

자동차 촉매 분석 기법

Analysis Method for Automotive Catalysts

손 건 석 / 고등기술연구원 선임연구원
Geon Seog Son / Institute for Advanced Engineering

1. 들어가는 말

배출가스 후처리 장치는 자동차 배출가스 중의 유해 성분 저감법으로 가장 널리 사용되고 있으며, 국내에서도 1987년도부터 차량 장착을 의무화하고 있다.

일반적인 가솔린 자동차 배출가스 후처리 장치로는 HC, CO 및 NOx를 동시에 저감하는 삼원촉매를 사용하며, 이는 다음과 같이 4가지로 구성된다.

- 1) 촉매(Catalyst), 2) 담체(Substrate), 3) 중간 층(Washcoat), 4) 매트/캔(Mat/Can).

촉매는 산화와 환원 반응에 직접적인 영향을 미치는 귀금속 촉매와 정화성능과 내구성능을 향상하기 위해 소량 첨가하는 조촉매로 구분된다. 이를 촉매는 균일한 분산과 고온 및 유독 성분에 대한 내성이 요구된다. 현재 주촉매로 사용되는 금속은 Pt, Pd, Rh으로서 Pt 와 Pd는 산화반응에, Rh은 환원반응에 주로 관여한다. 산화반응에서 일산화탄소와 올레핀계열 탄화수소, 메탄의 산화반응에는 Pd 성능이 우수하다. 분자 크기가 C3보다 큰 파라핀계 탄화수소의 산화반응에는 Pt 가 우수하다. 담체는 배출가스 후처리 장치의 골격 역할을 하며, 넓은 비표면적과 낮은 열팽창계수가 요구된다. 담체 형상은 구조적으로 강도를 증진시키고 형태적으로 비표면적을 증대시켜 활성을 높이고 통기성이 좋아 압력 손실을 낮추고 단열효과를 높이는 등의 장점으로 인해 벌집형 모노리스가 주로 사용된다. 담

체와 귀금속 촉매를 연결하고 담체보다 넓은 비표면적을 제공하며 고온 안정성을 제공하기 위해 중간층을 사용한다. 상기 조건을 충분히 만족하는 재료는 γ -알루미나로서 이는 타 재료에 비해 비표면적이 10~100 배정도 넓어 귀금속 담지 효과가 우수하며 용융 온도는 2,000 °C 이상으로 내열성이 우수하고 제조가 간단하다. 중간층은 이와 같이 담체와 귀금속 사이의 접착제 역할을 하며 넓은 비표면적에 정화에 필요한 산소 등을 저장하는 역할을 하여 정화를 간접적으로 돋는다. 여기에 Ce 등과 같은 조촉매를 첨가하여 산소 포집 능력을 향상시키고 La 등의 조촉매를 추가하여 중간층의 고온 안정성을 도모한다.

2. 촉매의 활성 저하

촉매의 성능 저하는 크게 고온과 휘발 물질에 의해 발생한다. 고온에 의한 성능저하를 열적 열화라 하며 이는 배기 자체가 가지고 있는 고온과 배기 내에 포함되어 있던 가연성 유해성분이 촉매 상에서 산화되며 발생하는 열에 의해 발생한다. 열적 열화의 결과는 다공성의 중간층이 소결되어 기공 구조가 붕괴되고 비표면적이 감소하게 되며 γ 상에서 α 상으로 상변이가 발생한다. 귀금속의 경우, 고온에 노출되면 작고 균일하게 분포되어 있던 입자가 인접한 입자와 융합, 성장하게 되어 가스와 접촉할 면적(자리)가 줄어들게 된다.



이러한 열적 열화는 가스의 온도와 고온 노출 시간에 비례하여 빠르게 진행하는데 실화와 같이 다량의 미연 연료 성분이 유입되는 경우 1,300°C 이상의 고온에 노출되며, 심한 경우 담체가 열화되거나 녹아 셀 (Cell)이 막히거나 유로가 좁아지는 현상이 발생하기도 한다.

화학적 열화는 연료에 첨가하는 성분과 엔진 윤활유가 연소되어 배출되는 물질에 의해 발생하게 된다. 화학적 열화를 피독이라 하며 주로 인, 황, 납, 마그네슘 등에 의해 발생하는데 이들 성분이 귀금속과 반응하여 활성 능력이 없는 화합물을 형성하거나, 귀금속 위에 부착하여 유해성분과 촉매가 반응할 면적 및 자리를 감소시켜 정화 성능 저하를 초래한다. 피독에 의한 열화는 촉매 전단부, 전면으로부터 1인치 이내에 집중하여 발생하게 되는 관계로 컨버터의 활성 시간을 지장 시킨다. 즉 냉시동시 컨버터 전단부의 온도는 정상적인 촉매 활성 영역 이상으로 상승하나 피독이 발생한 촉매는 더 이상 활성 능력이 없어 발열반응인 정화 반응이 없게 되어 컨버터 전체적으로는 활성 시간이 크게 저하되는 결과를 초래한다.

3. 촉매 분석 기술

상기와 같이 열화된 촉매는 제 성능을 발휘하지 못하여 배기 규제를 만족하지 못하는 경우가 발생하게 되며 이로 인해 자동차 제작사는 리콜과 환경부담금 등을 배상해야 한다.

또한 운전자의 무리한 운전 및 부적정 연료 사용 등과 같은 사용자의 부주의에 의해 발생할 수도 있어 문제 발생시 책임소재 규명을 위한 분석기술이 필요하다.

3.1 비표면적

배기 내 유해성분과 촉매가 접촉할 기회를 충분히 제공하기 위해서는 촉매의 표면적이 매우 중요한 요소

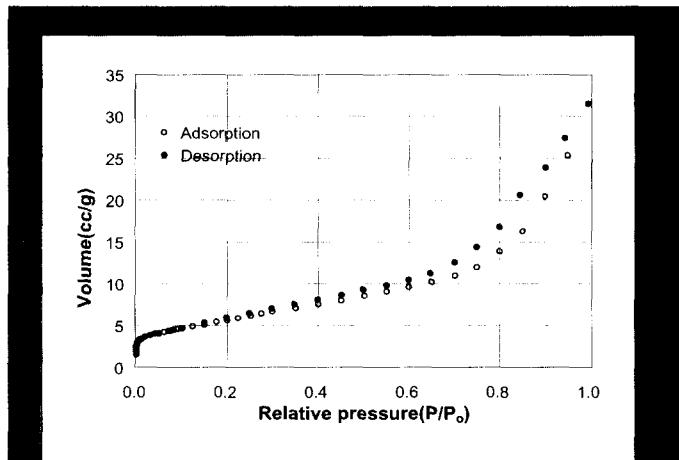


그림1) 기술린 자동차용 삼원촉매의 비표면적 측정 곡선 예

로서 일반적으로 단위 질량당 표면적인 비표면적으로 표시한다. 비표면적은 BET (Brunauer Emmett Teller) 흡착등온선으로부터 구하며 이는 무기물 또는 유기물의 시료에 일정량의 질소가스를 주입하면서 압력의 변화에 따른 흡착량을 측정하여 시료의 비표면적 및 세공 분포를 측정한다.

다분자층 흡착에 적용될 수 있는 흡착등온선은 흡착되는 분자와 흡착제 사이에 선택성이 없는 물리흡착에 적용될 수 있고 흡착등온선으로부터 단분자층 흡착량을 쉽게 구할 수 있다.

<그림 1>은 삼원 촉매 시편의 흡착등온선 측정 일 예로서 상태압력이 0.05부터 0.3까지 직선성이 관찰되며, 이러한 시편의 경우 정확한 비표면적 측정이 가능하다. 질소가스에 의한 측정시 시료의 온도를 액체 질소의 온도로 유지시키는데 이는 질소가스의 흡착을 용이하게 하여 보다 정밀한 측정을 가능하게 한다.

BET 장비는 질소가스에 의한 흡착 외에 부식성이 없는 크립톤(KR), 이산화탄소가스를 이용한 측정도 가능하다. 최근에는 BET 장비에 초저진공 장비를 부착하여 기공 크기와 분포를 측정할 수 있는 장비가 개발되어 비표면적과 기공 분포를 동시에 구할 수 있게 되었으며, <그림 2>는 기공 분포를 측정한 한 예를 나

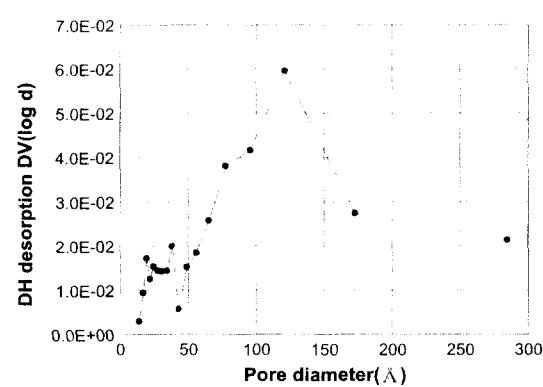


그림2) 가솔린 자동차용 삼원촉매 기공 분포 측정 예

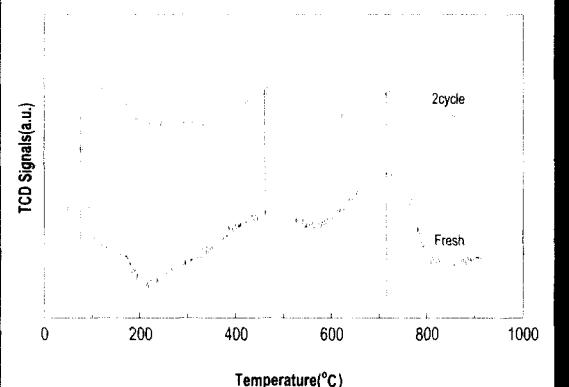


그림3) 가솔린 자동차용 삼원촉매의 고온 열화 전과 후의 TPD/TRT 결과 예

타낸다. 따라서 열적 열화에 의해 표면적이 감소하는 경향과 미세 기공을 포함한 기공 변화를 대상 촉매에 대해 미리 각 온도 노출 시간에서 구한 후 샘플 촉매를 분석하여 비교하면 촉매가 노출된 온도 및 시간을 간접적으로 예측할 수 있다.

또한 샘플의 비표면적을 측정하면 정화성능 저하에 대한 예측도 가능하다.

3.2 촉매 활성도

컨버터가 가지고 있는 촉매 활성은 온도에 의해 결정된다. 즉, 촉매 종류 및 조합에 따라 각 컨버터가 정화 작용을 하는 온도가 결정되는데 이를 예측하기 위한 방법으로 TPD/TPR(Temperature Programming Desorption/Reaction)을 이용한다.

이는 수소나 산소 가스를 촉매 시료에 흡착시킨 후 이들과 반응하는 가스인 산소와 수소를 공급하며 시료 온도를 서서히 증가시켜 각 온도 영역에서 발생하는 반응을 부산물로 평가하는 방법이다.

여기서 얻을 수 있는 자료는 각 주촉매가 활성화되는 온도와 서로 다른 주촉매 간에 결합하여 발생한 활

성 영역, 담체와 조촉매가 반응하여 생성된 활성 영역, 조촉매와 주촉매가 결합하여 생성된 활성 영역을 측정 할 수 있다.

이 방법에서도 촉매가 열화될 수 있는 온도와 피독 물질에 노출을 가정하여 예제 샘플을 만들고 이에 대한 측정을 미리 완료한 후 문제가 발생한 샘플에 대한 측정을 하여 각 결과를 비교하면 촉매 및 중간층의 상태를 예측할 수 있다. <그림 3>은 가솔린 자동차용 삼원촉매에 대한 TPD/TPR 결과 예를 나타낸다.

<그림 3>은 삼원촉매를 단순하게 열적 열화를 한 것으로 수분을 공급하며 900 °C에서 8시간 유지한 경우, 촉매 활성이 변하는 영역을 조사한 것이다.

열화 전에는 저온 영역의 주촉매에 의한 활성과, 주촉매와 조촉매의 활성영역인 중간 온도 영역 활성과, 조촉매와 중간층의 이상적인 결합에 의한 고온 활성이 뚜렷하나 고온 열화 후 이들 활성이 현저하게 감소함을 알 수 있다.

3.3 촉매 표면

일반적으로 촉매 표면은 높은 산과 깊은 골짜기가

연속적으로 이어진 가운데 깊은 동굴이 수 없이 많은 험한 산악지대에 비유되나 촉매 표면의 미세 구조는 육안으로 관찰이 불가능하며 전자현미경과 같은 장비로 확대 관찰이 필요하다.

일반적으로 사용하는 장비는 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope)으로 초점심도가 크기 때문에 3차원적인 영상 관찰에 주로 이용된다. 가속전자빔을 광원으로 사용하며 렌즈로 자기렌즈를 이용하여 가속전자와 고체 표면의 반응으로 발생한 2차 전자를 전자검출기로 화면에 영상화한다.

〈그림 4〉는 열적 열화 전의 삼원촉매 표면을, 〈그림 5〉는 열적 열화 후의 삼원촉매 표면을 각각 나타낸다.

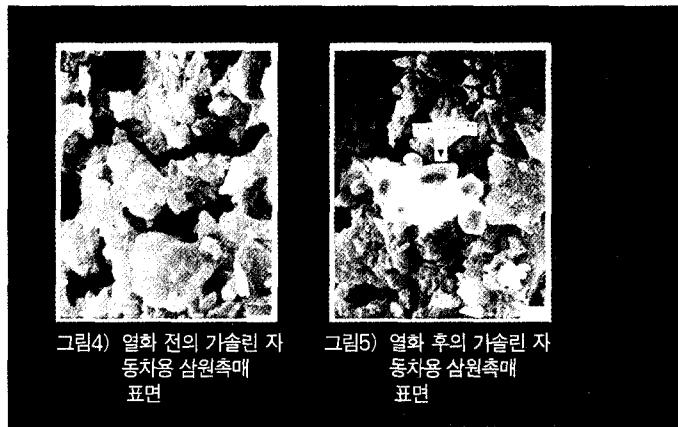
고온에 장시간 노출된 경우 중간층에 존재하던 열린 기공이 사라지며 소결이 진행되어 표면적이 감소함과 중간층에 작고 고르게 분산되어 있던 귀금속이 응집, 성장하여 수 마이크론 크기의 결정으로 성장함을 볼 수 있다.

같은 비표면적을 갖는 시료들에서도 촉매 표면은 크게 차이가 존재할 수 있으므로 문제가 발생한 촉매의 경우, 표면 관찰을 통해 특이점을 찾는 것이 중요하다.

3.4 귀금속 촉매 입자 및 분산성

좋은 정화성능을 유지하기 위해서는 촉매가 중간층에서 작은 입도를 빼지고 고르게 분산되어 있는 것이 무엇보다 중요하며, 이를 검사하는 방법으로는 투과전자 현미경(TEM, Transmission Electron Microscope), 또는 X-선 광전자 분광법(XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopic)을 사용한다.

투과전자현미경은 주사전자현미경과 매우 비슷한 원리를 가지나 시편의 내부 구조를 알 수 있다는 장점이 있다. TEM은 관찰하고자 하는 재료의 파장보다 훨씬 작은 파장의 가속전자를 발생하여 재료에 투과시키면 결정면이나 결합 등의 정도에 따라 투과할 수 있는 전자빔의 강도차가 발생하게 되고 이 차이는 형광화면에서 명암으로 나타난다⁽¹⁾.



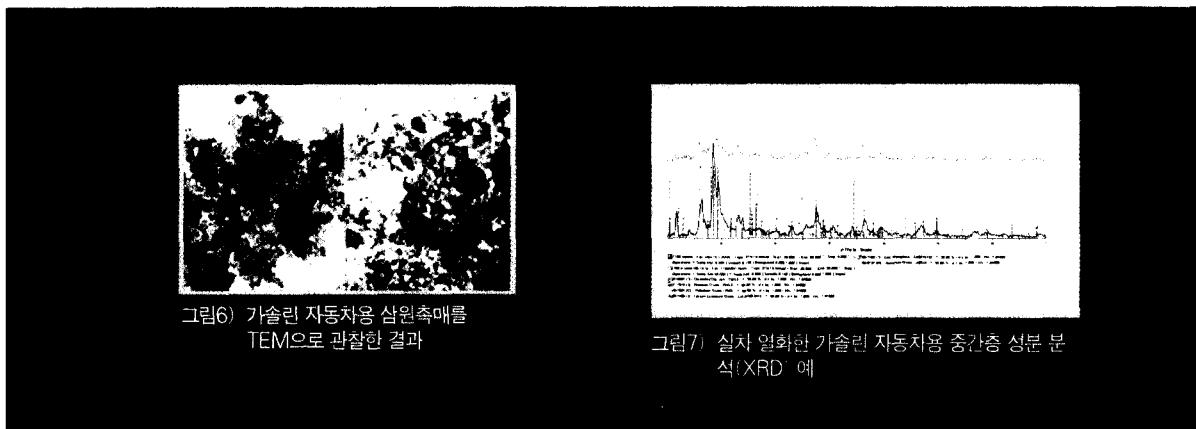
〈그림 6〉은 가솔린 자동차용 삼원촉매를 TEM으로 관찰한 결과로 사진에서 어둡게 보이는 부분이 Pt 결정으로 1,050°C에서 열화한 경우(b) 열화 전(a)에는 매우 작은 점으로 고르게 분산되어 있던 Pt가 큰 덩어리로 성장하였음을 보여준다. 이와 같이 촉매로 사용한 귀금속이 중간층 내에 분포하는 위치와 크기 등을 정확하게 측정할 수 있어 열화에 의한 영향을 정확하게 평가한다.

X-선 광전자 분광법은 금속과 같이 단단한 물질의 경우, 표면에서부터 20Å, 유기물이나 고분자 물질의 경우 100Å 정도의 깊이까지 표면과 계면의 구성원소 및 화학적 결합상태, 에너지 준위 등을 알아낼 수 있다. 원리는 일정한 에너지를 갖는 광자를 원자나 분자에 조사하면 여기이온과 광전자가 발생한다.

이때 방출된 광전자의 운동에너지에는 분석기와 검출기에서 정확히 측정되며, 이로부터 원자의 고유한 값인 결합에너지를 구할 수 있게 된다.

따라서 표면에서 방출되는 광전자의 스펙트럼을 관측하면 표면의 조성, 화학적 결합 상태 및 구성원소를 정량분석 할 수 있다.

또한 스펙트럼 피크 중 제 1 피크를 이용해 결정의 크기 계산도 가능하여 중간층의 표면 및 내부에 존재하는 귀금속 및 조촉매 입자 등의 분포 및 크기를 측정할 수 있다.



3.5 컨버터 내 귀금속 담지량

촉매로 사용하는 귀금속은 가격이 매우 고가이며 자동차 촉매로 사용하는 경우 최대 성능을 발휘하는 한계 담지량이 존재하는 관계로 적정량을 담지하며 제조사 그 양을 엄격하게 관리한다.

어떠한 이유에서든지 귀금속 담지량이 감소하게 되면 컨버터의 성능은 저하되며 열화 과정에서 그 감소 폭은 더욱 크게 발생한다. 따라서 열화 조건에 미치지 못하는 조건에서 운전된 컨버터가 급격한 성능 저하를 보이는 경우, 귀금속 담지량에 대한 평가를 수행하게 되는데 이때 사용하는 방법이 X-선 형광 분석법(XRF, X-ray Fluorescence Spectrometer)이다.

XRF는 원자번호 5번인 보론에서 92번인 우라늄까지의 전 원소를 수십 %에서 미량까지 신속, 정확하게 분석할 수 있다. X-선 스펙트럼은 원자의 가장 내부에 있는 전자의 에너지 준위 간의 전이로부터 얻어지기 때문에 스펙트럼이 단순하며 방출 및 흡수 스펙트럼은 가장 가벼운 원자들을 제외하고는 원자 번호에만 의존한다.

즉 시료의 물리적 상태나 화학적 조성에는 의존하지 않으므로 단순하게 담지량을 구하는 방법으로 적합하다. 시편은 샘플 컨버터를 갈아 일정 모양으로 압축 성형하여 사용하며, 사후 비교 평가를 위해 컨버터의 일

부만을 사용하고 나머지는 보관한다.

일반적으로 XRF는 촉매 제조사에서 품질관리 측면에서 일정 생산량마다 샘플을 취하여 분석하여 이를 자동차사에 보고하거나 자체 보관하므로 문제가 발생한 컨버터를 XRF 평가한 후 기존 자료와 비교하여 보면 그 차이를 쉽게 구별할 수 있다.

3.6 피독 물질 및 결합 상태 분석

상기 분석법 중에도 피독 물질 분석과 결합 상태 분석이 가능한 방법이 존재하나, 본 절에서는 빠르고 손쉬운 방법을 소개하고자 한다.

촉매 표면에서 관찰된 이물질의 경우 SEM 활용시 2차 전자 방출 시 발생되는 X-선의 에너지는 EDX(Energy Dispersive X-Spectroscopy) 분석을 통해 표면 조성에 대한 정보로 제공되어 원자 간 결합상태나 에너지 준위 등에 관한 정보는 얻을 수 없으나 존재하는 원소와 원소들간의 질량비에 대한 정보를 얻을 수 있다. 따라서 SEM 활용시 발견되는 미확인 결정에 대한 신속한 해독이 가능하며 피독이 발생한 경우 피독 물질에 대한 신속한 파악이 가능하다.

EDX에 의한 피독 물질이나 미확인 물질에 대한 분석이 되면 X-선 회절 분석법(X-ray Diffractometer)



을 이용하여 피독물질이나 확인된 원소의 화합물 상태를 파악할 수 있다.

즉 귀금속의 산화상태나 중간층 물질과의 화학적 결합에서부터 피독 물질이 산화상태로 단독으로 존재하는지, 또는 촉매와 다른 피독물질과 화학적 결합을 하고 있는지 판단할 수 있다.

이는 각 물질의 결정은 그의 면 간격 정도의 파장을 가진 X-선을 조사하면 반사하는 원리를 이용한 것으로 결정질 화합물을 정성적으로 확인하는데 간편하며 회절 측정값을 구하는 경우 화합물 중의 결정화합물 정량분석도 가능하다.

또한 회절곡선의 폭은 결정의 두께가 얇아질수록 넓어지게 되는데 이를 이용하여 결정립의 크기를 평가할 수도 있다. <그림 7>은 가솔린 자동차용 삼원촉매를 XRD로 분석한 결과로 알루미나와 귀금속 및 기타 피독 물질에 대한 정보를 구할 수 있다.

또한 XRD는 상변이가 발생하는 물질의 경우, 상변이까지도 측정이 가능하여 온도에 의한 상변이 재료를 인위적으로 첨가한 후 온도에 따른 상변이를 관찰하여

샘플이 노출되었던 온도 조건을 간접적으로 예측하기도 한다.

4. 맷는 말

엄격해져 가는 배기규제에 대응하기 위해 후처리 시스템의 발전은 꾸준히 될 것으로 보이며 제조물 책임자 보호법과 같이 사후 관리에 대한 요구가 증가되면서 새로운 촉매 기술 개발뿐만 아니라 이미 양산되어 운행중인 차량에 대한 관리도 엄격해지고 있다.

따라서 양산 컨버터에 대한 관리도 매우 중요하게 되어 촉매 개발 단계에서부터 촉매에 대한 기본 분석 자료를 충분히 축적해서 양산 후 소비자에게서 발생하는 문제를 정확하고 신속하게 해결할 수 있도록 해야하며 이를 위해 상기 촉매 분석 기법의 활용은 기본이라 할 수 있다.

(손건석 선임연구원: gsson@iae.re.kr)

참고문헌

1. 김선태, 기기분석지침, 한국과학기술연구원, pp 503~508, 1994.
2. Degussa AG, Environmental Catalysis, Degussa, p 1616, 1998.