

# 마이크로 개질기 개발을 위한 박막형 Cu/ZnO 나노구조 촉매 합성

여찬혁<sup>1</sup> · 김연수<sup>2</sup> · 임연호<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>반도체화학공학부 전북대학교, <sup>2</sup>치기공과 광양보건대학교

## Synthesis of Thin Film Type Cu/ZnO Nanostructure Catalysts for Development of Methanol Micro Reforming System

CHAN HYUK YEO<sup>1</sup>, YEON SU KIM<sup>2</sup>, YEON HO IM<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>School of Semiconductor and Chemical Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

<sup>2</sup>Department of Dental Technology, Gwangyang Health College, Gwangyang, 223-1, Korea

**Abstract** >> In this work, thin film type Cu/ZnO nanostructure catalysts were fabricated by several synthetic routes in order to maximize the performance of the micro reforming system. For this work, various Cu/ZnO nanostructure catalysts could be synthesized by means of four approaches which are chemical vapor method, wet solution method and their hybrid method. The reforming performance of these as-synthetic catalysts was evaluated as compared to the conventional catalysts. Among the as-synthetic nanostructures, sphere type catalysts with specific surface of 18.6m<sup>2</sup>/g showed the best performance of hydrogen production rate of 30ml/min at the feed rate of 0.2ml/min. This work will give the first insight on thin film type Cu/ZnO nanostructure catalyst for micro reforming system for hydrogen production of portable electronic systems.

**Key words** : Thin film type catalysts (박막형 촉매), Cu/ZnO, Nanowire(나노선), Nanosheet(나노판), Microsphere (마이크로구), Micro reforming system(마이크로 개질기)

### 1. 서 론

최근 휴대 가능한 전자소형기기가 고성능화 되어 가면서 소비 전력에 대한 요구량이 폭발적으로 높아 지고 있다. 이러한 요구를 충족하기 위한 마이크로 연료전지는 리튬 이온 배터리에 비해 이론 체적 에너지 밀도가 10배 이상이고, 저소음, 저공해의 특성으로 예측되면서 노트북 및 PDA 등의 새로운 전원

장치로 많은 연구가 진행되고 있다<sup>1)</sup>.

현재까지 연구되고 있는 대표적인 마이크로 연료 전지인 직접 메탄올 연료전지(DMFC, Direct Methanol Fuel Cell)은 낮은 작동온도와 단순한 구조로 인한 많은 연구가 진행되고 있으나 메탄올 crossover 현상 등으로 성능과 효율 저하를 수반하게 된다<sup>2-4)</sup>. 반면 고분자연료전지(PEMFC, Polymer Electrolyte Fuel Cell)는 작동온도가 낮고 작동시간이 빠르며 성능 및 효율이 높고 에너지 밀도가 높아 휴대용 전원에 적합한 마이크로 연료전지이다<sup>5-7)</sup>. 이러한 관점에서 향후 발전 가능성이 높은 휴대용 전원공급을 위한 시

<sup>†</sup>Corresponding author : yeonhoim@jbnu.ac.kr

[ 접수일 : 2013.4.24 수정일 : 2013.6.12 게재확정일 : 2013.6.30 ]

Copyright © 2013 KHNES

시스템은 에너지 밀도가 높은 액체 연료를 개질하여 고효율의 PEMFC 기반의 전력 생산 방식이 유력할 것으로 판단된다<sup>3,4)</sup>. 일반적으로 수소를 저장하는 방법은 고압가스 저장용기에 저장하는 방법과 금속수소화합물 형태로 저장하는 방법이 있으나, 마이크로 형태로 적용하기에는 효율 및 크기에 있어서 무리가 있어 마이크로 연료전지의 수소공급원으로서 탄화수소계열 연료에서 연료 개질을 통한 수소생산이 연구되고 있다.

마이크로 개질기는 휴대용 고분자 연료전지의 구동을 위한 초소형 연료 개질기로서 기화기, 열 교환기, 개질 반응기와 같은 총괄적인 시스템을 하나의 반응기에 제작할 수 있는 마이크로 단위의 구조를 가지는 시스템을 말한다. 마이크로 채널은 단위 체적에 대해 매우 큰 면적의 구조를 만들 수 있으므로 열 전달이 용이하며 채널의 크기가 작으므로 물질 전달 경로가 감소하여 채널 내 촉매의 유효인자 증가가 가능하다. 뿐만 아니라 마이크로 채널 내부의 유체는 층류의 흐름을 보이므로 압력 강하에 유리하며 확산이 매우 빨리 일어나 반응기 내 체류시간 분포가 한정되어 신속한 응답 특성을 보인다<sup>8)</sup>. 이러한 마이크로 시스템은 실리콘을 기반으로 사용함으로써 제작 비용에 있어 유리하고 연료전지나 개질기에서 박막과 각종 계면이 지닌 특성을 최적화하여 성능을 향상시킬 수 있으며 제작에 대한 용이함과 개질기에 관한 총괄적인 시스템을 한 기판에 구현할 수 있는 장점을 지니고 있다<sup>9,10)</sup>.

휴대용 연료전지 시스템을 위한 메탄올 수증기 개질 반응은 250°C 정도의 낮은 온도에서 일어나며 최적화된 열 공급과 촉매를 사용할 경우 높은 전환율을 얻을 수 있다<sup>11)</sup>. 메탄올 분해와 WGS(water gas shift)반응을 일으키기 위하여 ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>같은 산화물을 담지체로 이용 하는 Cu 촉매를 많이 사용하고 있으며 Cu계 촉매를 이용한 메탄올 수증기 개질 반응은 메탄올 전환율이 높고, 열적, 화학적 안정성도 좋다는 보고가 되고 있고 일산화탄소를 적게 생성하는 것으로도 알려져 있다<sup>10,12)</sup>. 그러나, 기존 상용촉매는 액상에서 담지법으로 합성되며 마이크로 개질기

에 적용하기 위해서 분말상태로 실리콘 벽면에 코팅하는 방식으로 개발되고 있으나 장시간 사용에 따른 내구성에 문제가 지적되고 있는 상황이며, 이에 따라 마이크로 개질기에 적합한 박막 형태의 촉매 제조 공정 확립이 시급한 실정이다.

본 연구에서는 마이크로 개질기용 촉매에 적합한 신개념 박막형 Cu/ZnO 나노구조체 촉매를 합성하고 기존 상용 촉매와 성능비교를 수행하였다. 이를 위해 다양한 ZnO 나노구조체들은 화학기상법과 용액합성법들을 이용하여 합성되었으며, 또한 이들 나노 구조체 위에 Cu 활성점을 형성하기 위한 다양한 증착법 연구를 수행하였다. 최종 합성된 박막형 나노 촉매들의 화학성분 및 결정성들은 연구되었으며, 기존 상용 촉매와의 성능 비교를 통하여 최적 접근법을 확립하고자 하였다.

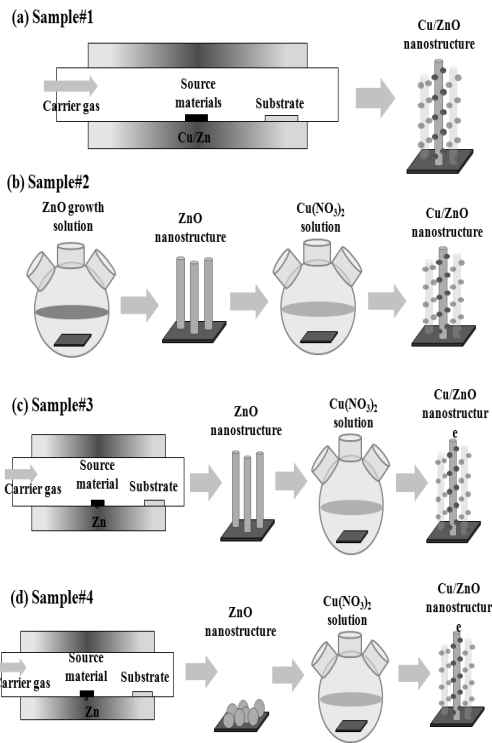
## 2. 실험

### 2.1 Cu/ZnO 나노구조 촉매 합성

Cu/ZnO 나노구조 촉매를 제조하기 위해서 Fig. 1에 나타난 바와 같이 4가지 접근방법으로 실험을 진행하였다. 접근 방법 1은(sample #1, Fig. 1 (a))은 먼저 화학기상법인 CVD (Chemical Vapor Deposition) 방법을 사용하여 ZnO 나노구조를 형성하였다. 본 연구에 사용된 CVD법은 Furnace 중심부에 Zn (Cica reagent, 90%, Kanto chemical)와 Cu (GR reagent, 99.5%, Shinyo chemicals) 분말을 넣고, O<sub>2</sub>가스(5sccm)와 N<sub>2</sub>가스(200sccm)를 넣고 24 torr의 압력을 유지하며 30°C/min의 속도로 온도를 900°C 상승시킨다. 그리고, 900°C에서 30분 동안 가열을 하면 Si 기판 위에 Cu/ZnO 나노구조 촉매를 합성하였다. 접근 방법 2는(sample #2, Fig. 1 (b)) 스퍼터링을 이용하여 Si 기판 위에 ZnO 층을 50nm 정도 생성한 후, 이 기판을 0.5M Hexamethylene- tetramine (HMTA, 99.0%, Sigma Aldrich)와 0.5M Zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 98%, Sigma Aldrich)용액에 90°C에서 3시간 반응하여 수 μm의 ZnO 나노선을

**Table 1** Synthetic types of Cu/ZnO nanostructure catalysts investigated in this work

Cases	Crystallinity of ZnO	Synthetic Method of ZnO nanostructures	Synthetic method of Cu nanoparticle	Types of final nanostructures
Commercial Catalysts	Poly crystalline	Impregnation Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SudChemie)		Nanoparticle
Sample # 1	Single crystalline	Single step CVD		Nanosheet
Sample # 2	Single crystalline	Wet solution growth	Impregnation	Nanowire
Sample # 3	Single crystalline	CVD	Impregnation	Nanowire
Sample # 4	Single crystalline	CVD	Impregnation	Microsphere



**Fig. 1** Schematic diagram for synthetic methods of sample #1 (a) sample #2 (b) sample #3 (c) and sample #4 (d)

합성하였다. 합성된 ZnO 나노선 기판을 Cu 증착 용액(0.5M Copper nitrate hydrate (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O, 99.99%, Sigma Aldrich)용액 5ml와 0.5M Sodium carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 99%, Junsei chemical) 용액 5ml)에 넣고 80℃에서 20분 동안 반응하여 ZnO 나노선 표면에 Cu를 증착 시켰다. 증착이 완료된 기판은 세척을 하였으며, 120℃에서 1시간 동안 건조시켰다. 접근 방법 3은(sample #3, Fig. 1 (c)) CVD방법으로 나노선 형태의 ZnO를 만들고 접근 방법 2와 동일하

게 Cu를 증착하였다. 접근방법 4는(sample #4, Fig. 1 (d)) CVD 방법으로 마이크로스피어 형태의 ZnO를 만들고, 접근방법 2와 같이 함침법으로 Cu를 증착시켰다. 합성된 Cu/ZnO 나노 촉매는 Sude Chemie에서 합성된 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상용 촉매와 성능을 비교하였다.

본 연구에서 수행된 Cu/ZnO 나노 촉매의 합성 조건을 정리하여 Table 1에 나타내었다.

## 2.2 Cu/ZnO나노구조 촉매의 성능 평가 및 특성 평가

본 연구에서 합성된 Cu/ZnO 나노구조 촉매는 자체 제작한 수소 개질 성능평가 시스템을 통하여 메탄을 개질 성능 평가를 하였다. 촉매의 활성화를 위한 환원 과정을 수행하기 위해 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>혼합기체(1/3)를 반응기에 250℃의 반응온도에서 2시간 동안 주입하였다. 촉매의 환원 과정이 끝나면 혼합가스의 주입을 중단하고 메탄을 수용액을 넣어 유량과 반응 온도에 따라 개질 반응을 측정하였다. 메탄올과 물의 비율(S/C ratio)은 1.2로 섞어 메탄올 수용액을 만들었으며, 실린지 펌프를 이용하여 메탄올과 물의 유량을 조절하였다. 반응물과 생성물의 가스 분석은 가스 크로마토그래피(Acme 6000E GC, Younglin)를 사용하였다. 합성된 촉매의 표면을 분석하기 위하여 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, HITACHI S-4800) 분석을 수행하였으며, 촉매의 결정성을 확인하여 위하여 원자상의 결합에너지를 측정할 수 있는 광전자분광기(XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy, Multilab 2000)를 이용하였다. 촉매의 비표면적을 분석하기 위해 비표면적

측정장치(BET, Surface area analyzer, BELSORPMINI II)로 분석을 수행하였다.

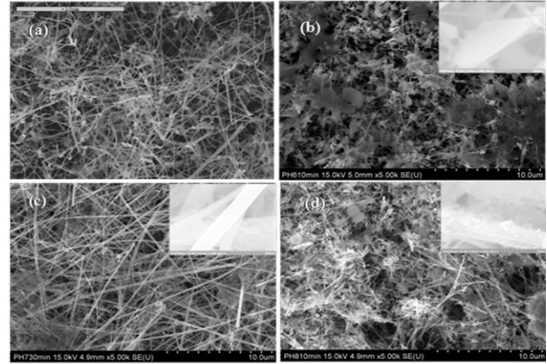
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Cu/ZnO 나노구조 촉매 합성

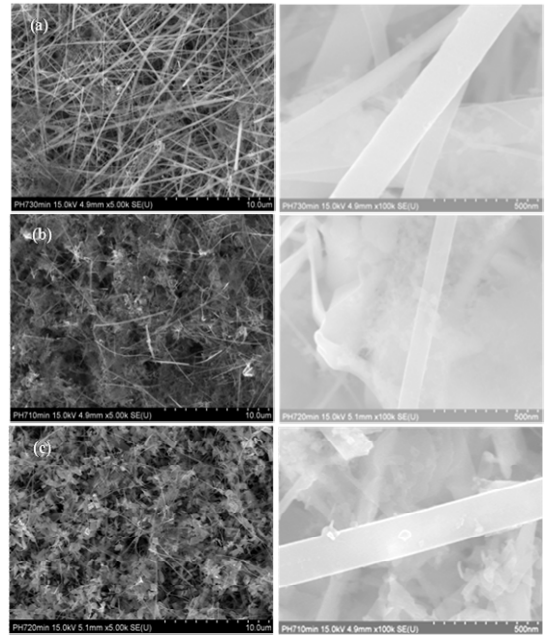
본 연구진은 CVD법을 이용한 다양한 ZnO 나노구조체 합성에 대한 연구들을 수행하였으며<sup>12)</sup>, 본 연구에서는 선행 연구결과들에 기반하여 다양한 ZnO 나노구조체를 합성하였다. Fig. 2(a)는 CVD법으로 합성된 ZnO 나노선 구조를 나타낸 주사전자현미경 사진이다. 형성된 ZnO 나노선 위에 Cu 나노입자들을 형성하기 위한 용액법은  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 와 완충용액으로  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 사용하였으며, NaOH로 pH를 조절하였다. ZnO 물질은 이온결합을 하고 있으며, Cu 나노입자를 형성하는 과정에서 용액의 pH에 따라서 용해되는 단점을 가지고 있다. 이에 대한 최적 조건을 확립하기 위해 pH 및 반응시간에 대한 연구를 수행하였다. Fig. 2(b-d)는 형성된 ZnO 나노선에 Cu 나노입자를 형성하기 위해 용액내의 pH를 변화시키면서 10분 동안 Cu 증착을 위한 용액에서 ZnO 용해를 관찰한 전자현미경사진이다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 pH 7.0을 제외한 용액환경에서 ZnO 나노선의 용해가 관찰되었다.

Fig. 3은 pH 7의 Cu 증착 수용액에서 ZnO 용해를 관찰한 결과로 10분 이상의 증착시간 동안 ZnO 용해가 발생함을 알 수 있다. 이러한 연구 결과에 기반하여 최적 Cu 증착 조건을 확립하였다.

Fig. 4는 최종적으로 Table 1에 나타낸 다양한 합성 방법에 따라 제작된 Cu/ZnO 나노구조체들의 결과들을 나타낸다. Fig. 4(a)는 Table 1의 sample #1의 결과로 화학기상법으로 제작된 2차원 ZnO 나노판(nanosheet)에 증착된 Cu 나노구조를 나타낸다. Sample #1에서는 CVD방법으로 Cu와 Zn를 동시에 반응시켜 Cu/ZnO 나노판 촉매를 합성하였다. Fig. 4(b)는 Table 1의 sample # 2에 대한 결과로 ZnO 나노선을 용액법으로 2 $\mu\text{m}$ 까지 수직 성장시킨 후, 앞서 설명한

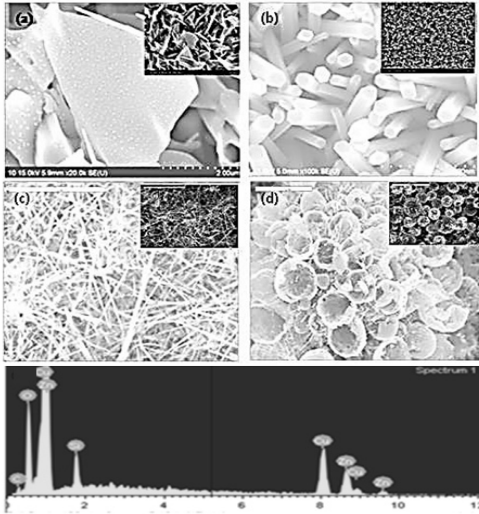


**Fig. 2** FE-SEM images to represent pH effects for Cu deposition on the surface of ZnO nanowires by wet solution method [0.5M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  and 0.5M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (a:as grown, b:pH 6, c:pH 7, and d:pH 8)]

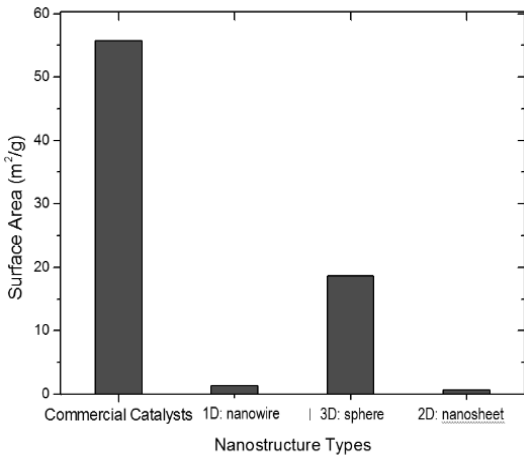


**Fig. 3** FE-SEM images to represent effect of Cu deposition time for wet solution method using 0.5 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  and 0.5 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . a:10min, b:20min, c:30min).This experiment was performed under pH 7.0

최적 용액 증착법으로 Cu 나노입자를 형성시켰다. Fig. 4(c)와 (d)는 sample #3과 #4에 대한 결과로 ZnO 나노구조를 CVD방법으로 합성 후 용액법으로 Cu를 ZnO 표면에 증착시켰다. Sample #3은 ZnO의 일차원 나노구조인 나노선으로 합성되었으며, Sample #4는 ZnO 3차원 나노구조인 구형 형태로 합성되었다. Fig.



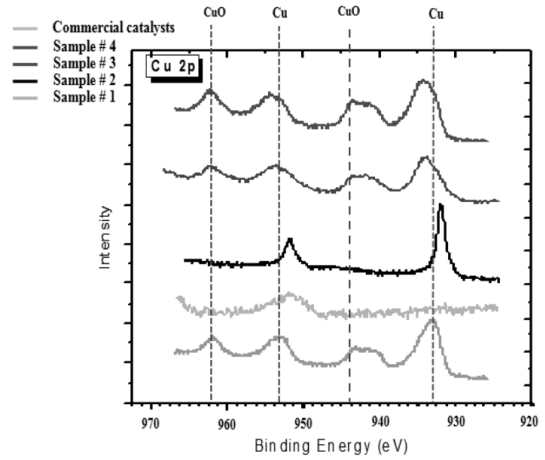
**Fig. 4** FE-SEM images of various as-synthesized Cu/ZnO nanostructures: (a) sample #1 (b) sample #2 (c) sample #3 and (d) sample #4 (e) Typical EDS analysis



**Fig. 5** BET analysis of various Cu/ZnO catalysts synthesized in this work

4(e)에 나타낸 EDS 분석 결과를 통해 ZnO 나노구조물 위에 Cu가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 다양한 접근 방법에 따라 동일량의 Cu가 담지된 Cu/ZnO 나노구조 촉매들의 비표면적을 측정 결과를 나타낸다. 상업용 촉매는 비표면적이 55.8 m<sup>2</sup>/g이었고, 본 연구에서 합성된 촉매는 sample #1 (nano sheet)은 0.63m<sup>2</sup>/g, sample #2~3(nanowire)은 1.29m<sup>2</sup>/g, sample#4 (sphere)는 18.6m<sup>2</sup>/g로 3차원 나



**Fig. 6** XPS spectra of Cu 2p core-level photoemission for various Cu/ZnO nanostructure catalysts synthesized in this work

노구조인 경우가 가장 높은 비표면적을 보였다.

본 연구에서 합성된 일차원에서 3차원까지의 다양한 나노구조물들에 성분분석을 수행하기 위하여 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 XPS 분석을 수행하였다. 상용 촉매는 XPS 분석 결과 Cu와 CuO가 존재하며, 합성된 촉매 sample #3과 4에서도 상용 촉매와 유사한 Cu와 CuO가 존재함을 확인하였다. 반면에 sample #1과 #2에서는 순수 Cu가 주로 합성되었음을 확인되었다.

### 3.2 Cu/ZnO 촉매의 개질 성능 및 특성 평가

합성된 Cu/ZnO 촉매의 개질 성능 평가를 통해 합성된 촉매 성능을 상용 촉매와 비교를 하였다. 메탄올 수용액의 공급 속도는 0.2ml/min, S/C ratio는 1.2의 기준에 동일한 조건에서 실험을 하였다. 촉매의 활성화를 위해 2시간 동안 환원과정을 거쳤으며, 모든 조건은 동일한 조건에서 온도를 증가시켜 개질 실험을 진행하였다. Fig. 7은 반응온도에 따라 합성된 촉매들과 상용 촉매의 성능평가를 나타낸다. 반응 온도 200°C에서는 모든 경우에 대해 촉매의 활성화가 좋지 않았으며, 반응 온도 240°C에서 상용 촉매는 수소 생성량이 16ml/min 나타났으나, 본 연구에서

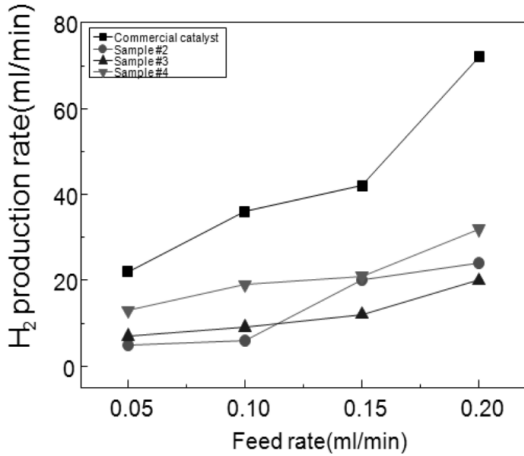


Fig. 7 H<sub>2</sub> production rate for various catalysts as functions of feed rate under operating temperature of 240 °C

합성된 촉매들 중 sample #4에서 가장 높은 4.3ml/min의 수소를 생성하였으며, sample #2~3은 1ml/min 미만의 수소를 생성하였다. 그러나 sample #1은 거의 수소 개질 특성을 보이지 않았다. 반응 온도가 증가함에 따라 수소 생성량은 모든 경우에 선형적으로 증가하였으며, 합성된 sample #4 시료가 평균적으로 상용촉매의 50%정도의 수소생성량을 보였다.

상기의 연구결과들은 비교적 상용촉매보다 30% 낮은 비표면적을 갖는 본 연구의 박막형 나노구조체 촉매들이 상대적으로 높은 30ml/min의 수소 생성 속도를 보였다. 또한, 촉매 성능면에서 기상법이나 용액법으로 제작된 ZnO 나노구조체의 영향성은 상대적으로 작았으며, 3차원 나노구조체의 높은 비표면적으로 인하여 성능 향상이 이루어질 수 있음을 알 수 있었다. 또한, 촉매의 활성점을 형성하기 위해 Cu 증착법은 용액법으로 합성된 촉매들에서 우수한 촉매성능을 보였다. 이러한 결과는 본 연구의 XPS 분석결과와 일치하며 촉매 활성점을 위한 Cu와 CuO 형성에 용액법이 유리함을 의미한다. 향후 촉매 성능 향상을 위한 연구들이 수행되고 있으며, 기존 상용촉매의 성능과 유사한 박막형 촉매가 합성될 수 있을 것으로 기대된다.

## 4. 결 론

본 연구는 마이크로 크기 연료전지의 원활한 연료 공급을 위한 마이크로 개질기를 위한 박막형 Cu/ZnO 나노구조 촉매를 여러 방법을 통해 합성하였고, 촉매 성능평가를 통하여 최적 합성법을 확립하였다. 합성된 Cu/ZnO 촉매들은 상업용 촉매와 비교할 때 비표면적은 상대적으로 작지만 개질 성능인 수소 생산량을 비교하면 50% 수준으로 높은 메탄올 개질 성능을 나타내었다. 특히, 3차원 나노구조를 이용한 Cu/ZnO 촉매가 가장 우수한 성능을 보였다. 촉매 성능에 대한 표면 구조 분석을 통하여 ZnO 나노구조체 위에 Cu의 합성은 용액법을 이용한 합성법이 최적임을 밝혔다. 본 연구의 결과는 마이크로 개질기에서 요구되는 박막형 촉매 합성에 대한 기초자료를 제공하고, 나아가 향후 추가 연구들은 기존 상용촉매의 성능에 도달할 수 있을 것으로 기대된다.

## 감사의 글

본 연구는 2011년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제(No. 20114030200060)입니다.

## References

1. C. Y. Hsueh, H. S. Chu, W. M. Yan, "Numerical study on micro-reformer performance and local transport phenomena of the plate methanol steam micro-reformer", *Journal of Power Sources*, Vol. 187, 2009, pp. 535-543.
2. J. D. Holladay, Y. Wang and E. Jones, "Review of developments in portable hydrogen production using microreactor technology", *Chemical Reviews*, Vol. 104, No. 10, 2004, pp. 4767-4789.
3. C. Hebling, "Portable fuel cell systems", *Fuel Cells Bulletin* Vol. 7, 2002, pp. 8-12.
4. C. K. Dyer, "Fuel cells for portable applications", *Journal of Power Sources*, Vol. 106, 2002, pp. 31-34.

5. J. D. Holladay, E. Jones, M. Phelps and J. Hu, "Microfuel processor for use in a miniature power supply", *Journal of Power sources*, Vol. 108, 2002, pp. 21-27.
6. E. A. Cho, U.S. Jeon, "Characteristic of composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 125, 2004, pp. 178-182.
7. M. Lyubovsky, S. Roychoudhury, "Novel catalytic reactor for oxidative reforming of methanol", *App. Catalysis B: Environmental*, Vol. 54, 2004 pp. 203-215.
8. S. Velu, K. Suzuki, M. P. Kapoor, F. Ohashi and T. Osaki, "Selective production of hydrogen for fuel cells via oxidative steam reforming of methanol over CuZnAl(Zr)-oxide catalysts", *App. Catalysis A: General*, Vol. 213, 2001, pp. 47-63.
9. G. G. Park, S. D. Yim, Y. G. Yoon, W.-Y. Lee, "Hydrogen production with integrated micro-channel fuel processor for portable fuel cell systems", *Journal of PowerSources*, Vol. 145, 2005, pp. 702-706.
10. A. Kundu, J. H. Jang, H. R. Lee, "MEMS-based micro fuel processor for application in a cell phone", *Journal of PowerSources*, Vol. 162, 2006, pp. 572-578.
11. Y. Kawamura, N. Ogura, T. Yamamoto and A. Igarashi, "A miniaturized methanol reformer with Si-based microreactor for a small PEMFC", *Chemical Engineering Science*, Vol. 61, 2006, pp. 1092-1101.
12. H. W. Ra, K. S. Choi, Y. B. Hahn, and Y. H. Im, "Role of the vapor composition in the evolution from 1D to 2D ZnO nanostructures", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, No. 46, 2008 pp. 17926-17930.