

## 새로운 형태의 수성가스 전환 반응용 촉매의 제조 및 특성

한중희, 김혜아\*, 페루말, 윤성필, 남석우, 임태훈, 홍성안  
한국과학기술연구원, 연료전지연구센터

\*연세대학교 화공생명공학부

### Preparation and Characterization of Water Gas Shift Catalyst with a Novel Structure

Jonghee Han, Hye A Kim\*, Ramkuma Perumal, Sung-Pil Yoon, Suk Woo Nam,  
Tae-Hoon Lim, Seong-Ahn Hong

Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology

\*School of Chemical Engineering and Biotechnology

#### 서론

최근 환경과 화석연료의 고갈에 대한 우려로 기존의 내연기관 자동차를 대체할 수 있는 무공해 자동차에 대한 관심이 급격하게 증폭되고 있다. 무공해 자동차의 개발은 세계 자동차 생산 업체들을 중심으로 진행되고 있으며 최근 고분자 전해질막 연료전지 (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell; PEMFC)의 개발에 있어 가시적인 성과가 발표되자 PEMFC를 동력원으로 이용하는 연료전지 자동차의 개발이 매우 활발하게 이루어지고 있다. PEMFC를 이용한 연료전지 자동차는 수소를 그 연료로 사용하지만 수소를 직접 차내에 저장하는 기술은 안정성과 용량 등을 고려할 때 실용화까지는 많은 시간이 소요될 것으로 예상되어, 화석연료를 차내에서 직접 수소로 전환하는 탑재형 연료 프로세서의 개발이 최근 매우 활발히 진행되고 있다.

화석 연료를 개질하는 과정에서는 필연적으로 CO가 생성되며 개질 과정에서 발생하는 CO는 PEMFC의 연료극 촉매로 사용되는 백금을 피독시켜 연료전지의 성능을 급격히 감소시키므로 PEMFC에 개질 가스를 공급하기 전에 반드시 CO를 제거하는 공정이 필요하다. PEMFC 스택의 장기 성능에 미치는 영향을 고려할 때, 공급되는 개질 가스내의 CO 농도 허용 범위는 약 20ppm 이하, 이상적으로는 10ppm이하로 알려져 있다[1]. 개질 가스중의 CO를 제거하는 방법으로는 Water-gas shift (WGS), Preferential oxidation (PROX), Methanation 등 여러 가지가 연구되고 있는데, 연료전지 자동차용으로는 수성가스 전환 반응이 산화반응에 비해 에너지 소모량이 적을 뿐만 아니라 부차적으로 수소를 생산할 수 있다는 장점으로 주목을 받고 있다.

수성가스 전환 반응은 CO와 H<sub>2</sub>O를 반응시켜 H<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>로 전환시키는 반응으로 암모니아와 수소제조 공정에서 매우 중요한 공정으로 잘 알려져 있으며 많은 연구도 이루어져 있다. 상용공정에서 쓰이는 수성가스전환 촉매는 고온 소결 및 산화 환원 분위기가 반복되면서 촉매의 비활성화가 진행되는 단점을 가지고 있기 때문에 연료전지 자동차용 연료프로세서에는 직접 사용하기 어렵다. 따라서 고효율, 고안정성을 갖춘 수성가스전환 촉매의 개발이 연료전지 자동차의 상용화에 필수적이다. 따라서 본 실험에서는 최근 수성가스전환 반응에서 뛰어난 활성을 보인다고 발표된[2,3] Ni-Ceria 촉매를 ceria 위에 Ni을 담지시킨 기존의 형태와는 다른 Ni 위에 ceria를 코팅하여 촉매 활성을 높일 뿐만 아니라 열적 안정성도 향상시키는데 그 목적을 두었다.

### 실험

Ceria on Ni 촉매는 Ni foil 위에 ceria를 전기도금하여 제조하였으며 Ceria의 접착성을 좋게 하기 위하여 펄스전해법을 적용하였다. Ni foil를 4cm x 4cm 크기로 잘라 세척한 후, 한쪽 면에 ceria를 도금하였다. 도금액은  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  150ml에 35%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 4ml 첨가하여 제조하였는데 일반적으로 도금되는 산화물은 비정질 구조를 가지기 때문에 보다 좋은 접착성을 갖게 하기 위하여 0.0075M의 saccharin을 소량 첨가하였다. 펄스전해법을 이용한 도금의 duty cycle은 0.125 ( $T_{\text{on}} = 0.1\mu\text{s}$ ,  $T_{\text{off}} = 0.7\mu\text{s}$ )fh 하였으며 평균전류밀도를  $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 하였다. 전기도금법으로 제조된 촉매는 상온, 공기중에서 건조된 후,  $600^\circ\text{C}$ 에서 소성되었다. 제조된 촉매의 morphology와 상구조는 SEM과 XRD로 해석하였다.

제조된 촉매의 반응 실험은 제조된 촉매는 실험전  $\text{H}_2(300\text{cc}/\text{min})$ 분위기,  $400^\circ\text{C}$ 에서 4h동안 환원처리를 하여 실험을 하였다. 반응 실험은  $250^\circ\text{C}$ - $500^\circ\text{C}$ 에서 수행되었으며, 반응 가스의 조성은 1.7vol% CO ( $\text{N}_2$  bal), 12vol%  $\text{H}_2\text{O}$ 이었으며 반응 가스는  $200\text{cc}/\text{min}$ .의 유속으로 반응기로 유입되었다.

### 결과 및 토론

Ni foil 위에 ceria를 전기도금하였으며 Ni foil 표면의 색이 주황색으로 변하는 것으로 ceria가 도금된 것을 확인할 수 있었다. 도금된 ceria의 상구조를 해석하기 위해 전기도금으로 제조된 ceria on Ni foil 촉매의 XRD 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 전기도금과 건조를 마친 후, ceria on Ni foil의 XRD pattern에서는 순수한 Ni peak만 찾을 수 있었으며 결정 상의 ceria peak는 발견되지 않았다. 따라서 전기도금으로 도금된 ceria는 무정형으로 도금된 것으로 판단된다. Fig. 1 (b)에는  $600^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 산화시킨 ceria on Ni foil의 XRD pattern을 나타냈다. 산화 과정을 통해 Ni이 산화되어 NiO peak이 나타났으며 ceria도 결정성을 가져 cubic 상의 ceria peak이 나타났다. Ceria on Ni foil을 산화한 후 촉매의 전처리 공정과 같은  $400^\circ\text{C}$ , 수소 분위기에서 4시간 환원시킨 후의 XRD pattern을 Fig. 1 (c)에 나타냈다. 환원 후에는 ceria의 결정성은 유지 되면서 NiO가 환원되어 Ni을 형성하는 것을 알 수 있었다.

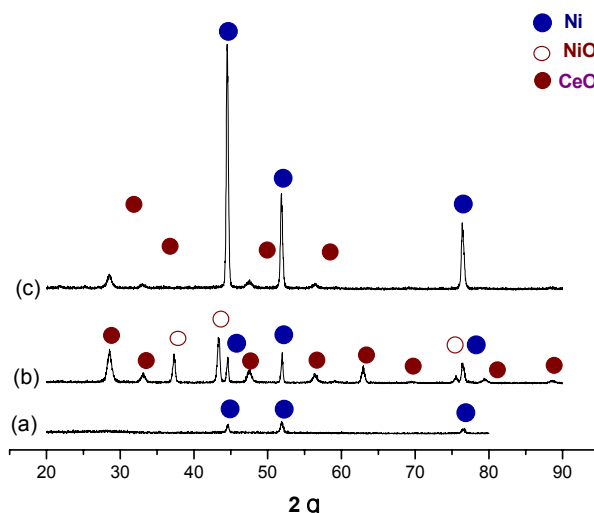


Fig. 1 XRD pattern of ceria on Ni foil after (a) electroplating, (b) oxidation and (c) reduction.

전기도금된 ceria의 morphology를 해석하기 위하여 SEM으로 ceria on Ni foil의 표면을 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 그림에서 보듯이 약 100nm 정도의 크기를 가진 ceria 입자들이 Ni foil 표면 위에 형성되어 있는 것을 확인 할 수 있다. 또한 ceria 입자는 산화와 환원 과정을 거쳐도 크기와 모양이 크게 변화하지 않는 것을 알 수 있었다.

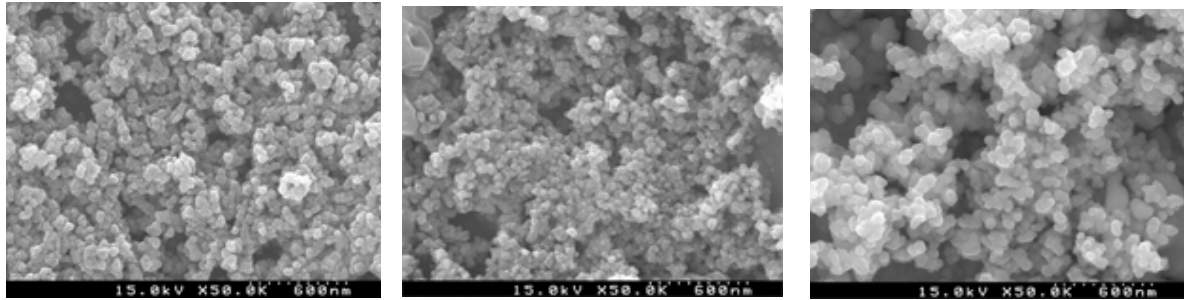


Fig. 2 SEM micrographs of ceria on Ni foil after (a) electroplating, (b) oxidation and (c) reduction.

제조된 ceria on Ni foil 촉매의 수성가스 전환 반응에 대한 활성 실험에 앞서 Ni foil의 활성 실험을 수행한 결과, 아무런 활성을 보이지 않았다. 순수한 Ni의 경우 수성가스 전환 반응에 어느 정도 활성을 보인다고 알려져 있지만 본 연구에 사용된 Ni foil의 경우에는 촉매의 비표면적이 매우 작기 때문에 CO의 전환을 측정할 수 없었다. 또한 ceria를 도금한 후 산화와 환원을 거치지 않은 무정형의 ceria를 도금한 ceria on Ni foil의 경우도 활성을 보이지 않았다. 이는 전기도금된 ceria가 산소 보유능력과 이동성이 좋은 cubic 상을 이루지 않았기 때문이라고 판단된다. 산화와 환원 공정을 거친 ceria on Ni foil 촉매의 수성가스 전환 반응에 대한 활성을 Fig. 3에 나타냈다. Ni foil이나 무정형의 ceria를 도금한 ceria on Ni foil의 경우와는 달리 cubic 상의 ceria on Ni foil 촉매는 350°C부근부터 반응 활성을 나타냈다. 온도가 증가할수록 CO 전환율은 증가하다가 450°C부근에서 최대 활성을 보여 약 96%의 CO 전환율을 보였다. 이후 500°C에서는 다시 CO 전환율이 낮아지는 것을 확인하였다. 따라서 기존의 촉매 형태인 Ni을 ceria 위에 분산시키지 않고 Ni foil 위에 ceria를 형성시켜도 촉매 활성을 가질 수 있는 것을 확인하였다.

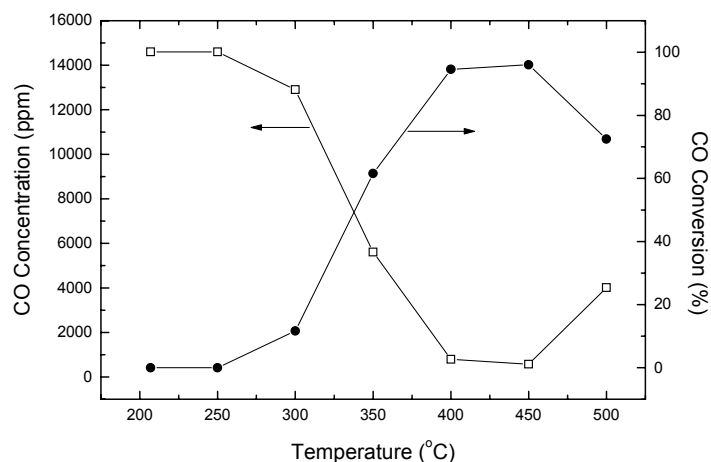


Fig. 3 WGS activity of ceria on Ni catalyst with reaction temperatures

### 결론

Ceramic 담체 위에 금속 촉매를 담지시키는 일반적인 촉매 구조가 아닌 금속 위에 ceramic을 코팅시키는 방법으로 ceria on Ni foil 촉매를 전기도금법으로 제조하였다. Cubic 상을 갖는 ceria를 Ni 위에 도금한 경우 수성가스 전환반응에 대해 높은 활성을 보이는 것을 확인하였다. 이로써 열적 안정성을 확보하는 동시에 구조촉매로 제조가 용이한 새로운 촉매 구조의 가능성을 확인하였으며 제조된 촉매의 반응 특성에 관해서는 발표에서 더 자세히 다룰 것이다.

### 참고 문헌

1. C.D. Dudfield, R. Chen, and P.L. Adcock, J. Power Sources, 86, 214 (2000).
2. Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, Appl. Catal. B., 27, 179 (2000).
3. S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte, J. Wagner, Appl. Catal. A., 215, 271 (2001).