

수소 및 고부가 탄소 동시 생산을 위한 Ni 기반 이중 금속 담지 촉매의 메탄 분해

김기철^{*,**} · 윤재량^{*} · 김민철^{*} · 정태성^{*} · 김우현^{*} · 이규복^{**,†} · 전상구^{*,†}

*한국에너지기술연구원
34129 대전광역시 유성구 가정로 152
**충남대학교 에너지과학기술대학원
34134 대전광역시 유성구 대학로 99
(2024년 10월 7일 접수, 2024년 10월 23일 수정본 접수, 2024년 10월 29일 채택)

Methane Decomposition over Nickel Based Bimetallic Catalyst for co-production of Hydrogen and High-value Carbon Materials

Ki Cheol Kim^{*,**}, Jae-Rang Youn^{*}, Mincheol Kim^{*}, Taesung Jung^{*}, Woohyun Kim^{*},
Kyubock Lee^{**,†} and Sang Goo Jeon^{*,†}

*Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

**Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University,

99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

(Received 7 October 2024; Received in revised from 23 October 2024; Accepted 29 October 2024)

요 약

본 연구에서 이산화탄소를 생성하지 않고 수소와 탄소를 동시 생산하는 메탄 분해 반응에서 Ni 기반 촉매에 첨가된 전이 금속이 반응 활성 및 내구성에 미치는 영향에 대해 알아보았다. 이중 금속 촉매는 침전법으로 합성된 CeO₂에 Ni 및 다른 전이 금속(Fe, Co, Cu)을 습식함침 하는 방식으로 제조 하였다. 제조된 촉매는 열중량 분석기와 튜브 퍼니스 반응기를 사용하여 반응성을 평가하였으며, 촉매 성능 및 내구성은 Ni에 Cu를 첨가한 Ni-Cu/CeO₂ 촉매에서 가장 높은 결과를 얻었다. 이러한 활성 증가의 원인을 조사하기 위하여 XRD, BET, H₂-TPR과 같은 촉매 특성 분석들을 진행하였다. 또한, 이중 금속 촉매를 사용하는 경우에 첨가하는 금속에 따라 촉매 표면에 생성되는 결정성 탄소의 특성들을 확인하였다.

Abstract – This study investigated the catalytic activity and durability of bimetallic catalysts for the methane decomposition reaction, which produces hydrogen and carbon materials without emitting carbon dioxide. The bimetallic catalysts were synthesized by the wet impregnation of Ni and other transition metals (Fe, Co, Cu) onto CeO₂, which was prepared via the precipitation method. The performance of the prepared catalysts was evaluated using thermogravimetric analysis (TGA) and a tubular furnace reactor (TFR). Among the bimetallic catalysts, Ni-Cu/CeO₂ catalysts exhibited the highest performance in terms of activity and durability. The addition of Cu to the Ni-Cu/CeO₂ catalyst resulted in improved catalytic activity and durability. To determine the synergistic effects of bimetallic metals on the catalytic activity of the CDM reaction, the catalysts were analyzed using XRD, BET, and TPR. Furthermore, the characteristics of crystalline carbon formed on the surface of the bimetallic catalysts were influenced by the type of transition metal added.

Key words: Methane decomposition, Bimetallic catalyst, Low-temperature activity, Hydrogen production, High-value carbon materials

1. 서 론

전 세계적으로 지구 온난화와 기후변화의 영향이 심각해짐에 따라 온실가스 사용을 줄이기 위한 노력으로 수소에 대한 관심이 매우 높아지고 있는 실정이다. 화석 연료를 대체할 수 있는 수소는 이산화탄소를 배출하지 않는 장점이 있어 미래의 청정에너지원으로

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kyubock.lee@cnu.ac.kr, sgjeon@kier.re.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

크게 주목 받고 있지만 생산 공정에서 배출되는 이산화탄소를 최소화하기 위한 해결 방안이 요구되고 있다. 습식 메탄 개질 반응(Steam Methane Reforming, SMR)은 현재 가장 널리 알려진 수소 생산 방식이지만 수소 생산을 위한 에너지 요구량이 많을 뿐만 아니라 공정 중에 발생하는 이산화탄소 처리를 위해서는 추가적인 공정이 필요한 단점이 있다. 이에 반해 촉매 메탄 분해(Catalytic Decomposition of Methane, CDM)기술은 메탄을 수소와 탄소로 분해하는 간단한 방법($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$)으로 반응 과정에서 이산화탄소가 생성되지 않을 뿐만 아니라 개질 반응에 비해 공정에 필요한 에너지가 적은 장점을 가지고 있다. 또한, 반응 조건을 조절하거나 특정 촉매를 사용하게 되면 다양한 분야에 활용 가능한 탄소 나노튜브(Carbon nanotubes, CNTs)를 생산할 수 있기 때문에 수소 생산 단가를 크게 낮출 수 있다[1-3].

수소와 탄소를 동시 생산하는 메탄 분해 반응에는 오래전부터 고가의 귀금속 보다는 전이 금속을 기반으로 한 다양한 촉매들이 사용되어 왔다. 최근에는 수소 생산 효율과 생성되는 탄소의 품질 향상을 위해서 활성 금속으로 전이 금속이 담지된 촉매들이 크게 주목을 받고 있다[3,4]. 특히, 담지 촉매를 사용하게 되면 1,000 °C 이상의 온도가 필요한 열분해 방식에 비해 500~800 °C의 범위 내에서 수소를 생산할 수 있으며, 다양한 결정성 탄소를 생성할 수 있다[4,5]. 그 중에서도 Ni 기반 촉매는 우수한 활성으로 인해 귀금속 촉매의 대안으로 여겨져 왔으며, 많은 연구자들에 의해 CDM 반응에 활용되어 왔다[5].

현재 메탄 기반의 수소 생산 공정에 널리 사용되고 있는 Ni 기반 촉매는 촉매 제조가 용이하고 다른 전이 금속에 비해 비교적 낮은 온도에서 활성이 뛰어나다는 장점을 가지고 있다[5]. 하지만, 600 °C 이상의 반응온도에서 탄소 침적이 증가함에 따라 촉매 비활성화가 가속화되어 촉매의 수명이 단축되는 문제가 있다[6]. 이러한 특성으로 인하여 메탄 분해 반응에서는 안정적인 수소 생산을 위한 성능을 충족시키지 못하고 있으며, 활성 금속에 형성된 탄소의 침적으로 야기되는 촉매의 비활성화를 해결하기 위한 방안이 시급히 요구되고 있는 실정이다[6,7].

이러한 문제를 개선하기 위하여 Fe, Co, 및 Cu와 같은 전이 금속을 결합시킨 이중 금속 촉매를 사용함으로써 촉매의 성능을 향상시키거나 비활성화를 방지한 연구 결과가 보고되고 있다[1,8]. 문헌에 따르면, Ni 기반 촉매에 Cu 또는 Fe를 합성하면 초기 메탄 전환율은 감소하지만 촉매의 비활성화가 지연된다[9,10]. 또한, Gao 등은 Ni과 Co를 함께 첨가함으로써 향상된 촉매 성능을 보고하였다[11]. 단일 금속이 아니라 이중 금속을 사용하게 되면 촉매 표면의 산화환원 특성뿐만 아니라 촉매 내부에 산소 결핍이 형성됨으로써 지지체와의 강한 상호 작용력을 가진다고 알려져 있다[12]. 게다가, 촉매 표면에 이중 금속 구조를 형성하게 되면 금속 입자 크기가 크게 조절되어 촉매의 탄소 침적량을 감소시킬 수 있다[7,13]. 이러한 효과는 촉매 표면에 형성되는 탄소층을 불균일하게 하여 촉매 표면을 완전히 덮지 못할 수 있다. 즉, 활성 부위를 상대적으로 적게 차단하여 Ni 단일금속을 사용했을 경우의 촉매 성능 저하와 수명에 대한 문제점을 개선할 수 있다[8,12,13,14].

기존 연구에서는 이중 금속 도입을 통한 성능 향상의 가능성만을 검토한 반면, 본 연구에서는 메탄 분해에 널리 사용되는 Ni 기반 촉매에 다른 전이 금속을 첨가하여 메탄 분해 효율과 내구성에 미치는 영향을 조사하였다. 이를 위해 적합한 담체를 선정하여 보다 효과

적인 Ni 촉매를 준비하고, Fe, Co, Cu를 첨가하여 이중 금속 촉매를 제조하였다. 특히, 제조된 이중 금속 촉매는 10 wt%에 해당하는 활성 금속만을 사용하여 저함량 촉매로 설계되었으며, 이중 금속 촉매의 성능 향상의 원인과 활성 금속에 따른 특성 및 생성된 탄소의 특성 변화를 분석하는 데 중점을 두었다. 또한, 서로 다른 단일 금속 간 결합으로 발생하는 촉매 반응 활성의 상승 효과(Synergistic effect)를 규명하기 위해 BET, XRD 및 H₂-TPR 등의 특성 분석을 수행하였으며, 수소와 함께 촉매 표면에 생성된 탄소의 형태와 결정 구조는 TEM과 라만 분석을 통해 관찰하였다.

2. 실험 방법

2-1. 촉매 제조

실험에 사용된 지지체는 CeO₂를 제외하고는 상용 시약으로 구입하였으며, CeO₂는 이전 연구에서 사용된 침전 방법으로 제조되었다[1]. 촉매 제조는 선정된 지지체에 활성금속을 습식 함침하는 방식으로 진행되었으며, Ni, Fe, Co, Cu와 같은 전이 금속이 활성물질로 사용되었다. 사용된 금속 전구체는 Ni(NO₃)₂·6H₂O (97%, JUNSEI), Fe(NO₃)₂·9H₂O (98.5%, SAMCHUN), Co(NO₃)₂·6H₂O (97%, JUNSEI), Cu(NO₃)₂·3H₂O (99%, JUNSEI)이며, 증류수에 수용액상으로 용해시킨 뒤 지지체에 함침시켰다. 함침 후에는 100 °C에서 24시간 동안 건조하였으며, 600 °C에서 4시간 동안 소성하였다. 단일 금속 촉매의 경우 금속 함량은 모두 지지체 질량 기준으로 10 wt%를 담지하였고, 이중 금속의 경우 7 wt%의 Ni과 함께 Fe, Co, Cu를 각각 3 wt%의 함량으로 담지하였다.

2-2. 특성 분석

촉매의 Brauner-Emmet-Teller(BET) 비표면적을 조사하기 위해 -196 °C에서 N₂ 흡착(BELSORP-max, BEL Japan, Inc.)을 통해 측정하였다. 또한, 촉매의 결정구조는 X선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD, CuK α 방사선)로 분석하였다(D/MAX-2500, Rigaku). 촉매 내 금속 입자의 크기는 CO 화학흡착(CO chemisorption, BELCAT-B, MicrotracBEL Corp.) 법을 이용하여 분석하였다. 촉매는 500 °C에서 1시간 동안 H₂로 전처리되었고, 화학흡착된 CO의 양은 CO pulse를 사용하여 50 °C에서 측정되었다. 생성된 탄소의 구조특성은 Raman 분광기(NRS-5100, JASCO Co.)를 사용하여 분석되었고, Nd-YAG 레이저의 532 nm 파장을 이용하였다.

주사 전자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM; Regulus 8220, HITACHI)과 투과 전자 현미경(Field Emission Transmission electron microscopy, FE-TEM; F200, JEOL)은 촉매에 형성된 탄소 물질의 형태를 조사하기 위해 수행되었다. 그리고 원소 및 미세 구조를 관찰하기 위해 에너지 분산 X-선 분광법(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX; F200, JEOL)을 사용하였다.

2-3. 촉매 활성 평가

촉매를 이용한 메탄 분해 반응 실험은 Fig. 1에 나타난 열 중량 분석기(Thermogravimetric Analyzers, TGA)와 튜브 퍼니스 반응기(Tubular furnace reactor, TFR)에서 진행되었다. 분해 반응 및 촉매 환원을 위하여 고순도의 H₂, N₂, CH₄을 공급할 수 있도록 구성하였으며, 유량 조절장치(Mass Flow Controller, MFC)를 사용하여 실험 조건의 농도와 유량을 조절하였다. 분해 반응에 사용된 모든

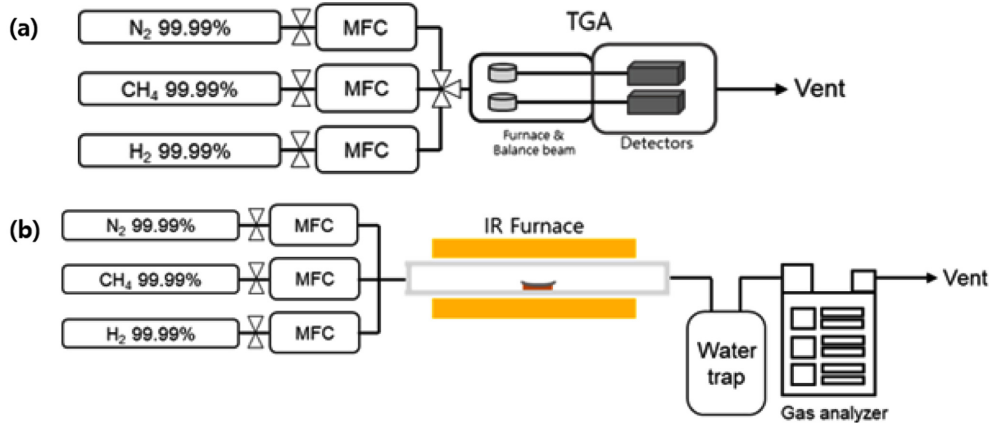


Fig. 1. Schematic diagram of each experimental setup: (a) TGA and (b) TFR.

촉매는 반응을 시작하기 전에 500 °C에서 1시간동안 수소 환원과정을 거친 후 사용되었으며, 분해 반응에 사용된 CH₄은 N₂와 1:1의 비율로 혼합되어 공급되었다. TGA에서는 반응온도에 따라 촉매의 활성 비교실험을 진행하였으며, 촉매의 비활성 정도를 파악하기 위한 내구성 실험은 튜브 퍼니스 반응기에서 6시간 동안 실시되었다. 또한, 탄소 수율 및 메탄 전환 속도는 각각 Equation (1)과 Equation (2)를 이용하여 계산되었다. Equation (2)에서 m_{cat} 은 반응에 사용된 촉매 무게(g)이며, $F_{CH_4,in}$ 은 MFC를 통해 유입되는 메탄의 유량을 의미하며, $F_{CH_4,out}$ 은 질소를 포함한 전체 유량에서 (N_{2, in})/(N_{2, out})와 가스분석기에서 측정되는 CH₄ Vol%를 곱한 값이다.

$$\text{Carbon yield (wt\%)} = \frac{\text{Catalyst + carbon (g)} - \text{Catalyst (g)}}{\text{Catalyst (g)}} \quad (1)$$

$$\text{Methane conversion rate (mmol/g}_{cat} \cdot \text{min)} = \frac{F_{CH_4,in} - F_{CH_4,out}}{\left(\frac{22.4 \text{ mL}}{1 \text{ mmol}}\right) \times m_{cat}} \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 메탄 분해 반응

Fig. 2은 다양한 니켈 기반 촉매들의 CDM 반응결과를 보여주고 있다. 준비된 촉매들은 TGA에서 10% H₂/N₂를 통해 500 °C에서 1시간동안 환원과정을 거친 후, 반응 가스로 50% CH₄/N₂를 사용한 반응실험은 360 L_{CH₄}/g_{cat}·h의 WHSV조건으로 600 °C의 반응온도에서 1시간 동안 진행되었다. 우선적으로, Ni 금속에 가장 적합한 지지체를 선정하기 위해 산화 세륨(CeO₂), 알루미늄(Al₂O₃), 실리카(SiO₂), 및 산화 란타넘(La₂O₃) 지지체에 Ni를 담지하여 사전 테스트를 수행하였다. Fig. 2(a)는 Ni/CeO₂, Ni/Al₂O₃, Ni/SiO₂, 그리고 Ni/La₂O₃ 촉매에 대한 CDM 반응 후 생성되는 탄소의 수율을 나타낸 그림으로 이를 통해 지지체 종류에 따른 촉매 활성을 비교하였다. 대부분의 촉매들이 600 °C에서는 낮은 메탄 분해 활성을 보이는 데에 반해 특이하게도 Ni/CeO₂ 촉매만이 167 wt%로 가장 높은 탄소 수율을 나타내었다. 이처럼 CeO₂를 지지체로 한 촉매의 탄소 수율은 다른 촉매들에 비해 최소 5배 이상으로 메탄 분해를 위한 촉매 활성이 다른 지지체를 이용하였을 때보다 유리한 것을 확인할 수 있었다. 따라서, CeO₂를 지지체로 Ni를 담지한 촉매에

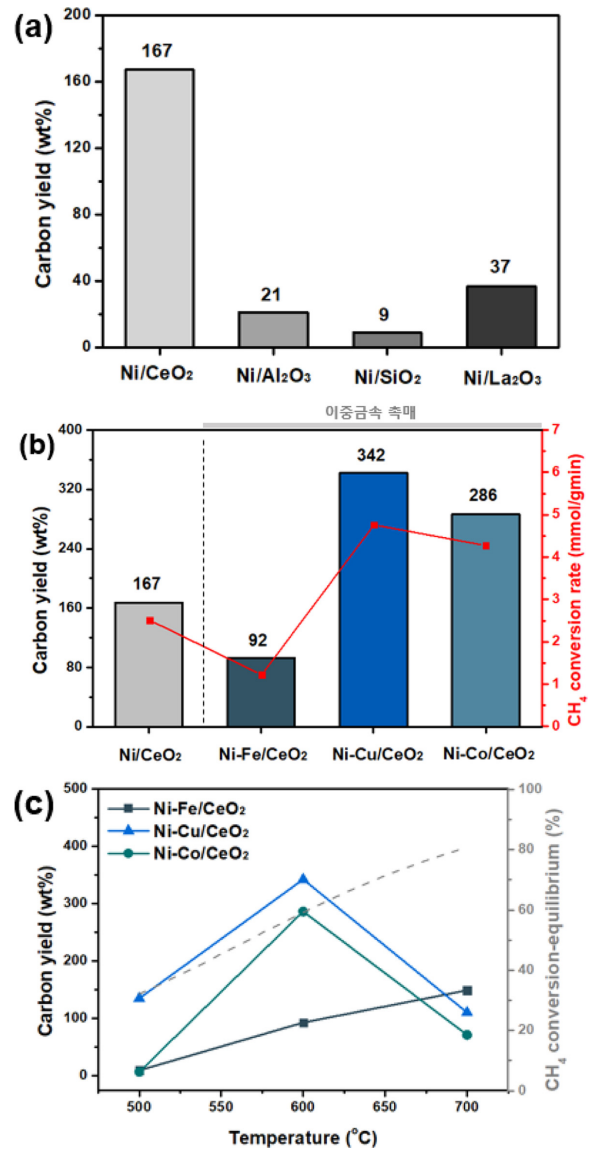


Fig. 2. Carbon yield obtained via methane decomposition: (a) Comparison of carbon yields by support type, (b) Carbon yield and methane conversion of bimetallic catalysts, and (c) Carbon yield and equilibrium conversion rate of methane according to the temperature of bimetallic catalysts.

철(Fe), 구리(Cu), 및 코발트(Co)를 함께 담지하여 CDM 반응에 적합한 조합을 결정하였다.

Fig. 2(b)는 Ni 금속에 다른 전이 금속을 첨가하여 이중 금속 촉매로 제조한 Ni-Fe/CeO₂, Ni-Cu/CeO₂ 그리고 Ni-Co/CeO₂ 촉매들의 탄소 수율을 비교하여 이중 금속 촉매의 효과를 보여준다. 이중 금속 촉매 중에서 Ni-Fe/CeO₂ 촉매는 92 wt%의 탄소 수율을 나타내어 Ni/CeO₂ 촉매보다 낮은 활성을 보였지만, Ni-Cu/CeO₂와 Ni-Co/CeO₂ 촉매는 Ni/CeO₂ 촉매보다 더 높은 탄소 수율을 보였다. 특히, Ni-Cu/CeO₂ 촉매는 342 wt%의 탄소 수율을 나타내어 이중 금속 촉매 중 가장 높은 활성을 나타내었다. 또한, Ni/CeO₂ 촉매의 메탄 분해율은 약 2.5 mmol/g·min 이며, Ni-Cu/CeO₂ 촉매의 메탄 분해율은 약 5 mmol/g·min인 것을 확인할 수 있으며, 이는 Cu를 첨가함으로써 메탄 분해율이 약 2배가 향상된 것을 알 수 있다.

Fig. 2(c)는 반응온도가 이중 금속 촉매의 성능에 미치는 영향을 확인하기 위해 500~700 °C 범위에서 수행한 결과이다. 500 °C의 저온 조건에서 낮은 활성을 보였던 Ni-Fe/CeO₂ 촉매는 반응 온도가 700 °C로 증가함에 따라 탄소 수율도 증가하는 경향을 보인다. 반대로, Ni-Cu/CeO₂와 Ni-Co/CeO₂ 촉매의 탄소 수율은 600 °C에서 최대 활성을 나타내며, 그 이상의 반응 온도에서는 상당히 감소된 촉매 활성을 확인할 수 있다. 반응 평형의 관점에서는 더 높은 반응 온도에서 메탄 열분해가 선호되지만, 대부분의 니켈 기반 촉매는 600~700 °C 사이의 온도에서 우수한 활성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 고온에서 Ni 기반 촉매가 비활성화 되는 주된 이유는 활성 부위의 소결 또는 탄소 생성물에 의한 활성 부위의 막힘 현상으로 파악된다[13-15]. 이들은 최적 온도 선정의 중요한 요소라고 할 수 있으며, 촉매들의 반응 특성 결과에서 알 수 있듯이 CDM 반응의 최적 반응 온도는 600 °C로 확인되었다. 이와 같이 이중 금속의 효과를 최대한 활용하기 위해서는 기존 CDM 반응 온도에 비해 낮은 온도에서 반응을 진행시켜야 되기 때문에 이러한 이중 금속 촉매의 도입은 에너지 비용 관점에서도 매우 장점이 될 수 있다.

CDM 반응에서는 고부가가치 탄소 물질과 더불어 지속적인 수소 생산이 중요하므로 촉매에 대한 장기 반응 실험이 필수적이다. Fig. 3는 600 °C의 반응온도에서 수행한 이중 금속 촉매들에 대한 장기 반응 실험 결과를 나타낸 그림이다. 모든 촉매는 공급 가스인 메탄 혼합 가스가 주입되자마자 즉시 촉매 반응이 시작된다. 하지만, Ni/CeO₂ 촉매는 60 분, Ni-Fe/CeO₂ 촉매의 경우 30 분 이후에 빠르게 활성을 잃었다. Ni-Co/CeO₂ 촉매는 상대적으로 활성이 느리게 감소되기는 하였지만, 2 시간 이후에 활성은 초기 활성보다 촉매 성능이 저하된 것을 확인할 수 있다. 이와 반대로, Ni-Cu/CeO₂ 촉매는 5 시간이 지나도록 촉매 성능이 유지되며 안정적인 메탄 전환율을 확인할 수 있었다.

메탄 분해 반응에서 이중 금속의 효과는 촉매에 따라 상이하며, 그 중 Ni-Cu/CeO₂ 촉매가 단일 금속 촉매보다 크게 향상된 탄소

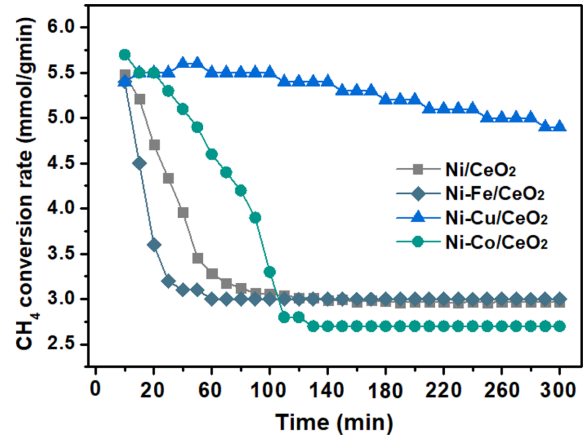


Fig. 3. Long-term activity tests obtained via decomposition of methane over bimetallic catalysts at 600 °C.

수율을 나타내었다. 따라서, Ni/CeO₂에 Fe, Cu 및 Co가 첨가됨으로써 나타나는 효과에 주목하여 BET, XRD, 및 H₂-TPR 분석을 진행하였다. 또한, 메탄 분해 후 형성된 탄소 물질에 대한 정보를 얻기 위하여 SEM, TEM, 그리고 Raman 분석을 수행하였다.

3-2. 촉매 특성 분석

Table 1에 Ni/CeO₂ 및 이중 금속 촉매들의 비표면적을 요약하여 나타내었다. 비표면적은 Ni/CeO₂ 촉매에 비해, Fe, Cu 그리고 Co를 첨가하였을 때 감소되는 경향을 보였으며, 이는 촉매 활성과는 무관하게 나타났다. 이로 미루어 메탄 분해 반응에 비표면적이 미치는 영향은 없는 것으로 판단된다.

Fig. 4은 10% H₂/Ar로 1시간 동안 환원된 Ni/CeO₂, Ni-Fe/CeO₂,

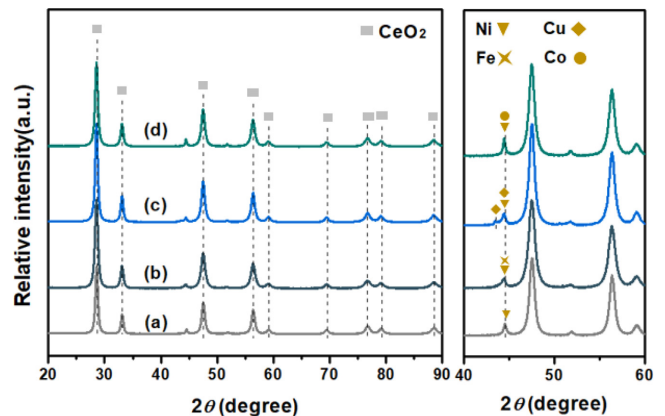


Fig. 4. X-ray diffraction (XRD) patterns of the reduced catalysts: (a) Ni/CeO₂, (b) Ni-Fe/CeO₂, (c) Ni-Cu/CeO₂, and (d) Ni-Co/CeO₂.

Table 1. Textural properties and carbon material properties of the prepared catalysts

Catalyst	BET surface area [m ² ·g ⁻¹]	Ni particle size ^a [nm]	Ni dispersion ^a [%]	I _D /I _G ratio of CNTs ^b
Ni/CeO ₂	39.5	35.5	2.84	0.92
Ni-Fe/CeO ₂	31.6	21.2	4.76	0.93
Ni-Cu/CeO ₂	34.0	51.1	1.98	1.49
Ni-Co/CeO ₂	31.7	23.8	4.25	1.04

^aEstimated by CO chemisorption.

^bEstimated by Raman spectroscopy.

Ni-Cu/CeO₂ 및 Ni-Co/CeO₂ 촉매들의 XRD 패턴을 보여준다. 모든 촉매들은 주로 CeO₂의 입방형 구조(JCPDS 64-0394)에 해당하는 특성 피크를 나타내고 있으며, 금속상에 기인한 회절 피크도 각 촉매의 스펙트럼에서 확인하였다[1,15]. 적은 담지량으로 인해 CeO₂ 피크에 비해 상대적으로 작았지만, 촉매 표면에 명확한 금속상 (metallic phase)이 존재하는 것을 알 수 있다. Ni/CeO₂ 촉매에서는 약 44°의 2θ 값에서 metallic Ni (JCPDS 04-0850)에 해당하는 회절 피크가 발견되었으며, metallic Fe (JCPDS 01-087-0721), metallic Cu (JCPDS 003-1018), 및 metallic Co (JCPDS 1-1255)를 첨가함에 따라 해당 피크의 위치가 이동되는 것을 관찰할 수 있었다 [1,16,17,18]. 이는 촉매 표면에서 Ni과 첨가된 이중 금속 원소들 간의 합금 형성을 의미한다. 특히, Ni-Cu/CeO₂ 촉매에서는 metallic Cu에 대한 회절 피크가 추가로 관찰되어 합금상과 단일 금속상이 함께 공존하는 복합적인 형태인 것으로 해석된다[19].

CO 화학 흡착 분석에 따르면, Ni-Cu/CeO₂ 촉매의 금속 입자 크기가 다른 이중 금속 촉매들에 비해 비교적 큰 입자를 가졌다 (Table 1). 입자 사이즈가 약 20-25 nm인 Ni-Fe/CeO₂와 Ni-Co/CeO₂에 비해 Ni-Cu/CeO₂ 촉매는 51 nm의 금속 입자가 확인되었다. Wang 등은 금속 입자 크기는 촉매 반응에 영향을 미치는 주요 요인 중 하나라는 것이 밝혀졌다[20]. 작은 금속 입자가 있는 촉매는 메탄 분해 후 형성되는 탄소로 인하여 활성점이 덮여지므로 상대적으로 빠르게 비활성화 될 수 있다. 이러한 이론을 바탕으로, 다른 이중 금속 촉매와 비교하여 큰 입자를 가진 Ni-Cu/CeO₂ 촉매가 탄소 수율의 향상뿐만 아니라 장기 반응 테스트에서도 촉매 활성을 오래 유지할 수 있었던 것으로 판단된다. 하지만, 반응성과 완벽히 일치하지는 않으므로 다른 화학적 특성과 복합적으로 확인해 볼 필요가 있다.

촉매의 환원성을 조사하기 위해 H₂-TPR 분석을 수행하였으며, 그 결과는 Fig. 5에 표시되어 있다. 단일 금속 촉매인 Ni/CeO₂는 220 °C 및 301 °C에서 NiO 종의 환원이 발생하였고, CeO₂의 환원에 해당하는 피크가 331 °C에서 추가로 관찰되었다. 이러한 환원 피크는 Ni-Fe/CeO₂ 촉매에서 높은 온도로 이동하였는데 이는 Ni과 Fe 사이의 강한 상호 작용에 의해 입자의 성장이 억제되었거나 환원을 방해한 것으로 추측된다. Ni-Co/CeO₂는 환원 온도의 변화가 상대적으로 적은 것으로 보이며, 합금 형성으로 인한 약간의 온도

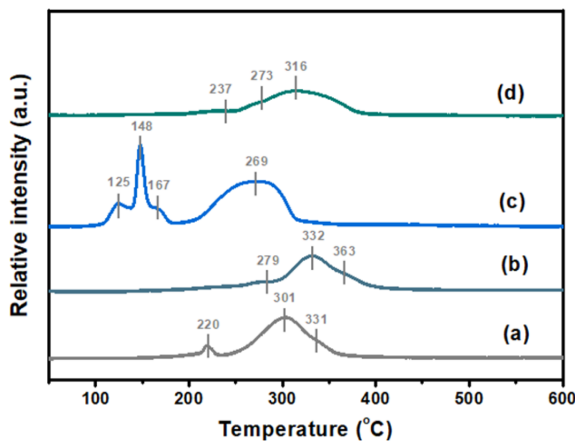


Fig. 5. H₂ temperature-programmed reduction (TPR) of the (a) Ni/CeO₂, (b) Ni-Fe/CeO₂, (c) Ni-Cu/CeO₂, and (d) Ni-Co/CeO₂ catalysts.

변화만 확인되었다. Ni-Co/CeO₂ 촉매가 합금을 형성하여 화학적인 변화를 통해 반응성과 안정성에 영향을 미쳤을 것으로 판단된다 [1,4,17]. 반면에, Ni-Cu/CeO₂는 상대적으로 낮은 온도에서 환원 피크가 발견되었다. 200 °C 보다 낮은 온도에서 나타난 피크는 CuO 종이 Cu 금속상으로의 환원 때문인 것으로 판단되며, 269 °C는 지지체에 약하게 결합된 NiO의 환원피크에 해당한다. 이는 Cu 종의 첨가로 인해 metallic 형태로 환원하는 데 필요한 에너지가 줄어들어 환원 피크가 저온으로 이동한 것으로 보인다. 또한, Ni에 Cu를 결합하면 합금화에 의해 촉매 표면의 전자 구조 및 밀도가 변화가 된 것으로 보인다[21]. Ni과 Cu 사이의 전자 이동이 일어나면서 촉매 표면의 전자 밀도가 변화하고, 이는 흡착된 메탄 분자의 결합 에너지를 불안정하게 하여 분해 반응을 용이하게 한다[22,23]. 따라서 이러한 환원특성의 변화가 이중 금속 촉매, 특히 Ni에 Cu를 결합시키는 경우에 메탄 분해 반응 속도를 증가시키는 요인 중 하나인 것으로 판단된다.

3-3. 카본 생성 특성

촉매 표면에 생성된 탄소 물질의 결정성과 흑연화에 대한 정보를 얻기 위해 라만 분광법을 수행하였고, 라만 분광법은 비정질 탄소와 CNTs의 존재를 구별하는 데 필요한 정보를 제공한다. Fig. 6에는 600 °C에서 반응한 Ni/CeO₂ 촉매와 이중 금속 촉매에 대한 라만 스펙트럼을 나타내고 있으며, 그림에서 알 수 있듯이 Ni 촉매 뿐만 아니라 이중 금속의 종류와 상관없이 밴드 위치의 변화는 관찰되지 않았다. 이는 조사된 모든 촉매가 동일한 특성과 형태를 가진 탄소를 생성한다는 것을 의미하며, 이러한 결정성 탄소는 CNTs로 판단된다.

Fig. 6를 살펴보면 D 밴드와 G 밴드에 위치한 라만 스펙트럼을 관찰할 수 있는데 이러한 스펙트럼을 이용하면 촉매에 형성된 CNTs의 흑연화 정도를 알 수 있다. 1340 cm⁻¹의 D 밴드는 sp³ 혼성화된 탄소 원자의 진동에 기인한 무질서한 탄소종에 의한 것이고, 1572 cm⁻¹의 G 밴드는 정렬된 흑연 구조에서 sp² 혼성화된 탄소 네트워크의 C-C 스트레칭 진동에 해당한다[1,2]. D 및 G 밴드의 피크 강도 비율(I_D/I_G)은 촉매에 증착된 CNTs의 결정성에 대한 정보를 제공하며, I_D/I_G 비율이 낮을수록 흑연화된 탄소의 양이 증가하고 결정성은 더 높음을 의미한다[24,25].

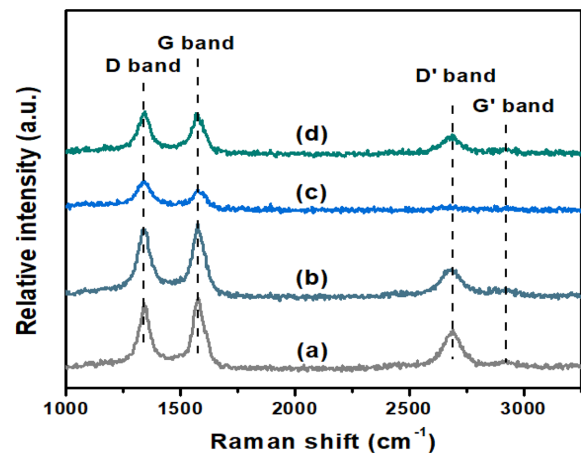


Fig. 6. Raman spectra of the carbon produced at 600 °C over (a) Ni/CeO₂, (b) Ni-Fe/CeO₂, (c) Ni-Cu/CeO₂, and (d) Ni-Co/CeO₂ catalysts.

Table 1에는 모든 촉매에 대한 I_D/I_G 비율이 계산되어 있으며, I_D/I_G 비율은 Ni과 결합된 금속의 종류에 따라 크게 영향을 받는다는 것을 보여준다. 이 중에서도 Ni-Cu/CeO₂ 촉매의 I_D/I_G 비율(1.49)은 Ni/CeO₂(0.92)와 비교하여 크게 증가된 값을 나타낸다. 이는 이중 금속 속으로 CDM 촉매의 성능이 향상된다 할지라도 CNTs의 결정성이 항상 좋아지는 것은 아니라는 것을 의미한다. 보고된 바에 의하면, 일반적으로 반응속도가 느릴수록 결정성이 높아지는데, 이는 성장

속도가 느릴수록 결함이 없고 안정적인 결정 구조가 형성되기 때문이다[26,27]. 그러므로 메탄 분해 속도가 가장 높게 나타났던 Ni-Cu/CeO₂ 촉매의 낮은 CNTs 결정성은 합리적인 결과로 해석될 수 있다.

라만 분광법에서 확인한 탄소 특성을 기반으로 하여 SEM 및 TEM 분석에서 촉매 상에 성장된 탄소질 물질의 구조와 직경을 확인하였다. 모든 촉매의 탄소 생성물은 탄소 나노 섬유 형태의 형

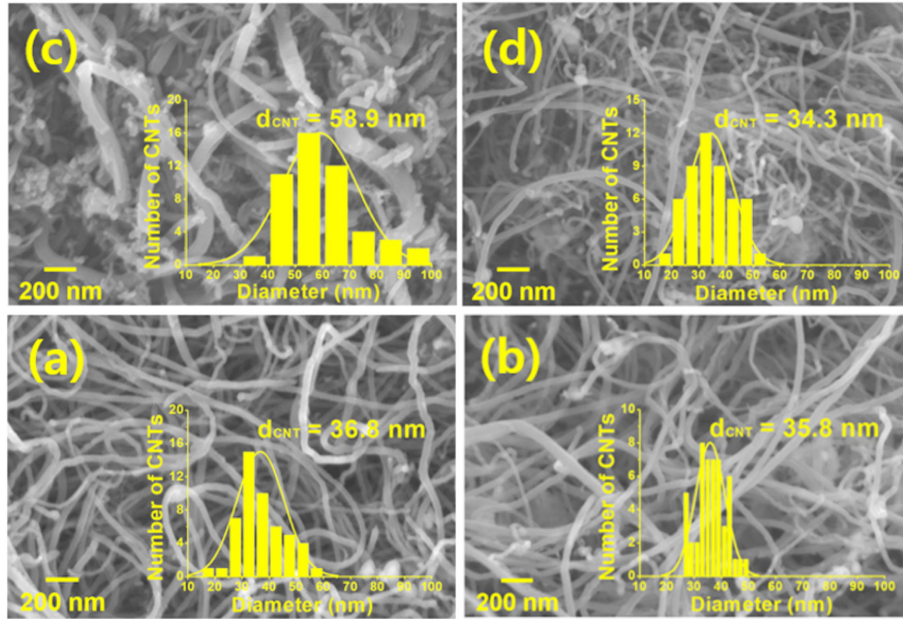


Fig. 7. Size distribution graphs presented using SEM images of (a) Ni/CeO₂, (b) Ni-Fe/CeO₂, (c) Ni-Cu/CeO₂, and (d) Ni-Co/CeO₂ catalysts.

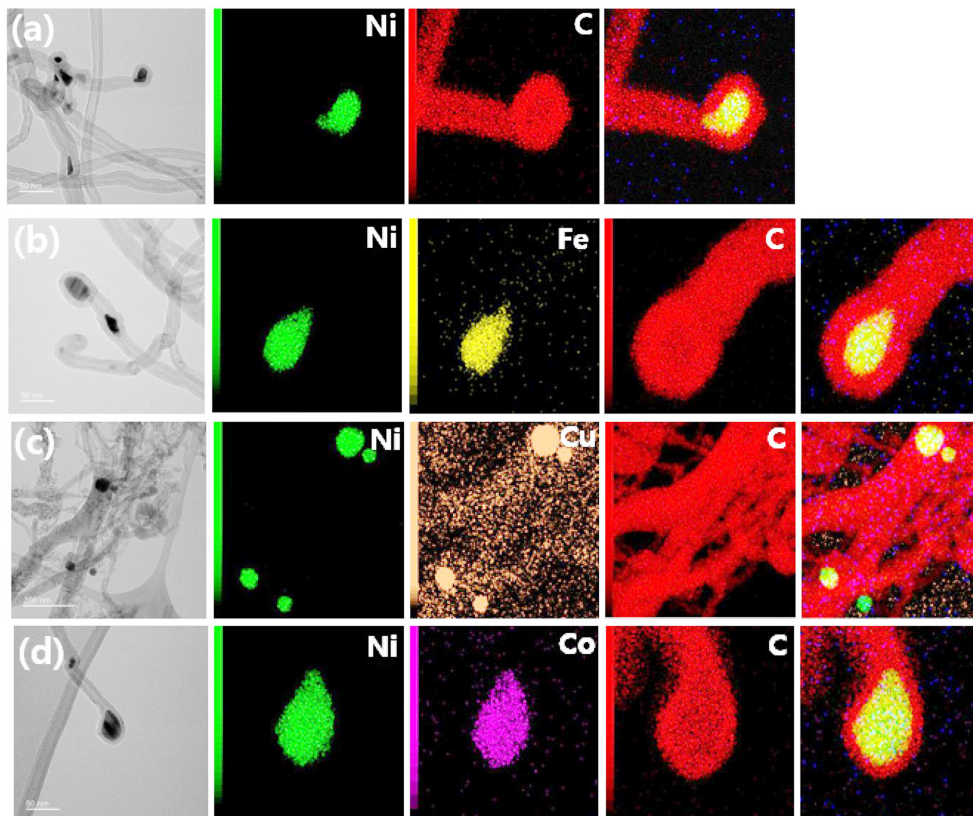


Fig. 8. TEM-EDX mapping of CNTs grown on the (a) Ni/CeO₂, (b) Ni-Fe/CeO₂, (c) Ni-Cu/CeO₂, and (d) Ni-Co/CeO₂ catalysts.

성되었음을 Fig. 7에서 볼 수 있다. Fig. 7은 600 °C에서 성장된 탄소질 물질을 나타내며, 외경 분포도 또한 나타내었다. Ni/CeO₂ 촉매는 외경이 약 15-60 nm(평균 36.8 nm) 범위의 CNTs가 넓게 분포되었고, Ni-Fe/CeO₂ 및 Ni-Co/CeO₂ 촉매들의 경우에도 외경이 약 25-50 nm(각각 평균 35.8 및 34.3 nm) 범위의 CNTs가 주로 분포되어 있었다. 반면에, Ni-Cu/CeO₂ 촉매 위에 성장한 CNTs는 약 40-100 nm(평균 58.9 nm) 범위에 집중되어 있으며, 평균 외경이 Ni/CeO₂에 비해 훨씬 큰 것으로 관찰되었다. 이는 Cu를 첨가하면 CNTs 크기에 상당한 영향을 미친다는 것을 나타낸다. Fig. 8 TEM 이미지에서 확인할 수 있듯이, 작은 금속 입자가 성장된 CNTs에 묻혀 있는 것을 관찰할 수 있었다. 문헌에 따르면, 촉매 반응 동안 노출된 활성물질이 준액체 상태의 금속 카바이드 종으로 변형된다 [28,29]. 이 과정에서 여러 조각의 금속 카바이드가 CNTs 구조에 통합될 수 있다. 따라서, 다른 촉매들에 비해 금속 입자의 크기가 상대적으로 큰 Ni-Cu/CeO₂ 촉매는 큰 외경 크기를 가지는 CNTs가 촉매 표면에 생성 된다.

4. 결 론

본 연구는 Ni 기반 촉매에 다른 금속을 첨가하여 형성된 이중 금속으로 인하여 메탄 분해 효율 향상 및 내구성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 수행되었다. 선정된 CeO₂ 지지체에 Ni과 다른 전이 금속을 함침하여 메탄 분해 반응 실험을 진행하여 다음과 같은 결론을 얻었다. Ni/CeO₂ 촉매에 다른 전이 금속을 함께 담지하면 금속간의 상호 작용으로 인하여 이중 금속 합금이 형성되는 것을 XRD 분석을 통해 확인하였다. 특히, 전이 금속 중에서 Cu를 첨가하는 경우에 촉매 표면의 환원 특성이 변하게 되어 낮은 반응온도에서 우수한 분해 효율을 나타냈으며, 내구성이 크게 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한, 수소 생성과 더불어 촉매 표면에 형성되는 탄소는 CNTs와 같은 고부가 결정성 탄소가 형성되는 것을 확인하였으며, 탄소 수율은 Ni-Cu/CeO₂에서 가장 높게 나타났지만 결정성 탄소의 품질은 단일 금속 촉매에 크게 미치지 못하는 것을 확인하였다. 따라서, 본 연구를 통해 이중 금속 촉매에서는 메탄 분해 속도와 탄소 생성물의 결정성 간의 상관관계를 고려하여 최적의 첨가 금속을 선정해야 한다는 결론을 도출하였다.

감 사

이 연구는 한국에너지기술연구원(C4-2404) 지원으로 수행한 연구과제의 결과입니다. 또한 이 연구는 충남대학교(교육·연구 및 학생지도비)에 의해 지원되었습니다.

References

1. Youn, J., Kim, M., Kim K., Kim, M., Jung, T., Go, K., Jeon, S. and Kim W., "Highly Efficient Co-added Ni/CeO₂ Catalyst for co-production of Hydrogen, and Carbon Nanotubes by Methane Decomposition," *Fuel Process. Technol.*, **263**, 108130(2024).
2. Kim, M., Park, S., Kim, K., Kim, W., Nam, S., Go, K. and Jeon, S., "Fabrication of Carbon Nanotube with High Purity and Crystallinity by Methane Decomposition over Ceria-supported Catalysts," *J. Ind. Eng. Chem.*, **119**, 315-326(2023).
3. Li, Y., Zhong, B., Tang, X., Xu, Y. and Shen, W., "Hydrogen Production from Methane Decomposition over Ni/CeO₂ Catalysts," *Catal. Commun.*, **7**(6), 380-386(2006).
4. Ay, H. and Üner, D., "Dry Reforming of Methane over CeO₂ Supported Ni, Co and Ni-Co Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **179**, 128-138(2015).
5. Matsumura, Y. and Nakamori, T., "Steam Reforming of Methane over Nickel Catalysts at Low Reaction Temperature," *Appl. Catal. A: Gen.*, **258**(1), 107-114(2004).
6. Wang, D., Littlewood, P., Marks, T., Stair, P. and Weitz, E., "Coking can Enhance Product Yields in the Dry Reforming of Methane," *ACS Catalysis*, **12**(14), 8352-8362(2022).
7. Guharoy, U., Reina, T., Liu, J., Sun, Q., Gu, S. and Cai, Qiong., "A Theoretical Overview on the Prevention of Coking in Dry Reforming of Methane Using Non-precious Transition Metal Catalysts," *J. CO₂ Util.*, **53**, 101728(2021).
8. Wang, Y., Zhang, Y., Zhao, S., Zhu, J., Jin, L. and Hu, H., "Preparation of Bimetallic Catalysts Ni-Co and Ni-Fe Supported on Activated Carbon for Methane Decomposition," *Carbon Resour. Convers.*, **3**, 190-197(2020).
9. Rategarpanah, A., Meshkani, F., Wang, Y., Arandiyan, H. and Rezaei, M., "Thermocatalytic Conversion of Methane to Highly Pure Hydrogen over Ni-Cu/MgO·Al₂O₃ Catalysts: Influence of Noble Metals (Pt and Pd) on the Catalytic Activity and Stability," *Energy Convers. Manag.*, **166**, 268-280(2018).
10. Tezel, E., Figen, H. E. and Baykara, S. Z., "Hydrogen Production by Methane Decomposition Using Bimetallic Ni-Fe Catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**(20), 9930-9940(2019).
11. Gao, B., Wang, I-W., Ren, L. and Hu, J., "Catalytic Methane Decomposition over Bimetallic Transition Metals Supported on Composite Aerogel," *Energy Fuels*, **33**(9), 9099-9106(2019).
12. Bonet, F., Grugeon, S., Dupont, L., Urbina, R., Guery, C. and Tarascon, J., "Synthesis and Characterization of Bimetallic Ni-Cu Particles," *J. Solid State Chem.*, **172**(1), 111-115(2003).
13. Murtaza A. Khan., Mohamed S. Challiwal., Anuj V. Parakash., Nimir O. Elbashir., "Conceptual Modeling of a Reactor Bed of a Nickel-copper Bi-metallic Catalyst for Dry Reforming of Methane," *Chem. Eng. Sci.*, **267**(5), 118315(2023).
14. Lin, S., Wang, J., Mi, Y., Yang, S., Wang, Z., Liu, W., Wu, D. and Peng, H., "Trifunctional Strategy for the Design and Synthesis of a Ni-CeO₂@SiO₂ Catalyst with Remarkable Low-temperature Sintering and Coking Resistance for Methane Dry Reforming," *Chin. J. Catal.*, **42**(10), 1808-1820(2021).
15. Zhang, C., Li, S., Wu, G. and Gong, J., "Synthesis of Stable Ni-CeO₂ Catalysts via Ball-milling for Ethanol Steam Reforming," *Catalysis Today*, **233**(15), 53-60(2014).
16. Cai, J., Jiang, F. and Liu, X., "Exploring Pretreatment Effects in Co/SiO₂ Fischer-Tropsch Catalysts: Different Oxidizing Gases Applied to Oxidation-reduction Process," *Appl. Catal. B: Environ.*, **210**, 1-13(2017).
17. Tsiotsias, A. I., Charisiou, N. D., Yentekakis, I. V. and Goula, M. A., "Bimetallic Ni-Based Catalysts for CO₂ Methanation: A Review," *MDPI. Nanomaterials.*, **11**(1), 28(2020).
18. Luisetto, I., Tuti, S. and Bartolomeo, E. D., "Co and Ni Supported on CeO₂ as Selective Bimetallic Catalyst for Dry Reforming of Methane," *Int. J. Hydrogen Energy.*, **37**(21), 15992-15999(2012).
19. Kang, W., Guo, H. and Varma, A., "Noble-metal-free NiCu/CeO₂

- Catalysts for H₂ Generation from Hydrous Hydrazine,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **249**(15), 54-62(2019).
20. Wang, Y., Wang, H., Dam, A., Xiao, L., Qi, Y., Niu, J., Yang, J., Zhu, Y., Holmen, A. and Chen, De., “Understanding Effects of Ni Particle Size on Steam Methane Reforming Activity by Combined Experimental and Theoretical Analysis,” *Catalysis Today*, **355**(15), 139-147(2020).
 21. Moliner, R., Echevoyen, Y., Suelves, I., Lázaro, M. and Palacios, J., “Ni–Mg and Ni–Cu–Mg Catalysts for Simultaneous Production of Hydrogen and Carbon Nanofibers: The Effect of Calcination Temperature,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 1719-1728 (2008).
 22. Schoemaker, S. E., Bismeyer, S., Wezendonk, D. F. L., Meeldijk, J. D., Welling, T. A. J. and de Jongh, P. E., “Balancing Act: Influence of Cu Content in NiCu/C Catalysts for Methane Decomposition,” *Mater. Adv.*, **5**, 4251-4261(2024).
 23. Kim, M.-J., Lee, S.-J., Ryu, I.-S., Jeon, M.-W., Moon, S.-H., Roh, H.-S. and Jeon, S. G., “Catalytic Decomposition of N-O over Cobalt-based Spinel Oxides: The Role of Additives,” *Mol. Catal.*, **442**, 202-207(2017).
 24. Ping, D., Wang, C., Dong, X. and Dong, Y., “Co-production of Hydrogen and Carbon Nanotubes on Nickel Foam via Methane Catalytic Decomposition,” *Appl. Surf. Sci.*, **369**(30), 299-307(2016).
 25. Abdullahi, I., Sakulchaicharoen, N. and Herrera, J. E., “A Mechanistic Study on the Growth of Multi-walled Carbon Nanotubes by Methane Decomposition over Nickel–alumina Catalyst,” *Diam. Relat. Mater.*, **23**, 76-82(2012).
 26. Yousefi, A. T., Tanaka, H., Bagheri, S., Elfgi, F. M., Rusop, M. M. and Ikeda, S., “Vectorial Crystal Growth of Oriented Vertically Aligned Carbon Nanotubes Using Statistical Analysis,” *Cryst. Growth Des.*, **15**(7), 3457-3463(2015).
 27. Christensen, A. N. and McDonald, I. R., “Crystal Growth and Surface Structure. Part I,” *J. Cryst. Growth*, **22**, 79-85(1974).
 28. Gu, S. and Reina, T. R., “A Review of Advanced Catalyst Development for Fischer–Tropsch Synthesis of Hydrocarbons from Biomass Derived Syn-gas,” *Catal. Sci. Technol.*, **4**, 1234-1245(2020).
 29. Schaper, A. K., Hou, H., Greiner, A. and Phillipp, F., “The Role of Iron Carbide in Multiwalled Carbon Nanotube Growth,” *J. Catal.*, **222**(1), 250-254(2004).

Authors

Ki Cheol Kim: Student, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Republic of Korea; kimkicheol@kier.re.kr

Jae-Rang Youn: Post-Doc, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Republic of Korea; wofkd0313@kier.re.kr

Mincheol Kim: Research Engineer, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Republic of Korea; mckim@kier.re.kr

Taesung Jung: Principal researcher, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Republic of Korea; tjung@kier.re.kr

Woohyun Kim: Principal researcher, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Republic of Korea; wkim@kier.re.kr

Kyubock Lee: Professor, Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea; kyubock.lee@cnu.ac.kr

Sang Goo Jeon: Principal researcher, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Republic of Korea; sgjeon@kier.re.kr