

전이금속이 담지된 세리아의 메탄 산화 반응에 대한 연구

안기용^{1,2} · 정용재² · 이종호^{1†}

¹한국과학기술연구원, 고온에너지재료연구단, ²한양대학교 신소재공학과

A Study of Methane Oxidation over Transition Metal (TM)/CeO₂ (TM=Ni, Co, Cu, Fe)

KIYONG AHN^{1,2}, YONGCHAE CHUNG², JONGHO LEE^{1†}

¹High-Temperature Energy Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
Hawolgok-dong, Seobuk-gu, Seoul, 136-791, Korea

²Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University,
Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul, 133-791, Korea

Abstract >> The properties of methane oxidation were studied in this research over transition metal containing CeO₂ (TM/CeO₂, TM=Ni, Co, Cu, Fe) with TM content of 5 wt. % at atmospheric pressure. The characteristics of catalysts were investigated by various characterization techniques, including XRD, GC, SEM and EPMA analyses. The catalytic tests were carried out in a fixed R_{mix} ratio of 1.5 (CH₄/O₂) in a fixed-bed reactor operating isothermally at atmospheric pressure. Only the Ni/CeO₂ catalysts showed syngas production above 400°C via typical partial oxidation reaction whereas other catalysts induced complete oxidation resulting in the production of CO₂ and H₂O in whole reaction temperature range. From the quantitative analysis on carbon deposition after catalytic tests, Cu/CeO₂ was found to show the highest resistance on carbon deposition. Therefore Cu can be proposed as an efficient catalyst element which can be combined with a conventional Ni-based SOFC anode to enhance the carbon tolerance.

Key words : Nickel(니켈), Ceramic(세라믹), Carbon deposition(탄소 흡착), Methane(메탄), Gas chromatography (가스 크로마토그래프)

1. 서 론

촉매를 사용하는 메탄 산화 반응은 천연가스로부터 청정에너지를 만들어 내는 중요한 요소들 가운데 하나이다^{1,2}. 고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel cell: SOFC)는 이러한 에너지를 연료로 이용하여 필요한 전기에너지로 변환시키는 장치로써 메

탄 또는 천연가스로부터 추출한 수소를 연료로 사용하고 있다³⁻⁷. 최근 이 SOFC 시스템 하에서 연료를 더욱 유연하고 효율적으로 사용하기 위해 메탄을 연료극으로 직접 주입하여 전지를 구동시키기 위한 노력들이 다양하게 이루어지고 있다. 그러나 기존에 많이 쓰이고 있는 Ni 기반 서멧(cermet) 형태의 연료극 물질을 사용할 시에는 탄화수소 연료보다 수소연료가 더 선호되고 있다. 그 이유는 연료극에서 탄화수소의 산화 반응 동안 C-H의 해리 과정에서 발생하는 탄소가 Ni 표면에 흡착되고 그로 인해 Ni의 촉매 활

[†]Corresponding author : jongho@kist.re.kr

[접수일 : 2012.7.30 수정일 : 2012.8.14 게재확정일 : 2012.8.24]

Copyright © 2012 KHNES

성도가 낮아지기 때문이다. 일반적으로 니켈 기반 촉매 재료는 메탄 산화 반응에 대해 약 700°C 부근에서 탄소 섬유의 형성을 촉진시키며, 이러한 탄소 섬유는 연료극 표면 전반에 분포함으로써 활성 점들을 막는 문제를 발생시킨다⁸⁻¹². 따라서 성능감소의 원인이 되는 이러한 탄소의 침착을 막는 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적인 탄화수소 개질반응시 수증기와 탄소의 비율을 3 이상으로 사용 할 시에 탄소 침착을 줄일 수 있다고 알려져 있으나 이것 또한 실제적인 SOFC 시스템의 구동 시엔 해결 방법이 되지 못하고 있다¹².

최근에는 가스 개질에 대한 연구뿐만 아니라 탄소의 흡착을 줄일 수 있는 연료극 개발에 대한 연구도 활발히 진행되고 있으며, 특히 산화물임에도 불구하고 메탄 산화에 대한 높은 반응 속도를 보이는 세리아(CeO₂)계 물질을 대상으로 Ce의 자리에 여러 종류의 금속들을 첨가하면서 탄소성분의 산화 반응에 대한 활성을 유도하고 이를 지지체로 활용해 탄소흡착 저항성을 향상 시키고자 하는 연구들이 활발하게 진행되고 있다^{13,14}. 그러나 Ni의 탄소 흡착성이 너무 크기 때문에 지지체의 변화만으로는 장기운전 시 탄소 흡착을 막는데 어려움이 따른다. 또한 메탄의 개질반응 향상과 동시에 탄소의 흡착을 억제하기 위한 노력으로 연료 극 촉매에 Rh, Pt등과 같은 귀금속 촉매나 Co, Cu와 같은 전이 금속을 적용하기 위한 연구가 진행되고 있다^{15,16}. 하지만 SOFC 연료극의 특성상 전자 전도도의 확보를 위해 금속의 농도를 높일 수밖에 없기 때문에 귀금속의 이용은 극히 제한적일 수밖에 없으며, 반면에 전이 금속은 촉매 활성이 귀금속에 비해 상대적으로 낮기 때문에 Ni의 우수한 촉매 활성을 대체하기엔 어려움이 따른다. 따라서 최근에는 Ni를 다른 금속으로 완전히 대체하기 보다는 Ni에 다른 금속원소를 일부 혼합 또는 첨가하거나 Ni 표면만 다른 원소와 합금처리 함으로써 Ni의 우수한 촉매 특성은 유지하면서도 불필요한 탄소 흡착을 줄이기 위한 연구가 활발히 진행 되고 있다^{17,18}.

본 연구에서는 이러한 금속촉매 합금화나 복합화에 대한 시도에 앞서 동일한 실험 조건하에서 복합

화 대상이 되고 있는 금속 촉매 후보물질들의 기본적인 촉매특성을 비교하기 위해 다양한 전이금속(Ni, Co, Cu, Fe)촉매 물질들을 지지체인 세리아 표면에 5wt% 분산 시킨 후 메탄 산화 반응에 대한 촉매특성과 탄소 흡착성을 비교평가 하였다.

2. 실험방법

2.1 촉매제조방법

TM/CeO₂(TM=Ni, Co, Cu, Fe) 촉매 합성을 위한 금속 전구체로는 Nickel(II) acetylacetonate(Aldrich Chemicals, 95%), Cobalt(II) acetylacetonate(97%), Copper(II) nitrate hydrate(97%), Iron(III)acetylacetonate(97%)를 사용하였으며 상용 CeO₂(Aldrich Chemicals)를 담체로 이용하였다. TM/CeO₂ 촉매는 함침법을 통해 합성하였으며 전구체를 중류수와 에탄올에 녹인 후 세리아 담체에 혼합하여 80°C까지 가열하면서 용매를 증발 시키는 방법으로 합성하였다. 제조된 분말은 400°C에서 3시간 동안 하소한 후 평가에 사용하였다.

2.2 특성분석 및 반응실험

분말의 물리적 특성을 평가하기 위해 X 선 회절 분석기(XRD, Rint2000, Japan)를 사용하여 40kv/200mA에서 결정상을 확인하였고 가스 개질 평가를 위해 가스 크로마토그래피(GC, Agilent 6890, USA)의 TCD

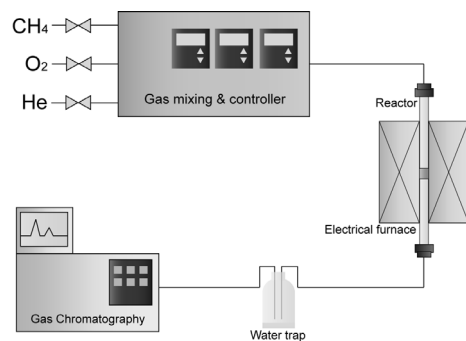


Fig. 1 Schematics of reactor and for catalytic gas reactivity test

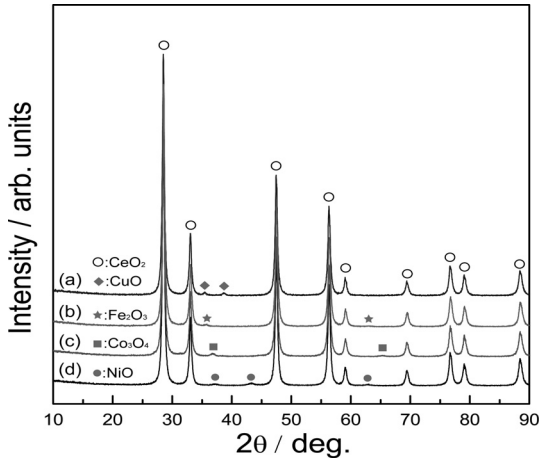


Fig. 2 XRD pattern of TM/CeO₂ catalysts (TM: Transition metal) calcined at 400°C for 3 hour: (a) Cu/CeO₂; (b) Fe/CeO₂; (c) Co/CeO₂; (d) Ni/CeO₂

검출기를 이용하여 반응 후 나오는 가스를 Molecular Sieve와 HP-PLOT Q 를 통하여 분석하였다. 촉매 특성 평가를 위해 각각의 분말은 관형 흐름 반응기 (tubular flow-through reactor) 내부에 석영 솜(quartz wool)을 사용하여 거치하였고, 반응 실험전 500°C에서 2시간 동안 수소(H₂)로 환원하였다. 촉매특성 평가시 반응 가스인 탄화수소계 연료인 메탄(CH₄)과 산화가스인 산소(O₂) 그리고 수송가스인 헬륨(He)은 CH₄:O₂:He=1.5:1:2.5의 비로 설정하였으며 반응 후 생성된 가스는 수분 포획 장치(water trap)를 통해 수분을 제거한 후 GC로 연결 되도록 장치를 구성하였다(Fig. 1). 반응에 따른 촉매 표면의 온도는 K 타입의 열전대를 전기로 안에 삽입하여 측정하였다. 반응 후 시료에 흡착된 탄소의 양은 전자 빔 미세 분석법(EPMA, JXA-8500F, Japan)을 이용하여 분석하였고 주사전자현미경(SEM, XL-30, Netherlands)을 통해 미세구조 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 특성분석

Fig. 2는 CeO₂ 담체 대비 5wt%의 전이금속을 함유 방법으로 제조한 TM/CeO₂ 촉매의 상 분석 결과로

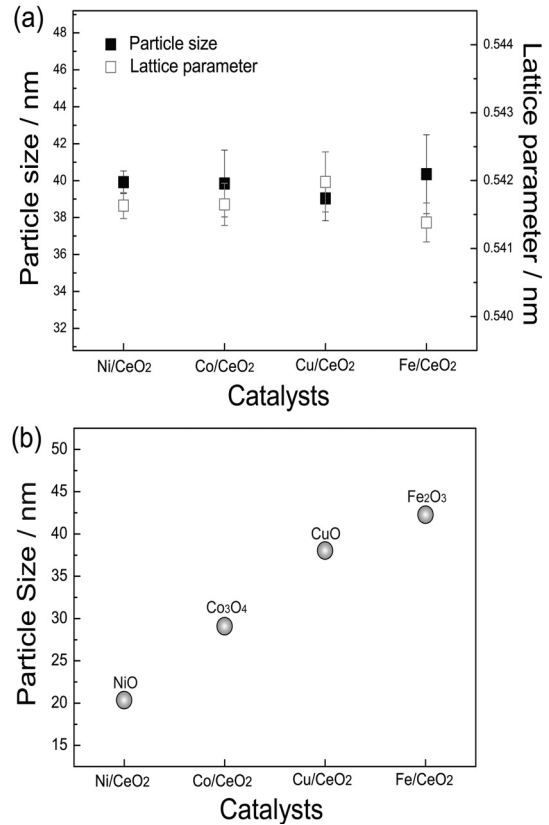


Fig. 3 XRD pattern after synthesis (a) Particle size and lattice parameter of CeO₂ (b) Particle size of metal oxides.

그림에서 보듯이 CeO₂ 표면에 분산된 전이 금속들은 모두 산화물 상태로 존재함을 알 수 있었다. 한편 TM/CeO₂ 촉매를 구성하는 CeO₂ 입자와 촉매입자들의 크기를 Fig. 2의 XRD 결과로부터 계산하여 Fig. 3에 나타내었다. 먼저 지지체로 쓰인 CeO₂의 입자의 크기와 격자 상수를 나타낸 Fig. 3(a)의 결과에서 보면 분산된 전이금속의 종류에 상관없이 거의 일정하게 나타나고 있는데 이는 TM/CeO₂ 촉매 합성시 전이금속물질이 CeO₂로 doping되거나 반응하지는 않았음을 의미한다. 한편 금속 산화물로 존재하는 성분들의 입자 크기를 조사한 Fig. 3(b)의 결과에서 보면 열처리 후에 Fe₂O₃ > CuO > Co₃O₄ > NiO의 순서로 크기가 달리 나타나는데 이는 CeO₂ 표면에 분산된 전이금속들이 산화과정을 거치며 상대적으로 응집되는 정도가 달라짐을 말해준다. 본 연구에서는

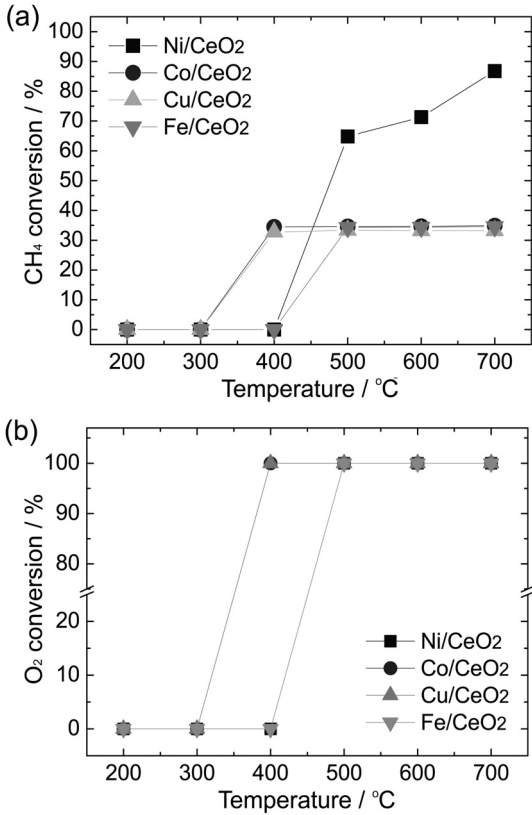


Fig. 4 Effect of reaction temperature on the catalytic performance of NM/CeO₂ catalysts (a) CH₄ conversion (b) O₂ conversion

Fig. 3(b)의 결과로 볼 때 Fe의 경우 가장 응집이 많이 일어났음을 알 수 있었으며 Ni 이 응집 없이 가장 잘 분산된 형태로 나타났다.

3.2 메탄산화반응 특성

Fig. 4는 온도에 따른 메탄과 산소의 변환율을 나타낸 그림이다. 그림에서 보면 반응 온도가 어느 일정 온도 이상에서 메탄과 산소의 변환율이 급격히 증가함을 알 수 있는데 Fig. 4(a)에 보듯이 Co/CeO₂와 Cu/CeO₂의 경우는 300°C 이후부터 Ni/CeO₂와 Fe/CeO₂는 400°C 이후부터 급격한 메탄산화 반응이 일어남을 알 수 있다. 그러나 Ni/CeO₂의 경우 500°C부터 다른 촉매 재료들보다 훨씬 높은 메탄 변환율을 보여주어 다른 전이 금속 촉매보다 메탄 산화 반응을 크게 촉진시

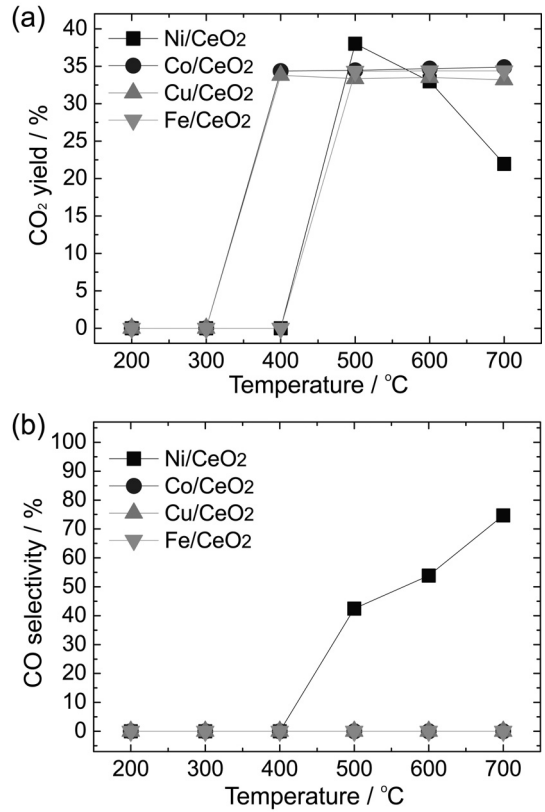


Fig. 5 Effect of reaction temperature on the catalytic performance of NM/CeO₂ catalysts (a) CO₂ yield (b) CO selectivity

킨다는 것을 알 수 있었다. Fig. 4(b)는 산소의 변환율을 조사한 결과로 반응 시작 구간은 Fig. 4(a)에 보여지는 메탄의 반응 온도 영역과 동일하였다. 또한 메탄 산화반응이 일어남과 동시에 산소를 100% 소모시키는 것으로 나타나는데 이것은 메탄의 연소와 동시에 여러 부 반응들이 함께 유도되기 때문이다.

Fig. 5는 반응 온도에 따른 생성 가스 생성율에 대한 분석결과이다. 완전 산화 반응에 의해 발생 가능한 CO₂ 가스의 생성율에 대한 Fig. 5(a)의 결과를 보면 Co/CeO₂와 Cu/CeO₂의 경우 다른 촉매 재료들에 비해 더 낮은 온도인 300°C부터 CO₂ 가스를 생성하기 시작하였으며 400°C부터는 Ni/CeO₂를 제외한 모든 재료가 약 35%의 동일한 생성율을 나타내었다. Ni/CeO₂의 경우는 500°C를 기점으로 CO₂ 가스의 생성량이 오히려 감소함을 볼 수 있는데 그 이유는 Ni/CeO₂

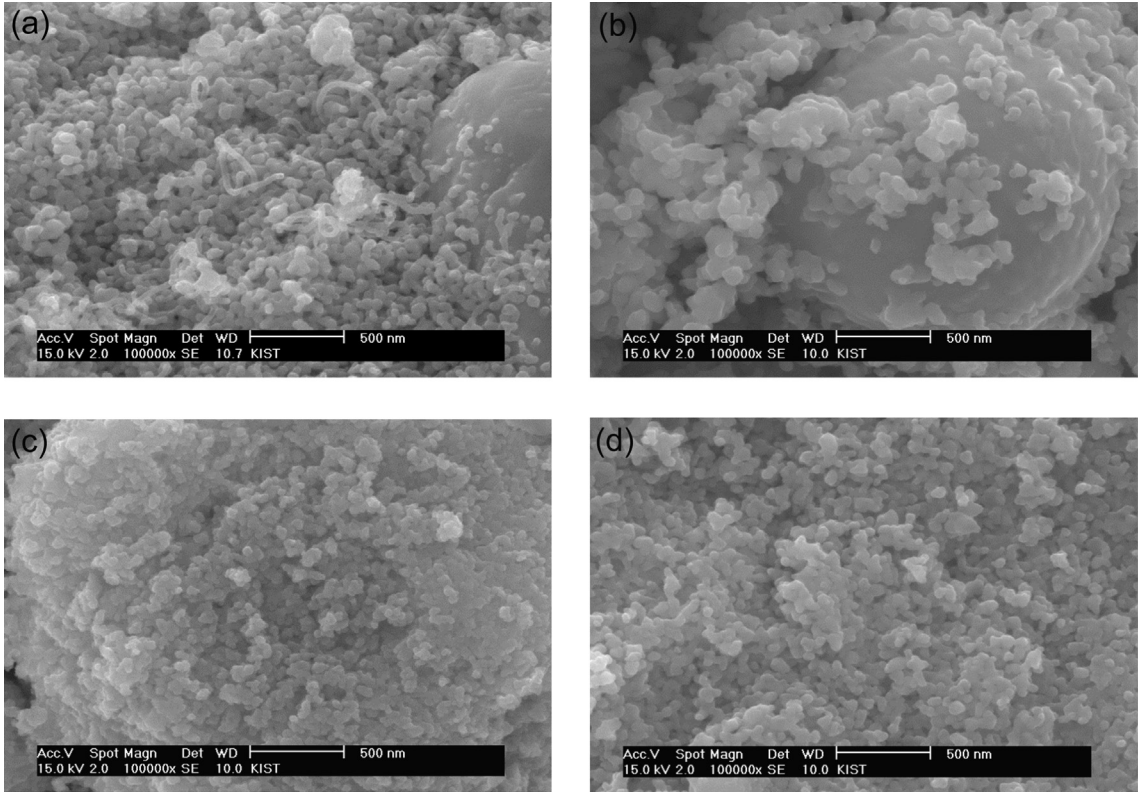


Fig. 6 SEM analysis of spent catalysts after tests for effect of reaction temperature (a) Ni/CeO₂ (b) Co/CeO₂ (c) Cu/CeO₂ (d) Fe/CeO₂

촉매의 경우 500°C 이후부터 H₂와 CO를 생성하는 부분산화구간에 접어들기 때문으로 생각된다. 이러한 예상은 Fig. 5(b)에 나타난 CO의 선택도 결과에서 확인해 볼 수 있는데, 그림에서 보듯이 다른 촉매 재료는 700°C 까지의 전 온도구간에서 CO에 대한 선택도가 나타나지 않는 반면 Ni/CeO₂는 400°C 이후부터 CO에 대한 선택도가 나타나 계속 증가함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 합성가스를 연료로 활용해야 하는 SOFC용 촉매의 요건상 다른 전이금속 원소들은 기존의 연료극 촉매인 Ni의 대용이 될 수 없다는 것을 말해 주는 것으로 SOFC에 필요한 H₂와 CO 합성가스를 효율적으로 얻기 위해서는 Ni 촉매를 다른 전이금속 촉매로 완전치환 하는 것이 아닌 다른 방법을 찾아야 한다.

3.3 탄소흡착 특성

메탄 산화반응 시 일어날 수 있는 탄소의 흡착과 관련하여 탄소의 흡착 형태를 살펴보기 위해 먼저 메탄 산화실험 후 TM/CeO₂ 촉매 재료의 SEM 이미지를 조사하였다. Fig. 6의 SEM 결과에서 보면 Ni/CeO₂에서는 미량이지만 곳곳에 whisker 형태의 2차원적으로 성장한 탄소입자를 관찰 할 수 있는 반면 나머지 촉매 재료들에서는 외형적으로는 그러한 탄소침적 현상을 발견할 수 없었다. 그러나 일반적으로 탄소는 whisker 형태로 뿐만 아니라 촉매입자 표면을 코팅하는 형태로도 둘러싸고 있을 수 있으므로¹⁵⁾ 보다 정량적인 분석을 위해 EPMA를 통해 탄소정량을 분석해 보았다. Fig. 7 (a)와 (b)에 나타난 EPMA 분석결과를 보면 앞서 SEM 분석결과에서와 달리 Fe/CeO₂와

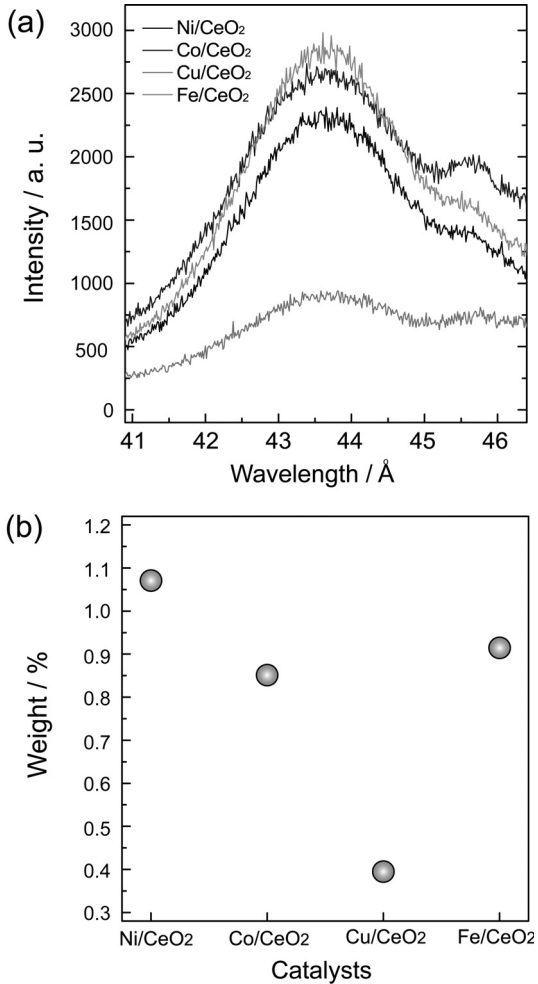


Fig. 7 EPMA examination of spent catalysts after tests for effect of reaction temperature (a) qualitative analysis (b) quantitative analysis of TM/CeO₂

Co/CeO₂ 촉매의 경우에도 탄소의 흡착량이 상당함을 볼 수 있는데 이러한 결과는 Fe/CeO₂ 와 Co/CeO₂ 촉매의 경우도 Ni/CeO₂ 와 다른 형태이긴 하지만 탄소 침적 반응이 일어났음을 말해준다. 반면 Cu/CeO₂의 경우는 상대적으로 낮은 탄소 흡착량을 나타내어 탄소 흡착에 대한 저항성이 가장 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 메탄 산화 반응의 장기 안정성 측면에선 Cu촉매가 가장 유리 할 수 있다는 것을 말해 준다.

4. 결 론

합침법을 통해 CeO₂ 표면에 전이금속 Ni, Co, Cu, Fe를 분산 시킨 SOFC 연료극용 촉매재료들의 메탄산화 반응에 대해 조사하였다. 합성된 촉매에 대한 XRD 분석결과 Ni 가 다른 전이금속에 비해 CeO₂지지체위에 응집 없이 가장 고르게 잘 분산되었음을 볼 수 있었다. 메탄 산화반응에 대한 TM/CeO₂ 촉매들이 메탄 변환율을 관찰한 결과 Ni/CeO₂의 경우 Co/CeO₂와 Cu/CeO₂ 보다 상대적으로 높은 온도에서(400°C~)부터 반응이 시작되었으나 해당구간에서 변환율 자체는 다른 촉매재료에 비해 훨씬 높은 값을 나타내었다. 또한 합성가스의 선택도 역시 400°C 이후부터 매우 높은 값을 보여 다른 전이금속에 비해 연료전지 연료극 촉매로서는 가장 좋은 특성을 가짐을 알 수 있었다. 한편 메탄산화 반응 후의 탄소 흡착량을 조사해 본 결과 Cu/CeO₂가 상대적으로 낮은 탄소 흡착량을 보여 장기안정성 측면에선 가장 유리할 것으로 예상되었다. 이상의 결과로 볼 때 가장 적합한 촉매구성은 합성가스 생산효율이 높은 Ni와 탄소침적 저항성이 높은 Cu를 적절히 조합하는 형태일 것이라 생각한다. 즉 중저온 영역인 700°C 이하에서 합성가스 생산을 기대하기 어려운 Cu/CeO₂의 특성을 고려해 Ni 금속과의 합금화 또는 Ni에 Cu를 분산한 코어-셸 구조의 복합체 촉매를 구성함으로써 SOFC 연료극 촉매로서의 요구조건인 합성가스의 생산과 장기 성능 안정성 두 가지 측면을 모두 만족시킬 수 있을 것이라 생각한다. 이러한 복합구조화 촉매에 대한 연구는 현재 진행 중으로 다음기회에 발표할 계획이다.

후 기

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발 연구사업인 “고체산화물 에너지 변환 나노복합 세라믹 소재기술”사업 및 한국과학기술연구원 기관고유사업으로 지원되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. T. Anastas and M. M. Kirchoff, "Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry", *Acc. Chem. Res.*, Vol. 35, No. 9, 2002, pp. 686-694.
2. R. A. Hefner "Toward sustainable economic growth the age of energy gases", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 20, No. 12, 1995, pp. 945-948.
3. H. Je, K. Cha, H. Kim, Y. Lee, C. Park, Y. Kim, "Stepwise Production of Syngas and Hydrogen from Methane on Ferrite Based Media Added with YSZ", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 21, No. 1, 2010, pp. 50-57.
4. M. poppinger, H. Landes, "Aspects of the Internal Reforming of Methane in Solid Oxide Fuel Cells", *Ionics*, Vol. 7, No. 1-2, 2001, pp. 7-15.
5. R. Peters, R. Dahl, U. Klüttgen, C. Palm, D. Stolten, "Internal Reforming of Methane in Solid Oxide Fuel Cell Systems", *J. Power Source*, Vol. 106, No. 1-2, 2002, pp. 238-244.
6. V. M. Janardhanan, Olaf Deutschmann, "CFD Analysis of a Solid Oxide Fuel Cell with Internal Reforming: Coupled Interactions of Transport, Heterogeneous Catalysis and Electrochemical Process", *J. Power Sources*, Vol. 162, No. 2, 2006, pp. 1192-1202.
7. C. Chinda, S. Chanchaona, P. Brault, W. Wechsato, "A Planar Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell Model with Internal Reforming of Natural Gas", *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, Vol. 54, No. 2, 2011, pp. 23405-23419.
8. J. B. Claridge, M. L. H. Green, S. C. Tsang, A. P. E. York, A. T. Ashcroft, P. D. Battle, "A Study of Carbon Deposition on Catalysts during the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas", *Catal. Lett.*, Vol. 22, No. 4, 1993, pp. 299-305.
9. S. Liu, L. Xu, S. Xie, Q. Wang, G. Xiong, "Partial Oxidation of Propane to Syngas over Nickel Supported Catalysts Modified by Alkali Metal Oxides and Rare-earth Metal Oxides", *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 211, No. 2, 2001, pp. 145-152.
10. Q. Miao, G. Xiong, S. Sheng, W. Cui, L. Xu, X. Guo, "Partial Oxidation of Methane to Syngas over Nickel Based Catalysts Modified by Alkali Metal Oxide and Rare Earth Metal Oxide", *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 154, No. 1-2, 1997, pp. 17-27.
11. M. A. Goula, A. A. Lemonidou, W. Grünert, M. Baerns, "Methane Partial Oxidation to Synthesis Gas Using Nickel on Calcium Aluminate Catalysts", *Catal. Tod.*, Vol. 32, No. 1-4, 1996, pp. 149-156.
12. C. H. Bartholomew, "Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation", *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, Vol. 24, No. 1, 1982, pp. 67-112.
13. T. -J. Huang, H. -J. Lin, T. -C. Yu, "A Comparison of Oxygen-vacancy Effect on Activity Behaviors of Carbon Dioxide and Steam Reforming of Methane over Supported Nickel Catalysts" *Catal. Lett.* Vol. 105, No. 3-4, 2005, pp. 239-247.
14. O. A. Marina, M. Mogensen, "High-temperature Conversion of Methane on a Composite Gadolinia-doped Ceria-gold Electrode", *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 189, No. 1, 1999, pp.117-126.
15. K. Ahn, J. H. Oh, D. H. Prasad, H. Kim, Y. -C. Chung, H. -R. Kim, J. -W. Son, H. -W. Lee, J. -H. Lee, "A Comparative Study of Catalytic Partial Oxidation of Methane over CeO₂ Supported Metallic Catalysts", *J. Nano. Nano.*, Vol. 11, No. 7, 2011, pp. 6414-6419.
16. S. Park, R. J. Gorte, J. M. Vohs, "Applications of Heterogeneous Catalysis in the Direct Oxidation of Hydrocarbons in a Solid-oxide Fuel Cell", *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 200, No. 1-2, 2000, pp. 55-61.
17. L. Jia, X. Wang, B. Hua, W. Li, B. Chi, J. Pu, S. Yuan, L. Jian, "Computational Analysis of Atomic C and S adsorption on Ni, Cu, and Ni-Cu SOFC anode surfaces", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 37, 2012, pp. 11941-11945.
18. J. Ozaki, M. Takei, K. Takakusagi, N. Takahashi, "Carbon Deposition on a Ni/Al₂O₃ Catalyst in Low Temperature Gasification Using C₆-hydrocarbons as Surrogate Biomass Tar", *Fuel Processing Tech.*, Vol. 102, 2012, pp. 30-34.