

## Perovskite형 촉매의 산소결합과 질소산화물 제거의 상호관계에 관한 연구

배재호(정), 신병선(정), 정석진(중)  
경희대학교 공과대학 화학공학과

Correlation of Oxygen Vacancy vs. NO<sub>x</sub> Reduction  
with Perovskite Type Catalysts

Jae-Ho Bae, Byeong-Seon Shin, Suk-Jin Choung

Dept. of Chemical engineering, College of Engineering, Kyung Hee University

### 서론

최근에는 고온 내구성이라든지 촉매성능 조절이 용이하며 산소의 흡탈착 성능에 의해 귀금속촉매와 함께 사용시 OSC (oxygen storage capacity)기능을 갖고 있는 Perovskite구조를 가진 NO 흡장형 복합산화물을 촉매로 응용한 연구가 활발히 연구되고 있는 상황이다. 일반적으로 Perovskite는 조성, 제조방법 등에 따라 산소, 양이온, 결정구조 등의 defect가 존재하게 되며 이에 따라 전자기적 특성이 크게 변화되어 반도체, 초전도체, 자성체등에 많이 응용되고 있다. 촉매적인 물성으로 Perovskite는 귀금속 담지 촉매에 비하여 내열성이 높고 제조비용이 저렴하며 높은 활성을 갖고 조성(각 site의 금속과 그 함량)에 따라 흡착성능 및 촉매적 특성이 변화하므로 촉매성능이 용이하다. 또한 산소의 흡,탈착 성능에 의해 귀금속과 함께 사용시 OSC 기능을 갖고 있으므로 고온, 저가의 자동차 배기가스 정화용 촉매[1]로 사용가능성이 풍부하다. 이에 본 연구에서는 희토류 금속 및 알칼리 금속 (La, Ba, Ce, Sr 등)을 사용한 금속담지촉매 (Perovskite형 복합산화물)를 제조하여 NO<sub>x</sub> 제거의 기본원리인 산소결합정도를 파악하여 새로운 자동차촉매로의 응용여부를 타진하고자 한다.

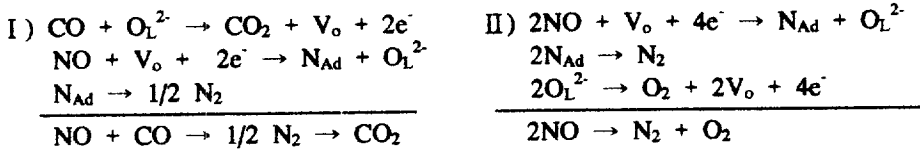
### 이론

Perovskite촉매는 ABO<sub>3</sub>의 기본구조식을 갖는 전형적인 복합산화물촉매로서 A site에 희토류금속 또는 알칼리토금속류, B site에 전이금속류 중에 적어도 하나로 구성되어있다. 일반적으로 A, B ion의 크기는  $r_A > 0.9 \text{ \AA}$ ,  $r_B > 0.51 \text{ \AA}$ 을 만족해야만 하며, A와 B의 valance합은 (+6)을 유지해야한다. 또한 이 Perovskite구조는 이온크기비와 기본구조로 부터 변형된 정도를 나타내는 Tolerance factor는 다음식과 같이 표현될 수 있다.

$$T = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{4(R_B + R_O)}}$$

이때 T값이 0.9~1.0 사이의 값을 가질때는 완전한 Perovskite구조를 갖으며 0.82~0.89 사이에서는 변형된 Perovskite구조를 갖는다. 그리고 그 이하의 값에 대해서는 직방정계(Orthorhombic)나 단사정계(Monoclinic)로서 완벽한 Perovskite구조를 얻을 수 없다. Perovskite촉매는 A site 이온의 크기, 종류 및 전기음성도에 따라 B site 이온의 전자상태가 변화되고 이에따라 산소의 흡착 및 탈착의 성질도 갖게되어 다음과 같은 산화 환원의 배기가스 정화촉매로의 반응 Mechanism을 갖게된다.[2] 이 Mechanism에서 Perovskite촉매의 활성의 원천이되는 산소결합을

측정하므로서 NO<sub>x</sub>제거 활성능력과 상관관계를 지을수 있었다.



**실험**

촉매는 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>계와 Lanthanide계 촉매로 크게 두가지 부류로 나누어 제조하였다[3]. 또한 기통성이 우수한 Monolith기재위에 이미 제조된 Powder type 촉매를 Wash Coating법에 의한 Coating을 시도하여 실제 Engine Dynamometer상에서의 기본성능 및 내구성 실험을하기 위해 제조하였다.

회박연소 엔진 배기가스를 모사화하기위해 각 gas성분들을 mixing tank에서 충분히 혼합한 후 각 성분별 분석기기로부터 반응기 통과전후에 있어서의 농도 변화를 측정하여 활성실험을 수행하였다. 이때 반응온도 250~550℃, 공간속도는 16000 hr<sup>-1</sup>,촉매는 0.3g을 사용하였다. 반응물의 조성은 NO:500ppm, CO:1000ppm, H/C:1000ppm, O<sub>2</sub>:4vol%로 설정하였다. 반응기를 통과한후의 반응물 들중 NO<sub>x</sub>와 O<sub>2</sub>가스는 Chemiluminescent Gas Analyzer (HORIBA CLA-510SS, MPA-510)로 분석하였다. Analyzer를 통과한 기체들 중 H/C gas 와 CO gas는 FID G.C (GawMac 750P)와 Automotive emission analyzer (HORIBA MEXA-574GE)로 분석하였다.

본 실험에 사용한 실험장치는 가솔린엔진의 동력성능을 측정하는 Dynamometer 와 개조한 회박연소 엔진을 기본으로 하였다. Multi-Converter 전후의 배출가스 농도 측정장치 및 Converter에서 압력과 온도를 측정할 수 있도록 구성하였다. 엔진의 공연비는 연료유량 조절장치를 조절하여 흡입공기량과 연료소비량을 측정하여 공연비의 식으로 계산한 후 AFR meter로써 검증하였고 실험조건으로는 2000 RPM, 공간속도를 8×10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>로 설정하였다.

Perovskite촉매의 NO<sub>x</sub>제거의 원천이 되는 것은 격자속의 산소결함현상(Oxygen Vacancy)으로 설명될수 있다. 이러한 산소결함을 정량적으로 측정하기위해 G.C.의 Sampling valve와 Column 사이에 Reactor를 설치하여 장치를 제작하였다.

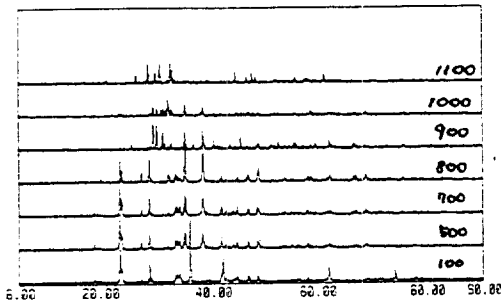
그외 촉매들의 여러가지 특성들을 알아보기 위해 TG/DTA, XRD, CO Chemisorption, SEM, Oxygen TPD등이 수반되었다.

**결과 및 토론**

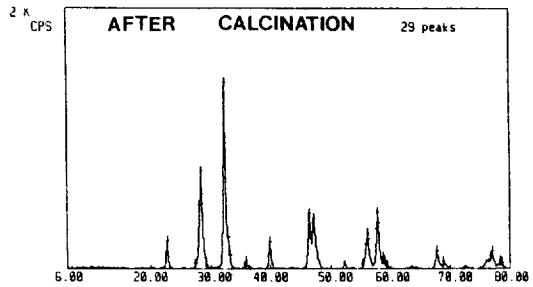
**1. Perovskite의 결정구조 및 소성온도 확인**

TG/DTA 분석 결과, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>의 경우 800℃ 부근에서의 무게감소와 983℃에서 흡열 Peak의 생성을 보이고 La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>의 경우 역시 800℃부근부터 무게감소가 시작되고 870℃에서 작은 흡열 Peak가 관찰됨으로서 상전이 현상이 일어나 Perovskite구조가 형성되는것을 알 수 있었으며 이결과를 토대로 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>는 1000℃, Lanthanide계 Perovskite는 900℃의 온도에서 소성하여 상전이가 일어나게 하였다. 제조한 촉매에 대해 소성온도별로 XRD를 이용하여 그 변화를 알아본 결과, CuO나 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 precursor들의 peak는 소성온도가 올라감에 따라 급격히 줄어드는 반면 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> peak 들은 현저히 증가함을 알 수 있다[4]<Fig.1>. La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>의 경우는 소성전의 pattern에서는 이렇다할 주 peak가 나타나지 않고 있다가 소성후의 촉매에 대해선 22°, 29°, 33°, 58°의 perovskite 주 peak가 생성 되었음을 확연히 알 수 있었다. <Fig.2>

25 r.



<Fig.1> XRD patterns of various calcination temperature of  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$



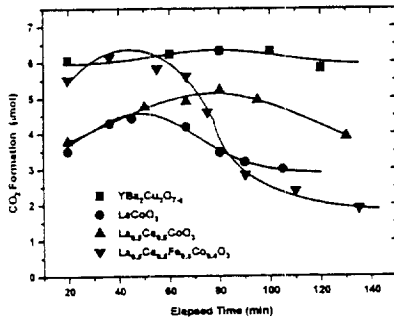
<Fig.2> XRD patterns of  $La_{0.5}Ce_{0.5}Fe_{0.6}Co_{0.4}O_3$

### 2. Perovskite 촉매의 산소결함농도 분석결과

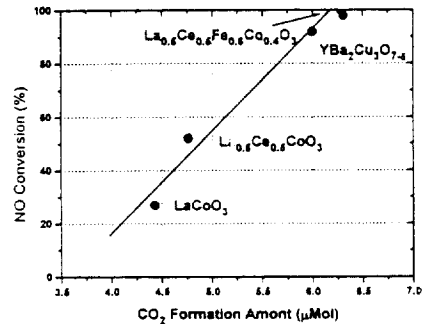
CO 1분자가 촉매에 흡착하여 Oxygen vacancy 1분자를 생성한다는 이론의 가정에 입각하여 자체제작한 column reactor에서 CO주입에 대한 CO<sub>2</sub>의 생성에 대해 관찰해 보았다. 그 결과  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$  촉매의 경우 시간이 경과함에 따라 CO<sub>2</sub>의 생성량은 큰 변화가 일어나지 않고 있었다. 이와는 대조적으로 Lanthanide계 촉매들은 어느 적정 시간에 Maximum을 나타내고 그 이후 차츰 감소하고 있는 경향을 보인다. 여기서 특이할 만한 사항은  $LaCoO_3$ 에 A site에 Ce를 첨가할때 그리고 그  $La_{0.5}Ce_{0.5}CoO_3$ 에 B site를 Fe로 부분 치환할 수록 CO<sub>2</sub>의 생성량이 증가하고 있는 현상을 관찰 할 수 있었다. <Fig.3> 이로서 앞에서 언급한 Lanthanide계 촉매들의 활성증감을 설명할 수 있다.  $La_{0.5}Ce_{0.5}Fe_{0.6}Co_{0.4}O_3$ 의 경우 시간이 지날수록 CO<sub>2</sub>의 생성량은 비교적 급격히 감소하고는 있지만 활성이 뛰어난 이유는 초기 (0~20min)에서의 CO<sub>2</sub>생성량이 상당히 우수함을 알 수 있다. 여기에 실제 반응 조건에서는 산소의 상당량존재 하므로 빈 격자를 다시 Bulk의 산소가 매꿔주는 순환을 빨리 함을 알 수 있었다.

### 3. 산소결함농도와 NOx 제거 활성과의 상관관계

초기의 산소결함농도와 400°C에서의 각 촉매들의 활성을 상관지어 보았을때 그 결과 산소결함농도 즉, CO<sub>2</sub>생성량과 전환율은 비례함을 알 수 있었다.<Fig.4> 이로서 perovskite 촉매의 활성 Site는 산소결함과 매우 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.



<Fig.3> Oxygen vacancy concentration Evaluation (by CO<sub>2</sub> formation amount)



<Fig.4> Correlation with oxygen vacancy vs. NOx conversion

4. CO 화학흡착법에 의한 흡착속도의 결정

CO 화학흡착법으로 구해진 CO의 화학흡착량으로서 흡착속도를 구하여 La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 흡착속도상수 및 반응차수를 구해보았다<Table.1>.<sup>(33)</sup>

먼저 반응속도식을  $r_{LCF} = k_{LCF}^n = kP_{LCF}^n = dP_{LCF}/dt$ 이라 가정할 수 있고 만일 n이 1이 아닌 임의의 상수라 하면

$$\ln P_{LCF} = \left(\frac{1}{1-n}\right) \ln k(1-n) + \left(\frac{1}{1-n}\right) \ln t$$

에서  $\ln P_{LCF}$ 과  $\ln t$ 를 축으로 도시하면 기울기는  $1/(1-n)$ , 절편은  $\ln k(1-n)/1-n$  이 되어 기울기로 부터 반응차수와 절편으로 부터 흡착속도상수를 구할 수 있었다.

< Table.1> Reaction order and Adsorption rate of La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>

Catalyst Item	La <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub> (Fresh)	La <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub> (Aged)
Slope	5.1321	6.1854
Intercept	-8.7016	-16.968
Reaction Order(n)	0.805	0.838
Adsorption Rate Constant(k)	6.656E-2 mol/hr	2.814E-2 mol/hr

위의 표에서도 알 수 있듯이 반응차수는 (Fresh = 0.805, Aged = 0.838) 반응 전후에 있어 크게 변화가 없었다. 이는 반응 전과 후에 따라 동일한 반응경로를 따라가는 반응임을 알 수있고 그 절대값의 차이는 무시할 만하다 하겠다.

반면 속도상수의 관점에서는 (Fresh = 6.656E-2, Aged = 2.814E-2)반응전의 속도가 약 2.4배 빠른것으로 나타났다. 이는 thermal aging에 의한 deactivation으로 사료되며 노화된 촉매가 CO를 흡착하는 속도 즉, Oxygen vacancy가 생성되는 속도가 감퇴되는 현상을 확인할 수 있었다.

결론

TG/DTA 및 XRD 결과로부터 Perovskite촉매의 소성온도는 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>가 1000℃, Lanthanide계가 900℃임을 알 수 있었다.

산소결함농도 분석에서는 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>촉매의 경우 시간이 경과함에 따라 CO<sub>2</sub>의 생성량에는 큰 변화가 일어나지 않았고 Lanthanide계 촉매들은 어느 적정 시간에 Maximum을 나타내고 그 이후 차츰 감소하고 있는 경향을 보였다. LaCoO<sub>3</sub>에 A site에 Ce을 첨가할때 그리고 그 La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>에 B site를 Fe로 부분 치환할 수록 CO<sub>2</sub>의 생성량이 증가 하고 있는 현상을 관찰 할 수 있었다.

초기의 산소결함농도와 400℃에서의 각 촉매들의 활성을 상관지어 보았을때 CO<sub>2</sub>생성량과 전환율은 비례함을 알 수 있었다.

촉매노화 전후의 반응차수가 일정한 것으로 보아 촉매의 반응경로는 같음을 알 수 있었고 CO 흡착속도는 노화되기 전의 촉매가 2.4배 빠른것으로 나타났다.

참고문헌

1. 정석진, 촉매 정보, 통권 8호 13쪽, 촉매연구조합 (1993).
2. T. Seiyama "Properties and Applications of Perovskite-type Oxides " Marcel Dekker Publication, Chap. 10, 215, 1993
3. Lauder et al., US PATENT No. 3,897,367
4. Y. Masuda et al., Ceram. Trans., "Ceramic Powder Science", vol. 22, 555, 1993