휴대용 발전시스템 개발을 위한 백금족(PGM) 촉매의 메탄올 산화 반응 특성 비교 연구

남승원[1], 문주헌[1], 정의헌[2], 박상진[2], 심왕근[3], 문채주[2],김상채[1,*]
[1]목포대학교 환경교육과, [2]목포대학교 전기공학과, [3]전남대학교 응용화학공학과
(gikim@mokpo.ac.kr[*])

A Comparative Study of Oxidation of Methanol over Platinum Group Metal Catalysts for the Development of Portable Power System

Seung Won Nahm[1], Ju-Hun Moon[1], Eui-heang Cheang[2], Sang-Jin Park[2], Wang-Geun Shim[3], Chae-Joo Moon[2] and Sang-Chai Kim[1,*]
[1]Department of Environmental Education, Mokpo National University,
[2]Department of Electrical Engineering, Mokpo National University,
[3]School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University
(gikim@mokpo.ac.kr[*])

서론

교토의정서(Kyoto protocol) 및 기후변화협약(UNFCC)내용에 의거하여 세계 각국은 화석연료 사용으로 인한 온실가스 배출량을 점점 제한하고 있다. 따라서 이산화탄소, 메탄, 이산화질소등의 배출량이 많은 석탄 및 석유를 비롯한 화석에너지를 활용하는 것에 대해 더 많은 제약이 따를 것으로 예상되기 때문에 국내외를 막론하고 각 지역에 알맞은 신재생에너지를 개발 보급하는 것이 시급한 실정이다. 이러한 시점에서 현재의 기후 변화 및 에너지 문제를 해결할 수 있는 궁극적인 대안으로 수소를 중심으로 하는 에너지 시스템을 구축하는 방안이 급부상하고 있다. 미래 수소 경제 시대에서 친환경적인 발전장치로 집중 조명되고 있는 연료전지는 에너지 저장 및 전환의 핵심 기술이며, 이의 보급과 관련된 인프라 구축이 수소 경제 시대 실현의 근간을 이룰 것으로 전망되고 있다. 연료전지는 수소와 산소를 결합시켜 물을 만들면서 전기와 열을 만드는 청정에너지 전환 시스템으로 기존의 시스템과는 다르게 화학에너지를 전기에너지로 직접 전환하기 때문에 높은 효율을 가지고 있다 [1].

한편, IT제품 중 3C(Computer, Camcorder, Cellular phone)제품의 에너지원으로 주로 사용되고 있는 것은 리튬 이차전지(이온, 폴리머)이다. 최근 이러한 3C제품은 여러 가지 기능들이 복합화 되면서 더 많은 에너지를 요구하고 있고, 특히 충전 과정을 단축 또는 제거시키고, 장시간 사용을 요구하는 소비자가 급증하고 있다. 이밖에도 이차전지는 무게가 무거워서 휴대하기 불편할 뿐만 아니라 최근의 노트북 및 휴대전화 배터리 폭발 사고 사례에서 보듯이 폭발에 대한 우려로 인하여 사용자의 안전대책이 요구 되고 있다. 이에 새로운 요구사항을 만족시킬 수 있는 대안으로 Mobile용 연료전지 분야가 주목을 받고 있다. 이는 수 W에서 100W 미만의 용량으로 개발되고 있는데 리튬이온전지를 사용할 때 보다 장시간 사용할 수 있다는 장점과 충전하지 않아도 된다는 편리성이 있다. 이와 같이, 대체에너지원으로 주목 받고 있는 연료전지기술을 적용한 휴대용 발전시스템은 메탄올 연료 공급만으로 전기 생산이 가능하여 경제적으로 부담 없으며, 휴대가 가능하다는 장점이 있다. 이러한 발전 시스템의 도전 과제 가운데 하나는 별도의 점화원이 없이 메탄올과 촉매의 접촉에 의한 발열반응을 이용하여 연료 효율이 95%이상이 되는 Heating system을 개발하는 것이다. 따라서 이 연구에서는 메탄올 촉매히터를 적용할 수 있는 Heating system 개발을 위한 기초 과제로 상업적으로 사용되고

있는 연료전지용 촉매(Pt/Pd/Ru)와 산업용 촉매(Pt/Al_2O_3, Pd/Al_2O_3)를 이용하여 메탄올 촉매의 산화반응 특성을 비교 조사하였다.

실험

실험재료 및 특성조사

메탄올 촉매히터를 이용한 휴대용 발전시스템을 개발하기 위한 기초 연구로 이 연구에서는 현재 상업적으로 사용되고 있는 연료 전지용 촉매 1종과 실험실에서 제조한 촉매 2종을 각각 비교 대상 촉매로 사용하였다. 촉매의 결정구조는 40 kV와 20 mA 조건에서 CuK 와 Ni-filter를 사용하여 X-선 회절분석기(X-ray powder diffractometer, Rigaku, Geigerflex)로 그린 X-선 회절 패턴으로 조사하였다. 그리고 유도결합플라즈마분광법(ICP) (Perkin Elmer OPTIMA 4300D, USA)를 이용하여 실험에 사용한 각 촉매의 실제 귀금속 함량을 조사하였으며 촉매의 비표면적은 부피 흡착량 측정장치(ASAP 2020, Micromeritics, USA)를 이용하여 액체 질소온도인 77 K에서 측정한 질소 흡착등온선을 이용하여 구하였다. 실험에 사용한 각 촉매의 구성성분과 BET 비표면적을 Table 1과 Table 2에 각각 정리하였다.

Table 1. Composition of the commercial fuel cell, Pt, and Pd based catalysts.

Element (wt%)	Commercial	Pt/Al_2O_3	Pd/Al_2O_3
Pt	0.5	0.2	-
Pd	0.4	-	0.3
Ru	0.4	-	-
Ni, W, Zn	미량	-	-

Table 2. BET surface area of the commercial fuel cell, Pt, and Pd based catalysts .

	Commercial	Pt/Al_2O_3	Pd/Al_2O_3
BET(m^2/g)	167	191	66

실험 장치 및 반응 실험 방법

촉매 산화 반응 실험은 고정층 상압 유통식 반응장치를 사용하였다. 반응 장치는 크게 i) 메탄올 증기 발생부 ii) 열 시스템에 결합된 고정층 반응부 iii) 반응물과 생성물 분석을 위한 분석부로 구성되어 있다. 실험에 사용한 공기와 purge 가스로 사용한 질소는 고순도 가스를 사용하였고, 유량조절기(UNIT CO. LTD)를 이용하여 유량을 조절하였으며 유량조절기 전후에 filter와 check valve를 설치하였다. 실험에 사용한 메탄올은 저온항온조(Fisher Scientific, USA)내에 설치된 증발관을 통하여 공기에 의한 동반 증발로 반응기에 공급되도록 하였으며, 반응물의 농도(3,000 ppm)는 항온조의 온도를 변화시키고 또한 공기희석관을 설치하여 조절하였다. 그리고 희석관은 80~90 °C로 가열하여 반응물인 메탄올의 흡착을 방지하였다. 실험에 사용한 반응기는 내경 1.0 cm, 길이 35 cm인 일자형 석영관이며, PID 제어장치에 의해 전기적인 열 시스템으로 제어되도록 하였다. 촉매의 정확한 온도를 측정하기 위해 촉매 층에 K-type 열전대를 설치하였다. 반응실험은 반응기 중심부에 석영 솜을 넣고, 그 위에 약 0.3 g의 촉매를 충진하여 수행하였다. 반응온도는 촉매층의 중심부에 설치된 열전대(chromel-alumel)와 PID 온도조절기를

이용하여 30～100 °C 범위에서 조절하였다. 증발관에서 GC (Gas Chromatograph)에 이르는 각 연결관은 반응물과 생성물의 응축을 방지하기 위하여 열선으로 감아 120 °C를 유지하였다. 반응물과 생성물의 분석은 GC (GC-14A, Shimadzu, Japan)와 데이터 분석 시스템을 이용하였다.

결과 및 토론

연료전지 기술을 이용한 휴대용 발전 시스템을 성공적으로 개발하기 위해서는 무엇보다 메탄올 연료 공급만으로 전기 생산이 가능한 촉매를 찾아내는 것이 필요하다. 메탄올의 발열량은 5,049 kcal/kg으로 다른 연료에 비해 상대적으로 낮기 때문에 촉매 산화 반응을 이용하면 점화원이 없이 95%이상의 연료 효율을 갖는 열을 얻을 수 있다. 메탄올 촉매 히터를 이용한 휴대용 발전 시스템 개발을 위해 이 연구에서 사용한 상업용 촉매는 Table 1과 Table 2에 정리한 것처럼 BET 비표면적은 약 167 m^2/g이었으며, reforming을 목적으로 사용되는 Pt와 Pd가 각각 0.5 wt%와 0.4 wt% 구성되어 있었다. 또한 CO 발생 방지를 위해 사용되는 Ru이 Pd와 동일하게 0.4 wt% 정도 함유되어 있었으며, 산화반응을 촉진하기 위해 Ni, W, Zn의 성분도 미량 함유되어 있었다. Fig. 1에 이 연구에 사용한 상업용 촉매(Pt/Pd/Ru)에 대한 메탄올의 산화 반응 실험 결과를 반응 온도 40～100 ℃의 범위에서 나타내었다. 그림에 나타낸 것처럼 상업용 촉매는 반응온도 50 ℃에서 약 20%의 전화율을 보여주었으며, 반응온도 90 ℃에서 100% 전화율을 나타내었다. 한편, 메탄올 촉매 산화반응 과정에서는 C-H 결합이 깨지고 O를 포함하고 있는 나머지 화학종이 반응에 참여 하면서 CO_2와 HCOOH를 생성시킨다고 알려져 있다. 이들 물질의 선택도를 살펴보면, HCOOH는 반응온도 50 ℃에서 약 35%로 가장 높게 나타났다가 반응온도가 올라가면서 점차 감소하였으며, 메탄올의 전화율이 약 80%를 넘어서는 반응온도 70 ℃에 이르러서는 선택도가 0이 되었다. 그리고 CO_2는 반응온도 50 ℃에서 약 75%의 선택도를 보이다가 HCOOH의 선택도가 0인 반응온도 70 ℃에서 100%의 선택도를 보여 주었다. 또한 산업용 귀금속 촉매를 이용하여 상업용 촉매의 메탄올 반응특성과 비교하였다. 이 연구에 사용한 산업용 촉매의 Pt와 Pd의 함유량은 상업용 촉매에 비해 각각 2.5배, 1.3배 적었다. Fig. 2에는 실험실 촉매(Pt, Pd)에 대한 메탄올의 산화 반응 실험 결과를 반응 온도 30～60 ℃(Pt)과 90～150 ℃(Pd)의 범위에서 나타내었다. Pt 촉매의 경우(Fig.2 (a))에는 상업용 촉매보다 20 ℃ 더 낮은 반응온도 30 ℃에서 80%의 전화율을 나타내었으며, 반응온도 60 ℃에서 100%의 전화율을 보여주었다. 그리고 반응 중간 생성물인 HCOOH의 선택도는 반응온도 30 ℃에서 가장 높은 약 40%를 기록한 후 메탄올의 전화율이 약 85%를 나타낸 반응온도 40 ℃에서는 더 이상 보이지 않았다. 그리고 CO_2는 반응온도 30 ℃에서 약60%의 선택도를 보인 후, HCOOH의 선택도가 0인 반응온도 40 ℃에서 100%의 선택도를 보여 주었다. 반면 Pd 촉매의 경우(Fig.2 (b))에는 상업용 촉매에 비해 50 ℃ 높은 반응온도 100 ℃에서 약 22%의 전화율을 보이다가 반응온도 140 ℃에서 100% 전화율에 도달하였다. 그러나 상업용 촉매 및 Pt 촉매의 경우와는 다르게 반응 중간 생성 물질인 HCOOH는 확인 할 수 없었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부와 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구 결과입니다.

참고문헌

1. Rashidi, R., Dincer, I., Naterer, G.F. and Berg, P., "Performance evaluation of direct methanol fuel cells for portable applications," *J. Power. Sourc.*, **187**, 5089-516(2009).

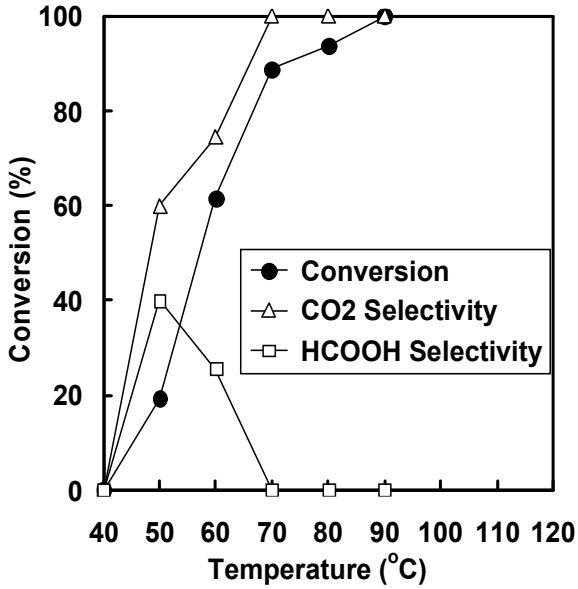
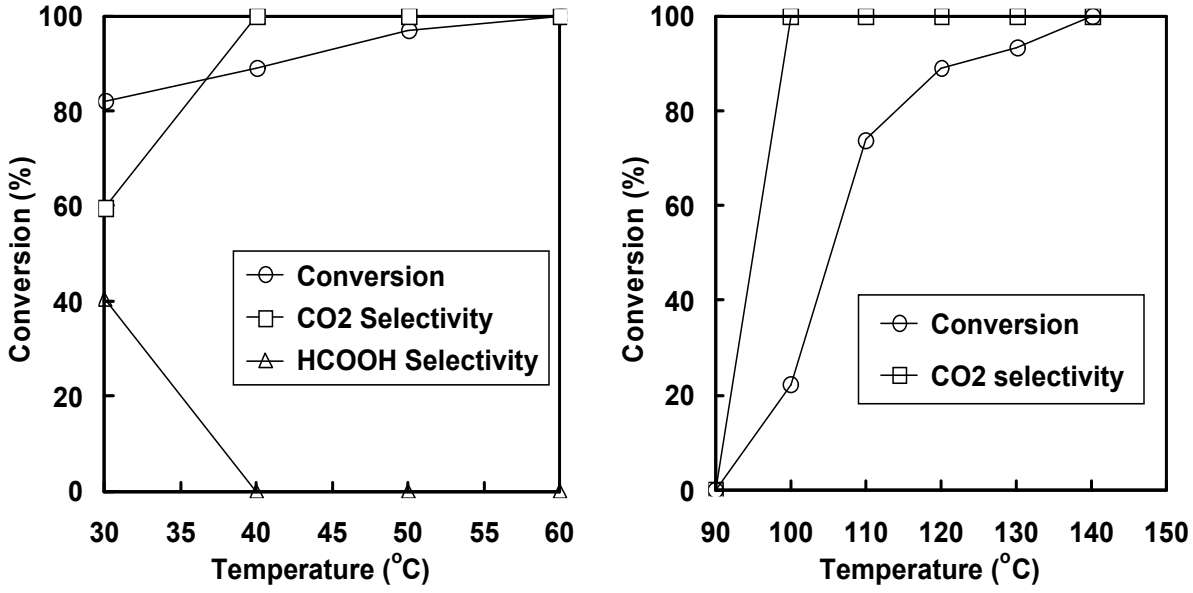


Fig. 1. Methanol conversion, CO_2, and HCOOH selectivities over Pt-Pd-Ru catalyst. (Reaction condition: catalyst weight=0.3g, methanol concentration=3,000 ppm, total flow rate= 100cc/min)



(a) (b)

Fig. 2. Methanol conversion, CO_2, and HCOOH selectivities over (a) Pt/Al_2O_3 and (b) Pd/Al_2O_3 catalyst. (Reaction condition: catalyst weight=0.3g, methanol concentration=3,000 ppm, total flow rate= 100cc/min)