

## 기계적합금화법을 이용하여 제조된 NO<sub>x</sub>제거용 천이금속/ZSM-5촉매의 미세구조 및 반복사용특성

조규봉 · 안인섭 · 남태현

경상대학교 공과대학 재료공학부, 생산기술연구소

### Microstructures and Repeated Usage-Properties of de-NO<sub>x</sub> Transition Metals/ZSM-5 Catalyst Made by Mechanical Alloying Method

Cho Gyu Bong, Ahn In Shup and Nam Tae Hyun

Division of Materials Science and Engineering & RIIT, Gyeong Sang National University,  
Chinju, Kyungnam 660-701, Korea

(Received November 20, 1998)

**Abstract** De-NO<sub>x</sub> transition metals(Cu, Co)/ZSM-5 catalyst was made by mechanical alloying method, and their microstructures and repeated usage-properties were investigated by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and X-ray diffraction. The conversions ability of NO in the catalyst was measured. A part of ZSM-5 in Co/ZSM-5 composite powders was amorphous and the amorphous phase became less stable with increasing Co content. Conversion ability of NO in 10Cu/ZSM-5 powders decreased from 89% to 12% and that in 10Co/ZSM-5 decreased from 22% to 17% by 7 times conversion tests.

### 1. 서 론

오늘날 배기가스에 포함되어 있는 질소산화물 NO<sub>x</sub>의 배출기준에 관한 규제가 국제적으로 심화되고 있다. 특히 내연기관으로부터 배출되는 질소산화물의 90-95%는 반응성이 매우 낮은 NO이므로 이의 제거를 위해 지금까지 많은 연구가 진행되어왔다.<sup>1-4)</sup> 현재 가솔린 엔진에서는 고가인 Pd, Pt 그리고 Rd 등을 촉매로 사용하여 배기가스 중의 NO<sub>x</sub>를 제거하고 있으나, 디젤엔진에는 아직까지는 정화기술의 확보가 안된 상태이므로 뚜렷한 규제가 없는 실정이다. 그러나 이들 귀금속 촉매제가 매우 고가라는 단점이 있으므로 보다 저렴한 NO<sub>x</sub>제거 촉매를 개발하기 위한 연구가 진행되어 Zeolite를 이용한 촉매가 개발되게 되었다.

현재 NO<sub>x</sub>제거 특성이 가장 좋은 것으로 알려져 있는 천이금속이온을 이온교환한 Zeolite촉매제는 제조공정이 까다롭고 제조원가가 높은 단점을 가지고 있다.<sup>5)</sup> 이는 천이금속 및 Zeolite를 이용한 촉매제의 제조공정의 개발에 관한 연구가 필요함을 시사하고 있

다. 이러한 요구에 호응하기 위하여 본 연구진은 천이금속의 이온교환법을 대체하는 기계적 합금화법을 이용하여 NO<sub>x</sub>정화용 촉매를 제조하였다.<sup>6)</sup>

최근 기계적 합금화법에 의해 제조된 Cu/Zeolite와 이온교환된 Cu/Zeolite 촉매제를 이용하여 동일한 가스분위기에서 온도에 따른 정화능을 조사한 결과, 기계적 합금화법에 의해 제조된 Cu/Zeolite촉매제가 이온교환법에 의해 제조된 촉매제보다 정화능이 우수하였으며, 정화가 일어나는 온도가 더욱 낮음을 알 수 있었다.<sup>6)</sup> 한편, 반복사용특성은 촉매의 수명을 결정하는 중요한 성질임에도 불구하고 기계적 합금화법으로 제조된 Cu/ZSM-5촉매의 반복사용특성에 대해서는 아직 알려진 바가 없다.

Iwamoto 등<sup>7)</sup>은 ZSM-5의 수소이온을 Co로 이온으로 치환한 Co/ZSM-5촉매는 NO<sub>x</sub>정화능은 Cu/ZSM-5보다 열악하지만, 반복사용특성은 우수하다고 보고하고 있다. 그러나 기계적 합금화법에 의하여 제조된 Co/ZSM-5촉매의 NO<sub>x</sub>정화능 반복사용특성에 관해서는 아직 보고된 바가 없다.

따라서 본 연구에서는 기계적 합금화법으로 Co/

ZSM-5촉매를 제조하고, 촉매의 미세구조, NO<sub>x</sub>정화능 및 반복사용 특성을 조사하고자 한다.

## 2. 실험방법

기계적 합금화법으로 제조된 천이금속/ZSM-5복합분말은 10-70Co/ZSM-5와 10Cu/ZSM-5복합분말로 제조하였으며, 10Cu/ZSM-5의 경우 90%이상의 우수한 NO<sub>x</sub>정화능을 가진다고 이전 연구에서 보고된 바 있다.<sup>6)</sup>

기계적 합금화법으로 천이금속/ZSM-5 복합분말을 제조하기 위한 원료분말들의 주사전자현미경관찰 결과를 그림 1에 나타내었다. 그림 1 a)는 순수 Zeolite를 나타내고 있으며, 약 1.5 μm의 크기로 불규칙한 형상을 가짐을 알 수 있다. 그림 1 b)는 Co 분말의 관찰결과를 나타내며, 약 40 μm의 크기로 불균일한 형태를 가지고 있음을 볼 수 있다. Al과 Si의 비율이 1:27의 비율을 갖는 ZSM-5는 채널구조를 가지고 있

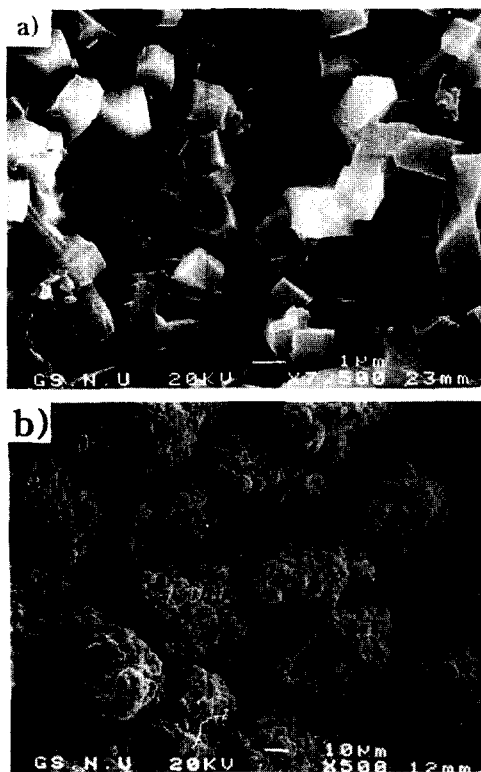


Fig. 1. SEM photographs of raw powders of a) ZSM-5 and b) Co.

어 우수한 정화능을 가진다고 알려져 있다.<sup>8)</sup> 기계적 합금화에 이용되는 원료분말과 불과의 비율은 1:25의 질량비로 유지하였다. 이렇게 제조된 복합분말들은 스테인레스강으로 제조된 용기내에 충전시켜 임펠러속도를 250 rpm으로 유지하여, 1시간 동안 합금화하였다. 그리고, 합금화가 진행되는 동안 온도상승을 막기 위하여 용기 외벽에는 냉각수를 흘려주었다.

기계적 합금화공정 이후 분말의 형태변화를 관찰하기 위하여 주사전자현미경 관찰을 하였으며, EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) mapping 관찰을 통하여 복합분말들의 원소를 조사하였다. 또한 Co/ZSM-5의 합금화상태 및 후술할 정화능시험 후의 상변화를 조사하기 위하여 X선 회절시험을 하였으며, 이들의 미세구조를 관찰하기 위하여 투과전자현미경 관찰을 하였다. 투과전자현미경 관찰에 있어서 시료는 #400Cu grid를 이용하여 제조하였으며, 관찰은 200 kV에서 이루어졌다.

그림 2는 NO<sub>x</sub> 정화능 측정을 위한 장치모식도를 나타내고 있다. 가스는 MFC(Mass Flow Controller)에 의해 소정의 유량으로 조절되고, 혼합된 가스가 실리콘 튜브속의 복합분말을 통과하므로써 NO<sub>x</sub> 정화능 측정이 이루어졌다. 온도에 따른 정화능의 변화를 고려하여 반응로는 723 K까지 가열하였다. 가스는 Ar, 10%NO, 그리고 10%C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>가스를 각각 이용하였다. 복합분말의 양은 가스의 유동량에 따른 적절한 공간속도(Space Velocity: 15000 hr<sup>-1</sup>)로 충전하였다.

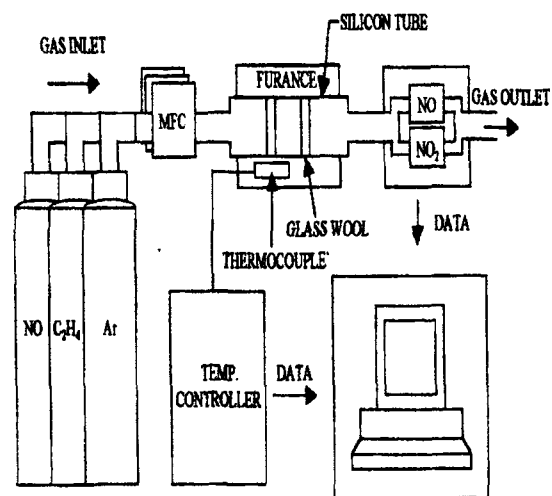


Fig. 2. Apparatus for measuring NO<sub>x</sub> activity.

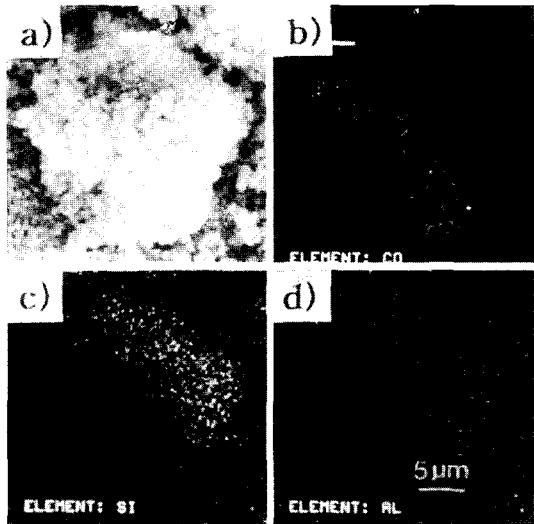


Fig. 3. a) SEM photograph of mechanically alloyed 30Co/ZSM-5. EDS mapping of b) Co, c) Si and d) Al respectively.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 기계적합금화법으로 제조된 Co/ZSM-5복합분말의 미세구조

기계적 합금화법으로 제조된 30Co/ZSM-5복합분말의 주사전자현미경 관찰 및 EDS분석시험한 결과를 그림 3에 나타내고 있다. 그림 3 a)는 복합분말의 형상을 나타내는 것으로 약 10 μm의 큰 입자표면에 미세한 분말이 분포하고 있음을 알 수 있다. 한편, 그림 3 b)는 Co를, c)와 d)는 각각 Al과 Si로써 Zeolite의 조성에 의한 것이다. 그림 3 a)에서 약 10 μm에 해당하는 ellipsoid형의 분말은 Co입을 알 수 있고, Co표면의 미세한 분말은 Zeolite임을 알 수 있다. 그림 2로부터 알 수 있듯이 기계적 합금화법에 의해 Co는 시초분말에 비하여 약 1/3 정도의 크기를 가지며, ZSM-5의 경우 더욱더 미세하게 분쇄되었음을 알 수 있다.

그림 4는 기계적 합금화법으로 제조된 10Co/ZSM-5복합분말의 투과전자현미경 관찰결과를 나타내고 있다. 그림 4 a)는 이들의 명시야상이고, a)로부터 얻어진 전자선 회절도형인 b)를 해석한 결과, 전자선 방향이 ZSM-5의 [23 5]와 일치하는 것을 알 수 있다. 따라서 그림 4 a)의 분말은 ZSM-5임을 알 수 있다. 한편, 그림 4 c)의 분말로부터 얻어진 전자선 회절도형을 d)에 나타내었으며, 이는 halo pattern을 나타내

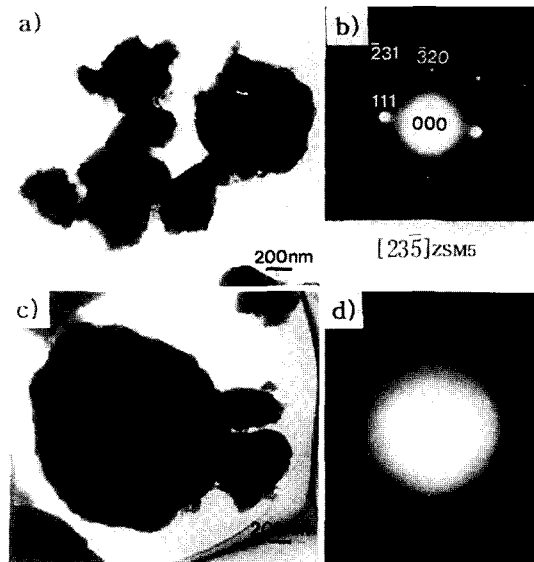


Fig. 4. a) and c) are bright field images of 10Co/ZSM-5 made by mechanical alloying method, b) and d) are electron diffraction patterns of a) and c), respectively.

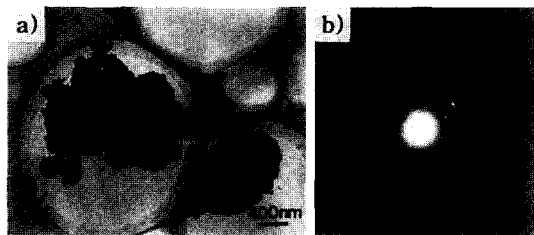


Fig. 5. a) Bright field image of mechanically alloyed 30Co/ZSM-5, b) corresponding electron diffraction.

고 있다. 따라서 그림 4 c)에서 관찰되는 0.5 μm크기의 미세한 ZSM-5입자는 비정질임을 알 수 있다. 이는 기계적 합금화 공정에 의해서 ZSM-5가 미세하게 분쇄됨에 따라 결정질에서 비정질로 변화함을 의미한다. 이는 기계적 합금화에 의한 Cu/ZSM-5 복합분말에서도 관찰된 바가 있다.<sup>6)</sup>

기계적 합금화된 30Co/ZSM-5의 투과전자현미경 관찰결과를 그림 5에 나타내었다. 그림 5 a)는 복합분말화된 분말의 명시야상을 보여주고 있으며, b)는 a)로부터 얻어진 전자선회절도형을 나타내고, b)의 전자선회절도형에는 결정질에 대응하는 ring pattern과 비정질에 대응하는 halo pattern이 공존함을 알 수 있다.

그림 6은 기계적 합금화법으로 제조된 50Co/ZSM-5분말의 투과전자현미경 관찰결과를 나타내고 있다.

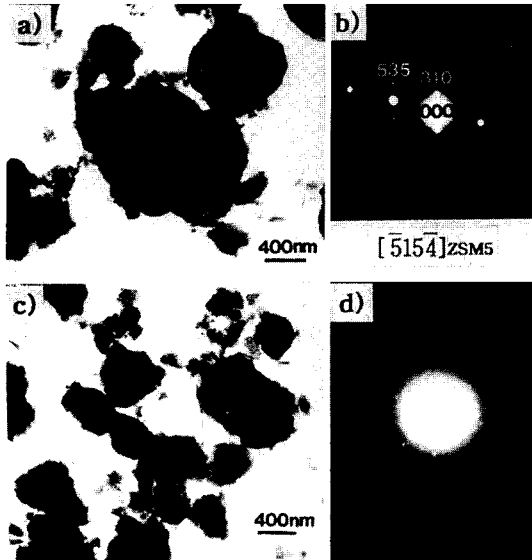


Fig. 6. a) and c) are bright field images of 50Co/ZSM-5 made by mechanical alloying method, b) and d) are electron diffraction patterns of a) and c), respectively.

그림 6 a)와 c)의 명시야상으로부터 얻어진 전자선 회절도형을 b)와 d)에 각각 나타내었다. 그림 6 b)의 전자선 회절도형은 완전한 결정질상태를 나타내고, d)의 회절도형은 결정질과 비정질이 공존함을 나타낸다. 10Co/ZSM-5와는 달리 기계적 합금화 후 완전한 비정질 ZSM-5분말은 관찰되지 않았다. 따라서 30Co/ZSM-5 및 50Co/ZSM-5의 경우가 10Co/ZSM-5보다 비정질화가 억제된 것을 알 수 있으며, 이는 기계적 합금화 과정에서 Co의 양이 증가함에 따라 Co-Co분말등의 마찰이 Co-Zeolite의 마찰보다 더욱 많이 일어난 것으로 생각된다.

기계적 합금화에 의한 분말들의 결정구조의 변화를 관찰하기 위한 X선회절시험 결과를 그림 7에 나타내었다. 그림 7 a)는 순수한 ZSM-5이며, b), c), d) 그리고 e)는 기계적 합금화에 의한 10, 30, 50, 그리고 70Co가 함유된 복합분말의 X선회절시험 결과이다. 전술한 투과전자현미경 관찰결과에서 Co의 함량이 증가할수록 Zeolite의 비정질화가 감소하므로, Co함량의 증가에 따른 강도값의 감소는 Zeolite함량의 감소에 의한 것으로 볼 수 있다. 한편, 50Co, 70Co/ZSM-5복합분말에서 Co의 회절피크가 나타남으로 Co는 금속상태로 존재하고 있을 것으로 판단된다.

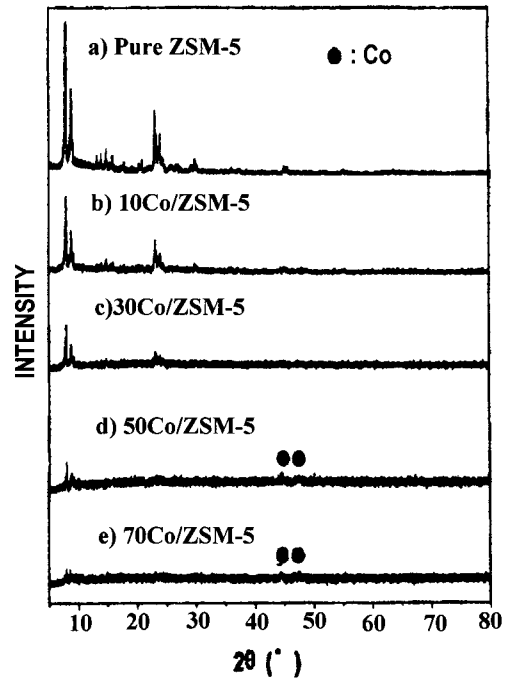


Fig. 7. X-ray diffraction patterns obtained from a) pure ZSM-5 zeolite, b) mechanically alloyed ZSM-5, c) 10Co/ZSM-5, d) 30Co/ZSM-5, e) 50Co/ZSM-5 and f) 70Co/ZSM-5, respectively.

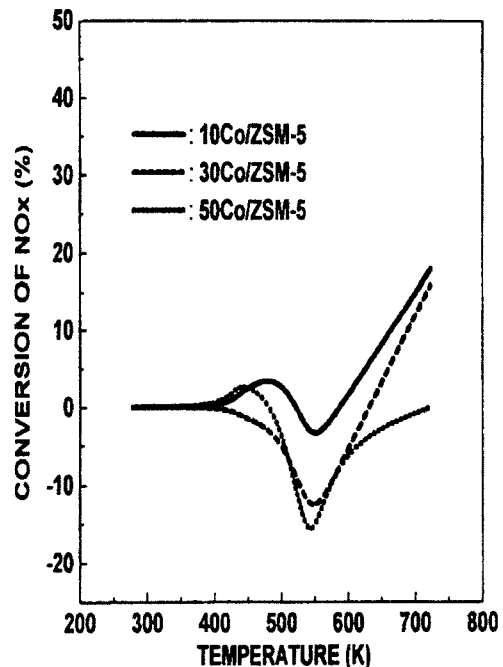


Fig. 8. Temperature dependence of catalytic activity of Co/ZSM-5.

**3.2. 기계적 합금화법으로 제조된 Co/ZSM-5의 정화능 및 반복사용특성**

그림 8은 기계적 합금화법으로 제조된 Co/ZSM-5의 복합분말들을 이용한 정화능시험 결과를 나타내고 있다. 10Co/ZSM-5의 경우에는 최대 20%의 정화능을 나타내고 있으며, 30Co/ZSM-5의 경우에는 17%, 그리고 50Co/ZSM-5의 경우에는 거의 정화가 일어나지 않음을 보여주고 있다. 이는 투과전자현미경 관찰결과에서 기계적 합금화법으로 제조된 합금분말들의 비정질화가 Co의 함량에 따라 감소하였으므로 정화능이 ZSM-5의 비정질화 정도에 의존하고 있음을 시사하고 있다. 또한 정화가 시작되는 온도는 Co의 조성에 따른 변화없이 약 540 K이며, 한편 Cu/ZSM-5정화개시온도는 470 K였다.<sup>9)</sup> 따라서 Co/ZSM-5는 Cu/ZSM-5의 정화개시온도 보다 높음을 알 수 있다.

기계적 합금화법으로 제조된 10Cu/ZSM-5복합분말의 반복특성조사결과를 그림 9에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 1-3회의 경우, 80%이상의 정화능을 나타내고 있지만, 5회이상의 경우 급격히 정화능이 감소하여 7회의 경우 약 12%의 정화능을 보여주고 있다.

그림 10은 기계적 합금화법으로 제조된 10Co/ZSM

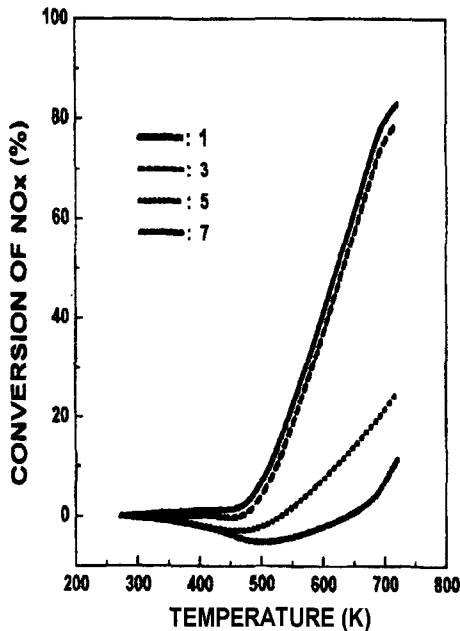


Fig. 9. Temperature dependence of catalytic activity of Cu/ZSM-5 with number of NOx conversion tests.

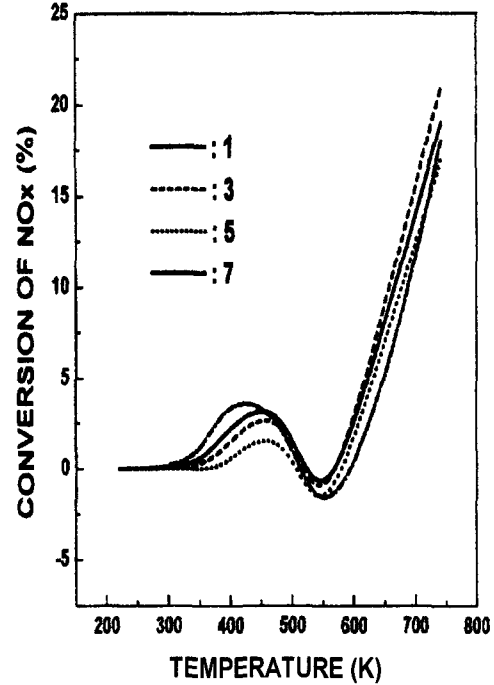


Fig. 10. Temperature dependence of catalytic activity of Co/ZSM-5 with number of NOx conversion tests.

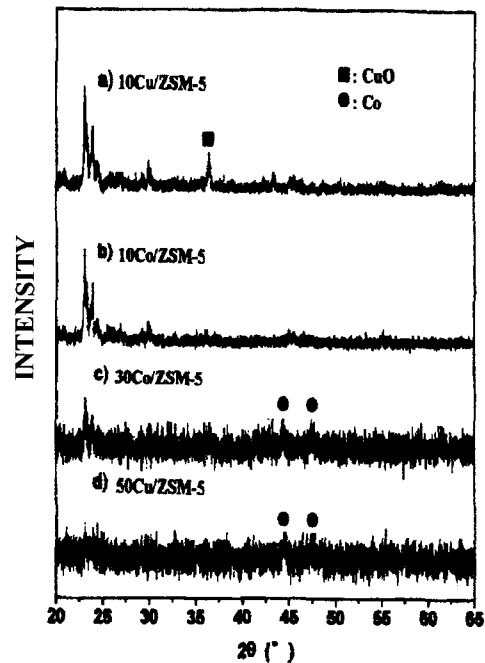


Fig. 11. X-ray diffraction patterns obtained from mechanically alloyed Cu/ZSM-5 and Co/ZSM-5 powders after NOx conversion test.

-5복합분말의 반복특성을 조사한 결과이다. 1회와 7회의 경우 정화율은 22%와 17%로 그 감소율이 5% 정도임을 알 수 있다. 또한 10Cu/ZSM-5에 비하여 정화능이 일정한 값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

기계적 합금화법으로 제조된 Co/ZSM-5 및 Cu/ZSM-5합금분말들의 정화능시험 후 얻어진 분말들에 대한 X-선회절시험 결과를 그림 11에 나타내었다. 그림 11 a)는 10Cu/ZSM-5의 회절시험결과를 나타내고 있으며, CuO산화물이 형성되었음을 알 수 있다. 그림 11 b), c) 그리고 d)는 10Co/ZSM-5의 회절시험결과를 나타내고 있으며, 이들은 정화능시험 이전의 회절결과와 동일하게 Co의 산화물이 생성되지 않음을 알 수 있다. 그림 9에서 Cu/ZSM-5의 반복실험에서 정화능의 감소는 온도증가에 따른 산화물의 형성에 의한 것으로 판단된다. 따라서 친이금속/ZSM-5복합분말을 이용한 NO<sub>x</sub> 정화용 촉매제에 있어서 Cu/ZSM-5는 정화능이 우수한 반면, 반복사용을 통한 우수한 정화능의 유지가 어려움을 알 수 있다. 한편, 비록 정화율은 낮은 값을 나타내지만, 반복사용에 있어 Co/ZSM-5가 더욱 안정적인 경향을 나타냄을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

1. 기계적 합금화법으로 제조된 Co/Zeolite 합금분말은 Zeolite에 금속 Co가 물리적으로 부착된 형상을 나타내었다.
2. 기계적 합금화법으로 제조된 Co/Zeolite의 투과 전자현미경 관찰결과, 기계적합금화를 통하여 Zeolite는 비정질로 변하였으며, Co의 함량이 증가함에 따라 비정질화가 억제되었다.
3. NO 정화능시험 결과, 10Co/Zeolite의 경우에는

20%의 정화능을 나타내고 있으며, 30Co/Zeolite의 경우에는 17%, 그리고 50Co/Zeolite의 경우에는 거의 정화가 일어나지 않았다.

4. 기계적 합금화법으로 제조된 Cu, Co/ZSM-5의 반복사용특성을 조사한 결과, Cu의 경우 89%에서 12%로 크게 감소하였으며, Co의 경우에는 22%에서 17%로 감소량이 매우 작았다.

5. 반복시험 후 얻어진 분말들의 X-선 회절시험 결과, Cu/ZSM-5 복합분말의 경우에는 CuO산화물이 형성되었으며, Co/ZSM-5 복합분말의 경우에는 산화물이 형성되지 않았다.

#### 감사의 글

본 연구는 1997년도 산학협동재단의 연구비지원으로 수행되어졌습니다.

#### 참 고 문 헌

1. N. Toshima, H. Asanuma, H. Yamaguchi and H. Hirai: Bull. Chem. Soc. Jpn., **62** (1989) 563.
2. N. W. Frank, G. A. Miller and D. A. Reed: Environ. Prog., **6** (1987) 177.
3. H. Yasuda, N. Mizuno and M. Misno: J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1990) 1094.
4. 中島史登: 觸媒, **32** (1990) 236.
5. S. Sato: 觸媒, **33** (1991) 450.
6. 남태현, 안효준, 안인섭, 이동근, 박동규: 대한금속학회지, **34** (1996) 1082.
7. M. Iwamoto, S. Yahiro, N. Mizuno, W. X. Zhang, Y. Mine, H. Furukawa, and S. Kagawa: J. Phys. Chem., **96** (1992) 9360.
8. 富永博夫: Zeolite의科學と應用, 講談社, (1987) 23.