들므로 수 나노크기의 여러 귀금속, 세라믹 입자들이 복잡하게 분산, 혼합되어 있는 촉매 미립자의 전체 미세구조를 정확히 밝히는 데는 한계가 있다.

본 연구는 최근 새롭게 연구 개발되고 있는 자동차용 배기가스 촉매 미립자들의 미세구조를 TEM으로 해석하

기 위해 과거 생체시료의 단면제작에 주로 이용되었던 ultramicrotomy 시편준비법을 응용^{2,3)}하여 촉매미립자들의 단면박막시료를 제작하였고, TEM으로 관찰하여 촉매입자의 형태 및 결정구조를 원자레벨까지 해석하였다. 이러한 결과들로부터 촉매 미립자들의 미세구조 해석에 ultramicrotomy를 이용한 시편준비와 TEM 관찰이 매우 유용함을 밝히고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서는 최근 연구개발 중인 자동차용 배기가스 촉매들을 시료로 사용하였다. 여기서는 이들 촉매미립자들의 제조방법에 관한 설명은 생략하고, TEM 관찰용 시편준비방법에 관해서만 설명하도록 하겠다. 촉매 미립자의 박막단면을 제작하기 위해 촉매 미립자들을 polyethylene capsule 안에 넣고, acryl계 포매수지⁹⁾ (methyl methacrylate:n-butyl methacrylate=4:6, benzoyl peroxide 1.5%)로 고정된 후에 ultramicrotome의 diamond knife로 절삭하였다. 고분해능 TEM 관찰 시편의 경우에는 가능한 얇고 균일한 미립자 단면을 얻기 위해 절삭속도 1 mm/sec, 절삭두께 55 nm인 조건에서, 전체 단면 morphology 관찰 시편의 경우에는 diamond knife stress에 의한 artifact가 되도록 적게 생기도록 절삭속도 1.5 mm/sec, 절삭두께 70 nm인 조건에서 각각 절삭하였다. 고분해능 TEM 관찰 시편의 경우에는 제작된 박막단면을 carbon microgrid로 sampling한 후에 클로로포름 용액내에 담가 포매수지만을 제거하였다. 이는 TEM 관찰 도중 조사 전자선으로 포매수지가 손상받아 함께 있는 촉매미립자 절편들이 이동되는 것을 방지하기 위한 것이다. 또한, 전체 단면형태 관찰시편의 경우에는 그리드의 mesh가 촉매 미립자 단면을 가리지 않도록 하기 위해 박막단면 내에 포매수지를 제거하지 않은 채 바로 타원형 단공 그리드로 sampling 하였다.

honeycomb상의 자동차용 3원촉매 전체 형태는 주사전자현미경(S-4500, Hitachi, Japan)을 이용하여 관찰하였고, 여러 촉매미립자들의 미세 내부구조는 TEM(H-9000NA, 가속전압 300 kV, Hitachi, Japan)으로 해석하였다. 또한, 촉매미립자들의 미세 내부구조를 원자단위로 해석하기 위해 빔투과능과 고분해능 특성이 우수한 일본 東北대학의 초고압, 고분해능 투과전자현미경¹⁰⁾ (JEM-ARM 1250, 가속전압 : 1250 kV, JEOL, 일본)으로 관찰하고, 해석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig 1은 일반적인 자동차용 3원촉매의 구조를 나타낸

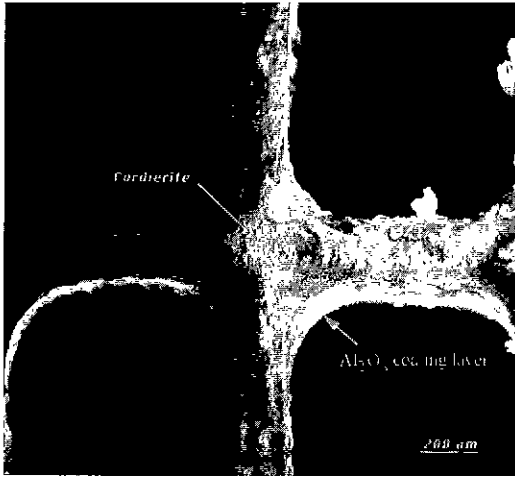


Fig. 1. Scanning electron micrograph showing the traditional structure of a three-way automobile exhaust catalyst.

주사전자현미경(SEM: Scanning Electron Microscope) 사진으로, cordierite로 만든 honeycomb상의 monolith 위에 활성성분을 포함한 Al_2O_3 코팅층이 어떻게 피복되어 있는가를 나타낸 것이다. Fig. 2(a)는 최근 새롭게 개발된 NO_x 제거용 촉매를 SEM으로 관찰한 것으로 NO_x 흡착제인 zeolite 담체에 활성성분인 Pt 귀금속 입자를 1.23 wt% 이온 교환법으로 분포시켜 제조한 촉매이다. SEM 사진으로부터 zeolite 입자는 표면이 거칠고, 크기가 70~80 μm 인 구형입을 알 수 있다. Fig. 2(b)는 zeolite 담체에 미량 분포시킨 Pt 활성 성분 입자를 확인하기 위해 Fig. 2(a)의 촉매입자 하나를 고배율로 관찰한 SEM 사진이다. zeolite 담체는 수 마이크로 크기의 긴 막대형 결정들로 이루어진 다결정체임을 쉽게 알 수 있으나, 미량 활성성분인 Pt 입자는 zeolite 담체표면에서 SEM으로 잘 확인되지 않는다. 이로부터 미량 활성금속 Pt의 morphology나 분포형태를 확인하기 위해서는 TEM을 이용한 촉매입자의 표면 및 내부구조 관찰이 필요함을 알 수 있다. 그러나, 이들 촉매입자들의 표면 및 내부구조를 관찰하기 위해서는 균일하게 박막단면을 제조할 수 있는 TEM 시편준비법이 매우 중요하다.

Fig. 3(a),(b)는 zeolite 담체 내에 Pt 귀금속 입자를 Pt $(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ligand를 이용하여 이온교환법(a), 또는 이온교환법과 함침법을 혼합하여(b) 분포시킨 후, ultramicrotomy로 단면제작하여 TEM으로 관찰한 결과들이다. Fig. 3(a)에서는 약 0.15 μm 크기의 Pt 입자들이 길쭉한 zeolite subcrystal들 사이에 몇 개 몰려있는 형태로 관찰되지만, Fig. 3(b)에서는 약 0.02 μm 크기의 Pt 입자들이 zeolite subcrystal들 사이에 골고루 분산된 형태로 관찰된다. 이로부터, Pt $(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ligand를 이용한 zeolite 담체내 Pt

요약화되지

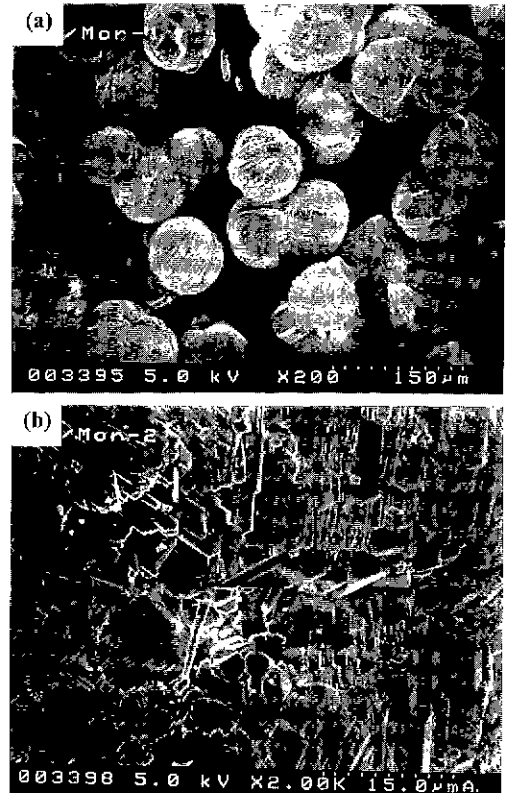


Fig. 2. (a) Scanning electron micrograph of the newly developed NO_x -reduction catalysts synthesized platinum (1.23 wt%) on the zeolite support by ion exchange method. (b) High magnification scanning electron micrograph of the NO_x -reduction catalyst in Fig. 2(a).

금속의 분산방법은 이온 교환법에 비해 이온교환법과 함침법을 혼합한 방법이 더욱 효과적임을 쉽게 확인할 수 있다. 또한, Fig. 2(b)의 SEM 사진에서 수 마이크로 크기로 관찰되었던 zeolite 다결정 입자들이 Figs. 3(a),(b)의 TEM 사진에서 수 nm 크기의 보다 미세한 subcrystal들로 관찰되는 것은, 미세 subcrystal들로 이루어진 Fig. 2(b)의 긴 막대형 zeolite 결정들이 ultramicrotome의 diamond knife로 절삭되면서 결정 입자를 구성하고 있는 미세 subcrystal들이 부분적으로 Figs. 3(a),(b)와 같이 분리되기 때문이다.

Fig. 4는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 담체내에 BaMnO_3 를 함성시켜 제조한 NO_x 제거용 촉매입자들을 수지로 교환한 후, ultramicrotomy로 단면박막을 제작하여 저배율로 관찰한 TEM 사진을 나타낸 것이다. Fig. 4의 저배율 사진에서 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 담체에 함성한 BaMnO_3 분포위치는 확인할 수 없지만, 진한 콘트라스트의 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 담체 단면과 옅은 콘트라스트의 포매수지 단면이 같이 관찰된다. 또한, 촉

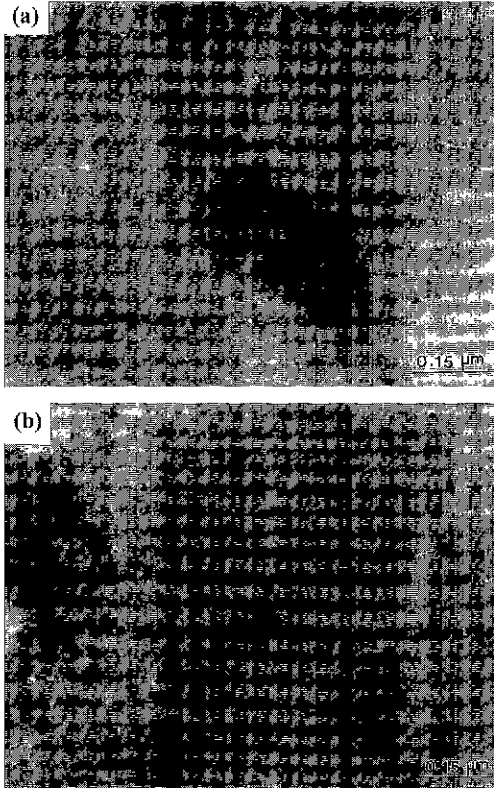


Fig. 3. Transmission electron micrographs of the thin cross-sections of Pt/zeolite catalysts synthesized by (a) ion exchange method and (b) ion exchange and impregnation method with $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ligand.



Fig. 4. Low magnification transmission electron micrograph of the thin cross-section of resin holding $\text{BaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts used for the reduction of NO_x in car exhaust.

매입자 단면내에 길게 굽혀서 나간 ultramicrotomy의 artifacts 방향으로부터 시료가 회살표 방향으로 절삭되었

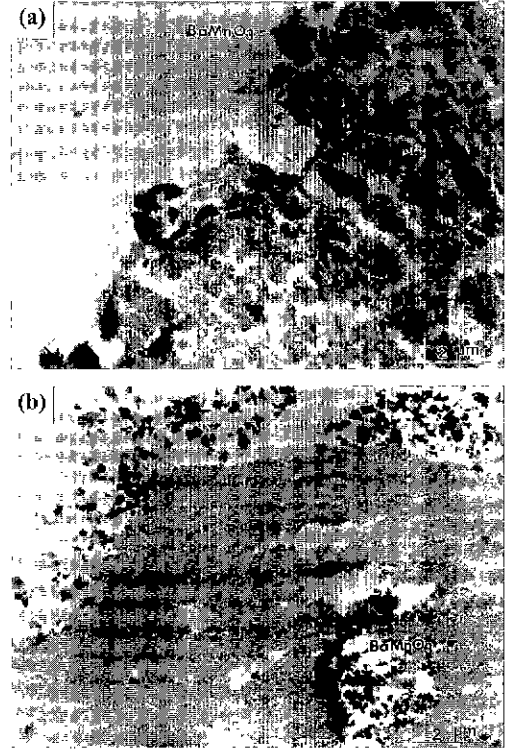


Fig. 5. Transmission electron micrographs of the thin cross-sections of $\text{BaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts synthesized by (a) impregnation method and (b) coprecipitation method.

고, 절삭방향에 수직으로 찌그러진 회살표 표시의 공극 형상들로부터 비록 diamond knife stress에 약간 변형되었지만 촉매입자 고유의 미세공극들임을 알 수 있다. Fig 5(a), (b)는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 담체내에 NO_x 흡장제인 BaMnO_3 입자를 함침법 (a)과 공침법 (b)으로 합성시켜 제조한 후, ultramicrotomy로 단면제작하여 TEM으로 관찰한 결과들이다. Fig. 5(a)의 함침법 제조 촉매는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 담체입자 표면에 BaMnO_3 가 불균일하게 몰려 있는 형상이 관찰되지만, Fig. 5(b)의 공침법 제조 촉매는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 담체입자 표면 뿐만 아니라 담체입자 공극에도 미세한 BaMnO_3 입자들이 골고루 분포되어 있는 형상을 보여준다. 이로부터 공침법으로 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 담체내에 BaMnO_3 를 분포시켜 제조한 NO_x 제거용 촉매가 왜 함침법으로 제조한 촉매보다 우수한 촉매특성을 나타내는가를 쉽게 해석할 수 있다.

Fig. 6은 Fe_2O_3 와 ZrO_2 로 이루어진 담체내에 Pd, Pt 활성금속들을 소량 분포시켜 제조한 디젤엔진 배기가스 제거용 촉매입자들을 수지로 고화한 후, ultramicrotomy로 단면 제작하여 저배율로 관찰한 TEM 사진을 나타낸 것이다. 포매수지 단면과 함께 비교적 porous한 촉매입



Fig. 6. Low magnification transmission electron micrograph of the thin cross-section of resin holding Pt/Pd/Fe₂O₃/ZrO₂ catalysts used for the reduction of NO_x in the diesel engine exhaust.

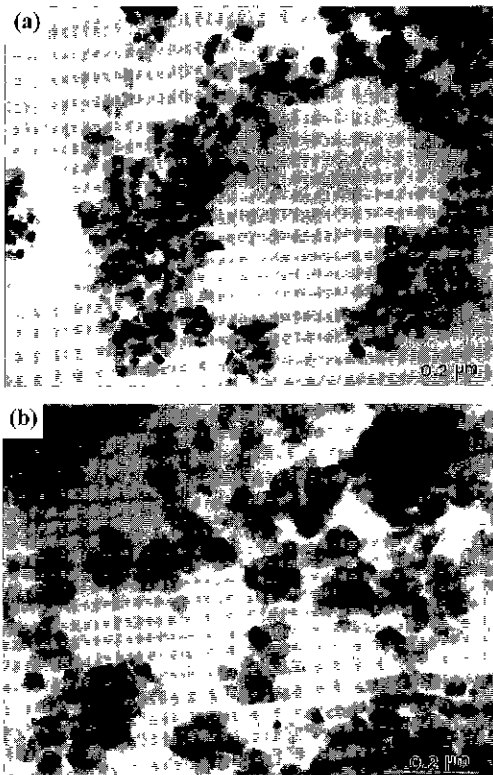


Fig. 7. High magnification transmission electron micrographs of the thin cross-sections of Pt/Pd/Fe₂O₃/ZrO₂ catalysts synthesized at different conditions : (a) Fe₂O₃ and ZrO₂ supports were mixed with the solutions containing Pt and Pd. The Pt/Pd/Fe₂O₃/ZrO₂ catalysts were then aged at 500°C for 2 h in air. (b) After aging in air at 800°C for 2 h, Fe₂O₃ and ZrO₂ supports were mixed with Pt and Pd particles. The Pt/Pd/Fe₂O₃/ZrO₂ catalysts were then aged at 500°C for 2 h under argon.

자 단면형상을 잘 보여준다. Fig 7(a)는 Fe₂O₃와 ZrO₂ 담체내에 Pd, Pt 입자를 함유한 용액과 섞어서 500°C에서 2시간 공기중에 시효하여 합성한 촉매입자들을 Fig. 6과 같이 ultramicrotomy로 단면제작하여 하나의 촉매입자 단면에 대해 고배율 TEM으로 관찰한 결과이다. TEM의 조사 전자선에 대한 원자들의 산란능의 차이로부터 검은 contrast의 입자들은 Pt 혹은 Pd 입자들이고, 크기는 25~34 nm임을 알 수 있다. 또한, 비교적 contrast가 약한 Fe₂O₃, ZrO₂ 담체들의 크기는 약 18~27 nm임을 알 수 있다. Fig. 7(b)는 Fe₂O₃, ZrO₂ 담체를 먼저 800°C에서 2 시간 공기중에 시효하고, 여기에 Pd, Pt 입자를 혼합한 후에 500°C에서 2시간 아르곤 분위기중에 시효하여 합성한 촉매입자들을 Fig. 7(a)와 같이 ultramicrotomy로 단면 제작하여 하나의 촉매입자 단면에 대해 고배율 TEM으로 관찰한 결과이다. 검은 contrast의 Pt 혹은 Pd 입자들의 크기는 약 32~55 nm이고, 상대적으로 약한 contrast의 Fe₂O₃, ZrO₂ 담체입자들은 39~64 nm임을 보인다. 이로부터 Fig 7(b)의 Fe₂O₃와 ZrO₂ 담체입자들 크기는 Fig. 7(a)에 비해 매우 커졌고, Pd, Pt 귀금속 입자들도 Fig. 7(a)에 비해 약간 커짐을 알 수 있다. 이로부터 Fe₂O₃, ZrO₂ 담체들의 열처리 조건 차이에 따른 담체입자들 및 Pd, Pt 귀금속 입자들의 크기 변화를 쉽게 분석할 수 있다. 그러나, Fe₂O₃, ZrO₂와 같이 하나의 촉매 안에 전자선 산란능이 비슷한 두 종류 이상의 촉매성분들이 서로 섞여 있을 경우, 각 성분의 입자들을 TEM으로 식별하려면 어려움이 있다.

Fig. 8은 ZrO₂ 담체에 Mn₂O₃, Co₃O₄ 조촉매를 각 5 wt% 씩 섞어 합성한 디젤엔진 배기가스 제거용 촉매를

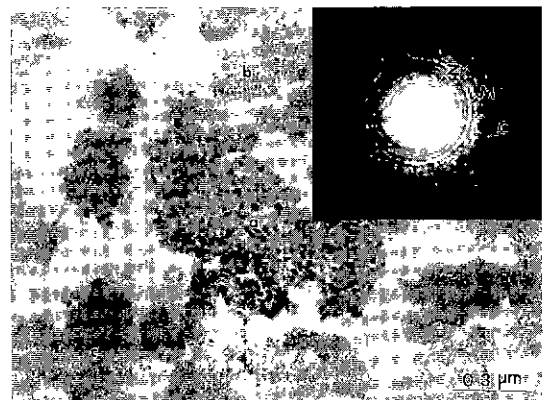


Fig. 8. Transmission electron micrograph of the thin cross-section of 5 wt% Mn₂O₃/5 wt% Co₃O₄/ZrO₂ catalysts used for the reduction of NO_x in the diesel engine exhaust and the electron diffraction pattern obtained from the marked region a(Z : ZrO₂, M : Mn₂O₃, C : Co₃O₄).

ultramicrotomy로 단면 제작하여 고배율로 관찰한 TEM 사진과 전자회절 패턴을 나타낸다. Fig. 8에서 알 수 있는 바와 같이 촉매를 구성하는 각종 촉매미립자들의 크기는 영역 a, b, c에서 서로 크게 다르게 보이지만, 전자회절패턴은 대표적으로 나타낸 영역 a에서 얻은 전자회절패턴과 같이 ZrO_2 , Mn_2O_3 , Co_3O_4 회절점이 모두 관찰된다. 이는 입자들의 단면 크기가 촉매 입자들의 종류와 관계 없음을 의미한다. 일반적으로 재료의 구성성분을 TEM으로 식별하기 위하여 EELS(Electron Energy Loss Spectroscopy), EDX(Energy Dispersive X-ray) 분석이 많이 이용 되어 왔으나, Fig. 8의 단면시료와 같이 시료 두께방향으로 성분이 다른 나노크기의 미립자들이

서로 혼재할 때에 EELS, EDX 분석만으로 미립자 하나 하나를 구분하는 것은 매우 어렵다. Fig. 9(a)는 Fig. 8의 a 영역을 초고압, 고분해능 TEM으로 관찰(관찰 가속전압: 1250 kV)한 결과로 각종 나노크기 입자들의 주기적인 원자배열이 뚜렷한 lattice 사진으로 잘 나타나 있다. 또한, Fig 9(a)에 표시한 6개 미립자(A,B,C,D,E,F)들의 주기적인 원자배열로부터 각 미립자들을 식별하기 위해 Gatan사의 Digital Micrograph 소프트웨어를 이용한 디지털 Fourier diffractogram법^{10,11)}으로 해석하여 Fig. 9(b)와 같은 회절패턴을 얻었다. Fig. 9(b) diffractogram에 나타난 회절점들의 역격자 간격과 회절점들간의 각도를 컴퓨터에서 측정하여 ZrO_2 , Mn_2O_3 , Co_3O_4 의 결정구조와 비교한 결과, 미립자 B,D,E는 Mn_2O_3 , 미립자 A는 Co_3O_4 , 미립자 C,F는 ZrO_2 촉매입자임을 확인하였다. 또한, 이렇게 해석한 각 회절점들의 면지수 일부를 Fig. 9(b)의 diffractogram에 나타내었다.

이와같은 연구결과로부터 촉매 미립자들의 미세구조 해석에 ultramicrotomy를 이용한 시편준비와 TEM 관찰이 매우 효과적임을 알 수 있다.

4. 결 론

자동차용 배기가스 촉매 미립자들의 단면박막시료를 ultramicrotomy로 준비하고 TEM으로 관찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

첫째, 합성방법에 따른 zeolite 담체내에 Pt 금속의 분포 및 morphology를 비교 해석하여, 이온 교환법에 비해 이온교환법과 함침법을 혼합한 방법이 보다 효과적으로 Pt 금속을 분포시킴을 알았다.

둘째, γ - Al_2O_3 담체내 $BaMnO_3$ 를 공침법으로 합성한 촉매는 함침법으로 합성한 촉매보다 담체 표면 및 담체 공극에서 $BaMnO_3$ 입자가 골고루 분포되어 있었고, 이것이 공침법으로 합성한 촉매가 우수한 촉매특성을 나타내는 주원인임을 알았다.

셋째, 촉매입자를 구성하는 담체들(Fe_2O_3 와 ZrO_2)과 활성금속(Pd와 Pt)의 크기는 활성금속을 분포시키기 위한 열처리 조건 및 방법에 따라 변화하며, 이를 담체입자들과 활성금속입자들의 콘트라스트 차로부터 쉽게 확인할 수 있었다.

넷째, 촉매입자 내에 혼재하는 ZrO_2 담체와 Mn_2O_3 , Co_3O_4 조촉매 입자들의 단면을 초고압, 고분해능 TEM으로 관찰하고 이를 디지털 Fourier diffractogram법으로 해석한 결과, 전자산란능이 비슷한 이들 입자들을 원자레벨로 정확히 구분할 수 있음을 알았다.

위의 결과들로부터 ultramicrotomy를 이용한 시편준비와 TEM 관찰이 자동차용 배기가스 촉매들의 미세구조

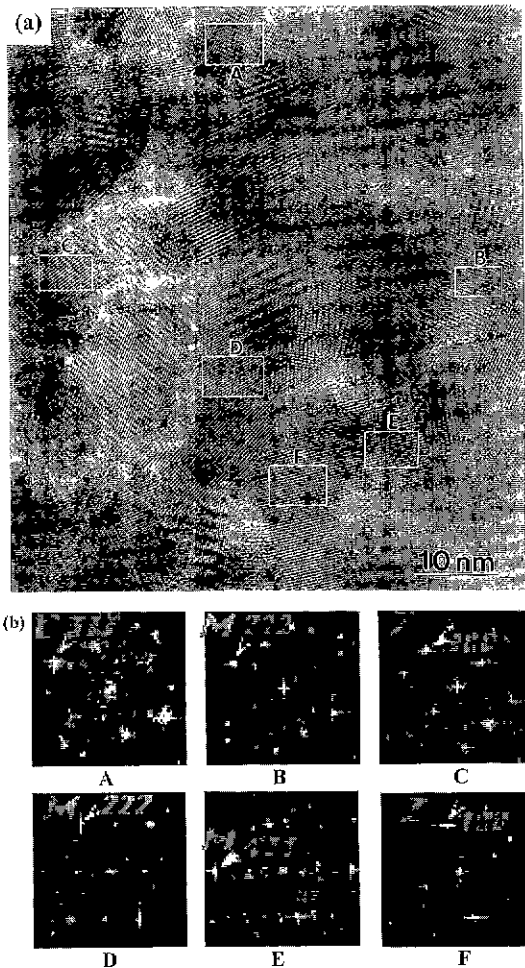


Fig. 9. (a) High-voltage, high-resolution electron micrograph obtained from the marked region a in Fig. 8. (b) Digital Fourier diffractograms obtained from the high-resolution image of six fine particles(A,B,C,D,E,F) indicated in Fig. 9(a). (Z : ZrO_2 , M : Mn_2O_3 , C : Co_3O_4 .)

해석에 매우 효과적이고, 이 해석법은 다른 세라믹 미립자들의 내부구조 해석에도 유용하게 활용할 수 있으리라 기대된다.

감사의 글

본 연구를 위해 시료를 제공하여 주신 삼성종합기술원 EGA 팀에게 감사드리며, 초고압, 고분해능 투과전자현미경실험을 도와주신 일본 東北대학의 Daisuke Shindo 교수와 현대전자의 양준모 박사님에게도 감사드립니다.

REFERENCES

1. 히로오니아야마. "촉매이용기술집성, 신산사출판, pp. 1-9, 동경, 1991.
2. P. H. Cuong, S. Mariu, M. J. Ledoux, M. Weibel, G. Ehret, M. Benaissa, E. Peschiera and J. Guille. "Synthesis and Characterization of Platinum-Rhodium Supported on SiC and SiC Doped with Cerium : Catalytic Activity for The Automobile Exhaust Reactions." *Appl. Catal.*, **B4**, 45-63 (1994).
3. D. D. Beck, J. W. Sommers and C. L. Dimaggio, "Impact of Sulfur on Model Palladium-Only Catalysts under Simulated Three-Way Operation," *Appl. Catal.*, **B3**, 205-227 (1994).
4. M. Fukaya, K. Ohmura, H. Tanaka, R. Hisatomi and Y. Kure, "Development of Continuous Casting of 20Cr-5Al Stainless Steel Foil Containing Rare Earth Metal for Metal Support of Automotive Catalyst," *Material*, **34**, 626-628 (1995).
5. D. Shindo, G-S. Park, Y. Waseda and T. Sugimoto, "Internal Structure Analysis of Monodispersed Peanut-Type Hematite Particles Produced by The Gel-Sol Method," *J. Colloid Interface Sci.*, **168**, 478-484 (1994).
6. G-S. Park, D. Shindo, Y. Waseda and T. Sugimoto, "Internal Structure Analysis of Pseudocubic Hematite Particles by Electron Microscopy," *J. Colloid Interface Sci.*, **177**, 198-207 (1996).
7. 박경수, "초박막질편법," 대한금속학회회보, **6**, 589-599 (1996).
8. G-S. Park, H-C. Hong, J-M. Yang and D. Shindo, "High-Voltage, High-Resolution Electron Microscopy Study on Thin Sections of Phase Change Optical Disk Prepared by An Ultramicrotome," *J. Electron Microsc.*, **48**(3), 183-190 (1999).
9. S. Kudo, D. Shindo and H. Suito, "Application of Electron Microscopy to Sphere-Type Al_2O_3 - SiO_2 Inclusion and Platelet-Type Hematite Particles Sliced with An Ultra-microtome," *Bunseki Kagaku*, **43**, 563-567 (1994).
10. G-S Park and D. Shindo, "Evaluation of Spherical Aberration Constant of The Objective Lens of HVEM at Tohoku University," *J. Electron Microsc.*, **45**(2), 152-158 (1996).
11. D. Shindo and K. Hiraga, High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science. Springer-Verlag, Tokyo, 1998.