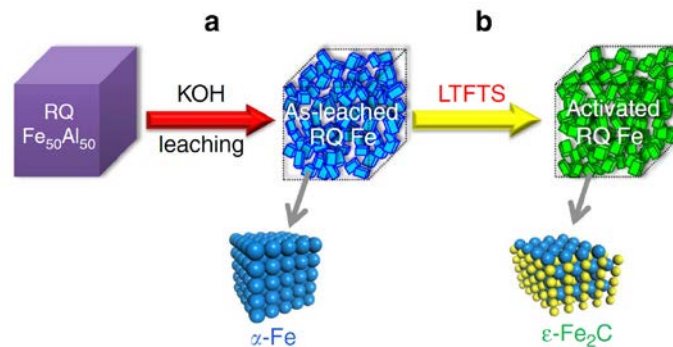


# 피셔-트로프쉬 합성반응용 고성능 $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C 촉매

<2015.07.26. 한국에너지기술연구원 천동현>

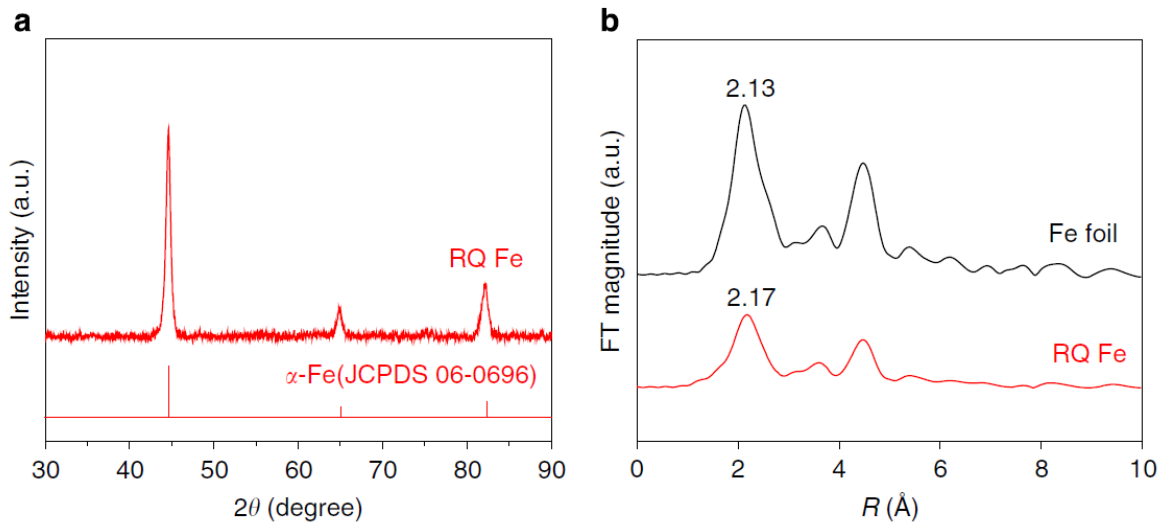
## 1. 서론

FT(피셔-트로프쉬 = Fischer-Tropsch) 합성반응은 비석유계 원료로부터 얻을 수 있는 합성가스(H<sub>2</sub>+CO)를 합성석유(액체 탄화수소)로 전환시킬 수 있는 매우 유망한 기술이다[1,2]. Fe계 촉매는 가격이 저렴할 뿐만 아니라 다양한 H<sub>2</sub>/CO 분율에 적용이 가능하기 때문에, 석탄이나 바이오매스로부터 얻을 수 있는 합성가스(H<sub>2</sub>/CO < 2)의 전환에 매우 적합한 촉매이다. FT 합성반응용 Fe계 촉매의 경우, 일반적으로 Fe계 탄화물이 활성종으로 알려져 있으며, 탄소의 함량이 높은 Fe계 탄화물일수록 더 우수한 성능을 낼 수 있는 것으로 보고되고 있다( $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C >  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> >  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C)[3]. 그러나 FT 합성반응 조건에서  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C가 열역학적으로 안정하지 않은 점이 고성능 Fe계 촉매구현에 있어서 걸림돌로 작용하고 있다[4]. 본고에서는 중국 푸단대학의 Quia 교수 연구진이 2014년도 Nature Communications지에 게재한 RQ(Rapidly Quenched) Fe를 이용하여  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C 촉매를 제조하고(그림 1 참조) 동 촉매를 FT 합성반응에 적용한 결과를 소개한다[5]. 방사광가속기 기반의 EXAFS(Extended X-Ray Absorption Fine Structure) 분석법을 이용하여 촉매의 구조를 정밀하게 분석하였으며, 최종적으로는 RQ  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C 촉매가 FT 합성반응에 매우 우수한 성능을 보임을 확인하였다.



[그림 1] 푸단대학 Quia 교수 연구진이 제안하는 RQ(Rapidly Quenched) Fe 이용  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C 촉매 제조방법[5]

## 2. RQ Fe 촉매 합성 및 특성분석



[그림 2] 푸단대학 Quia 교수 연구진이 보고하는 RQ Fe 촉매의 (a) XRD(X-Ray Diffraction) 및 (b) EXAFS(Extended X-Ray Absorption Fine Structure) 결과[5]

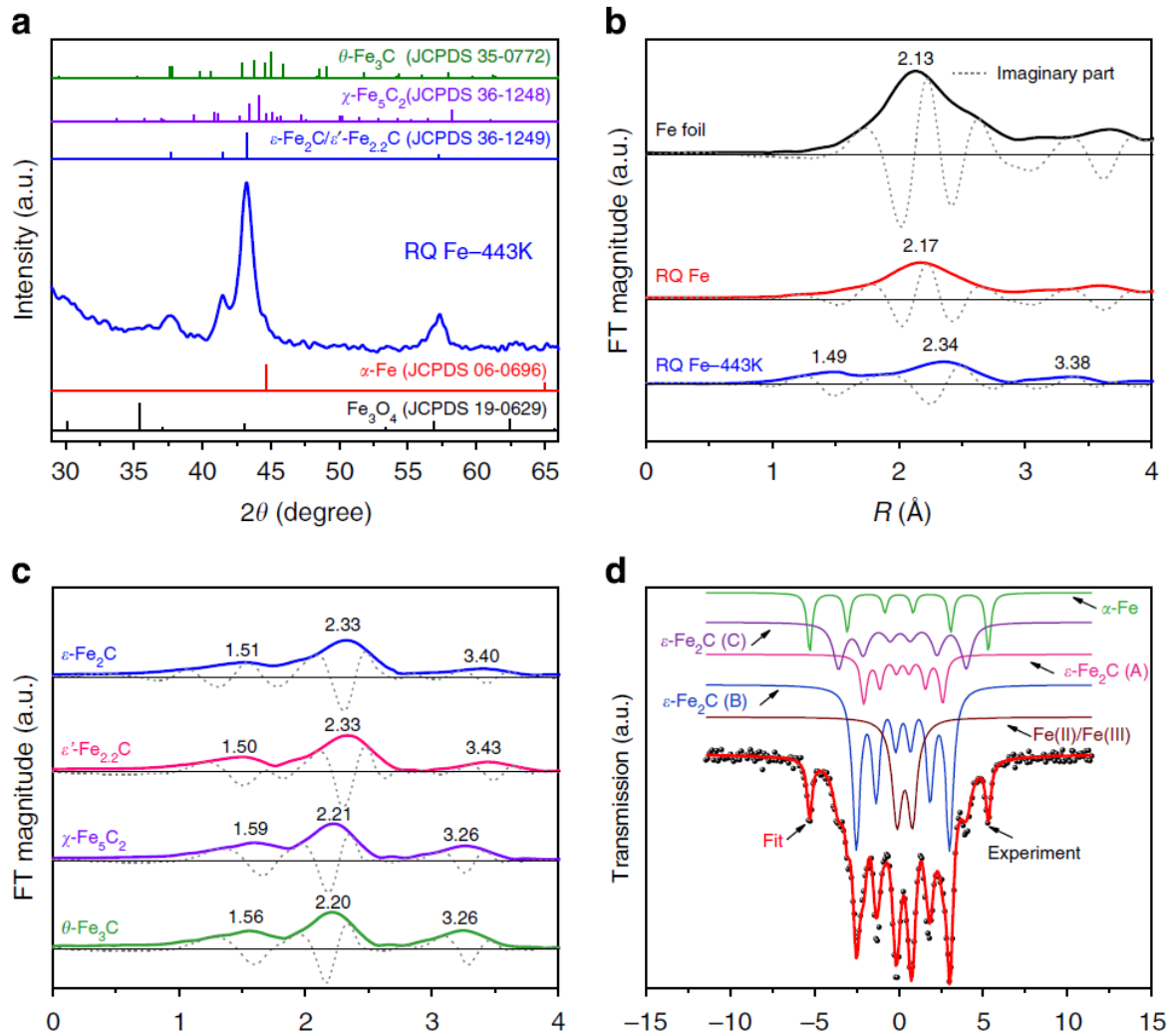
<표 1> 그림 2b의 EXAFS 해석결과[5]

Sample	Pair	N	R (Å)	$\Delta\sigma^2$ ( $10^{-3} \text{Å}^{-2}$ )	$\Delta E_0$ (eV)
RQ Fe	Fe-Fe	4.0	2.50	5.6	7.0
Fe foil	Fe-Fe	8.0	2.48	7.0	6.6

N, coordination number; R, distance between absorber and backscatterer atoms;  $\Delta\sigma^2$ , Debye-Waller factor; and  $\Delta E_0$ , inner potential correction.  
Errors: N,  $\pm 10\%$ ; R,  $\pm 0.02 \text{Å}$ . The as-leached RQ Fe displays a longer Fe-Fe shell interatomic distance and much smaller coordination number as compared with the Fe foil.

Quia 교수 연구진이 보고하는 RQ Fe 촉매에 대한 정보를 그림 2에 소개하였다[5]. RQ Fe 촉매는  $\alpha$ -Fe와 유사한 XRD 패턴을 나타내었지만(그림 2a), EXAFS 결과에서는  $\alpha$ -Fe 표준시료와 다소 차이점을 나타내었다. 그림 2b 및 표 1에 나타난 바와 같이, RQ Fe 촉매에서 Fe-Fe 원자간 거리는 표준샘플(Fe Foil)에 비해 다소 크게 나타났고, 배위수도 표준샘플의 절반 수준인 4를 나타내었다. 따라서 RQ Fe 촉매는 다수의 공공(Vacancy)이 발달되어 있는 금속성 Fe로 구성되어 있는 것으로 판단된다.

### 3. RQ $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C 촉매 합성 및 특성분석



[그림 3] 푸단대학 Quia 교수 연구진이 보고하는 RQ  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C 촉매의 특성분석 결과: (a) XRD, (b, c) EXAFS, (d) 뫼스바우어 분광법[5]

<표 2> 그림 3d의 뫼스바우어 스펙트럼 분석결과[5]

IS (mm s <sup>-1</sup> )	QS (mm s <sup>-1</sup> )	H (kOe)	A (%)	Phase ascription
0.00	—	329	9.4	$\alpha$ -Fe
0.24	0.03	142	10.9	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> C (A)
0.25	-0.02	172	44.7	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> C (B)
0.17	0.13	235	17.5	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> C (C)
0.34	0.92	—	17.5	Fe(II)/Fe(III)

A, relative spectral area; H, hyperfine magnetic field; IS, Isomer shift (relative to  $\alpha$ -Fe); QS, quadrupole shift for sextet or quadruple splitting for doublet.

Quia 교수 연구진이 RQ Fe 촉매로부터 제조한 RQ  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C 촉매의 특성분석 결과를 그림 3 및 표 2에 소개하였다[5]. 그림 3a에 제시한 바와 같이 RQ  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C

촉매는 JCPDS 36-1249의  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C/ $\epsilon$ '-Fe<sub>2.2</sub>C와 유사한 XRD 패턴을 나타내었다. EXAFS 분석 결과에서도  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C의 특성이 잘 확인되었는데, 중심 Fe와 제 1 최인접원자, 제 2 최인접원자, 제 3 최인접원자와의 거리는 각각 1.49, 2.34, 3.38 Å로  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C와 유사한 값을 나타내었다. 또한 그림 3d 및 표 2의 뫼스바우어 결과에서도 RQ  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C 촉매 내에 존재하는 Fe계 탄화물이 전부  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C 형태임을 확인하였다.

#### 4. 촉매성능 결과

<표 3> 푸단대학 Quia 교수 연구진이 보고하는 RQ  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C 촉매의 성능결과[5]

Entry	Catalyst	$d^{\ddagger}$ (nm)	T (K)	$r_0$ (mol <sub>CO</sub> mol <sub>M</sub> h <sup>-1</sup> ) <sup>‡</sup>
1	RQ Fe	8.2	423	16
2	RQ Fe	8.1	443	43
3	RQ Fe	8.3	473	71
4	Crystalline Fe NPs	33.2	443	3.7
5	Fe-Cu-K-Si	8.6	443	4.6
6	RQ Fe- $\chi$	8.3	443	10
7	RQ Co	7.3	443	9.8
8	Co-B	9.5	443	7.8

\*Other reaction conditions: P = 30 bar at RT, H<sub>2</sub>/CO/N<sub>2</sub> = 64/32/4, 4.48 mmol Fe or Co, 20 ml PEG200 and stirring rate of 800 r.p.m.  
<sup>†</sup>Particle size, is determined by TEM for the amorphous Co-B catalyst and by XRD for other iron- and cobalt-based catalysts. The TEM image of Co-B and the XRD pattern of RQ Co are presented in Supplementary Fig. 4.  
<sup>‡</sup>Initial activity, expressed as numbers of moles of converted CO per mole of iron or cobalt per hour, is determined from the initial reaction rate by extrapolating the slope of the CO conversion-time curves (Supplementary Fig. 5) to zero reaction time; M = Fe or Co.

Quia 교수 연구진이 제시한 RQ  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C 촉매의 성능평가 결과를 표 3에 소개하였다[5]. RQ  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C 촉매가 종래에 보고되고 있는 Fe 나노입자 촉매, Fe-Cu-K-Si 촉매 등에 비해 현저히 우수한 성능을 나타냄을 확인할 수 있다. 또한 RQ  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C 촉매는 유사한 제법으로 제조한 RQ  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> 촉매 및 RQ Co 촉매에 비해서도 우수한 성능을 나타내었다. 따라서 Fe계 촉매를 FT 합성반응에 적용할 때  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C 형태로 탄화물 구조를 제어하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

#### 5. 시사점 및 전망

중국 푸단대학 Quia 교수 연구진이 2014년도 Nature Communications지에

게재한 연구결과는 방사광가속기 기반의 촉매특성분석을 보여주고 있는 결과로, 촉매분야의 최신연구동향을 잘 보여주는 전형적인 사례로 생각된다. 특히 열역학적으로 합성이 용이하지 않은  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C 촉매를 RQ Fe를 이용하여 제조에 성공한 점이 주목할 만한 점인 것으로 판단된다. 따라서 앞으로 Quia 교수 연구진이 제시한 결과에 바탕으로  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>C 촉매를 합성하려는 연구가 FT 합성반응용 Fe계 촉매를 연구하는 연구자들을 중심으로 활발히 이루어 질 것으로 기대된다.

## 5. 참고문헌

- [1] M.E. Dry, Appl. Catal. A-Gen. 138 (1996) 319.
- [2] H.M. Galvis et al., Science 335 (2012) 835.
- [3] J. Cheng et al., J. Phys. Chem. C 114 (2010) 1085.
- [4] E. Boellaard et al, Appl. Catal. A-Gen. 147 (1996) 229.
- [5] K. Xu et al., Nature Comm. 5 (2014) 5783.