

귀금속 및 세륨 함량 변화에 따른 모놀리스 삼원촉매의 성능

배우빈[†]

Rowan University, Department of Chemical Engineering, 201 Mullica Hill Rd, Glassboro, NJ 08028
(2026년 1월 22일 접수, 2026년 5월 8일 수정본 접수, 2026년 5월 8일 채택)

Performance of Monolithic Three-Way Catalysts with Various Precious Metal and Cerium Loading

Wo Bin Bae[†]

Rowan University, Department of Chemical Engineering, 201 Mullica Hill Rd, Glassboro, NJ 08028
(Received 22 January 2026; Received in revised from 8 May 2026; Accepted 8 May 2026)

요 약

본 연구에서는 삼원촉매인 Pd-Rh-CeO₂ 기반 모놀리스 촉매의 귀금속과 CeO₂ 함량이 삼원촉매 가동 공연비에 끼치는 영향에 대해 조사했다. 또한, 각 삼원촉매의 노화가 끼치는 영향을 탐색하기 위해서 1050 °C 조건에서 30시간동안 수열 노화처리를 진행했다. 삼원촉매를 자동차 모의 배기가스 반응실험을 통해 100–500 °C의 활성을 시험한 결과, 양론 조건 ($\lambda = 1.00$)에서는 CeO₂의 함량 증가가 촉매의 NO 환원과 C₃H₈ 산화를 촉진하는 것으로 나타났다. 그와 대조적으로 과농과 희박 조건($\lambda = 0.99$ 와 1.01)에서는 삼원촉매 활성이 CeO₂보다 귀금속 함량에 영향을 받는 것으로 나타났지만, CeO₂의 함량 변화가 과농 조건에서는 귀금속 함량이 높은 촉매군에서, 희박 조건에서는 과량의 O₂에 의해 CeO₂의 산소 결합 및 H₂O 활용 효과가 제한되는 조건에서 C₃H₈ 산화를 저하시키는 것으로 확인됐다. 이때, NO 환원 중에 생성될 수 있는 N₂O는 CeO₂ 함량이 낮을수록 높은 생성량을 보였으나, 이와 대조적으로 NH₃는 CeO₂ 함량이 높을수록 높은 생성량을 보였다. 결과적으로 CeO₂ 함량은 실제 구동 조건에 포함되는 과농 및 희박 조건에서 C₃H₈ 산화 활성에 기여하며, N₂O와 NH₃의 생성량을 조절하는데 효과적으로 작용할 수 있다. 마지막으로 수열노화처리 이후 삼원촉매의 성능은 CeO₂ 함량이 높을수록 성능 저하가 다소 높게 나타났으며, CeO₂ 함량과는 관계없이 비슷한 성능으로 나타났다.

Abstract – We investigated effects of the precious metal and CeO₂ loading on the performance of Pd-Rh-CeO₂ based monolithic three-way catalysts. To explore the impact of aging, hydrothermal aging was also conducted at 1050 °C for 30 h. Under stoichiometric condition ($\lambda = 1.00$), the performance with simulated automotive exhaust at 100–500 °C revealed that increase in CeO₂ loading enhanced the NO and C₃H₈ removal. In contrast, under rich and lean conditions ($\lambda = 0.99$ and 1.01, respectively), the overall performance was more strongly governed by precious metal loading than by CeO₂ loading. In particular, excessive CeO₂ loading tended to suppress C₃H₈ oxidation under conditions where NO₂ formation or steam reforming was not favored, although the effect depended on PGM loading and A/F ratio. Simultaneously, N₂O was more formed under NO reduction with lower CeO₂ loading, but NH₃ was more formed at higher CeO₂ loading. Finally, after hydrothermal aging treatment, the deactivation of catalysts significantly occurred with increasing CeO₂ loading, and the aging performance appeared similar regardless of the CeO₂ content.

Key words: Three-way catalyst, PGM loading, CeO₂ loading, Hydrothermal aging

1. 서 론

전 세계적으로 전기차와 수소차와 같이 친환경 차량 관련 시장은 지속적으로 성장하고 있지만 현재까지도 지배적이며 높은 점유율을

차지하고 있는 기술은 가솔린과 디젤 차량이다[1]. 하지만 가솔린과 디젤 차량의 경우 전기차나 수소차와는 다르게 화석 연료를 사용하기 때문에 환경적인 문제를 해결하기 위해서는 배기가스를 정화하는 기술이 필수적이다. 그 중에서도 가솔린 자동차의 배기가스 정화에 활용되는 삼원촉매(Three-Way Catalyst; TWC)는 가솔린 엔진에서 배출되는 NO_x, CO, 탄화수소(hydrocarbons; HCs)를 저감하기 위한 매우 효과적인 기술이다[2,3]. 이때 삼원촉매에 주로 활용되는 귀금속은 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 로듐(Rh)으로 한 종류의 귀금속 혹은 두 종류 이상의 귀금속이 동시에 활용한다. 귀금속이 고가임에도

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: bae@rowan.edu

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

불구하고 삼원촉매에 사용되는 가장 큰 이유는 우수한 활성의 기반이 되기도 하는 내구성, 내독성이다. 비귀금속 촉매로 대체를 하여도 배기가스 중에 포함되는 황과 고온의 배기가스 온도에서 촉매가 쉽게 비활성화되기 때문에 고가의 귀금속 촉매의 사용을 필수불가결이다[4]. 그 중에서도 Pd는 일산화탄소(CO) 및 탄화수소 산화에 매우 우수한 고유 활성을 가지고 있고, Pt는 포화 탄화수소 산화에 특히 효과적이며, Rh은 NOx 환원에 매우 활발하여 과거부터 산화와 환원을 동시에 달성하기 위해 Pd-Rh, Pt-Rh, Pd-Pt-Rh 등의 다양한 조합이 사용되어 왔다[5,6].

앞선 귀금속에 의한 경제적 문제 외에도 가솔린 엔진의 구동 원리에 따라 지속적으로 변화하는 배기가스 구성도 하나의 문제로 여겨졌다. 과거부터 지속적으로 사용되어왔던 Pd-Rh기반 삼원촉매의 단점은 공연비(air-to-fuel ratio; A/F 비율; λ)가 좁다는 것이다[7]. 공연비는 주로 연료가 많이 활용되어 환원이 더 활성화되는 과농 조건(λ < 1.00), 공기와 연료의 비율이 산화와 환원에 모두 적절한 양론 조건(λ = 1.00), 공기의 비율이 높아 산화가 더 활성화되는 희박 조건(λ > 1.01)으로 구분된다. 이에 변화하는 공연비에 따라서 산소를 저장하고 안정성을 증가시키며 귀금속과의 상호작용을 통해 성능을 증진시킬 수도 있는 CeO₂은 하나의 주요 support로 활용된다[8].

현재까지도 지속적으로 제기되어 오는 삼원촉매의 가장 큰 문제는 경제적인 단점이다. 2000년대 이후부터 지속적으로 증가하고 있는 귀금속의 가격은 지속적으로 문제가 되고 있으며 [9], 이에 따라 귀금속 금속의 함량을 최소화할 수 있는 방안에 대해 모색하는 연구가 굉장히 많이 진행되어 왔다[10,11]. 하지만 CeO₂ 등 귀금속의 성능을 개선할 수 있는 support들의 경우 가격도 꾸준히 증가하고 있고 귀금속 대비 최소 2배 이상의 함량으로 사용되고 있지만 현재까지도 귀금속의 함량만을 줄이는 연구가 주로 이루고 있는 상황이다[12]. 이에 본 연구에서는 기존 Pd-Rh 기반 삼원촉매에서 귀금속의 함량과 CeO₂의 함량을 조절하여 변화하는 삼원촉매의 성능을 알아보고 각 삼원촉매 구성에 따라 변화하는 활성을 평가하는 것을 가장 큰 목표로 한다. 또한, 각 금속 함량 변화에 따라 달라질 수 있는 내구성에 대한 평가도 알아보고자 한다. 이러한 연구는 차후 변화하는 금속의 시장 가격에서 좋은 이정표가 될 것이라고 판단된다.

2. 실험

2-1. 삼원촉매의 준비 및 활성 시험

본 연구에서 귀금속과 CeO₂의 담지에 따라 변하는 삼원촉매의 성능을 분석하기 위하여 Table 1에 나타낸 바와 같이 Pd, Rh, CeO₂를 서로 다른 담지량으로 코디에라이트에 코팅하였다. 이때, Pd와 Rh의 비율은 귀금속 담지량이 9 g/L인 조건에서는 25:1로 활용되었으며,

Table 1. Composition of three-way catalysts (TWCs)

Sample name*	PGM loading (g/L)	PGM molar ratio		CeO ₂ loading (g/L)
		Pd	Rh	
HH	9	25	1	53
LH	2	14	1	53
HL	9	25	1	34
LL	2	14	1	23

*The sample names indicate relative PGM and CeO₂ loadings: HH = high PGM/high CeO₂, LH = low PGM/high CeO₂, HL = high PGM/low CeO₂, and LL = low PGM/low CeO₂

2 g/L 조건에서는 14:1로 활용되었다. 또한, CeO₂는 각 조건에 따라 53, 34, 23 g/L 담지되었다. 서로 다른 담지량으로 코팅된 삼원촉매는 귀금속 및 CeO₂ 함량 변화에 따라 HH (High-High), LH (Low-High), HL (High-Low), LL (Low-Low)로 명명되었으며, 수열노화처리 유무에 따라 Fresh와 Aged로 구분되었다. 수열노화처리되는 ~10%의 물이 포함된 조건에서 lean-rich cycle을 거쳤으며, 1050 °C 조건에서 30시간 진행하였다. 각각의 촉매 샘플들은 고정층 반응기를 통해 성능을 평가하기 위하여 막자사발에서 고온 가루 형태로 변환한 이후 20–30 mesh의 사이즈로 성형하였다. 본 논문에서 활용된 촉매 사이즈는 기존 문헌에서도 통상적으로 사용되는 사이즈로 압력 강하나 확산 제한에 대한 영향은 제한적일 것으로 판단된다[13,14].

촉매의 활성 평가는 고정층 반응기를 사용하였으며, 반응기의 온도는 temperature-programmed electric tubular furnace를 통해 조절하였다. 앞서 성형된 각각의 촉매를 퍼니스 중앙에 배치하였으며, 실제 엔진 조건과 유사한 공간속도(gas hourly space velocity)를 모사하기 위해 기존 문헌을 참고하여 150,000 h⁻¹로 고정하였으며 [15,16], 모든 활성 평가에서 촉매 0.172 g (0.2 cc)와 기체 유량 500 sccm이 사용되었다. 퍼니스 중앙에 고정된 촉매의 전처리는 촉매의 객관적인 비교를 위해 모두 동일한 조건에서 진행하였으며, 안정한 초기 표면 상태에 도달하도록 light-off 측정의 최고 온도와 동일한 500 °C와 Table 2에 나타낸 양론 조건(λ = 1.00)에서 1 시간동안 진행하였다. 이후 초고순도 질소 조건에서 100 °C까지 냉각하였다. 삼원촉매의 활성 시험은 λ를 0.99(과농 조건), 1.00(양론 조건), 1.01(희박 조건)에 따른 기체 조건(Table 2)을 활용하였으며, 온도를 100 °C에서 500 °C까지 10 °C/min로 올리면서 light-off를 측정하였다. 이때, λ에 따른 기체의 농도를 계산하기 위한 계산식은 아래와 같다[17].

$$\lambda = \frac{1}{1 + 0.02545([\text{CO}] + [\text{H}_2] + 3n[\text{C}_n\text{H}_{2n}] + (3n + 1)[\text{C}_n\text{H}_{2n+2}] - 2[\text{O}_2]) - [\text{NO}]}$$

각각의 기체는 mass flow controller (MFC; Line-tech)를 통해 촉매 층에 주입되었으며, 물은 시린지 펌프((NE-1000 programmable syringe pump, New Era Pump Systems)를 통하여 주입되었다. 이때, 반응기 내 수분이 응축되는 것을 방지하기 위하여 반응기의 모든 가스 라인은 190 °C로 유지되었다. 반응 전·후의 반응물과 생성물 농도는 IR cell (5 m Long-Path Gas Cells)이 장착된 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR; Perkin-Elmer Spectrum 2)를 통하여 분석하였다.

Table 2. Simulated exhaust gas composition as a function of A/F ratio at GHSV = 150,000 h⁻¹

Gas Species	Unit	λ (A/F ratio)		
		Rich 0.99	Stoichiometric 1.00	Lean 1.01
CO ₂	%	13.9	13.9	13.9
H ₂ O	%	10	10	10
NO	ppm	1000	1000	1000
C ₃ H ₆	C ₁ ppm	1332	1332	1332
C ₃ H ₈	C ₁ ppm	333	333	333
CO	ppm	7200	6000	4200
H ₂	ppm	2400	2000	1400
O ₂	ppm	5000	6000	7000

3. 결과 및 고찰

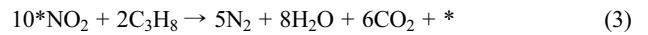
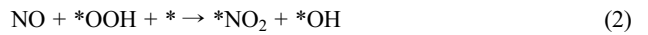
3-1. 귀금속 및 CeO₂ 함량에 따른 모의 배기가스 저감 성능

Fig. 1에 양론 조건($\lambda = 1.00$)에서의 삼원촉매의 활성인 NO, CO, C₃H₆, C₃H₈의 전환율을 나타내었다. 이 시험 조건에서 CO와 C₃H₆ light-off curve는 귀금속과 CeO₂ 함량에 따라 상대적으로 큰 차이를 보이지 않았다(Fig. 1b와 c). 또한, NO와 C₃H₈ 전환율은 CeO₂ 함량이 높을수록 낮은 온도 구간에서 높은 성능을 보이는 것이 확인됐다(Fig. 1a와 d). 특히 C₃H₆와 C₃H₈의 CeO₂ 의존성이 다르게 나타난 것은 두 탄화수소의 반응성 차이에 기인한 것으로 판단된다. C₃H₆는 C=C 결합을 가진 불포화 탄화수소로 Pd 기반 활성점에서 비교적 낮은 온도에서도 쉽게 산화될 수 있으므로, 본 조건에서는 CeO₂ 함량 변화에 따른 추가적인 활성 차이가 제한적으로 나타났다. 반면 C₃H₈는 포화 탄화수소로 첫 C-H 결합 활성화가 상대적으로 어렵기 때문에, Pd-CeO₂ 상호작용에 의해 형성되는 산소 활성종 또는 NO₂-assisted 반응의 영향을 더 크게 받는다. 따라서 양론 조건에서 CeO₂ 함량 증가는 C₃H₆보다는 C₃H₈ 전환율 향상에 더 뚜렷하게 기여한 것으로 해석된다.

Fig. 1의 light-off curve로부터 도출한 T₉₀ 값을 Table 3에 정리하여 양론 조건에서의 촉매 성능을 정량적으로 비교하였다. $\lambda = 1.00$ 조건에서 CeO₂ 함량 증가는 NO 및 탄화수소의 T₉₀ 값을 크게 감소시킨 반면, CO 산화에 대한 영향은 상대적으로 제한적이었다. 귀금속 함량이 높은 촉매군에서 HL의 NO와 C₃H₈의 T₉₀ 값은 각각 350와 358 °C였으나, CeO₂ 함량이 높은 HH에서는 각각 222와 276 °C로 감소하여 128와 82 °C의 T₉₀ 감소폭을 보였다. 귀금속 함량이 낮은 촉매군에서도 LL의 NO와 C₃H₈의 T₉₀ 값은 각각 360와 364 °C였으나, LH에서는 각각 267와 297 °C로 감소하여 93와 67 °C의 감소폭을 나타냈다. 반면 T₉₀ 기준으로 비교할 경우 C₃H₆ 전환은

CeO₂ 함량 증가에 따라 뚜렷하게 향상되었다. 다만, C₃H₆는 C₃H₈보다 반응성이 높은 불포화 탄화수소이므로, T₉₀ 미만의 light-off curve의 형태에서는 C₃H₈에 비해 CeO₂ 효과가 상대적으로 적게 나타났다. CO의 T₉₀ 값은 207–230 °C 범위에서 비교적 작은 차이를 보여, 양론 조건에서 CO 산화는 CeO₂ 함량 변화에 상대적으로 덜 민감한 것으로 판단된다.

이러한 T₉₀ 감소폭은 양론 조건에서 CeO₂의 촉진 효과가 CO 산화보다는 NO 전환 및 탄화수소 산화에서 더 뚜렷하게 나타남을 의미한다. 이는 기존 논문에서 제시된 결과와 비슷한 경향을 보여주는데, Wang 등에 의하면 이러한 NO와 C₃H₈의 전환율 개선은 Pd와 CeO₂의 상호작용에 의해서 형성될 수 있다고 시사한다 [18]. 자세한 Pd와 CeO₂의 상호작용을 조절할 결과 NO와 C₃H₈의 T₉₀이 68과 51 °C 감소한 것으로 나타났다. 또한, Zhao et al.에 의하면, 삼원촉매의 Pd 산화 상태 안정화를 위해 산소 결합을 보완한 결과 C₃H₈ T₉₀이 25 °C, NO T₉₀이 20 °C 감소함을 확인했다[19]. 앞선 상호 작용은 아래와 같은 반응에 의해 촉매 활성을 촉진한다[20].



이 메커니즘에서 산화 상태의 Pd가 활성점으로 작용하여 Pd-CeO₂ 간의 양성자 전달을 통해 PdOOH 종이 형성되고 그 이후 NO가 *NO₂로 전환된다. 마지막 C₃H₈과 *NO₂에 반응에 하여 N₂와 CO₂의 형태로 배출된다. 이를 바탕으로 높은 함량의 CeO₂ 조건에서 Pd_xCe_{1-x}O_{2-o}의 형태를 이루어 더 많은 Pd^{δ+} (<δ<4)를 포함할 수 있어 NO의 NO₂로의 산화를 촉진하고, 결과적으로 NO와 C₃H₈ 전환에 유리하게 작용한다. 이러한 결과로 귀금속 함량이 높은 HH와 HL은 128와 82 °C의 NO와 C₃H₈ T₉₀ 감소폭을 보였으며, 귀금속

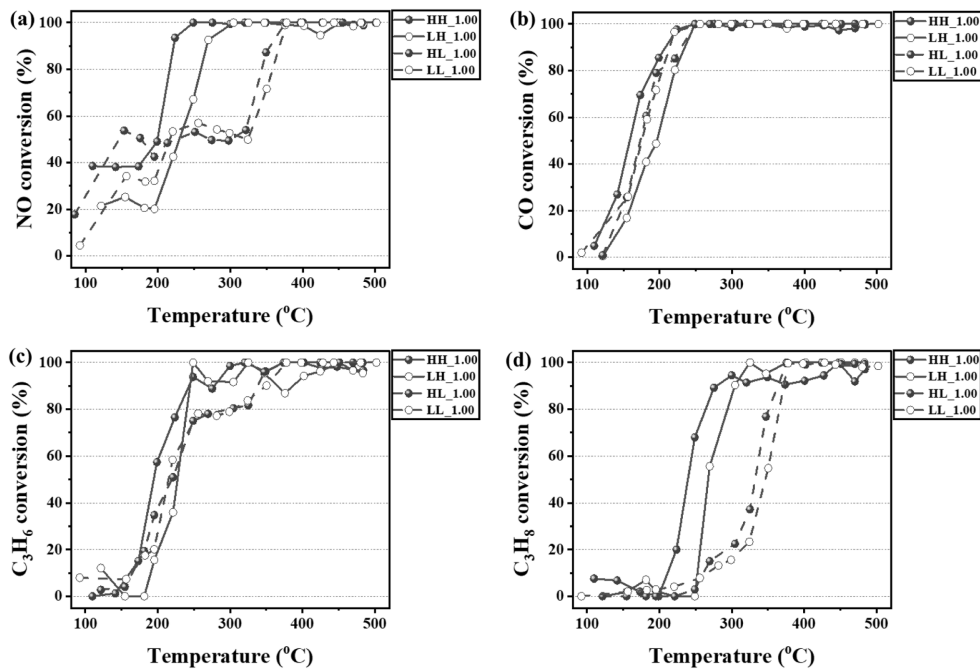


Fig. 1. Light-off curves for conversions of (a) NO, (b) CO, (c) C₃H₆ and (d) C₃H₈ over HH, HL, LH, LL TWCs under stoichiometric condition ($\lambda = 1.00$). Simulated exhaust gas: 6,000 ppm CO, 2,000 ppm H₂, 6,000 ppm O₂, 13.9% CO₂, 10% H₂O, 1,000 ppm NO, 444 ppm C₃H₆, 111 ppm C₃H₈ with N₂ balance.

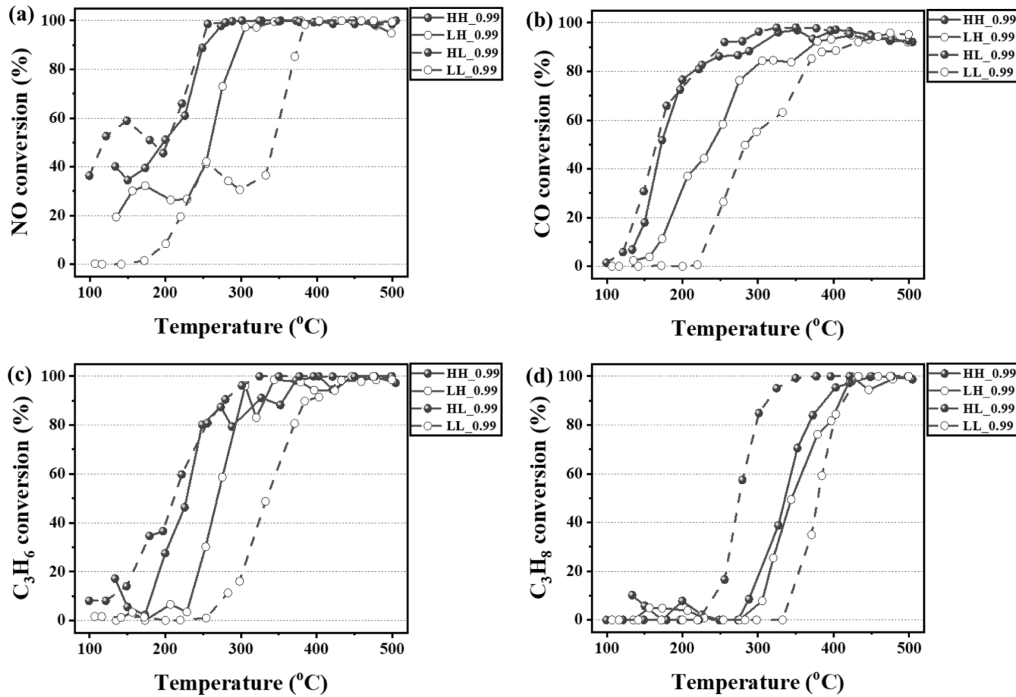
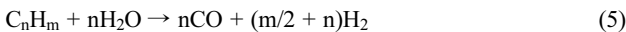


Fig. 2. Light-off curves for conversions of (a) NO, (b) CO, (c) C₃H₆ and (d) C₃H₈ over HH, HL, LH, LL TWCs under rich condition ($\lambda = 0.99$). Simulated exhaust gas: 7,200 ppm CO, 2,400 ppm H₂, 5,000 ppm O₂, 13.9% CO₂, 10% H₂O, 1,000 ppm NO, 444 ppm C₃H₆, 111 ppm C₃H₈ with N₂ balance.

함량이 낮은 LH, LL에서는 Pd의 함량이 낮아 CeO₂와의 상호작용이 다소 적게 나타나 귀금속 함량이 높은 촉매보다는 낮은 93와 67 °C의 NO와 C₃H₈ T₉₀ 감소폭을 보인 것으로 판단된다.

Fig. 2에 앞선 Pd-CeO₂의 상호작용이 다른 모의 배기가스 조건에서 동일하게 작용하는지 확인하기 위하여 과농 조건($\lambda = 0.99$)에서의 NO, CO, C₃H₆, C₃H₈의 전환율을 나타내었다. 이 시험 조건에서는 두 가지의 경향이 나타났다. 가장 먼저 앞선 양론 조건과는 다르게 CeO₂ 함량의 영향 대비 귀금속 농도에 따른 성능 향상이 다소 높게 나타남을 확인할 수 있다. 이는 앞선 양론 조건보다 낮은 O₂ 농도와 높은 H₂, CO, C₃H₆, C₃H₈의 농도의 영향으로 판단된다. 자세히는 양론 조건에서 Pd와 CeO₂의 상호작용은 O₂와 H₂O에 의해 형성되는 NO₂의 영향에 의한 개선이 주를 이루었다. 하지만 과농 조건의 경우 O₂와 H₂O가 각 다른 반응에 활용될 가능성이 더 높다. O₂는 H₂, CO, C₃H₆, C₃H₈의 직접적인 산화에 사용될 수 있고, H₂O는 아래에 제시되는 반응식과 같이 CO의 water gas shift 반응과 C₃H₆, C₃H₈의 steam reforming 반응에 의해 활용될 수 있다[21,22].



또한, NO 역시 직접적으로 자동차 모사 배기가스에 포함되는 H₂, CO, C₃H₆, C₃H₈과 water gas shift와 steam reforming 반응에 의해 형성된 H₂와 반응할 수 있어 CeO₂의 영향보다는 앞선 반응들의 활성이 촉진될 수 있는 귀금속 함량에 큰 영향을 받아 HH와 HL이 LH와 LL대비 높은 성능을 보이는 것으로 판단된다.

삼원촉매 내 귀금속 함량이 과농 조건에서의 성능에 크게 영향을 끼치지만 CeO₂의 함량 역시 다소 영향을 주는 것으로 판단된다. 자세히는 과농 조건에서는 H₂O가 water gas shift 및 steam reforming

반응에 참여할 수 있으므로 CeO₂의 역할이 귀금속 함량에 따라 다르게 나타난다. 귀금속 함량이 높은 조건에서 C₃H₈의 전환율은 CeO₂의 함량이 낮은 HL이 HH보다 높은 성능을 보인다(Fig. 2d). 높은 함량의 귀금속 촉매군에서는 HL이 HH보다 CO, C₃H₆, C₃H₈의 T₉₀가 각각 47, 45, 75 °C 낮아, 충분한 귀금속 활성점이 존재하는 조건에서는 낮은 CeO₂ 함량이 C₃H₈ 산화에 더 유리하게 작용하였다. 양론 조건에서는 CeO₂의 존재가 Pd^{δ+} (2< δ <4)를 통해 NO₂를 더 많이 형성하여 C₃H₈에 긍정적인 영향을 주지만 환원이 더 원활하게 작용하는 과농 조건에서는 NO₂ 형성이 억제되어 부정적으로 작용할 수 있다. 기존 문헌들에 따르면, PdO 표면에서 C₃H₈은 PdO에서 C₃H₆O를 중간체로 형성하여 가장 높은 C-H 결합 해리 능력을 보여준다[18]. 반면, 과농 조건에서는 Pd는 환원되어 metallic Pd 형태를 이루거나 Pd-CeO₂의 상호작용에 의해 Pd^{δ+} (2< δ <4)를 주로 형성하게 된다[23,24]. 결과적으로 NO₂의 형성이 억제되고 동시에 C₃H₈의 C-H 결합 해리가 억제되는 과농 조건에서는 C₃H₈의 전환이 다소 낮아진다. 이와 반면에 앞선 귀금속의 영향이 최소화되는 LH와 LL 조건에서는 CeO₂ 함량 증가가 긍정적으로 작용하는 것으로 판단된다. 모든 반응물에 대해 LH가 LL 대비 더 개선된 light-off curve를 보여준다. Table 3에서 낮은 함량의 귀금속 촉매군의 경우 LH는 LL보다 NO, CO, C₃H₆의 T₉₀가 각각 79, 46, 85 °C 낮았으며, 이는 높은 CeO₂ 함량이 H₂O 활성화 및 WGS/SR 반응을 촉진하여 낮은 귀금속 함량을 부분적으로 보완했기 때문으로 판단된다. Shinde 등에 따르면 삼원촉매 내 CeO₂의 존재는 water gas shift와 steam reforming 반응을 촉진한다[25]. 세륨은 촉매 내 Ce³⁺와 Ce⁴⁺ 형태로 존재하여 H₂O의 활성을 촉진시켜 산소를 CO 혹은 C₃H₆와 C₃H₈과의 반응에 사용하며 생성된 H₂는 NO 활성화에 활용될 수 있다. 즉 귀금속 함량이 낮은 상황에서 CeO₂에 의한 H₂O의 활용은

Table 3. T_{90} values of NO, CO, C_3H_6 , and C_3H_8 conversion over fresh TWCs under rich, stoichiometric, and lean conditions (corresponding to Fig. 1–3)

λ (A/F ratio)	Sample	NO T_{90} (°C)	CO T_{90} (°C)	C_3H_6 T_{90} (°C)	C_3H_8 T_{90} (°C)
0.99	HH	252	297	323	388
	LH	297	369	301	409
	HL	247	250	278	313
	LL	376	415	386	414
1.00	HH	222	207	230	276
	LH	267	230	245	297
	HL	350	219	341	358
	LL	360	213	350	364
1.01	HH	*n.d.	200	237	451
	LH	n.d.	221	288	n.d.
	HL	n.d.	174	350	397
	LL	n.d.	216	408	481

*n.d. = not determined; 90% conversion was not reached within the measured temperature range.

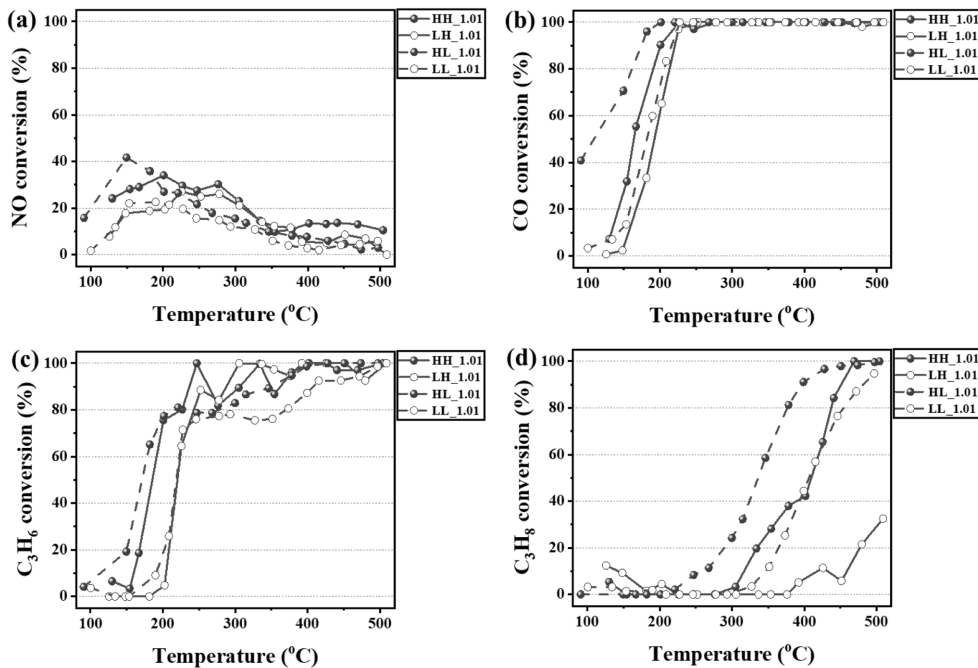


Fig. 3. Light-off curves for conversions of (a) NO, (b) CO, (c) C_3H_6 and (d) C_3H_8 over HH, HL, LH, LL TWCs under lean condition ($\lambda = 1.01$). Simulated exhaust gas: 4,200 ppm CO, 1,400 ppm H_2 , 7,000 ppm O_2 , 13.9% CO_2 , 10% H_2O , 1,000 ppm NO, 444 ppm C_3H_6 , 111 ppm C_3H_8 with N_2 balance.

산화와 환원 작용에 주요하게 작용하였을 것으로 판단된다.

CeO_2 는 양론 조건에서는 NO_2 형성 등에 영향을 주어 성능을 증진시킬 수 있는 반면, 환원이 주로 이루어지는 과농 조건에서는 귀금속 함량에 영향을 받을 수 있음을 알아냈다. 이에 산화 조건에서의 CeO_2 의 영향을 명확하게 판단하기 위하여 Fig. 3과 같이 희박 조건 ($\lambda = 1.01$)에서의 NO, CO, C_3H_6 , C_3H_8 의 전환율을 평가하였다. 희박 조건 ($\lambda = 1.01$)에서는 Table 3에서도 확인되듯이 모든 촉매에서 NO의 T_{90} 가 측정 온도 범위 내에서 도달하지 않았으며, 이는 과량의 O_2 존재하에서 환원제가 우선적으로 산화되어 NO 환원이 제한되었기 때문으로 판단된다. CO의 경우 모든 촉매가 174–221 °C의 낮은 T_{90} 값을 보여, 희박 조건에서 CO 산화는 주로 충분한 O_2 공급에 의해 빠르게 진행되었다. 그러나 탄화수소 전환에서는 C_3H_6 과 C_3H_8 가 서로 다른 경향을 보였다. C_3H_6 의 T_{90} 는 CeO_2 함량이 높은

HH와 LH에서 각각 237 및 288 °C로, CeO_2 함량이 낮은 HL과 LL의 350 및 408 °C보다 낮았다. 이는 반응성이 높은 불포화 탄화수소인 C_3H_6 의 산화에는 CeO_2 의 산소 저장/방출 기능과 산소 전달 특성이 여전히 긍정적으로 작용할 수 있음을 의미한다. 반면 C_3H_8 전환에서는 높은 CeO_2 함량이 오히려 불리하게 작용하였다. 앞선 양론 조건에서의 NO_2 와 과농 조건에서의 steam reforming 반응에 의해 C_3H_8 의 반응이 수월하게 이루어졌으나, 희박 조건에서는 앞선 두 반응이 영향을 끼치지 않은 것으로 판단된다. 높은 함량의 귀금속 촉매군에서 HH의 C_3H_8 T_{90} 는 451 °C로 HL의 397 °C보다 54 °C 높았으며, 낮은 함량의 귀금속 촉매군에서는 LH가 측정 온도 범위 내에서 T_{90} 에 도달하지 못한 반면 LL은 481 °C에서 T_{90} 에 도달하였다. 이는 희박 조건에서 과량의 O_2 가 CeO_2 의 산소 결함을 채워 H_2O 활성화, water gas shift 및 steam reforming 경로를 제한하고,

C₃H₈의 전환이 주로 직접 산화 경로에 의존하게 되기 때문에 판단된다. 특히 C₃H₈는 C₃H₆보다 C-H 결합 활성화가 어려운 포화 탄화수소이므로, H₂O-assisted pathway가 제한되는 희박 조건에서는 높은 CeO₂ 함량이 C₃H₈ 산화에 긍정적으로 작용하지 못한 것으로 해석된다.

종합하면, Table 3의 T₉₀ 비교는 CeO₂의 역할이 A/F ratio와 귀금속 함량에 따라 달라짐을 보여준다. 과농 조건에서는 제한된 O₂와 풍부한 CO/HC/H₂O 조성으로 인해 water gas shift 및 steam reforming 반응이 상대적으로 중요해질 수 있으며, 이때 CeO₂는 H₂O 활성화 및 산소 전달을 통해 낮은 함량의 귀금속 촉매의 성능을 보완하였다. 실제로 LH는 LL보다 NO, CO, C₃H₆의 T₉₀가 각각 79, 46, 85 °C 낮았다. 반면 높은 함량의 귀금속 촉매군에서는 HL이 HH보다 CO, C₃H₆, C₃H₈의 T₉₀가 낮아, 충분한 귀금속 활성점이 존재할 경우 과량의 CeO₂가 C₃H₈ 산화에 불리하게 작용할 수 있음을 확인하였다. 희박 조건에서는 과량의 O₂로 인해 water gas shift 혹은 steam reforming 반응보다는 직접 산화가 우세하며, CeO₂의 산소 결함 및 H₂O 활용 효과가 제한된다. 그 결과 C₃H₆ 산화에는 CeO₂가 여전히 긍정적으로 작용하였으나, C-H 결합 활성화가 더 어려운 C₃H₈의 경우 높은 CeO₂ 함량에서 T₉₀가 증가하거나 T₉₀에 도달하지 못하였다.

3-2. 귀금속 및 CeO₂ 함량에 따른 부생성물 생성

Fig. 4은 앞선 양론, 과농, 희박 조건에서의 N₂O 및 NH₃의 생성 추이를 나타낸 것이다. Fig. 4a-c에 나타낸 바와 같이 N₂O는 모든 조건에서 CeO₂의 함량이 많을수록 다소 적은 양이 배출됐다. N₂O 분해에 따른 Zabilskiy 등에 의하면 CeO₂내 산소 결함이 N₂O를 N₂로 전환하는데 효과적으로 작용할 수 있음을 시사한다[26]. 자세하게는 Ce³⁺에 존재하는 산소 결함이 N₂O를 강하게 흡착하여 Ce⁴⁺로 전환되는 과정에서 N₂를 배출하고 산소 원자를 환원체 혹은 다른 산소 원자와 반응시켜 Ce³⁺로 다시 전환되는 형태를 이룬다. 또한, 다른 활성 금속이 동시에 존재하는 상황에서는 활성 금속내 존재하는 산

소 원자를 Ce³⁺로 전이하여 앞선 직접적인 N₂O 분해와 동일하게 작용할 수 있다. 결과적으로 귀금속 함량과는 별개로 CeO₂ 함량은 N₂O 생성 억제에 매우 효과적으로 작용할 수 있으며, 이는 모든 조건에서 동일하게 나타나는 현상임을 보여준다.

NH₃ 배출량의 경우 N₂O와는 다른 경향을 보이는 것이 나타났다. 가장 먼저 양론 조건을 제외한 과농과 희박 조건(Fig. 4e-f)에서는 NH₃양이 모든 촉매에 대해서 비슷하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이와 대조적으로 양론 조건(Fig. 4d)에서는 CeO₂ 함량이 높은 HH와 LH에서 다소 많은 NH₃가 생성되었다. 이는 CeO₂에 의해 형성되는 PdOOH의 영향일 것으로 판단된다. 기존 문헌에 의하면 NH₃는 NO+H₂ 반응을 기반으로 형성된다[16]. 하지만 LH와 LL 조건에서는 자동차 모사 배기가스 내 존재하는 H₂에 의한 NH₃ 형성은 크게 나타나지 않았다. 이에 HH와 HL에서는 CeO₂에 의해 촉진되는 PdOOH 형성이 *OH를 활용할 수 있는 환경을 제공하여 water gas shift 반응을 야기하여 H₂를 생성했을 것으로 판단된다.

3-3. 귀금속 및 CeO₂ 함량에 따른 노화 성능

Fig. 5는 귀금속 및 CeO₂ 함량에 따라 변화하는 성능을 양론 조건에서 평가한 결과이다. 기존 fresh 삼원촉매 대비 노화된 촉매 전환율을 light-off 온도(T_{90%})를 기반으로 나타낸 결과(Fig. 5a), 전반적으로 약 80-200 °C 높은 온도에서 전환이 이루어짐을 확인할 수 있다. HH의 경우 NO, C₃H₆와 C₃H₈의 light-off 온도(T_{90%})가 각각 198, 170, 146 °C 증가한 반면, HL은 90, 96, 80 °C 증가한 것으로 나타났다. 이는 기존 CeO₂ 기반 촉매의 단점과 동일하게 수열노화 처리를 진행함에 따라 CeO₂의 응집을 야기하고, 그 과정에서 일부 Pd 종이 CeO₂ 또는 혼합산화물상에 의해 부분적으로 encapsulation 되어 표면에 노출된 활성점이 감소하면서 나타나는 현상으로 판단된다[27]. 본 연구의 HH_A와 동일한 조성과 수열노화를 거친 ‘aged Pd-F’ 촉매에 대한 문헌에서 Pd 3d XPS를 통해 수열노화 후 Pd가 주로 metallic Pd 상태로 존재함을 보여주며, 이는 고온 수열

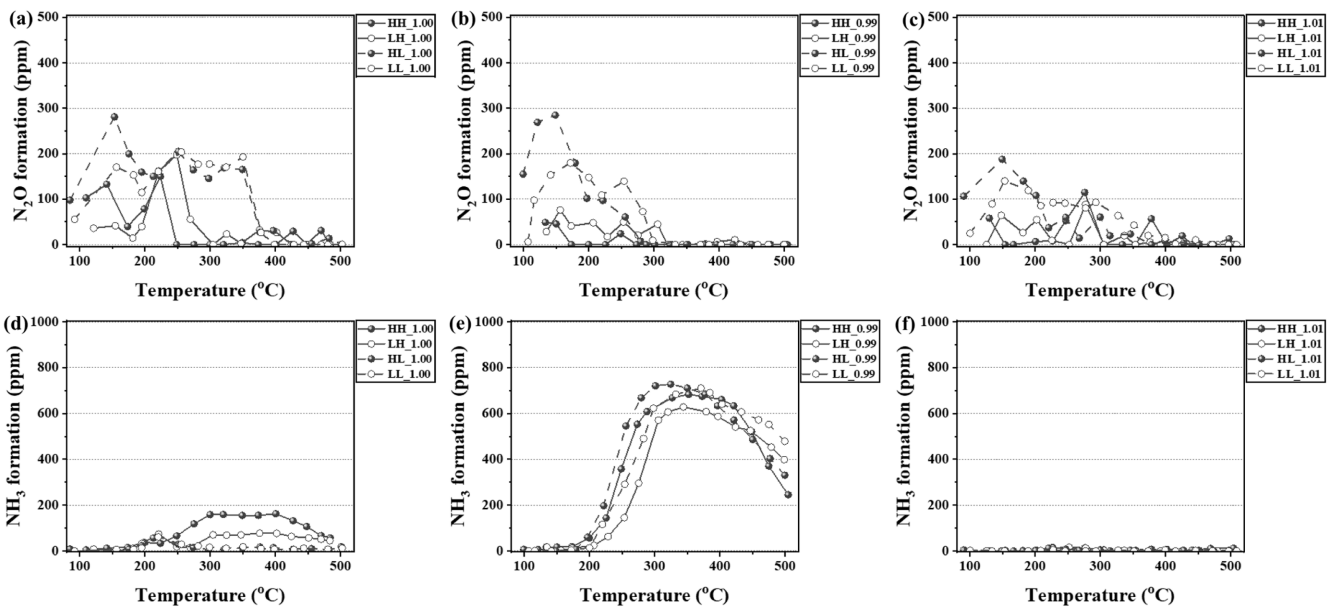


Fig. 4. Formation of (a-c) N₂O and (d-f) NH₃ over HH, HL, LH, LL under stoichiometric, rich, and lean conditions.

노화에 의해 산화 Pd 중 및 Pd-CeO₂ redox 상호작용이 약화되어 촉매 성능이 감소할 수 있음을 시사한다[28]. 또한 기존 Pd/CeO₂-ZrO₂ 기반 TWC 연구에서는 XRD, TEM, XAS, DRS 분석을 통해 고온 수열노화 중 Pd 분산도 감소, Pd-support 상호작용 변화, CeO₂-ZrO₂의 미세조직 변화, 그리고 Pd encapsulation이 촉매 비활성화와 연관되어 보고되었다[29,30]. 따라서 본 연구의 수열노화 결과는 이러한 문헌 결과와 유사하게 T₉₀의 증가를 보이는 것이 확인됐으며, 특히 CeO₂ 함량이 높은 촉매에서 fresh 상태의 Pd-CeO₂ 계면 효과가 수열노화 이후 더 크게 손실되었기 때문으로 해석된다.

이때, CeO₂의 함량이 낮은 HL과 LL의 경우 함량이 높은 HH와 LH 대비 노화의 영향을 다소 적게 받은 것으로 나타났다. 결과적으로 CeO₂ 함량이 적은 촉매에서 노화의 영향을 적게 받아 함량이 높은 삼원촉매와 fresh에서의 성능 차이 대비 aged에서의 차이가 크지 않음을 확인할 수 있다. CeO₂ 함량이 높은 촉매에서 노화에 따른 비활성화가 더 크게 나타난 것은 단순한 귀금속 소결뿐 아니라 CeO₂ 기반 산소 결합 성분의 구조적 변화도 관련될 수 있다. 고온 수열 조건에서는 CeO₂ 입자의 성장 및 응집이 촉진되어 산소 결합과 Pd-CeO₂ interfacial site가 감소할 수 있으며, 이 과정에서 일부 Pd 종이 성장한 CeO₂ 또는 혼합산화물상에 의해 부분적으로 덮이거나 encapsulation되어 표면에 노출된 Pd 활성점 수가 감소할 수 있다. 특히 fresh 촉매에서 CeO₂ 함량 증가에 의해 향상되었던 NO₂ 형성 및 C₃H₈ 저온 활성은 Pd-CeO₂ 계면의 보존에 크게 의존하므로, 고함량 CeO₂ 촉매일수록 수열노화 이후 이러한 장점이 더 크게 상실된 것으로 판단된다[30].

앞선 반응물 저감 외에도 N₂O와 NH₃의 생성에 대해서도 차이를 보였다(Fig. 5b와 c). 기존 fresh 삼원촉매에서는 CeO₂ 함량이 낮은 HL과 LL가 100–350 °C에서 N₂O를 주로 배출한 반면 aged 삼원촉매에서는 300 °C 이상에서 주로 N₂O가 발생했다. 또한, fresh 삼원촉매에서 NH₃는 주로 HH와 LH에 의해 300 °C 이상에서 주로 배출되었지만 aged 촉매에서는 그보다 낮은 200 °C부터 생성됐다. 즉, fresh 삼원촉매의 경우 비교적 낮은 온도 구간에서 N₂O가 배출되고 비교적 높은 온도 구간에서 NH₃가 배출된 반면, aged 삼원 촉매에서는 반대의 경향을 보이는 것으로 나타났다. 또한, 기존 fresh 삼원 촉매의 경우 CeO₂ 함량에 따라 N₂O와 NH₃ 배출량이 크게 차이 나는 것이 확인되었으나, aged의 경우 큰 차이를 보이지 않았다. 결과적으로 수열노화처리가 진행될수록 귀금속과 CeO₂ 함량에 따른 영향은 크게 감소하며 이에 따라 배기가스 저감과 부생성물 생성의 경향이 유사해짐을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 자동차 모사 배기가스 조건에서 귀금속(Pd와 Rh)과 CeO₂의 함량이 촉매 성능에 미치는 영향에 대해서 탐색했다. 양론 조건($\lambda = 1.00$)에서는 CeO₂의 함량이 높을수록 저온에서의 NO와 C₃H₈의 전환율이 크게 증가함을 확인했으며, 이는 Pd-CeO₂의 상호 작용에 의해 형성되는 NO₂에 의한 것이다. 이에 반하여 과농 조건 ($\lambda = 0.99$)에서는 CeO₂의 영향 대비 귀금속 함량의 영향에 의해 저온에서의 삼원촉매 성능이 다소 높게 나타났으며, 귀금속 함량이 낮은 삼원촉매에서는 H₂O를 활용한 water gas shift와 steam reforming 반응이 원활하게 일어날 수 있는 높은 함량의 CeO₂ 촉매가 우수한 성능을 보였다. 마지막으로 희박 조건($\lambda = 1.01$)에서는 과농 조건과 유사하게 귀금속 함량에 의한 영향이 주로 나타났으나, C₃H₈ 전환에 대해서는 O₂가 높아 H₂O의 활용이 저하되면서 CeO₂ 함량이 낮을 수록 높은 전환율을 보였다. 따라서 CeO₂ 함량 증가에 따른 C₃H₈ 산화 저해 효과는 모든 조건에서 일괄적으로 나타나는 현상이라기 보다는, 공연비와 귀금속 함량에 따라 달라지는 조건 의존적 현상으로 해석된다. 특히 과농 조건에서는 귀금속 함량이 높은 촉매군에서 높은 CeO₂ 함량이 C₃H₈ 전환을 저하시킨 반면, 귀금속 함량이 낮은 촉매군에서는 CeO₂가 H₂O를 활용한 water gas shift 및 steam reforming 반응을 촉진하여 오히려 성능 향상에 기여할 수 있다. 반면 희박 조건에서는 과량의 O₂가 CeO₂의 산소 결합을 채우고 H₂O 활용 반응을 제한함으로써, 높은 CeO₂ 함량이 C₃H₈ 전환에 불리하게 작용한 것으로 판단된다. 또한, NO 환원 중에 형성될 수 있는 N₂O와 NH₃를 분석한 결과, CeO₂ 함량이 높아질 수록 N₂O 분해 반응이 촉진되어 N₂O 선택성을 감소하지만, CeO₂에 의해 H₂O의 활성이 증가하여 양론 조건에서 NH₃가 생성될 수 있다.

삼원촉매의 수열노화처리를 진행하여 각각의 성능 저하를 양론 조건에서 평가했을 때, CeO₂ 함량이 적을수록 촉매 성능 저하가 적게 나타났으며, 노화처리 이전의 성능이 더 뛰어난 CeO₂ 함량이 높은 촉매와 노화 처리 이후 비슷한 성능을 나타냈다. 또한, 각각에 대한 N₂O와 NH₃ 생성 경향이 노화처리 전에는 다르게 나타났으나, 노화처리 이후에는 비슷한 양상과 생성량을 보였다. 결론적으로 삼원촉매의 실제 구동 조건 내에서 CeO₂의 함량 변화가 촉매 성능에 미치는 영향은 귀금속 함량 변화에 따라 변할 수 있으며, 이러한 결과는 차후 삼원촉매를 설계하는 과정에서 중요하게 활용될 것으로 판단된다.

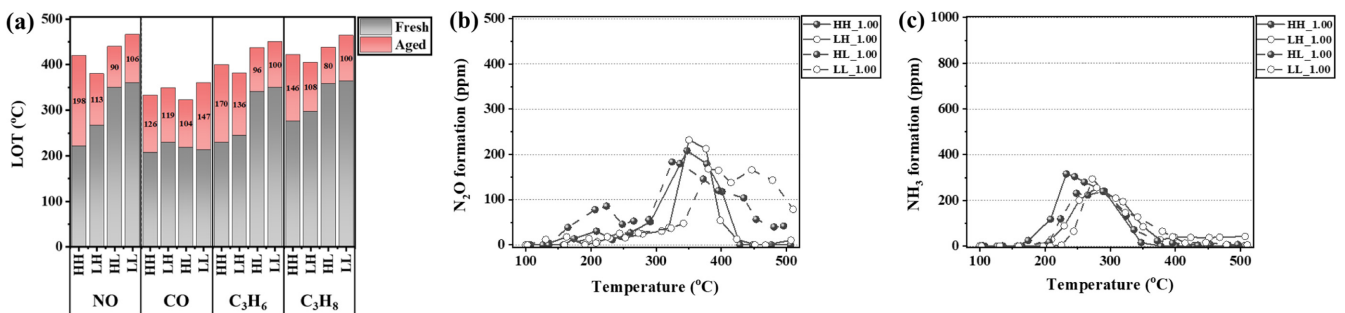


Fig. 5. (a) Light-off temperature (T_{90%}) for fresh and aged TWCs, (b) N₂O formation, and (c) NH₃ formation for aged HH, HL, LH, and LL TWCs under stoichiometric conditions.

References

- Qadir, S. A., Ahmad, F., Al-Wahedi, A. M. A., Iqbal, A. and Ali, A.: "Navigating the Complex Realities of Electric Vehicle Adoption: A Comprehensive Study of Government Strategies, Policies, and Incentives," *Energy Strateg. Rev.*, **53**, 101379(2024).
- Salaün, M., Kouakou, A., Da Costa, S. and Da Costa, P., "Synthetic Gas Bench Study of a Natural Gas Vehicle Commercial Catalyst in Monolithic Form: On the Effect of Gas Composition," *Appl. Catal. B*, **88**, 386(2009).
- Haneda, M., Shinoda, K., Nagane, A., Houshito, O., Takagi, H., Nakahara, Y., Hiroe, K., Fujitani, T. and Hamada, H., "Catalytic Performance of Rhodium Supported on Ceria-zirconia Mixed Oxides for Reduction of NO by Propene," *J. Catal.*, **259**, 223(2008).
- Ho, P. H., Shao, J., Yao, D., Ilmasani, R. F., Salam, M. A., Creaser, D. and Olsson, L., "The Effect of Pt/Pd Ratio on the Oxidation Activity and Resistance to Sulfur Poisoning for Pt-Pd/BEA Diesel Oxidation Catalysts with High Siliceous Content," *J. Environ. Chem. Eng.*, **10**(4), 108217(2022).
- Wang, J., Chen, H., Hu, Z., Yao, M. and Li, Y., "A Review on the Pd-based Three-way Catalyst," *Catal. Rev.*, **57**, 79(2014).
- Shelef, M. and Graham, G. W., "Why Rhodium in Automotive Three-way Catalysts?," *Catal. Rev.*, **36**, 433(1994).
- Jang, B. H., Kim, C. H., Oh, Y. S., Kim, S. D., and Lee, J. E.: "Effect of Alkaline Earth/Rare Earth Addition on the Heat Resistance of Pt: Rh Three Way Catalysts," *KCER*, **39**(2), 131(2001).
- Matsouka, V., Konsolakis, M., Yentekakis, I. V., Papavasiliou, A., Tsetsekou, A. and Boukos, N., "Thermal Aging Behavior of Pt-only TWC Converters Under Simulated Exhaust Conditions: Effect of Rare Earths (CeO₂, La₂O₃) and Alkali (Na) Modifiers," *Top. Catal.*, **54**(16), 1124(2011).
- Vasile, E., Ciocanea, A., Ionescu, V., Lepadatu, I., Diac, C. and Stamatina, S. N., "Making Precious Metals Cheap: A Sonochemical-Hydrodynamic Cavitation Method to Recycle Platinum Group Metals From Spent Automotive Catalysts," *Ultrason. Sonochem.*, **72**, 105404(2021).
- Cooper, J. and Beecham, J., "A Study of Platinum Group Metals in Three-way Autocatalysts," *Plat. Met. Rev.*, **57**, 281(2013).
- Jeong, J., Choi, B., Jung, M. and Son, G., "Effects of the Precious Metal Composition in the Double Layer Wash-coat Tri-metal TWC for Low Emission Vehicles," *SAE Technical Paper*, 2003-01-1873(2003).
- Pothen, F. and Fink, K., "A Political Economy of China's Export Restrictions on Rare Earth Elements," *ZEW Discussion Papers*, No. 15-025(2015).
- Rahimi Mashkaleh, M., Zamani, Y., Baniyaghoob, S. and Ganji Babakhani, E. "Synergistic Effects of Cerium and Strontium Promoters on Copper-Modified Iron-Based Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts," *Appl. Organomet. Chem.*, **39**(2), e7844(2025).
- Baik, J. H., Yim, S. D., Nam, I. S., Mok, Y. S., Lee, J. H., Cho, B. K. and Oh, S. H., "Modeling of Monolith Reactor Washcoated with CuZSM5 Catalyst for Removing NO from Diesel Engine by Urea," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**(15), 5258-5267(2006).
- Ferri, D., Newton, M. A., Di Michiel, M., Yoon, S., Chiarello, G. L., Marchionni, V. and Gieshoff, J., "Synchrotron High Energy X-ray Methods Coupled to Phase Sensitive Analysis to Characterize Aging of Solid Catalysts with Enhanced Sensitivity," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**(22), 8629-8639(2013).
- Hodonj, D., Umemoto, K., Terasawa, M., Yu, Z., Wagner, U., Mori, T. and Lott, P., "Periodic Operation of Three-Way Catalysts: From Synthetic Gas Bench Testing to Real-World Engine Performance," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **64**(16), 8143-8155(2025).
- González-Velasco, J. R., Botas, J. A., González-Marcos, J. A. and Gutiérrez-Ortiz, M. A., "Influence of Water and Hydrocarbon Processed in Feedstream on the Three-way Behaviour of Platinum-alumina Catalysts," *Appl. Catal. B*, **12**, 61(1997).
- Wang, W., Wang, L., Zheng, Z., Zhou, Z., Li, S., Wang, J., and Chen, Y., "Effect of Pd Chemical States on Three-way Catalytic Reaction and C₃H₈ Total Combustion Reaction in Pd/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ catalysts," *Fuel*, **372**, 132052(2024).
- Zhao, Y., Wang, W., Yin, X., Wang, L., Li, S., Wang, J. and Chen, Y., "Engineering Excellent Pd/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ Catalyst with Abundant Oxygen Vacancies by Pr Surface Modification for Eliminating NO and C₃H₈," *J. Alloys Compd.*, **938**, 168585(2023).
- Deng, J., Chen, Y., Li, M., Li, S., Jiao, Y., Wang, J. and Chen, Y., "Formation of Partial κ-Ce₂Zr₂O₈ Phase and Its Promotion on the Supported Pd-only Three-way Catalysts," *Mater. Res. Bull.*, **141**, 111341(2021).
- P. Nevalainen, N.M. Kinnunen, A. Kirveslahti, K. Kallinen, T. Maunula, M. Keenan, and M. Suvanto: "Formation of NH₃ and N₂O in a Modern Natural Gas Three-way Catalyst Designed for Heavy-duty Vehicles: the Effects of Simulated Exhaust Gas Composition and Ageing," *Appl. Catal. A*, **552**, 30-37(2018).
- Ma, L. P., Bart, H. J., Ning, P., Zhang, A., Wu, G. and Zengzang, Z., "Kinetic Study of Threeway Catalyst of Automotive Exhaust Gas: Modeling and Application," *Chem. Eng. J.*, **155**(1-2), 241-247(2009).
- You, R., Li, Z., Cao, T., Nan, B., Si, R. and Huang, W., "Synthesis in a Glovebox: Utilizing Surface Oxygen Vacancies to Enhance the Atomic Dispersion of Palladium on Ceria for Carbon Monoxide Oxidation and Propane Combustion," *ACS Appl. Nano Mater.*, **1**(9), 4988-4997(2018).
- Hu, Z., Liu, X., Meng, D., Guo, Y., Guo, Y. and Lu, G., "Effect of Ceria Crystal Plane on the Physicochemical and Catalytic Properties of Pd/ceria for CO and Propane Oxidation," *ACS Catal.*, **6**(4), 2265-2279(2016).
- Shinde, V. M. and Madras, G., "Water Gas Shift Reaction Over Multi-component Ceria Catalysts," *Appl. Catal. B*, **123**, 367-378(2012).
- Zabitskiy, M., Djinić, P., Tchernychova, E. and Pintar, A., "N₂O Decomposition over CuO/CeO₂ Catalyst: New Insights Into Reaction Mechanism and Inhibiting Action of H₂O and NO by Operando Techniques," *Appl. Catal. B*, **197**, 146-158(2016).
- Lan, L., Huang, X., Zhou, W., Li, H., Xiang, J., Chen, S. and Chen, Y., "Development of a Thermally Stable Pt Catalyst by Redispersion Between CeO₂ and Al₂O₃," *RSC Adv.*, **11**(12), 7015-7024(2021).
- Kim, D. Y., Bae, W. B., Byun, S. W., Kim, Y. J., Yoon, D. Y., Jung, C. and Kang, S. B., "Pt Substitution in Pd/Rh Three-way Catalyst for Improved Emission Control," *Korean J. Chem. Eng.*, **40**(7), 1606-1615(2023).
- Machida, M., Fujiwara, A., Yoshida, H., Ohyama, J., Asakura, H., Hosokawa, S. and Iwachido, K., "Deactivation Mechanism of Pd/CeO₂-ZrO₂ Three-way Catalysts Analyzed By Chassis-dynamometer Tests and *In Situ* Diffuse Reflectance Spectros-

- copy;" *ACS Catal.*, **9**(7), 6415-6424(2019).
30. Fujiwara, A., Tsurunari, Y., Yoshida, H., Ohyama, J., Yamada, T., Haneda, M. and Machida, M., "Thermal Deactivation of Pd/CeO₂-ZrO₂ Three-way Catalysts During Real Engine Aging: Analysis by a Surface Plus Peripheral Site Model;" *ACS omega*, **5**(44), 28897-28906(2020).

Authors

Wo Bin Bae: Postdoctoral Research Associate, Department of Chemical Engineering, Rowan University, Glassboro, NJ, US; bae@rowan.edu