

디젤엔진 배가스 처리를 위한 세라믹 필터 촉매코팅에 관한 연구

최선희 · 구국희 · 정덕영 · 오광중

부산대학교 환경공학과

A Study on catalyst-coated ceramic filter for diesel engine exhaust-gas treatment

Sun-Hee Choi · Kuk-Hae Ku · Deok-Young Jung · Kwang-Joong Oh
Department of Environmental Engineering, Pusan National University

요 약

본 연구는 디젤엔진에서 배출되는 NO_x 환원용 촉매로서 산화반응에서 우수한 활성을 나타내고 있는 페롭스카이트상의 LaCoO₃을 sol-gel 공정을 이용하여 촉매코팅용액을 제조한 후, 이를 기존의 dip-coating 방법보다 코팅시간, 코팅량, NO-CO 산화 환원 반응에 있어서 경제적이고 효율적인 modified dip-coating 방법을 이용하여 촉매코팅필터를 제조하고 이를 후처리장치에 부착함으로써 디젤엔진에서 배출되는 배가스를 효과적으로 제거시키고자 한다. 실험결과, modified dip-coating 방법이 기존의 dip-coating 방법에 비해서 코팅에 소요되는 용액량이 8.3배 코팅시간 83.3배 단축되었으며, 코팅량은 2~3배정도 커지고, NO-CO 산화 환원 반응성도 1.1~1.8배 가량 증가하였다. 그리고 코팅점도는 0.006202kg·m/sec을 이용하여 코팅횟수 2회, 코팅량은 88.56mg/g에서 우수한 반응을 보였다. 또한 세라믹 필터의 셀수에 있어서는 200 CPSI가 적절함을 확인할 수 있다.

ABSTRACT : Modified dip-coating method 8.3 times shorten in solution volume-coated and 83.3 times in coating time than existing dip-coating method. Coating weight increased nearly 2~3 times. So modified dip-coating method is evaluated that it is economic and has a efficiency. When we make an experiment in coated LaCoO₃ on ceramic monolith in modified dip-coating method which use 2 coating applications with relative viscosity 0.006202kg·m/sec, it showed a superior reaction at 88.56mg per ceramic unit gram in NO-CO reaction(optimum coating amount). When we make an experiment in the same size of ceramic filter cell with different conditions 100, 200cell per square inch, the result in low temperature(200°C~350°C), 200cell3 per square inch is 6~23% higher in NO reduction and 11% in CO oxidation than 100cell per square inch. It is because the more the number of cells in the ceramic filter increase, the more catalytic surface area is expanded.

1. 서 론

최근 도심지역의 심각한 대기오염문제는 고정원 보다는 이동원(자동차 배기가스 : 83%)에서 CO, NOx, HCs 등이 배출되는 것이며, 그 중에서도 가장 큰 요인은 질소산화물의 광화학 반응에 의한 2차 오염물질의 생성인 것으로 지적되고 있다.[1] 각국에서는 질소산화물 제거를 위한 촉매의 개발 및 이를 후처리장치에 실제 장착하여 사용하고자 많은 노력을 기울이고 있으나, 효과적인 저감 기술이 개발되지 못하고 있다.

이에 본 연구는 디젤엔진에서 배출되는 NOx 환원용 촉매로서 산화반응에서 우수한 활성을 나타내고 있는 페롭스카이트상의 LaCoO_3 을 sol-gel 공정을 이용하여 촉매코팅용액을 제조하고, 이를 기존의 dip-coating 방법보다 코팅시간, 코팅량, NO-CO 산화 환원 반응에 있어서 경제적이고 효율적인 modified dip-coating 방법을 이용하여 촉매코팅필터를 제조하여 후처리장치에 부착함으로써 디젤엔진에서 배출되는 배가스를 효과적으로 제거시키고자 한다. 세라믹 필터 촉매코팅기술의 주요 공정변수로 작용하는 코팅의 점도 및 횟수, 세라믹 필터의 셀수 및 aspect ratio에 따른 코팅밀착력 실험과 NO-CO 산화 환원 반응의 현상학적인 해석을 통하여 촉매코팅에 관한 연구를 하고자 한다. 따라서 낮은 배기가스온도에서도 높은 활성을 유지하며 내구성 및 매연과 SOx에 대한 내피독성이 보장되는 촉매를 이용하여 이를 후처리장치에 장착할 수 있게 촉매를 필터에 코팅하는 기술을 연구하고자 한다.

2. 코팅 실험 장치 및 방법

2.1 촉매 코팅 필터 제조

2.1.1 LaCoO_3 용액 제조

촉매코팅필터 제조용 용액은 중장비용 디젤엔진의 경우 고출력을 요구하고 있고 연료와 공기의 비가 다르므로 귀금속 촉매를 이용할 수 없기 때문에 저가의 촉매로 알려진 페롭스카이트상의 LaCoO_3 을 이용하며, 아래의 Fig. 1과 같다.[2] 먼저 전구 물질로

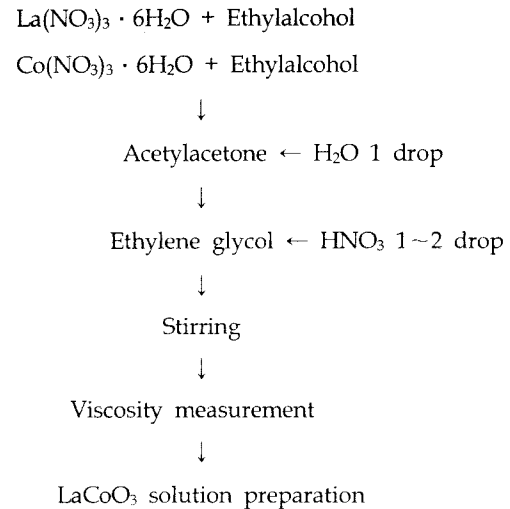


Fig. 1. A flowchart description of precursor LaCoO_3 solution preparation.

서 각각 해당 La nitrate와 Co nitrate를 ethyl alcohol에 완전히 녹인 후 두 용액을 섞는다. 이에 가수분해를 촉진시키기 위해 H_2O 를 첨가하고 균질한 반응을 위해 acetylaceton을 첨가한 후 충분히 교반한다. 이후 ethylene glycol에 용해시킨 후 위 용액에 첨가하여 1시간 이상 교반시킨다.

2.1.2 세라믹모노리스용 필터

본 연구에 사용될 필터는 기체정화용으로 많이 사용되어지는 ceramic으로 된 Honeycomb filter로서 물에 대한 흡수력이 뛰어나고 지지체 및 촉매를 비교적 골고루 코팅시킬 수 있는 장점을 가지고 있으며 비교적 열충격에 강한 미국 Corning사의 wall flow ceramic monolith filter EX-47로서 단면이 벌집

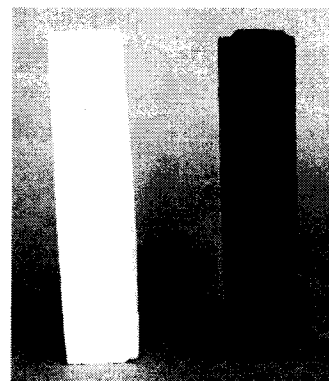


Fig. 2. Honeycomb ceramic filter.

모양(honeycomb)이다.[3] ceramic filter의 재질은 내열충격성이 우수한 cordierite($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$)로 압출성형 및 소결로서 제조되며, cell간의 벽두께는 0.017inch이다. 기공율은 50%이고 이때 기공의 크기는 $12\mu m$ 이며 세라믹필터는 Fig. 2와 같다.

2.1.3 촉매코팅방법

일반적으로 사용하고 있는 코팅공정은 여러 가지가 있으며, 그 중에서도 spin-coating은 원형의 disk나 lens 등에 코팅용액을 떨어뜨려 기관의 회전 에 의해 액상의 film을 형성한 후 열처리를 거쳐 고상의 film을 얻는 방법이다. spin-coating법은 넓은 면을 분위기 조절없이 실온에서 코팅하거나 비교적 낮은 열처리 온도로 인하여 실제적으로 큰 관심을 끌고 있는 방법이기도 하나, 본 연구에서 이용하고자 하는 NOx 제거용 세라믹 필터는 일반적으로 1" x 1" 에 100개 이상의 사각셀을 가지고 있으므로 이 사각셀 내부에도 원하는 촉매가 충분히 코팅되도록 하기 위해서는 dip-coating법이 가장 적당하리라 판단되며, dip-coating방법은 Fig. 3과 같다.[2] 따라서 dip-coating법을 응용하여 경제성과 효율성에 우수한 코팅방법을 이용한 코팅기술을 개발하여 실제 공정에서 사용하고자 한다.

Dip-coating방법은 코팅에 소요되는 용액량과 소요시간이 길며, 1회 코팅되는 코팅량이 적으며, 경제성과 효율성이 낮은 단점을 보완하기 위해서 본

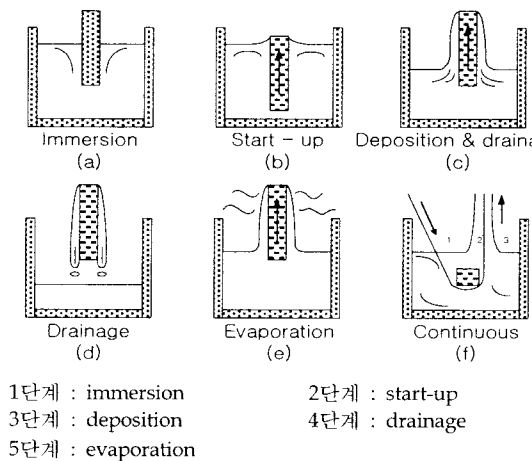


Fig. 3. Stages of dip coating process. (a-e:batch,f:contineous)

연구에서 사용될 코팅방법으로, modified dip-coating 방법을 고안하였다. Modified dip-coating 방법은 Fig. 4와 같이 코팅에 소요되는 용액의 양을 최소로 한 후, pump에 silicon tube을 연결하여 ceramic filter를 고정한 후, pumping-up speed 50 l/min으로 ceramic filter내로 충분히 흡입시키는 방법으로써 촉매 코팅 시 경제성과 효율성을 갖춘 방법이다.

2.2 NOx 분석 실험 장치 및 방법

본 연구의 실험장치는 Fig. 5와 같으며, 실험장치는 크게 반응기 시스템, 모사가스제조 시스템, 분석 시스템 그리고 배가스 처리 시스템으로 구성되어 있고 원통형 전기로내에 석영관 반응기를 수직으로 설치하였다. 또한 반응기내의 온도를 조사하기 위해 K-type 열전쌍을 중간위치에 설치하였고, 세라믹필터를 지점토를 이용하여 가스가 새지 않게 고정시킨 후 반응기내에 끼웠다. 주입가스 NO, CO, O₂, He은 moisture trap과 oxygen trap을 거친 후 사용하였으며, 각 가스는 실린더로부터 MFC(BROOKS INSTRUMENT, Mass Flow Contrller Model 5850E)를 이용하여 실험농도와 유량을 조절한 후 상향으로 반응기에 주입하였다. 혼합기에서 반응기 입구까지의 관은 heating tape를 이용하여 예열하였으며, 반응기의 압력은 모든 실험에 있어서 대기압보다 약간 높은 상태에서 실험을 수행했다. 실험조건에서 측정온도범위는 디젤엔진 배기가스 온도범위인 200℃에서 500℃

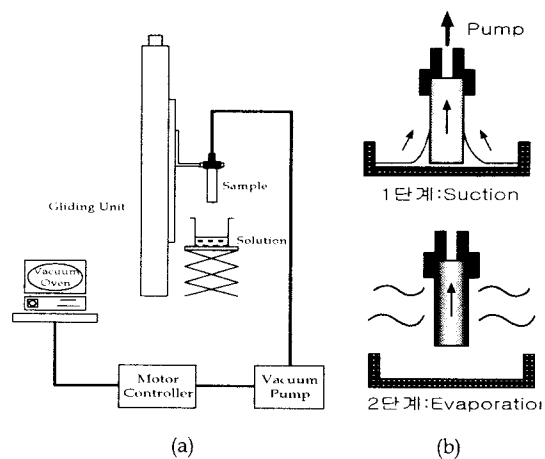


Fig. 4. Schematic of the modified dip-coating setup (a) Stages of Modified dip-coating process(b).

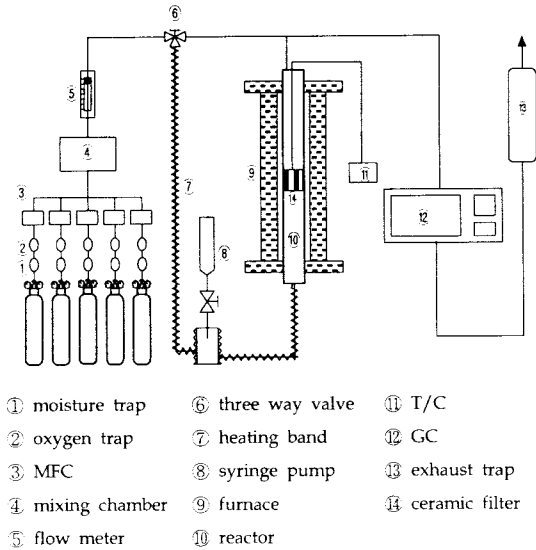


Fig. 5. Schematic flow diagram for the measurement of catalytic activities.

로 하였고, 가스 총유량은 100ml/min으로 하였다. 분석은 NO(0~5000ppm)과 CO(0~5000ppm)의 범위에서 N₂, CO 및 O₂는 GC(Chromosorb102 s.s., 12ft ×1/8in., Molecular Sieve 5A s.s., 6ft×1/8in)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험은 기존의 dip-coating방법보다 경제성과 효율성에 있어서 우수한 modified dip-coating을 고안하여 촉매코팅의 실험을 수행하고자 한다. 촉매코팅필터는 dip-coating방법을 이용하여 건조후 공기분위기하인 전기로에서 200℃에서 60분, 400℃에서 60분, 600℃에서 12시간 소성하여 제조하였다.

촉매코팅 실험은 촉매코팅필터를 제조하고 이를 후처리장치에 부착함으로써 디젤엔진에서 배출되는 배가스를 효과적으로 제거시키고자 하는데 본 연구의 목적이 있다. 따라서 modified dip-coating방법을 이용하여 촉매코팅필터 제조에 영향을 미치는 인자로서 코팅용액의 점도, 코팅횟수, 코팅량, 세라믹 필터의 셀수 및 aspect ratio에 대한 영향을 연구하고자 한다.

3.1 코팅 제조 방법

3.1.1 Modified dip coating방법의 최적화

Modified dip-coating방법을 이용한 코팅제조방법을 제시하기 위해서 아래 Table 1의 여러조건으로 테스트하였다. 흡입된 용액의 양, 진공여부, 건조온도, 건조시간 등을 달리하여 코팅상태의 정도를 완전 흡입되는 것을 기준으로 하여 양호, 보통, 불량상태로 분류하였다.[4] 양호상태는 세라믹 필터의 표면에 용액이 완전히 균일하게 흡입된 상태를 말하고, 코팅의 보통상태는 다소 흡입이 잘 되나 건조·소성 후 코팅표면에 얼룩이 생기는 상태, 불량상태는 용액이 완전히 흡입되지 않으며, 코팅표면에 용액이 응집되거나 대부분 표면에서 얼룩이 발생된 경우를 말한다. Table 1의 A-G까지는 세라믹 필터에 LaCoO₃용액을 흡입시킨 후 건조시킨 결과를 나타낸 것이다.

본 실험에서 1회 흡입 용액량, 흡입시간, 건조·소성후 세라믹필터의 표면상태 등을 고려할 경우, pump를 이용하여 silicon tube에 세라믹 필터를 직접 삽입하여 pumping-up speed 50 l/min으로 용액을 충분히 흡입하는 방법을 이용한 촉매 코팅 필터의 코팅 방법이 가장 좋다고 판단된다.

Table 1. Surface states of coated film at coating method

	흡입된 용액양	진공여부	흡입 시간	건조온도	건조 시간	코팅 상태
A	0.5ml (상/하)	진공(50cmHg)	1hr	100℃ 진공(50cmHg)	60min	불량
B	1ml (상/하)	진공(50cmHg)	1hr	100℃ 진공(50cmHg)	60min	불량
C	0.6ml (상/하, 상/하)	진공(50cmHg)	1hr	100℃ 진공(50cmHg)	30min	불량
D	0.9ml (상/하)	진공(0cmHg)	2hr	100℃ 진공(50cmHg)	60min	불량
E	1.1ml (상)	진공(50cmHg)	2hr	100℃ 진공(50cmHg)	60min	보통
F	1.5ml (상)	진공(50cmHg)	7hr	100℃	60min	보통
G	1.2ml (상)	pump사용 (50 l/min)	0.36 min	100℃	60min	양호

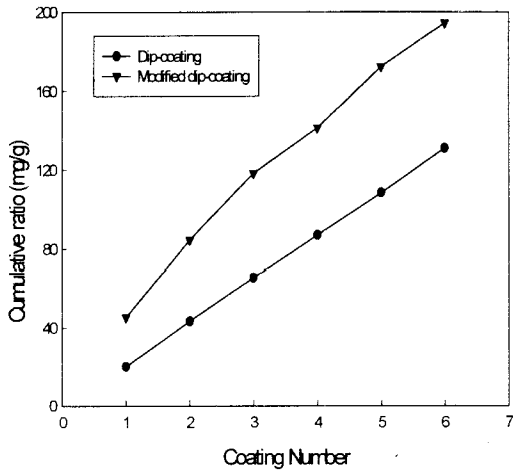


Fig. 6. Cumulative coated weight ratio at coating number.

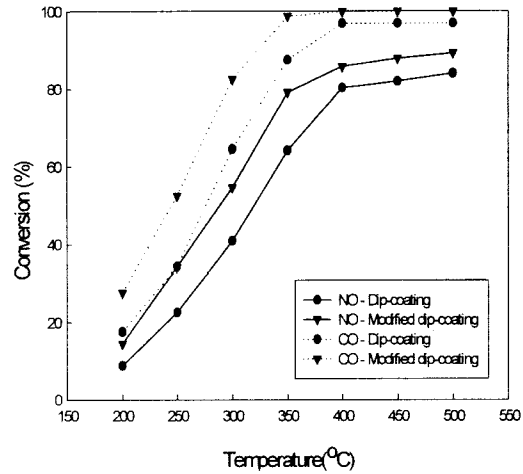


Fig. 7. Comparison of dip-coating with modified dip-coating by LaCoO₃ coated filter of NO-CO reduction-oxidation reaction.

3.1.2 코팅 방법별 특성 비교

Pump에 silicon tube를 이용하여 세라믹 필터를 삽입한 후 pumping-up speed 50 l/min으로 세라믹 필터의 표면과 내부로 LaCoO₃ 용액을 충분히 흡입하는 modified dip-coating방법과 세라믹 필터를 용액에 함침시키는 방법을 이용한 dip-coating방법별 특성을 비교하고자 한다.

코팅방법별 특성비교는 Table 2와 같이 modified dip-coating 방법이 기존의 dip-coating방법에 비해서 코팅에 소요되는 용액량이 약 8.3배 감소, 코팅소요 시간 역시 약 83.3배 감소하는 것으로 나타났다. Fig. 6은 코팅방법에 따른 코팅횟수별 질량비(%)를 나타낸 것이다. modified dip-coating방법이 기존의 dip-coating 방법에 비해서 코팅횟수가 증가할 수록 1회 코팅시 코팅양이 약 2배가량 증가됨을 알 수 있다. Fig. 7은 NO와 CO산화 환원실험에서도 modified dip-coating방법의 전환율이 약 1.1~1.8배 높은 것으로 나타났다. 이는 1회 코팅시 1×1×5cm 세라믹 필터에 코팅되는 코팅양이 약 0.122mg으로 기존의 dip-coating 방법의 코팅양 약 0.083mg보다 증가하기 때문이다.

따라서 modified dip-coating방법이 기존의 dip-coating방법에 있어서 경제적이며 효율적인 것으로 판단된다.

Table 2. Comparative characteristics at coating method

	용액량	dip-coating 조건	건조온도 및 시간
Modified dip-coating	필터에 흡수될 최소 용액량 : 1.2ml	Pumping-up speed 50 l/min으로 필터에 흡입. 소요시간 : 0.36min	100°C / 60min
Dip-coating	필터가 함침될 충분한 용액량 : 10ml	필터를 용액에 함침시킴. 소요시간: 30min	100°C / 60min

Ceramic filter size : 1×1×5cm

3.2 코팅용액점도의 영향

3.2.1 코팅밀착력 실험

코팅밀착력 실험은 기계적인 방법과 비기계적인 방법이 있으며, 아래의 방법 중에서도 glass 및 금속에 코팅된 코팅물질의 밀착력 실험 중에서 glass 및 금속코팅과는 다른 honeycomb 세라믹 필터 코팅에 가장 적합하면서 간단한 시험법인 걸보기 실험과 Scotch tape test을 이용하여 코팅된 substrates에서 코팅물

질의 손실양을 관찰하기 위해서 실시하였다.[4][5]

겉보기 실험 결과, 점도에 가장 중요한 영향을 미치는 ethylene glycol(Eg)의 양과 ethanol(Et)의 양을 변화시켜 코팅막의 외관상태를 확인하였다. LaCoO_3 용액의 점도는 코팅하기 전 Cannon-Fenske 점도계를 사용하여 점도를 측정하였다. Eg:Et%비가 19:81%일 경우 상대점도가 $0.00422 \text{ kg} \cdot \text{m}/\text{sec}$ 일 때, 코팅 횟수 1~6회까지 필터 표면의 상태가 양호했으며, Eg:Et%비가 22:78%일 경우 상대점도 $0.005014 \text{ kg} \cdot \text{m}/\text{sec}$ 일 때는 코팅 횟수 1~3회까지는 필터 표면상태가 양호하였으며, 그 이후부터는 표면에서 과잉의 미세분말이 잔존하기 시작함을 알 수 있다. 그리고 Eg:Et%비가 22:75%일 경우 상대점도 $0.006202 \text{ kg} \cdot \text{m}/\text{sec}$ 일 때는 코팅횟수 1, 2회까지는 표면 상태가 양호하였으나, 그 이후부터는 필터 표면에서 분말이 과량 잔존함을 알 수 있다.

Scotch tape 실험 결과, 밀착력 시험법은 접착테이프를 코팅층 위에 접착시킨 후 떼어냄으로서 코팅층의 분리를 유도하는 대표적인 정성적 밀착력 측정법이다. 실험 결과, 코팅횟수별 LaCoO_3 용액의 Eg:Et%비가 상대적으로 커짐에 따라 즉, 상대점도가 커짐에 따라서 촉매 코팅 필터로부터 미세분말이 잔존여부를 알 수 있다. Eg:Et%비가 30:70%일 경우 상대점도 $0.015922 \text{ kg} \cdot \text{m}/\text{sec}$ 일 경우 코팅횟수 2회부터 Eg:Et%비가 19:81%일 경우 상대점도 $0.006202 \text{ kg} \cdot \text{m}/\text{sec}$ 는 2회부터, 상대점도 $0.005014 \text{ kg} \cdot \text{m}/\text{sec}$ 은 미세분말이 잔존하지 않음을 확인할 수 있다.

3.2.2 용액점도별 코팅질량비 비교조사

일반적으로 농도가 진할수록, 점도가 커질수록 코팅양이 선형적으로 증가 할 것이라고 생각하나, ethylene glycol에 대한 ethanol비가 25 : 75까지는 상대점도가 증가할수록 코팅양도 비례적으로 증가함을 알 수 있다. 그러나 아래 Fig. 8에서와 같이 상대점도 $0.006202 \text{ kg} \cdot \text{m}/\text{sec}$ 후부터는 점도가 증가하더라도 코팅 질량비가 증가하지 않고 거의 비슷함을 알 수 있다. 이는 점도가 증가할수록 점성류 메카니즘에 따라서 각각의 sol-gel 입자들이 응집이 되어 필터표면에 재빨리 흡수 확산되지 않음을 알 수 있다. 즉, 필터 표면에 흡수되기도 전에 필터표면 외부 아래로

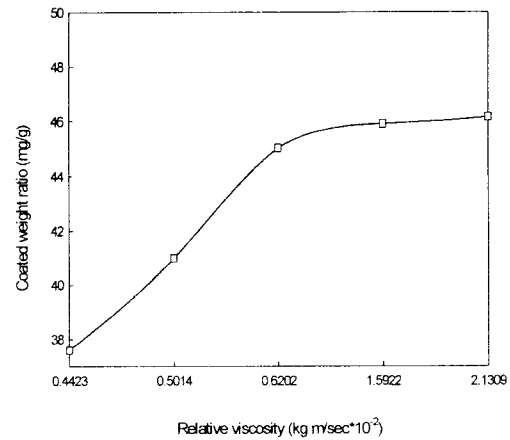


Fig. 8. Coated weight ratio at relative viscosity.

흘러 내려 버린다고 판단된다. 따라서 적절한 점도 이상이 될 경우, 코팅 질량비가 증가하지 않고 거의 비슷하게 된다. 아래 Fig. 8과 같이 점도 $0.006202 \text{ kg} \cdot \text{m}/\text{sec}$ 이상일 경우 pump-up speed $50 \text{ l}/\text{min}$ 으로 흡입할 경우, 완전 흡입되지 않음을 관찰하였다.

따라서, 실험 결과 ethylene glycol에 대한 ethanol비가 25 : 75의 비로 할 경우 본 실험에서 사용하고자 하는 촉매 코팅 필터 제조시 가장 적당하다고 판단된다.

3.3 코팅횟수와 코팅량에 따른 영향

3.3.1 코팅횟수에 따른 코팅질량비 비교조사

촉매 코팅 필터의 단위 무게당 질량비를 이용하여 세라믹필터에 흡입되는 양이 줄어드는 시점을 관찰하여 최적의 코팅횟수를 결정하고자 한다.

세라믹 필터에 코팅시 Fig. 9는 코팅횟수별 세라믹 필터의 단위 무게당 누적 질량비를 나타낸 것으로 전체적인 코팅량은 증가하나, 세라믹 필터의 코팅횟수별 단위 무게당 질량비는 2회 이후부터 촉매 코팅 필터 모두 1회 코팅되는 양이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 2회 코팅 이후부터는 필터 표면의 기공을 완전히 막아 버려 코팅용액의 흡수공간이 없어지므로 코팅되는 용액량도 줄어들고 미세분말이 잔존하는 것으로 판단된다. 따라서, 본 실험에서의 Eg:Et비가 25:75%, $0.006202 \text{ kg} \cdot \text{m}/\text{sec}$ 의 상대점도 이외의 점도를 이용하여 수회의 코팅을 실시할 수 있으나, 용액의 양, 코팅시간에 있어서, 효율성과

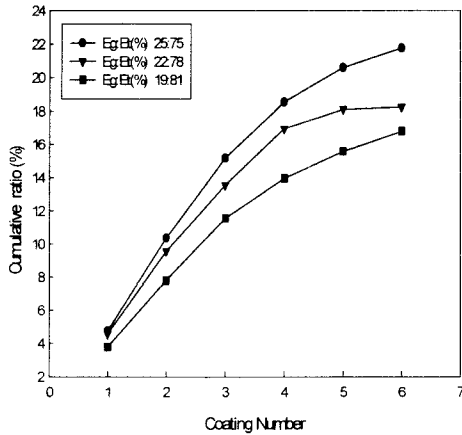


Fig. 9. Cumulative coated weight ratio at coating number.

경제성이 떨어짐으로 Eg:Et비가 25:75%, 상대점도 ($0.6202 \times 10^{-2} (\text{kg/m} \cdot \text{sec})$)로 2회 코팅을 실시하는 것이 가장 바람직하다고 판단된다.

3.3.2 NO-CO의 산화 환원 반응

(1) 코팅횟수에 따른 NO-CO의 산화 환원 반응

Modified dip-coating방법을 이용한 LaCoO_3 촉매로 코팅된 필터의 NO와 CO 산화환원 실험결과, 온도가 증가함에 따라서 S자 곡선 형태로 증가하는 경향을 나타내었다. coating횟수 영향에서의 coating 횟수별 초음파 세척 실험 결과, 2회 코팅후 과잉의 코팅분말이 필터표면에 묻어 나오는 것으로 나타났다.

따라서 2, 3회 코팅후 부터는 재 코팅하는 것이 실험상 큰 의미를 가지지 않는 것으로 판단되므로 코팅횟수별 NO와 CO 산화 환원 실험을 3회로 한정하여 실험을 수행하였다. 실험 결과 2, 3회 코팅은 1회 코팅보다 NO와 CO 산화 환원에서 활성이 최대 13%까지 증가하였고, 2, 3회 코팅시 NO와 CO 산화 환원의 활성은 거의 비슷하였으며 별다른 차이를 보이지 못했다.

본 실험에서 이용된 코팅촉매는 세 번이상 코팅을 수행하지 않는 이유는 코팅시 세라믹과 촉매 film은 실온과 600°C 사이의 세 번의 열처리 cycles을 겪기 때문에 film의 열팽창계수(약 $20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)와 세라믹 모노리스의 열팽창계수(약 $4 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$)사이의 큰 차이로 인한 층분리가 발생하기 때문이다.[2]

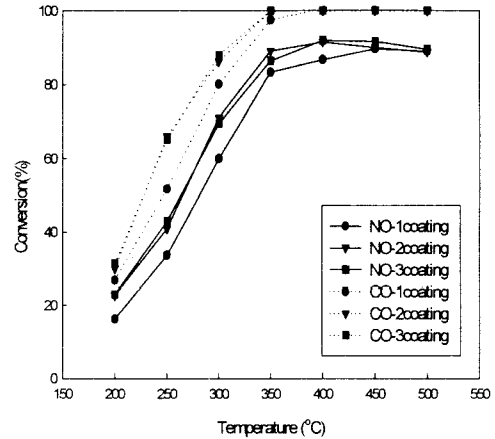


Fig. 10. Conversion on the reaction temperature at coating numbers.

이러한 실험 결과를 통해서 최적조업조건은 modified dip-coating방법을 이용한 2회의 코팅이 가장 적당하다고 사료된다.

(2) 코팅량에 따른 NO-CO의 산화 환원 반응

페롭스카이트 촉매, LaCoO_3 의 sol-gel 용액을 세라믹 필터에 modified dip-coating방법으로 코팅하였으며, 코팅량을 달리한 각각의 세라믹 필터를 이용하여 NO-CO산화 환원 실험을 수행하였다.

코팅량을 세라믹 필터의 단위무게당 질량비로 22.91mg/g에서 102.8mg/g까지 NO와 CO 산화 환원 실험을 수행한 결과, 코팅량이 세라믹 필터의 단위무게당 질량비로 88.56mg/g일 때가 가장 적당함을 알 수 있다. NO와 CO산화 환원실험에서는 최소의 코팅량, 세라믹 필터의 단위무게당 질량비로 22.91mg/g과 36.67mg/g에서는 활성이 거의 같고, 코팅량이 증가할수록 NO활성이 증가함을 알 수 있다. 그리고 밀착력 실험에서도 확인된 바와 같이, 코팅량은 세라믹 필터의 단위무게당 질량비로 88.56mg/g 보다 클 경우에는 과잉의 코팅분말이 세라믹 필터 표면에 잔존하기 때문에 최적의 코팅량이라고 할 수 없으며, 코팅량 88.56mg/g일때가 NO와 CO 산화 환원 반응성의 활성이 우수하였다.

따라서, NO-CO 산화 환원 실험 결과 코팅량이 세라믹 필터의 단위무게당 질량비로 88.56mg/g이 가장 적당하다고 판단된다.

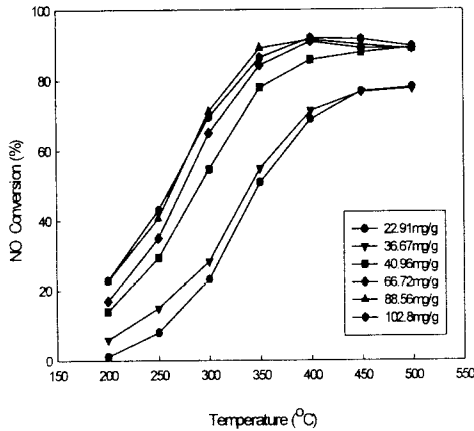


Fig. 11. Reduction of NO with CO by coating mass of LaCoO₃.

3.4 셀수에 따른 영향

페롭스카이트 촉매, LaCoO₃의 sol-gel 용액을 세라믹 필터에 modified dip-coating 방법으로 셀수를 각각 100, 200CPSI를 이용하여 1×1×5cm로 자른 후, LaCoO₃ 용액을 동일하게 코팅하였으며 이를 NO-CO산화환원 실험을 수행한 결과, Fig. 12와 같은 실험결과를 확인하였다.

동일크기의 세라믹 필터 셀수를 100, 200 CPSI로 각각 달리 실험한 결과, 저온영역(200°C~350°C)에서는 200CPSI가 100CPSI보다 NO환원의 활성이 약 6~23%가량 높으며, CO산화의 활성에서는 약 11%높게 나타났다. 이는 동일 크기에서 세라믹 필터 내의 셀수가 많을수록 접촉할 수 있는 비표면적이

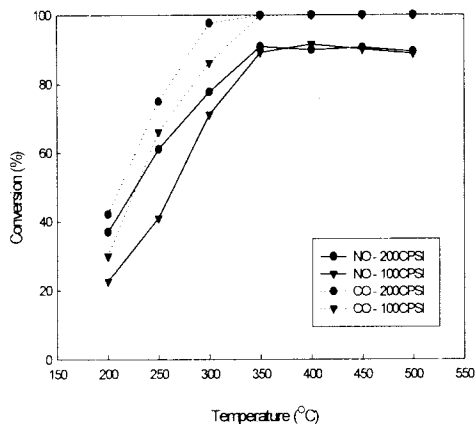


Fig. 12. NO-CO Conversion at cell number(CPSI : cell per square inch).

커지므로 NO-CO산화 환원이 더 좋은 것으로 판단된다.

따라서, 배기가스 정화 처리용으로 많이 사용되고 있는 honeycomb ceramic filter의 셀수는 100 CPSI보다는 200 CPSI가 NO-CO 산화 환원이 더 좋은 것으로 판단된다.

3.5 촉매코팅필터부피의 변화비교조사

3.5.1 SEM을 통한 코팅표면상태 확인

졸-겔 공정으로 제조된 페롭스카이트형 산화물인 LaCoO₃용액이 ceramic filter의 길이에 따른 부착상태를 보고자 SEM(Scanning electron microscopy, HITACHI S-4200)을 이용하였다. 그리고 이를 이용한 사진 촬영을 통하여 ceramic filter의 길이별 표면과 단면의 부착상태를 관찰하였다.

실험조건으로는 ceramic filter를 길이별로 각각 자른 후, 페롭스카이트형 산화물인 LaCoO₃인 sol-gel 용액을 ethylene glycol비에 대한 ethanol의 비를 25 : 75%비로 제조하여 세라믹 필터를 pumping-up speed 50 ℓ/min으로 각각 2회씩 modified dip-coating시켜서 촉매 코팅 필터를 준비한다.

촉매 코팅필터의 표면과 단면의 코팅부착상태를 필터의 길이별로 비교·관찰하고자 SEM 사진 촬영을 실시한 결과, 촉매 코팅 필터의 코팅층의 표면과 단면은 길이와는 상관없이 거의 균일하게 도포됨을 관찰하였다.

3.5.2 부피별 코팅질량비 비교조사

아래 Fig. 13은 점도별 코팅 질량비를 알아보고자 실험하였다. 각 세라믹 필터의 부피에 따라서 거의 균일한 코팅 질량비를 보여 주고 있으며, 상대점도 0.004423~0.006202kg·m/sec까지는 코팅 질량비가 점차적으로 증가하는 추세를 보이며, 세라믹 필터에 코팅용액이 흡수와 확산 메카니즘에 의해서 균일하게 도포되어 코팅에 성공할 수 있는 점도의 영역이 된다. 그러나 점도 0.015922~0.021309kg·m/sec까지는 코팅 질량비가 점도가 커짐에 따라서 비례적으로 증가하지 않음을 보여주며, 세라믹 필터에 촉매 코팅시 흡수와 확산 메카니즘에 따라서 코팅되지 않고, 점성 메카니즘이 우세하여 각각의 sol-gel 입자들

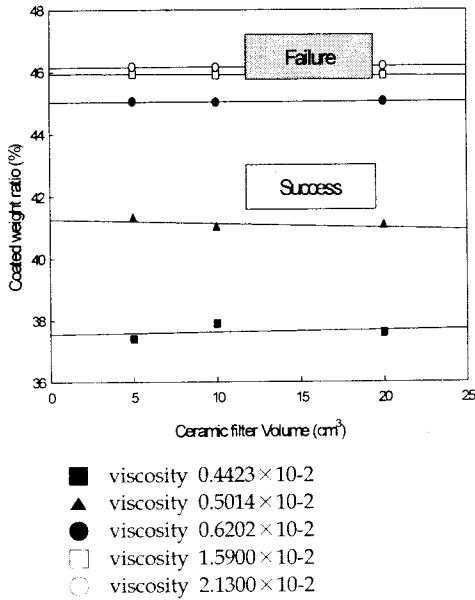


Fig. 13. Success or failure of coating at relative viscosity.

이 응집이 되어 필터표면에 재빨리 흡수되지 않고, 필터 표면에 흡수되기도 전에 필터표면 외부 아래로 흘러 내려 버리게 된다. 그리고 현재 사용하고 있는 pumping-up speed 50 l/min으로 흡입이 되지 않는 영역이 되며, 촉매 코팅시 필터 표면에 미세 분말이 잔존하게 되고, 코팅실패영역이 된다.

따라서, 코팅에 성공하는 영역인 점도 0.00442 3~0.006202kg · m/sec까지가 적당하고, 이 중에서도 가장 많은 양을 흡입할 수 있고 코팅성공영역인 점도 0.006202kg · m/sec가 가장 적당하리라 판단된다.

3.5.3 세라믹 필터 부피별 흡수량 및 코팅량 제시

세라믹 필터의 부피에 따른 흡수량 및 코팅량 실험결과, 필터의 부피를 2.5~40cm³까지 변화시켜 실험하였으며, LaCoO₃ 0.01M의 점도를 Eg:Et%비가 25:75%, 상대점도를 0.6206 × 10⁻²kg · m/sec으로 제조한 후, pumping up speed를 50 l/min으로 흡수시켜 촉매 코팅 필터를 제조하였다.

흡수량은 1coating시 표면확산과 표면흡수에 의해서 세라믹 필터에 완전히 흡수되었으며, 2coating은 점성흐름 메카니즘에 의해서 흡수되므로 표면도 거칠게 되고 1coating보다는 흡수량도 줄어드는 것으로 판단된다.

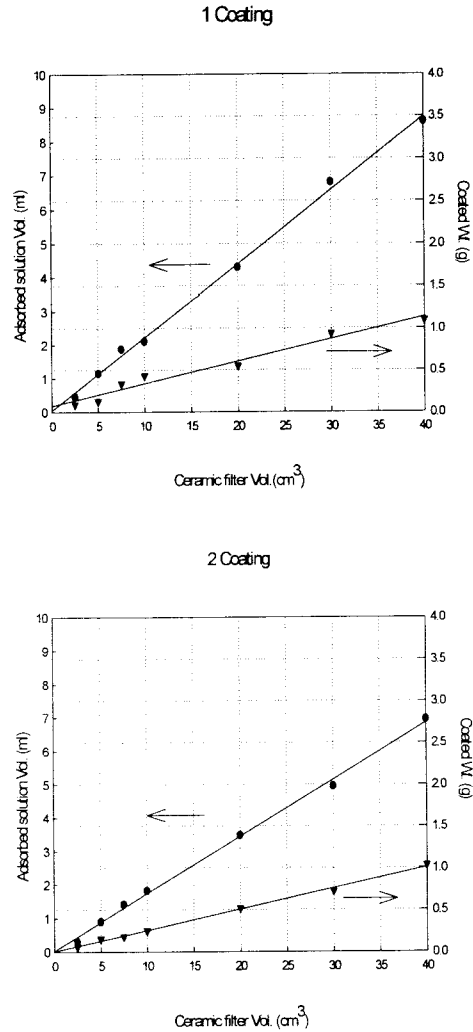


Fig. 14. Relation of adsorbed solution volume and coated weight at various ceramic filter volume. : 1coating, 2coating

따라서 Fig. 14와 같이 촉매 코팅 필터 제조시 1회, 2회 코팅시 세라믹 필터 부피에 따른 흡입 용액량과 코팅량을 나타내었으며, 이를 촉매 코팅 필터 제조시 코팅 실공정에서 적용 가능하다고 판단된다.

4. 결 론

1. Modified dip-coating방법이 기존의 dip-coating 방법에 비해서 코팅에 소요되는 용액량이 8.3배, 코팅시간 83.3배 단축된다. 코팅량은 2~3배 정

도 커지고, NO-CO 산화 환원 실험 수행 결과 반응성도 1.1~1.8배 가량 증가함으로써 경제성과 효율성이 있다고 판단된다.

2. 일반적으로 상대점도가 커질수록 코팅량이 선형적으로 증가할 것이라고 생각하나, 상대점도 0.006202 kg·m/sec 이후부터는 점성류 메카니즘이 우세하여 sol-gel 입자가 뭉쳐져 흡수·확산되지 않고 흘러내리기 때문에 코팅량이 거의 증가하지 않는다. 따라서 상대점도 0.006202 kg·m/sec을 이용하여 코팅횟수는 2회, 코팅량은 1×1×5 cm 세라믹 필터에 코팅하였을 때 최적의 코팅량은 NO-CO 산화 환원 실험에서 세라믹 단위 g당 88.56 mg에서 우수한 반응을 보였다.
3. 동일크기의 세라믹 필터 셀을 100, 200 CPSI로 각각 달리 실험한 결과, 저온영역(200℃~350℃)에서는 200 CPSI가 100 CPSI보다 NO환원의 활성이 약 6~23%가량 높으며, CO산화의 활성에서는 약 11%가 높게 나타났다. 이는 동일 크기에서 세라믹 필터내의 셀이 많을수록 접촉할 수 있는 비표면적이 커지므로 NO-CO산화 환원이 더 좋은 것으로 판단된다.
4. 세라믹 필터의 부피에 따른 흡수량 및 코팅량을 확인하기 위해서, 필터의 부피를 2.5~40cm³까지 변화시켜 실험하였다. 본 실험에서 조사한 1회 coating과 2회 coating시의 흡수량과 코팅량의 그래프를 촉매 코팅필터 제조시 기본자료로 활용 가능하다고 사료

되며, 촉매코팅필터의 aspect ratio의 값은 가장 이상적인 값인 1에 가깝게 제조되어야 한다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 에너지관리공단의 에너지기술 학술진흥사업(과제번호 : 1999 C-CT03-9-01)지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 양진섭, 홍성수, 정덕영, 오광중, 조경목, 류봉기, 박대원, "페롭스카이트형 촉매에서 입자상물질의 촉매연소반응", J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry 9권 6호, 1998
2. 정덕영, "디젤엔진에서 배출되는 NO의 촉매환원 및 세라믹 필터 코팅기술에 관한 연구", 부산대학교 환경공학과 박사학위논문, 2000
3. Corning Brochure, "Corning - Imagine what we can do together", 1992
4. "코팅층 물성 고급화 기술(I) (II) (III)", 한국기계연구소 보고서, 1990
5. 조갑성, "폴리카보네이트에 대한 내마모성 코팅에 관한 연구", 한국과학기술원 석사학위논문, 1997