

## 팔라듐계 삼원촉매의 피독 활성화저하 현상 연구

송영일\*, 최성무, 인치범, 여권구  
현대자동차 배기연구팀  
(youngs01@hyundai-motor.com\*)

### The Effect of Poisoning Deactivation on Palladium based Three Way Catalyst

Young-Il Song\*, Sung-Moo Choi, Chi-Bum In, Gwon-Koo Yeo  
Emission Research Team, Hyundai Motor Company  
(youngs01@hyundai-motor.com\*)

#### 서론

전세계적으로 자동차의 보급대수 증대, 광범위한 사용과 더불어 자동차에서 배출되는 오염물질에 의한 대기 오염이 점점 심해지는 추세이다. 대기오염을 완화하기 위해 각국 정부들은 차량에서의 배기가스 배출량 감소를 위해 규제를 더욱 강화하고 있으며, 이러한 배경에 의해 배기가스 규제 대응에 핵심인 촉매 기술의 고도화가 추구되었다. 촉매의 구성성분 중 귀금속은 반응의 주요 활성점으로서 백금, 팔라듐, 로듐이 주로 사용된다. 지난 십수년간의 규제 대응 추세는 냉시동시 발생하는 배기가스를 저감하기 위해 촉매의 장착위치가 엔진배기메니폴드에 가깝게 위치시키는 것이었고, 이를 위해서 촉매의 내열성이 증점적으로 보강되어 왔다. 팔라듐계 촉매는 빠른 저온활성 및 넓은 공연비 영역에 걸쳐서 탄화수소의 저감능력이 탁월하여 강화 배기규제 대응을 위해 많이 적용되어 왔는데, 팔라듐 적용의 극단적 형태로서 팔라듐만을 활성 귀금속으로 한 Pd only 촉매를 들 수 있다[1]. 팔라듐이 가지는 약점으로서 취약한 내피독성과 로듐 대비 질소산화물(NOx) 환원특성이 약하다는 것이 지적되었으나, 다양한 조촉매 성분(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO 등) 및 다층구조의 와시코트 코팅 기술로 보완하여 전 세계적으로 가장 엄격한 배기규제인 캘리포니아 LEV(LOW EMISSION VEHICLE) 프로그램을 대응할 수 있는 주력 촉매로서 전세계적으로 널리 적용되었다. 하지만, 배출가스 규제가 점차 강화되어가는 추세이며, 특히 최근에는 NOx에 대해 대폭적인 저감이 요구되고 있는 실정에서 각 자동차 회사 및 촉매 제조 회사별로는 팔라듐계 촉매의 피독 열화관련 연구를 활발히 추진하고 있는 상황이다.

본 고에서는 북미 지역에서 운행된 차량에서 수거된 팔라듐계 촉매들의 열 열화(Thermal Deactivation)과 화학적 열화(Chemical Deactivation)에 대해서 살펴보았으며, 그에 따라 촉매 활성화에 미치는 영향을 파악하고자 하였다. 특히, 피독성분을 선택적으로 제거할 수 있는 산 처리법을 이용하여, 처리 전 후의 특성을 비교함으로써 촉매의 특성 저하에 미치는 열과 피독 영향을 분리, 고찰하고자 하였다.

#### 실험

본 연구의 대상이 된 촉매는 Pd only 촉매로서 Fig. 1 과 같이 2 층층 와시코트 구조를 가진다. 바닥층에는 세리아를 포함하는 산소저장 물질과 팔라듐이 주로 코팅되어 있고, 상부층은 알루미늄과 팔라듐으로 주로 구성되어 있다. 촉매의 활성 특성은 합성가스를 이용한 저온활성과 삼원특성을 관찰하였다. 촉매들의 열적인 열화 상태를 평가하기 위하여 BET 비표면적 실험과 XRD 회절 패턴을 분석하였다. 피독 성분의 총량은 ICP 분석을 통해 확인하였으며, 피독 성분의 선택적 제거 방법으로는 약산에 의한 제거 방법을 적용하였다[2].

## 실험결과 및 토론

### 1) 촉매의 열적 열화 상태 확인

FIG.2 에는 필드에서 수거된 몇가지 촉매들에 대한 BET 비표면적을 나타내었다. #1 과 #2 번 촉매는 2 만 마일 정도 주행된 촉매로서 주행거리 대비하여 배출가스 수준이 높게 나타난 촉매들이다. 그 외는 대체적으로 양호한 촉매들이며, 이들 촉매들의 열적인 열화 수준에 대한 비교를 위하여 동일한 신포 촉매를 전기로 내에서 열처리한 시편을 비교 데이터로 삼았다.

분석 촉매들의 비표면적은 대체적으로 950°C에서 100 시간 정도 처리한 촉매의 비표면적인 15.1m<sup>2</sup>/g 과 유사한 비표면적인 것으로 나타내었다. 활성저하가 심한 #1, #2 촉매에서는 다른 촉매들에 비해 비표면적은 대체적으로 높게 나타나지만, 활성은 많이 감소되었으므로 피독 열화에 의한 활성저하임을 시사하고 있다. 분석된 촉매들은 엔진 가까이 위치하는 CCC(Close Coupled Catalyst)로서 촉매층 입구로 유입되는 배출가스의 온도는 최고 800°C 부근인데, 반응열을 고려한다면, 촉매층 내부 온도는 900 ~ 950°C 정도로 상승되었을 것으로 예상된다. 950°C 전기로 열화 촉매와 유사한 비표면적을 가진다는 점에서 분석된 촉매들의 운전온도는 정상적인 수준이었던 것으로 추정할 수 있다. 이러한 점은 XRD 분석에서도 뒷받침되는데, Fig.3 에 나타난 각 촉매들의 XRD 회절 패턴을 관찰해 보면, 귀금속인 Pd 의 입자 성장 이외에 다른 열적인 열화 특성은 발견되지 않는다. Pd 의 평균 입자경은 대개 450 ~ 900Å 수준으로 나타났고, #1 과 #2 촉매를 제외하고는 대체적으로 950°C 온도에서 처리한 비교 시편과 귀금속 입자 크기에서 유사한 결과를 가진다. #1 과 #2 촉매에서의 평균 팔라듐 입자경은 450Å, 650Å로서 950°C 온도에서 처리한 촉매의 800Å 대비 작은 크기를 나타낸다. 즉, 모든 분석 촉매에서 열에 의해 발생된 활성저하 수준은 차량이 정상 주행상태로 운행될 때 나타나게 되는 수준으로 판단되었다..

### 2) 촉매의 피독 성분 분석 및 활성에 미치는 영향 파악

FIG.4 에는 촉매들에서 확인된 피독성분의 양이다. 활성저하가 가장 심한 #1 과 #2 촉매의 경우 타 촉매 대비 많은 양의 납이 검출되었다. 납은 차량의 연료 중에 함유되었던 것으로 파악되었다. 또한, 실차 주행 촉매 대부분에서 엔진오일 첨가제 성분인 P, Zn, Ca 성분도 많이 검출되었는데, 이 역시 #1 과 #2 촉매에서 가장 높은 수준으로 검출됨을 확인할 수 있었다.

검출된 피독성분들에 의한 활성저하 정도를 파악하기 위하여 모의가스 활성평가를 실시하였다. 약산 수용액(ACETIC ACID 10% 수용액)에 의한 피독 용출 처리 전,후 활성을 비교하였다. FIG.5 에는 #1 촉매의 피독성분 처리 전, 후의 THC 활성 변화를 나타내었다. 촉매 입구 온도 증가에 따라 정화율을 관찰한 결과, 약산 처리 후 촉매의 활성화가 빨리 나타남을 확인할 수 있었다. 50% 정화율에 도달하는 온도 기준으로 하여, THC, CO, NOx 모두 각각 20°C, 7°C, 89°C 낮은 온도에서 활성화 됨을 확인하였다. Fig.6 에는 400°C 온도에서 공연비를 변화시키면서 활성을 확인한 결과로서, 피독 용출 처리 후의 이론공연비 부근에서의 THC 정화율은 7%, NOx 정화율은 13% 정도 향상되었다. 이 촉매를 비롯한 실차 열화 촉매들의 약산 처리 전 후에 있어서의 NOx 저온활성 개선 정도는 대체적으로 피독의 양이 많이 포함된 촉매에서 활성의 회복 정도가 크게 나타남을 확인할 수 있었다.

약산 처리 효과가 촉매의 비표면적 증가에 미치는 영향을 파악하기 위하여, 처리 전 후의 비표면적 변화를 관찰하였다. Fig.7 에 나타난 것과 같이 약산 처리 후 모든 촉매들의 입구측 BET 비표면적은 증가되었음을 확인할 수 있었으며, 이로서 Pb, Zn, P 와 같은 피독 성분들이 촉매의 활성 표면적을 감소시켜 궁극적으로 활성저하를 야기한 것을 확인할 수 있었다.

### 3) 피독에 의한 산소 저장능력 감소와 NO<sub>x</sub> 정화성능 저하

촉매의 산소 저장능력은 조촉매 성분 중 CeO<sub>2</sub> 등에 의해 나타나며, 특히 CO 와 NO<sub>x</sub> 정화 성능을 안정적으로 유지시키게 하는 특성이다. 피독 성분이 촉매의 산소저장능력에 미치는 영향과 NO<sub>x</sub> 정화 성능에 미치는 영향을 관찰하였다. 산소 저장능력은 DUAL O2 센서 방식을 이용한 AR(Amplitude Ratio) 수치로 구하였다. AR 값이 1 에 가까울수록 산소저장능력이 고갈된 것으로, 0 에 가까울수록 FRESH 상태인 것을 나타낸다[3].

Fig.8 는 실차 열화 촉매들과 950℃ 열처리된 촉매의 AR 값을 비교한 것이다. 실차 열화 촉매들의 AR 값이 상대적으로 더 높게 나타났다. 실차 촉매들의 노출온도는 최고 950℃라는 것을 밝힌 바 있으나, 높은 AR 값을 보임으로써 피독에 의한 산소 저장능력 감소 결과라고 할 수 있다. P 와 같은 피독성분이 산소저장 능력을 나타내는 세리아와 결합하여 CePO<sub>4</sub> 로 비활성화 되었거나[4], 피독 성분들이 DEPOIST 층을 형성하여 산소 확산 속도를 지연시켜 나타난 결과로 판단된다. NO<sub>x</sub> 정화 효율은 이러한 AR 값과 정확히 반비례하는 결과를 보이며(Fig.9), 피독성분에 의해 촉매의 산소저장능력이 감소되며 이는 차량상태에서 촉매의 NO<sub>x</sub> 정화성능 감소로 이어진 것이라 판단된다.

## 결론

실차에서 열화된 팔라듐계 촉매의 열화특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 팔라듐계의 강한 내열성에 힘입어, 열적인 열화정도는 작으며 상대적으로 Pb, P, Zn 등과 같은 촉매 독 성분에 의한 피독 열화 효과가 더 크게 나타남을 확인하였다.
- (2) 피독 성분의 팔라듐 촉매에 미치는 효과는 BET 비표면적 감소와 촉매의 활성화 온도 증가 및 정화율 하락이며, 피독용출처리 후 표면적과 활성회복이 확인되었다.
- (3) 활성저하 효과는 특히 NO<sub>x</sub> 측면에서 크게 나타나며, 이는 기존의 피독 glaze 형성에 의한 Diffusion Barrier 형성 외에 CePO<sub>4</sub>의 형성에 의한 산화 세리움 조촉매의 산소저장능력 감소에 의해서도 가중되는 것으로 추정된다.

## 참고문헌

1. P. J. Anderson and J. S. Rieck, "Advances in Pd Containing Three Way Catalyst Activity", SAE970739, (1997)
2. T. N. Angelidis And V. G. Papadakis, *Appl. Cat. B : Environ.* **12**. (1997)
3. Sanath V. Kumar, and Ronald M. Heck, "A new approach to OBDII monitoring of catalyst performance using dual oxygen sensors," SAE 2000-01-0863 (2000)
4. C. Larese, F. Cabello Galisteo, M. Lopez Granados, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, M. Furio, R. Fernandez Ruiz, "Deactivation of real three catalysts by CeO<sub>4</sub> formation", *Appl. Cat. B : Environ.* **40**. 305(1997)

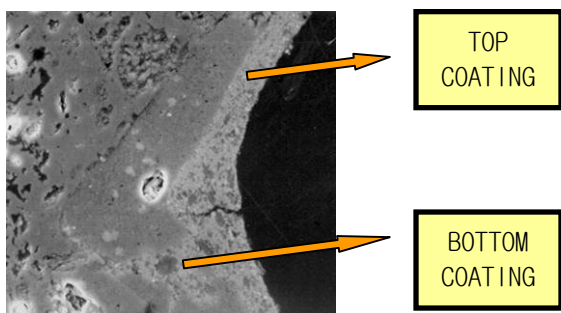


Fig. 1 SEM image of commercialized Pd only TWC

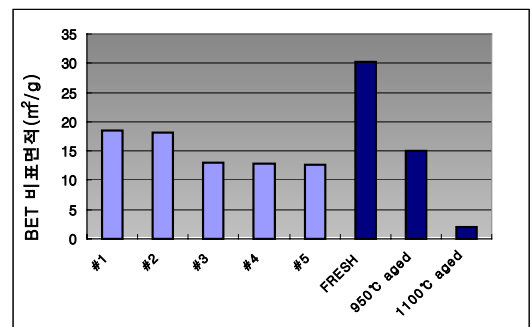


Fig. 2 BET specific surface area of catalysts

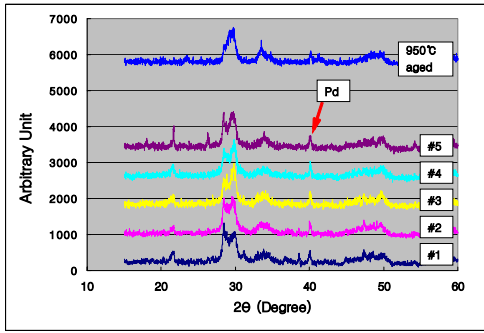


Fig. 3 X-Ray Diffractograms of catalysts

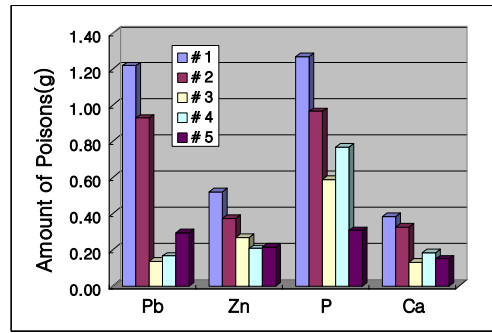


Fig. 4 Amount of poisons determined by ICP spectroscopy

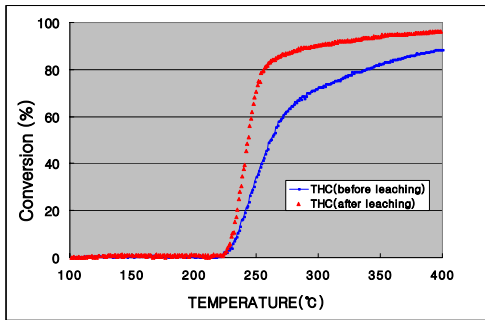


Fig. 5. Conversion of HC as a function of temperature for a vehicle aged catalyst before and after acid washing treatment

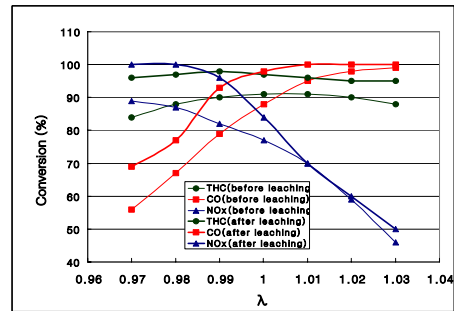


Fig. 6. Three Way Characteristics for a vehicle aged catalyst before and after acid washing treatment

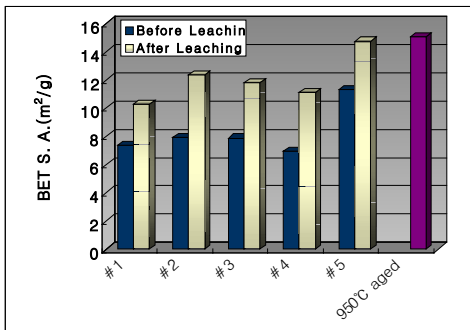


Fig. 7. BET specific surface areas of vehicle aged catalysts before and after acid washing treatment

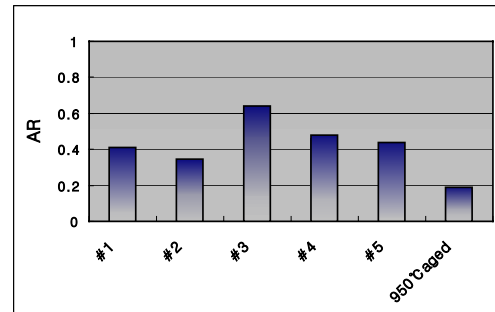


Fig. 8. Amplitude ratios(AR) of catalysts

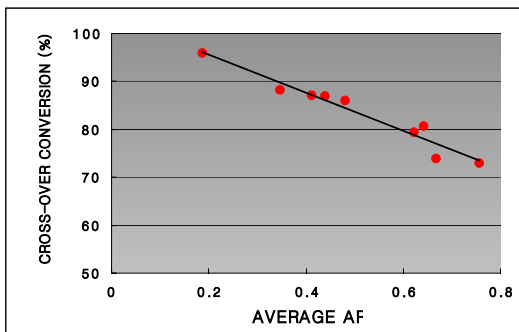


Fig. 9 Relationship between average AR and cross-over NOx conversion of vehicle aged catalysts