

다중기포 음과발광 현상을 이용한 메탄의 부분산화 Ni-계 나노촉매 제조

김효원, 강기문, 변기택¹, 곽호영*
 중앙대학교 기계공학부, ¹(주) 코캠
 (Kwakhy@cau.ac.kr*)

Preparation of Ni-based Nano Catalysts for Partial Oxidation of Methane

Hyo-Won Kim, Ki-Moon Kang, Ki-Taek Byun¹, Ho-Young Kwak*
 Department of Mechanical Engineering, Chung-Ang University
¹Kokam Inc.
 (Kwakhy@cau.ac.kr*)

1. 서론

연료전지는 수소와 산소를 전기화학적으로 반응시켜 화학 에너지를 바로 전기에너지로 변환시키기 때문에 에너지의 이용 효율이 높은 특징을 갖고 있어 저공해 대체에너지 중에서 가장 각광받고 있다[1]. 연료전지의 원료로 사용되는 수소는 청정 연료로 환경오염 물질을 배출하지 않는 장점을 가지고 있다. 수소를 생산하는 원료로는 수소/탄소비가 높을수록 오염물의 발생이 적어지고, 수소의 생산량이 많아지므로 수소/탄소비가 4:1인 천연가스(메탄)를 가장 많이 사용하고 있다[2-3]. 이러한 수소의 효율적인 생산을 위해서 촉매제를 많이 사용하고 있다.

수소를 생산하는 공정은 크게 4종류로 나눌 수 있는데 현재 상용화 되어 있는 메탄 steam reforming 공정, CO₂ reforming 공정, 메탄 분해 공정, 부분산화 공정이 있다. 그 중에서 유일하게 메탄 부분산화 공정은 반응에서 요구하는 에너지가 필요 없는 발열반응일 뿐만 아니라, CO₂의 방출이 없다는 장점이 있다.

메탄 부분산화 반응에 사용되는 촉매는 여러 가지가 있지만 그 중에 Ni-계 촉매는 환원 처리하여 사용하면 귀금속 촉매와 버금가는 활성을 가지고 있을 뿐만 아니라, 가격이 저렴하기 때문에 Ni-계 촉매제가 널리 사용되고 있다.

최근에는 이러한 촉매를 나노촉매로 대체하는 것에 대한 관심이 크게 증가하고 있는 추세이며, 나노촉매는 기존 촉매에 비해 50배 내지 100배 정도의 높은 촉매능(촉매활성)을 가지고 있는 것으로 알려져 있으며, 촉매가 나노크기로 미세화 되면 표면적이 커지기 때문이다. 또한 선택성이 매우 높다는 장점을 가지고 있다.

나노촉매를 제조하는 방법에는 sol-gel process, hydrothermal method, microwave method, 그리고 단순 초음파 조사 등 여러 가지가 있지만, 그 중에서 음과 발광현상(sonoluminescence, SL)을 이용한 초음파 합성방법은 짧은 시간에 나노크기의 촉매를 제조할 수 있을 뿐만 아니라 나노입자에 일정하고 균일한 두께로 코팅함으로써 기계적 특성, 활성성분의 고른 분포 및 내마모 특성 피로부식의 저항성 등이 증가하는 등 여러 장점이 있다.

한편, 특정한 범위 내의 진폭을 갖는 초음파를 조사하면 음과발광 현상(SL)이 일어난다. 이는 기포의 급격한 수축으로 인해 수축시 기포내 가스가 고온, 고압이 되어 빛이 발생하는 현상이다[4]. 초음파장에서 진동하는 단일 기포에 대한 수력학적인 해석에 따르면 기포 붕괴 직

전 기포벽의 가속도가 10^{12} m/s를 초과하면서[5] 기포 내 가스의 온도는 10,000K~30,000K, 압력은 10,000기압에 이르게 되며[6] 기포벽 외부의 열경계층인 반응 영역의 경우 온도는 5000K, 압력은 500기압까지 올라간다. 이때 단일기포 음파발광의 경우보다 고강도의 초음파를 액체내에 조사하면 동시에 수많은(10000~50000개) 기포들이 생성하여 초음파에 동기화되어 수축할 경우 발광하게 된다. 이렇게 여러 기포에서 음파발광 현상이 일어나는 것을 다중기포 음파발광(multibubble sonoluminescence, MBSL)이라고 하며, 이 현상을 이용하여 나노물질을 제조하는 연구가 많이 이루어지고 있다[7-10].

지금까지 Ni-계 나노촉매를 제조하는 방법은 단순히 Ni을 침적시키거나 나노 크기의 지지체 표면에 코팅될 때 나노재료가 균일하게 코팅되지 않고, 나노재료의 두께를 조절하기 힘든 단점이 있었다. 그래서 본 연구에서는 MBSL을 이용하여 나노 재료에 일정하고 균일한 두께로 Ni을 코팅시켜 Ni/Al₂O₃를 제조하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 촉매 합성

본 연구에 사용된 용매는 증류수, 지지체는 Al₂O₃(Aldrich, average size of 20~40 nm in diameter), 을 사용하였으며, 전구물질로는 nickel nitrate hexahydrate(Ni(NO₃)₂·6H₂O, 97.0%, Junsei)를 사용하였다.

Ni-based 나노촉매는 다중기포 초음파 발광(MBSL) 조건하에서 초음파 조사에 의해서 합성되었으며, 다중기포 초음파 발광 조건을 구현하기 위한 실험 장치는 5 mm 직경의 horn tip과 원통형 시험관을 포함한 초음파발생기(Misonix XL2020, USA)를 사용하였다. 그리고 티타늄 tip을 원형 석영관 안으로 삽입하였으며, 이때 주파수는 20 kHz이고, 파워는 220 W로 하였다. 순환식 항온조를 이용하여 시험 수조 내의 온도를 25 °C로 하고, 석영관 내부 시료는 아르곤 가스를 이용하여 일정한 압력을 유지하였다.

Ni/Al₂O₃는 2 mmol Ni(NO₃)₂·6H₂O, 4 mmol NaOH(99.99%, Aldrich), 6 mmol Al₂O₃을 증류수 12 ml에 넣고 MBSL 조건하에서 20분 동안 반응시켜 제조 하였으며, 제조된 Ni/Al₂O₃ 촉매는 초고속 원심분리기 (Hanil, HM-150IV, Korea)를 이용하여 분리하였다. 그 후 증류수로 여러 차례 세척한 후 오븐에 넣어 105°C로 12시간 동안 완전히 건조하였다. 건조된 Ni/Al₂O₃ 촉매를 전기로(A JEON HEATING INDUSTRIAL, AJ-MB3, Korea)에서 500°C~900°C로 4시간 동안 소성 하여 Ni/Al₂O₃를 코팅하였다.

2.2 촉매 특성 분석

제조된 촉매는 High Resolution X-ray diffractometer (Bruker D8 DISCOVER, $\lambda=1.5418$ Å, Germany)를 이용하여 2θ 의 범위가 10~80°이고, 40 kV와 40 mA에서 촉매의 결정성을 확인 하였으며, High Resolution-Transmission Electron Microscope (JEOL, JEM-3010, 300 kV)는 나노촉매의 입자 크기와 구조를 확인 할 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ni 침적량에 따른 Ni/Al₂O₃의 특성

Fig. 1는 MBSL 조건에서 질산니켈 수용액을 이용하여 제조된 Ni 촉매의 침적량이 10~20 wt%

인 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 나타낸 것과 같이 NiO의 (111), (200), (220), (311), (222)면에 상응하는 $2\theta=37.04^\circ, 43.30^\circ, 62.78^\circ, 75.45^\circ$ 와 79.95° 로 거의 같음을 알 수 있고, NiAl_2O_4 의 (111), (220), (311), (400), (511), (440), (553)면에 상응하는 $2\theta=19.09^\circ, 31.43^\circ, 37.04^\circ, 45.04^\circ, 59.72^\circ, 65.59^\circ, 78.41^\circ$ 인 입방정구조(JCPDS #02-1216, JCPDS #10-0339)임을 나타내며 Ni 함량이 증가할수록 NiO와 NiAl_2O_4 의 피크 또한 증가함을 보여주고 있다.

Fig. 2은 소성온도가 $700\sim 900^\circ\text{C}$ 인 20 wt% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 2을 보면 소성온도가 700°C 일 때는 주 피크가 NiO이고, NiAl_2O_4 피크는 아주 작지만, 900°C 에서는 NiO의 피크가 사라지고 NiAl_2O_4 의 피크가 대부분을 차지한다. 이는 소성온도를 증가시키면 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 구조가 spinel 구조인 NiAl_2O_4 로 변화한다는 것을 알 수 있었다.

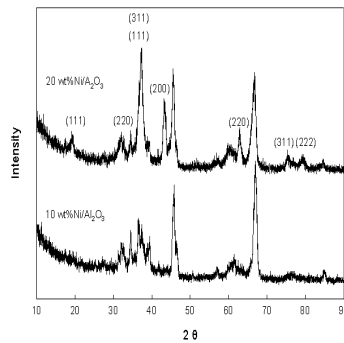


Fig. 1 XRD pattern for $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanopowder depend on Ni-loading at calcinations temperature 700°C (a) 10 wt% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (b) 20 wt% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

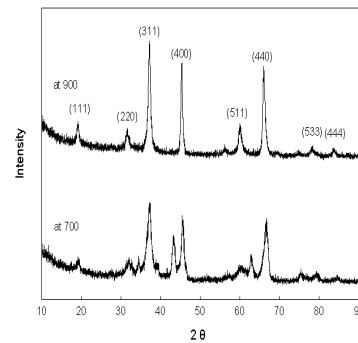
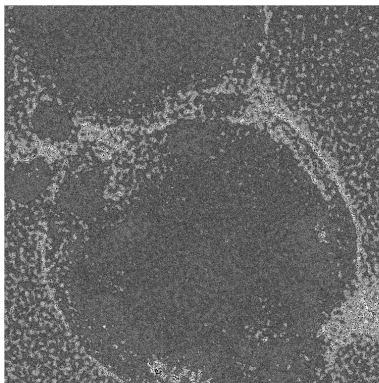
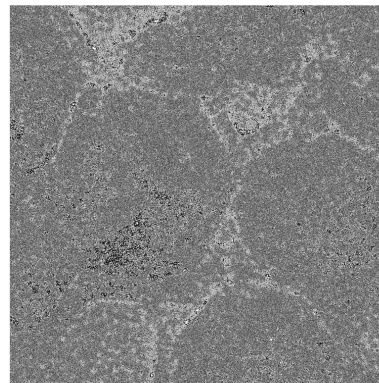


Fig. 2 XRD pattern for 20 wt% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanopowder depend on calcination temperature (a) 700°C , (b) 900°C .



(a)



(b)

Fig. 3 HR-TEM images of 20 wt% nickel coated Al_2O_3 nanopowder (a) at calcination temperature 700°C (b) at calcination temperature 900°C .

Fig. 3의 (a), (b)는 MBSL 조건에서 만들어진 Ni이 Al_2O_3 에 코팅된 20 wt% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 HR-TEM을 보여주고 있다. MBSL 조건에서는 Ni이 금속산화물 표면에 균일하게 코팅되는 것을 명확히 보여주고 있으며, (a)는 700°C 에서 소성한 20 wt% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 이고 코팅 두께는 약 3.6 nm 로 나타났다. (b)는 900°C 에서 소성한 20 wt% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 이며 이 때 코팅 두께는 약 3.9 nm 로 Fig. 3 (a)의 700°C 에서 소성한 것보다 더 두껍게 나타났다. 이는 소성온도가 900°C 로 증가하면서 Al_2O_3 와 NiO

가 NiAl_2O_4 로 결합하면서 코팅 두께가 두껍게 나타난 것으로 사료된다.

4. 결론

부분산화 Ni-계 나노촉매에서 Ni 침적량과 소성온도에 따른 촉매 특성을 다음과 같이 알 수 있었다.

- 1) Ni의 침적량이 증가할수록 NiO와 NiAl_2O_4 의 결정성이 증가함을 알 수 있었다.
- 2) 소성온도를 증가 시키면 Ni/ Al_2O_3 의 구조가 spinel 구조인 NiAl_2O_4 로 변화함을 알 수 있었다.
- 3) MBSL 조건에서 Ni이 금속산화물에 3.6 nm로 균일하게 코팅되는 것을 알 수 있었고, 코팅된 Ni이 소성온도가 증가함으로써 NiO와 Al_2O_3 와 결합으로 인해 NiAl_2O_4 가 형성되어 코팅 두께가 3.9 nm로 두꺼워 진다는 것을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 미국 Electric Power Research Institute (EPRI)와 서울시 집적과제(10543)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lee, T. H., and Y. H. Moon, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **15**, 244 (2004).
2. Rivas, M. E., J. L. G. Fierro, R. Guil-Lopez, M. A. Pena, V. La Parola, and M. R. Goldwasser, *Catalysis Today*, **133-135**, 367 (2008).
3. Takenaka, S., Y. Tomikubo, E. kato, and K. Otsuka, *Fuel*, **83**, 47 (2004).
4. Kamath, J., A. Prosperetti, and F. N. Egoopoulos, *Journal of the Acoustical Society of America*, **94**, 248 (1993).
5. Kwak, H. Y., and J. H. Na, *Physical Review Letters*, **77**, 4454 (1996).
6. Kwak, H. Y., and J. H. Na, *Journal of the Physical Society of Japan*, **66**, 3074 (1997).
7. Byun, K. T., K. W. Seo, L. W. Shim, and H. Y. Kwak, *Chemical Engineering Journal*, **135**, 168 (2008).
8. Lee, S. S., K. W. Seo, S. H. Yoon, L. W. Shim, K. T. Byun, and H. Y. Kwak, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **26**, 1579 (2005).
9. Lee, S. S., K. T. Byun, J. P. Park, S. K. Kim, H. Y. Kwak, and L. W. Shim, *Dalton Transactions*, 4182 (2007).
10. Lee, S. S., K. T. Byun, J. P. Park, S. K. Kim, J. C. Lee, S. K. Chang, H. Y. Kwak, and L. W. Shim, *Chemical Engineering Journal*, **139**, 194 (2008).