

금속-세라믹 코어-셸 복합체에 담지된 Ni 금속 촉매를 적용한 CO₂ 메탄화 반응 특성연구

이현주, 한도현, 이두환*

서울시립대학교 화학공학과

02504 서울특별시 동대문구 전농동 서울시립대로 163

(2022년 4월 6일 접수; 2022년 5월 2일 수정본 접수; 2022년 5월 6일 채택)

Catalytic CO₂ Methanation over Ni Catalyst Supported on Metal-Ceramic Core-Shell Microstructures

Hyunju Lee, Dohyun Han, and Doohwan Lee*

Department of Chemical Engineering, University of Seoul

163 Seoulsiripdae-ro, Dongdaemun-gu, Seoul 02504, Republic of Korea

(Received for review April 6, 2022; Revision received May 2, 2022; Accepted May 6, 2022)

요 약

알루미늄 (Al) 금속을 전구체 및 구조체로 이용, 수열 반응을 통하여 Al@Al₂O₃와 Al@Ni-Al LDH (LDH = layered double hydroxide) 코어-셸 복합 구조체를 합성하였다. 제조된 구조체의 형상, 조성, 결정 구조는 수용액에 존재하는 이온들에 의하여 크게 영향을 받았으며, 이를 활용하여 다양한 특성의 촉매 구조체 유도가 가능하였다. Al@Ni-Al LDH 코어-셸 구조체의 환원을 통하여 Ni 나노 입자가 고정화된 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매를 제조하였고, CO₂ 메탄화 반응에 적용하여 촉매의 특성을 평가하였다. Ni/Al@Al₂O₃ 촉매는 전통적 incipient wetness impregnation 방법에 의하여 제조된 Ni/Al₂O₃ 촉매에 비교하여 Ni 입자의 분산도와 균일성이 매우 높았으며 약 2 배 이상의 CO₂ 전환율로 높은 촉매적 활성과 더불어 구조의 안정성을 보여 주었다. 이러한 Ni/Al@Al₂O₃ 구조체 촉매의 우수한 특성은 Al 금속을 기반으로 한 새로운 개념의 촉매 구조체 설계와 합성 방법의 타당성을 보여준다.

주제어 : CO₂ 메탄화 반응, 알루미늄 산화물, 니켈 촉매, 촉매 구조체

Abstract : Microstructured Al@Al₂O₃ and Al@Ni-Al LDH (LDH = layered double hydroxide) core-shell metal-ceramic composites are prepared by hydrothermal reactions of aluminum (Al) metal substrates. Controlled hydrothermal reactions of Al metal substrates induce the hydrothermal dissolution of Al ions at the Al-substrate/solution interface and reconstruction as porous metal-hydroxides on the Al substrate, thereby constructing unique metal-ceramic core-shell composite structures. The morphology, composition, and crystal structure of the core-shell composites are affected largely by the ions in the hydrothermal solution; therefore, the critical physicochemical and surface properties of these unique metal-ceramic core-shell microstructures can be modulated effectively by varying the solution composition. A Ni/Al@Al₂O₃ catalyst with highly dispersed catalytic Ni nanoparticles on an Al@Al₂O₃ core-shell substrate was prepared by a controlled reduction of an Al@Ni-Al LDH core-shell prepared by hydrothermal reactions of Al in nickel nitrate solution. The reduction of Al@Ni-Al LDH leads to the exolution of Ni ions from the LDH shell, thereby constructing the Ni nanoparticles dispersed on the Al@Al₂O₃. The catalytic properties of the Ni/Al@Al₂O₃ catalyst were investigated for CO₂ methanation reactions. The Ni/Al@Al₂O₃ catalyst exhibited 2 times greater CO₂ conversion than a Ni/Al₂O₃ catalyst prepared by conventional incipient wetness impregnation and showed high structural stability. These results demonstrate the high effectiveness of the design and synthesis methods for the metal-ceramic composite catalysts derived by hydrothermal reactions of Al metal substrates.

Keywords : CO₂ methanation, Metal-ceramic composite, Nickel catalyst, Core-shell structure

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: dolee@uos.ac.kr; Tel: +82-2-6490-2371; Fax: +82-2-6490-2364

doi: 10.7464/ksct.2022.28.2.154 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

1. 서론

불균일계 촉매를 적용한 화학반응 공정에서 촉매의 활성과 더불어 촉매를 통한 물질 및 열전달 특성은 전체 반응공정의 효율에 큰 영향을 미치는 중요한 요소이다. 특히, 화학반응이 열역학적으로 엔탈피 변화가 큰 흡열 또는 발열 반응이며 높은 반응속도로 진행되는 경우, 촉매층으로의 열 및 물질 전달 제한은 전체 반응기구의 속도와 효율을 제약하는 주요 요인으로 알려지고 있다[1-3]. 이러한 불균일계 촉매에서 열 및 물질 전달 특성의 중요성은 분산형 연료전지를 위한 수소 제조용 촉매 반응기(Fuel processor) 등 시스템의 요구에 부응하여 반응 온도 및 조건 등을 민첩하게 바꾸며 대응해야 하는 높은 동적 특성이 요구되는 화학 반응기와 직접화된 마이크로 반응기 등에서 더욱 커지게 된다[4]. 그러나, 현재 상업적으로 널리 사용되고 있는 대부분의 불균일계 촉매는 금속산화물(세라믹)을 촉매의 담지체 또는 구조 소재로 이용하고 있어 열전달 특성과 반응조건 변화에 따르는 동적 거동 특성이 매우 낮은 편이다. Figure 1(a)에는 다양한 금속과 금속산화물의 열 전도도와 비열을 나타냈다. 보여지는 바와 같이 Al, Cu 등의 금속들은 불균일계 촉매의 주요 소재로 광범위하게 쓰이고 있는 Al₂O₃, SiO₂ 등 금속산화물에 비교하여 약 10 배 이상의 열전도도와 1/4 이하의 비열 값을 보여주고 있고, 따라서 금속은 열전달 특성이 매우 우수하고 온도 변화를 위해 요구되는 에너지량도 상대적으로 매우 적음을 알 수 있다. Figure 1(b)에는 이러한 세라믹 계열의 촉매에 제한된 열 및 물질 전달의 특성을 향상시킬 수 있는 금속-세라믹 복합 구조체와 이를 담지체로 한 금속 촉매의 설계 개념을 나타냈다. 제시된 복합 구조체 촉매의 설계 및 합성과 관련하여, 이전의 연구에서는 Al 금속 입자를 전구체로 이용하여 수열반응을 통하여 Al@Al₂O₃ 및 Al@MeAl₂O₄ (Me = Ni, Co, Mg, Zn, Mn) 금속-세라믹 코어-셸 구조체를 얻을 수 있음을 보였다. 이러한 금속-세라믹 복합 구조체를 담지체로 적용한 Ni/SiC@Al₂O₃ 및 Rh/MgAl₂O₄ 촉매는 메탄 및 글리세롤 개질 반응에서 높은 반응효율을 보여주었고, 이는 금속

세라믹 코어-셸 구조체가 갖는 우수한 열 및 물질 전달 특성에 기인한 것으로 파악되었다[5-7].

본 연구에서는 Al 금속 입자를 전구체로 Ni 이온 수용액에서 수열 반응을 통하여 Ni-Al layered double hydroxide (LDH)가 Al 금속 표면에 in situ 로 성장된 Al@Ni-Al LDH 코어-셸 구조체를 제조하고, 이를 수소분위기에서 환원하여 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매 구조체를 합성하였다. Al@Ni-Al LDH 코어-셸 구조체의 환원을 통하여 LDH 를 구성하는 Ni 이온은 선택적으로 용출되어 Ni 나노 입자가 Al@Al₂O₃ 코어-셸 구조체 표면에 고정화된 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매를 형성하게 된다. 특히 본 연구에서는 이러한 촉매의 제조를 위한 수열반응 조건과 Ni 나노 입자의 형성과 분산도 조절을 위한 환원 조건에 대하여 연구하였다. 합성된 촉매는 CO₂ 메탄화 반응(CO₂ + 4H₂ ↔ CH₄ + 2H₂O, ΔH₂₉₈ = -165 kJ mol⁻¹)에 적용하여 반응 활성과 구조체 촉매의 특성을 파악하였다. 이산화탄소를 촉매화학적으로 수소와 반응시켜 메탄 가스로 전환하는 CO₂ 메탄화 반응은 온실가스 활용 및 그린 수소를 이용한 에너지 저장 기술로 그 중요성이 매우 크다. Ni/Al@Al₂O₃ 촉매는 CO₂ 메탄화 반응에서 기존의 Ni/Al₂O₃ 촉매에 비하여 높은 촉매 활성을 보여 주었고 장시간의 반응에서 구조적 안정성을 보여주었다. 이러한 우수한 촉매적 특성은 Ni 나노 입자의 높은 표면 분산도와 코어-셸 구조체가 갖는 높은 열 및 물질 전달 특성에 기인한 것으로 판단된다.

2. 실험방법

2.1. 금속-세라믹 복합 구조체 합성

금속-세라믹 코어@셸 구조체는 알루미늄 (Al) 금속 입자를 전구체로 이용하여 수열 반응을 통하여 제조하였다. 이때, 알루미늄 금속 입자는 Al 원소의 전구체 및 코어-셸 구조체의 템플레이트로서 역할을 하게 된다. 수열 합성은 고압 반응기를 이용하여 진행하였고, 사용된 수용액은 증류수, 1 M Ca(NO₃)₂ (Alfa Aesar) 수용액, 1 M Ni(NO₃)₂ (Alfa Aesar) 수용액으로 변화하여 각각 다른 조건에서 코어-셸 구조체를 합성하였다. 수

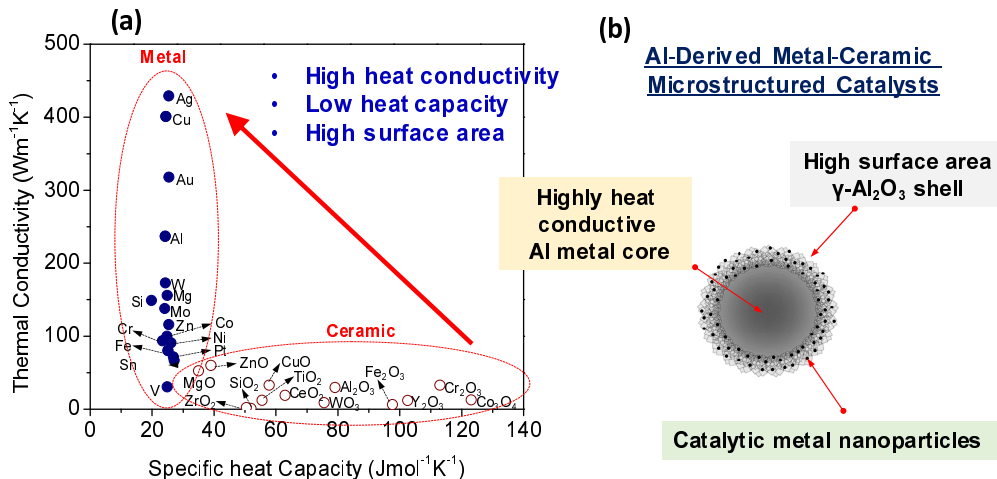


Figure 1. (a) Thermal conductivity and specific heat capacity of various metals and metal oxides, (b) the schematics of the Al derived metal-ceramic composite structured catalyst with enhanced heat and mass transport properties and catalytic activities.

열 합성의 온도는 323 ~ 473 K, 반응시간은 1 ~ 5 h로 변화하였다. 구체적으로, Al@Ni-Al LDH 코어@셸 구조체의 합성을 위해 2.0 g의 Al 금속 입자(Goodfellow, $\phi \leq 25 \mu\text{m}$)를 40 mL 수용액과 혼합하여 Teflon-lined 고압 반응기(100 mL)에 유입하였다. 수열 합성은 473 K에서 1 h 동안 교반하며 진행하였고, 반응기의 온도는 PID 컨트롤을 이용하여 일정하게 유지하였다. 수열합성으로 얻어진 결과물은 과량의 증류수를 이용하여 세척한 후, 393 K에서 12 h 건조하였다.

높은 표면적을 갖는 다공성 Al@Al₂O₃ 코어-셸 복합 구조체에 담지된 Ni 촉매(Ni/Al@Al₂O₃)는 수열 합성으로 제조된 Al@Ni-Al LDH 코어-셸 복합 구조체를 튜브형 전기로를 이용하여 673 K에서 30% H₂ 분위기(N₂ balanced) 하에 4 h 환원하여 제조하였다. Ni/Al@Al₂O₃ 촉매의 특성 비교를 위하여, γ -Al₂O₃에 담지된 Ni 촉매(Ni/Al₂O₃)를 incipient-wetness impregnation 방법으로 제조하였다(Ni = 18 wt.%). 구체적으로, γ -Al₂O₃ 분말(Alfa Aesar) 10 g을 4 mL의 9.3 M Ni(NO₃)₂ 수용액을 이용하여 담지하였다. 결과물은 393 K에서 12 시간 건조 후, 823 K에서 30% H₂ (N₂ balance) 조건에서 1 h 환원하였다.

2.2. 특성분석

금속-세라믹 코어-셸 및 촉매의 구조와 표면의 형상은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM, Hitachi SU-70)을 이용하여 분석하였다. 샘플의 결정구조 분석은 X-ray diffraction (XRD, Rigaku Ultima IV) 분석을 Cu K_a 광원 하에 40 kV, 40 mA 조건에서 0.05° s⁻¹ 스캔 속도로 진행하였다. 촉매의 조성은 Inductively coupled plasma - Atomic emission spectroscopy (ICP-AES, Perkin Elmer Optima 8300) 를 이용하여 분석하였다. 샘플의 표면 조성은 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Thermo Fisher Scientific, K-Alpha+) 분석을 통하여 얻었다. 촉매 표면의 구조 특성과 Ni 촉매 나노 입자의 크기 및 분포는 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM, Tecnai G2F30ST)을 이용하여 300 kV하에서 분석하였다.

샘플의 표면적과 세공 크기 및 구조는 질소 흡착법을 이용하여 분석하였다. 질소 흡착-탈착 등온선은 Micromeritics 사의 ASAP-2020 분석기를 이용하여 샘플을 473 K에서 4 h 건조 후 얻었다. 샘플의 표면적은 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 모델을 적용하여 계산하였고, 세공크기 분포는 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 모델을 적용하여 분석하였다. Al@NiAl-LDH 코어-셸 복합 구조체의 환원 특성은 Temperature Programmed Reduction (TPR) 방법으로 AutoChem-II (Micromeritics) 분석장비를 이용하여 분석하였다. TPR 분석은 10% H₂ (Ar balance)를 50 mL min⁻¹ 유속으로 흘려주며 샘플의 온도를 298 K에서 1100 K로 일정한 승온 속도(10 K min⁻¹)로 올려주며 진행하였다. CO₂ 메탄화 반응을 위하여 사용된 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매의 Ni 입자 분산도와 크기는 H₂ 화학흡착량 분석방법으로 ASAP-2020 (Micromeritics) 분석장비를 이용하여 분석하였다. Al@NiAl-DLH 코어-셸 구조체의 열화학적 구조 변화의 온도범위를 파악하기 위하여 열중량 분석(Thermogravimetric Analysis)을 공기 분위기에서 진행하였다(Pyris-1, PerkinElmer). 분석에 사용된 Al@NiAl-LDH 샘플은 393 K에서 4 h 동안 건조하

였고, 샘플 온도를 상온에서 1173 K로 일정한 승온 속도(10 K min⁻¹)로 올려주며 분석을 진행하였다.

2.3. CO₂ 메탄화 반응특성 평가

CO₂ 메탄화 반응은 Ni/Al@Al₂O₃ 복합 구조체 촉매(18 wt.% Ni)와 Ni/ γ -Al₂O₃ (18 wt.% Ni)를 이용하여 각각 평가하였다. 열 및 물질 전달의 제한이 배제된 촉매 고유의 반응 활성 평가를 위하여 각각의 촉매는 무게 비율로 3 배의 γ -Al₂O₃ 파우더와 혼합하고 희석하여 180 ~ 250 μm 크기로 펠렛화 하여 사용하였다. 촉매 펠렛은 튜브형 석영관 반응기(OD = 10 mm, ID = 8 mm, L = 450 mm)에 quartz wool을 이용하여 충전하였고, 반응기는 수직형 전기로에 설치하였다. 촉매 충전층의 온도는 K-형 온도 센서를 이용하여 측정되었고, 반응 온도는 PID 컨트롤러를 이용하여 조절 및 유지하였다. Ni/Al@Al₂O₃ 촉매는 30% H₂ (N₂ balance)를 100 mL min⁻¹ 유속으로 흘려주며 673 K에서 4 h 환원하였다. CO₂ 메탄화 반응은 상압 조건에서 CO₂와 H₂ 혼합 가스(H₂/CO₂ 몰 비율 = 1.0)를 흘려주며 진행하였고, 1% N₂ 를 Internal Standard 로 혼합하여 사용하였다. 반응기 출류 가스는 273.4 K로 유지되는 냉각기를 통과시킨 후 열전도도 검출기 및 불꽃이온 검출기가 갖추어진 가스 크로마토그래피(Gas Chromatograph, GC, 7890A, Agilent)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 금속-세라믹 코어-셸 구조체의 합성

Al 금속 입자의 수열 반응은 수용액의 조건을 달리하여 (a) 증류수, (b) 1 M Ca(NO₃)₂ 수용액, (c) 1 M Ni(NO₃)₂ 수용액에서 진행하였고, Figure 2(a) ~ 2(c)는 Al 수열 반응으로 얻어진 코어-셸 구조체의 SEM 사진과 XRD 결과를 함께 나타냈다. SEM 분석에서 보여지는 구조체의 형태 및 표면 특성은, 동일한 온도 및 시간 조건에서 코어-셸 구조를 합성하였지만 수용액에 포함된 이온의 종류에 따라서 Al 표면에 형성되는 금속산화물의 형태와 구조가 크게 달라지는 결과를 명확히 보여주고 있다. 순수한 증류수 조건에서 수열 반응으로 얻어진 구조체는 Al 금속 입자의 표면에 직육면체 형태의 3차원 결정 입자들이 조밀한 접촉을 이루며 셸 형태로 성장하여 코어-셸 구조체를 형성하고 있음을 보여준다(Figure 2(a)). Al 표면에 성장된 입자의 크기는 약 200 ~ 300 nm 정도이며, 불규칙한 배향을 이루며 성장되어 있는 것으로 보여 진다. 얻어진 코어-셸 구조체의 XRD 분석 결과를 SEM 사진 하단에 함께 나타냈다. Figure 2(a)에서 보여주는 XRD 결과는 Al 금속의 특성 피크($2\theta = 38.5, 44.7, 65.1, 78.2, 82.5^\circ$, ICSD #240129)와 더불어 보헤마이트(γ -AlO(OH)) 결정의 특성 피크($2\theta = 14.5, 28.1, 48.9^\circ$, ICSD #100390)가 중첩되어 나타나는 결과를 보여 준다. 이러한 SEM 과 XRD 분석 결과로부터 Al 금속 입자가 증류수 조건에서 423 K에서 수열 반응을 거치면 Al 금속 코어가 보헤마이트 결정 입자로 싸여진 Al@AlOOH 코어-셸 구조를 형성하게 됨을 알 수 있다. Figure 2(b)에는 동일한 온도 조건에서 Al 금속 입자를 Ca(NO₃)₂ 수용액에서 수열 반응하여 얻어진 구

조체의 SEM 사진과 XRD 결과를 나타냈다. SEM 사진은 코어-셸 복합 구조체의 단면을 보여주며, Al 금속 코어와 Al 표면에 성장된 입자들 및 이로 이루어진 셸 구조를 명확히 나타내고 있다. 성장된 입자들은 매우 얇은 판형의 형상을 이루고 있으며 넓이는 1~2 μm 이고 두께는 수십 nm 정도로 그 크기와 모양이 균일하다. 또한 이러한 판형의 입자들은 Al 금속 코어의 표면에서 수직 방향으로 공간적인 균일성을 보이며 형성되어 있다. Figure 2(b)에 보여진 XRD 분석결과는 Al 금속의 결정 피크와 보헤마이트의 결정 피크가 중첩되어 보여지고 있다. 이 결과는 SEM 분석 결과와 더불어 수열 반응으로 형성된 코어-셸 구조체가 Al 금속 코어와 보헤마이트 셸로 구성된 Al@AIOOH 구조를 형성하고 있음을 보여준다. 따라서, 동일한 온도 조건에서 Al 금속의 수열 반응이 진행되더라도 수용액에 포함된 이온들의 종류에 따라서 형성되는 AIOOH 결정 형상과 특성이 매우 다르게 조절될 수 있음을 제시한다. Figure 2(c) SEM 사진에 나타난 1 M Ni(NO₃)₂ 수용액에서 합성된 구조체 또한 표면에 형성된 산화물의 형상이 판상의 입자 구조를 이루고 있고, 그 크기와 균일도가 매우 균일한 것을 알 수 있다. 이러한 판상의 입자들은 Al 금속 코어에 수직방향으로 높은 밀도를 보여주며 자라나 있고 전체적으로 꽃잎 모양의 셸 모폴로지를 보여주고 있다. 그러나, SEM 사진의 하단에 나타난 XRD 분석결과는 Figure 2(a) 와 2(b)에 나타난 구조와는 매우 다른 결정구조가 형성되어 있음을 보여주고 있다. XRD 결과에서는 Al 금속의 결정 피크와 더불어 Ni-Al layered double hydroxide (LDH)의 특성 피크가 매우 강하게 나타나고 있으며 약한 AIOOH 특성 피크도 함께 관찰된다. 따라서 Al 금속 입자를 Ni²⁺ 와 NO₃²⁻ 이온의 존재 하에 수열 반응을 거칠 경우 순수한 알루미늄 산화물인 보헤마이트 결정 구조가 아닌 Ni 과 Al 원소가 함께 포함되어 LDH 구조가 형성됨을 보여준다. LDHs 는

$[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} (A^n)_{x/n} \cdot nH_2O$ 조성을 갖는 층상의 물질로, 여기서 M²⁺ 와 M³⁺ 는 2가 및 3가의 금속 이온이며 Aⁿ⁻ 는 층 사이에 삽입된 음이온, x는 M³⁺/(M²⁺+M³⁺) 비율에 의하여 결정되는 표면 전하를 나타낸다[8]. 이러한 LDH 구조체는 일반적으로 수용액 상에서 금속 이온들의 공침법을 통하여 분말 형식으로 만들어지고 있으며, 촉매 또는 촉매의 전구체로서 Methane steam reforming, NO_x reduction, Alcohol oxidation, Electrocatalytic water splitting 등에 적용되고 있다[9-11].

3.2. Al 금속을 기반으로 한 금속-세라믹 복합 구조체의 합성

상기에 설명된 Al 금속의 수열 반응을 기반으로 한 복합 구조체의 형성은 그 균일도가 매우 높고 Al 금속 구조체를 템플레이트로 하여 형성됨으로 다양하고 복잡한 촉매 구조체의 제조가 용이하다. Al 금속은 연성이 높고 가공성이 뛰어나므로 마이크로채널 반응기 등 복잡한 형태의 반응물 유로 시스템의 설계가 매우 용이하다. 따라서 Al 금속을 이용하여 반응기 시스템의 구조를 형성한 후 단순한 수열 반응 처리를 거쳐 높은 표면적과 세공 구조를 갖는 패터닝 된 다공성 금속산화물의 2차적 구조 형성이 매우 용이하다. Figure 3(a)에는 Al 금속의 수열 반응으로 얻어진 Al@Ni-Al LDH 코어-셸 구조의 균일성을 보여주기 위해 다양한 확대 비율로 분석된 SEM 사진을 나타냈다. SEM 분석 결과에서 보여지는 형상들은 Al@Ni-Al LDH 코어-셸 구조가 모든 입자 들에서 매우 높은 균일성을 가지고 형성되어 있음을 보여주며, Al 금속의 수열 반응에 의한 복합 구조체를 매우 간편하게 대량으로 합성이 가능한 재현성이 높은 제조 방법임을 제시하고 있다. Figure 3(b)에는 Al 금속을 mesh 형태로 하여 형성된 구조체의 SEM 사진을 나타냈다. Al 금속이 템플레이트로의 역할을 함과 동시에 Al 원소의 전구체 역할을 동시에 함으로, 최종적으로 형성된 복합 구조체

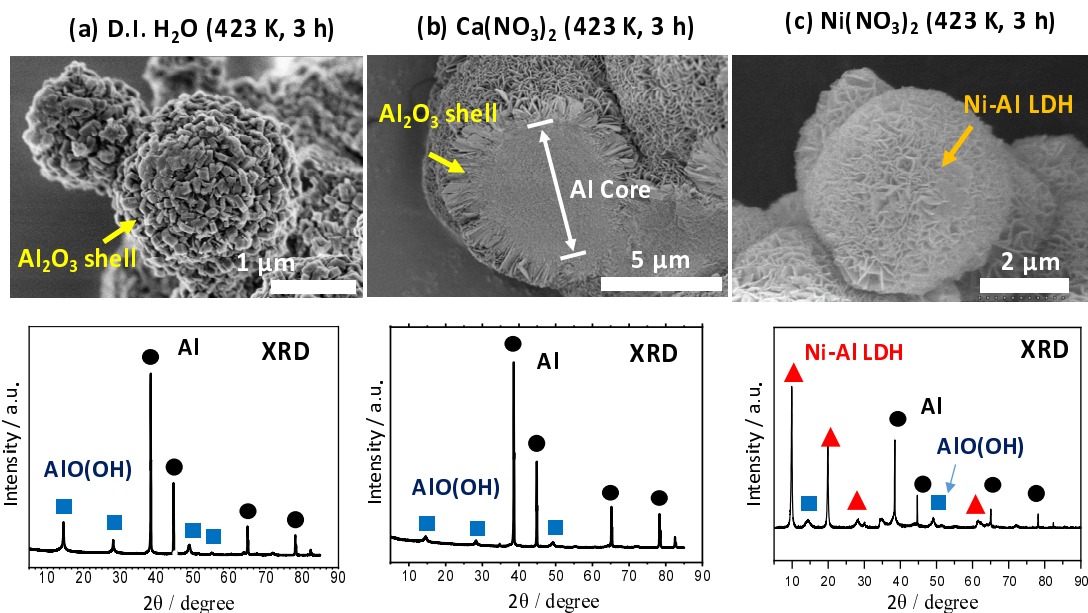


Figure 2. SEM micrograph (top) and XRD pattern (bottom) of the metal-ceramic core-shell microstructures obtained by hydrothermal reactions of Al metal particles in (a) deionized H₂O, (b) 1 M aqueous solution of Ca(NO₃)₂, and (c) 1 M aqueous solution of Ni(NO₃)₂ at 423 K for 3 h.

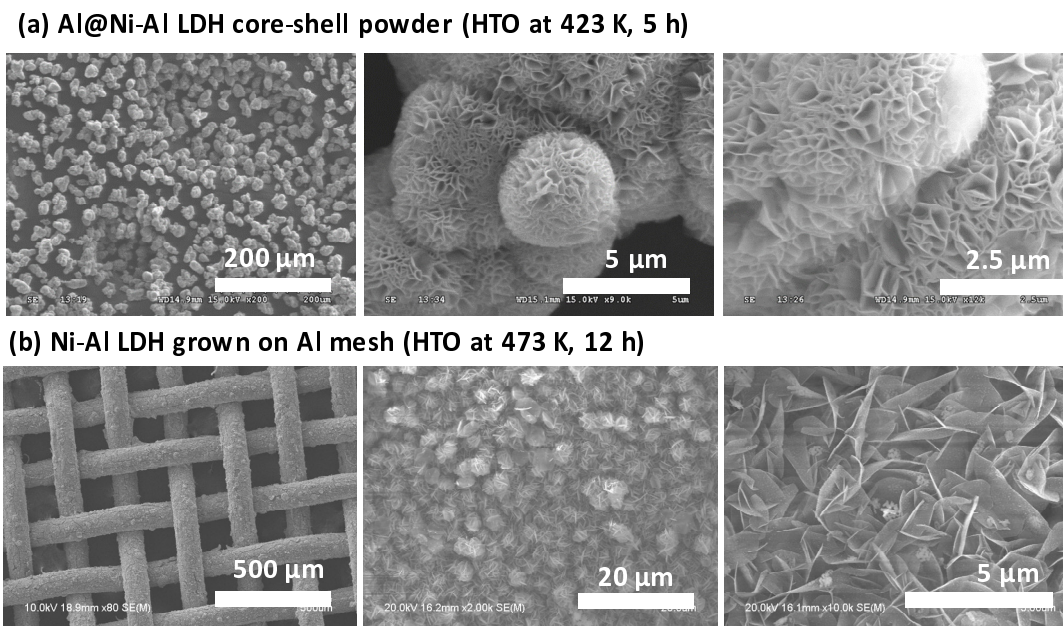


Figure 3. SEM micrographs of (a) Al@Al-Ni LDH core-shell microstructures with Al metal core encapsulated with Al-Ni LDH shell at various magnifications, (b) Ni-Al LDH grown on Al metal mesh.

의 형상은 mesh 형태로 그대로 유지되게 된다. 사진에서 보여지는 바와 같이 초기의 알루미늄 mesh 구조가 그대로 유지된 상태에서 Al mesh 표면에 판상의 형상을 갖는 Ni-Al LDH 결정들이 높은 균일성과 밀도를 갖고며 성장되어 있는 것을 보여준다. 이러한 판상의 LDH 결정들은 Al mesh 표면에 수직으로 성장되어 꽃잎 모양의 표면 모폴로지를 이루고 있다. 이러한 수직 방향으로 LDH가 성장된 다공성 셀 구조체는 물질 전달의 측면에서 또한 촉매 반응에 매우 유리한 구조임을 알 수 있다. 종합적으로, 상기에 제시된 결과들은 Al 금속의 패턴을 매우 다양하게 마이크론 수준에서 미세하게 조절할 수 있고, 수열 반응을 통하여 다양하고 복잡한 촉매 구조체를 유도할 수 있음을 제시하고 있다.

3.3. Al@Ni-Al LDH 환원에 의한 Ni 촉매 구조체 합성

Figure 4에는 (a) 373 K에서 12 h 건조된 Al@Ni-Al LDH 코어-셸 복합 구조체와 (b) 건조된 Al@Ni-Al LDH 구조체를 773 K에서 4 h 소성한 후 얻은 샘플의 열중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA) 결과를 나타냈다. 열중량 분석에서 나타난 온도에 따른 (a) Al@Ni-Al LDH 샘플의 무게 감소는 크게 두 온도 영역에서 나타나고 있으며, 약 600 K 이하의 온도 구간에서 8% 수준의 무게 감소가 나타나고 600 ~ 800 K 온도 구간에서 급격하게 약 25% 수준의 추가적 무게 감소를 이루는 것을 보여주고 있다. 반면에 Figure 4(b)에 나타난 773 K에서 소성을 거친 샘플의 경우 넓은 온도 범위에서 전체적으로 약 8% 수준의 무게 감소를 보이고 있으나, Al@Ni-Al LDH에서 보여진 600 ~ 800 K 온도 구간에서의 급격한 무게 감소는 나타나지 않았다. 결과에서 보여지는 600 ~ 800 K 온도 구간에서 나타난 Al@Ni-Al LDH의 급격한 무게 감소는 LDH 구조의 소성으로 인한 변화인 것으로 판단된다. Ni-Al LDH의 소성은 LDH가 갖는 층상 구조의

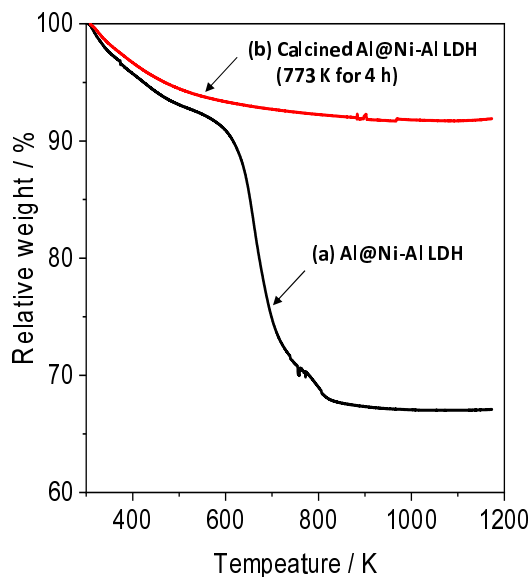


Figure 4. Thermogravimetric analysis (TGA) pattern of (a) Al@Al-Ni LDH core-shell dried at 393 K for 4h, and (b) the calcined Al@Al-Ni LDH core-shell at 773 K for 4 h.

붕괴와 더불어 Ni-Al 복합산화물을 형성하게 된다. 따라서 Al@Ni-Al LDH 코어-셸 구조체의 소성 온도는 LDH 구조에 포함된 Ni 원자의 환원특성 및 분산도에 큰 영향을 줄 것으로 판단된다. Figure 5에는 각각 다른 온도에서 소성 처리된 Al@Ni-Al LDH 샘플의 Temperature Programmed Reduction (TPR) 특성을 나타냈다. 분석 결과에서 Ni-Al LDH 샘플의 소성 온도는 Ni의 환원에 매우 큰 영향을 미치고 있다는 것을 확인할 수 있다. 단순한 건조과정을 거친 (a) Al@Ni-Al LDH (393 K 건조) 샘플은 약 580 K에서 매우 강한 TPR 피크를 보여주며 Ni-Al LDH를 구성하는 Ni 이온의 환원을 나타낸다. 유사한 경

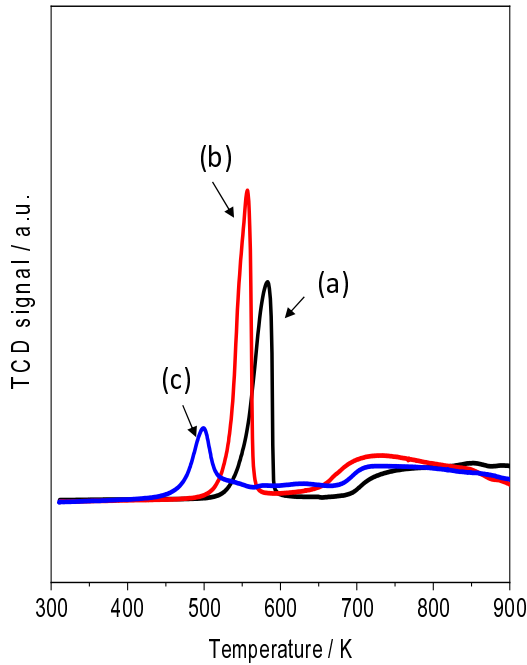


Figure 5. Temperature programmed reduction (TPR) pattern of the Al@Al-Ni LDH core-shell pretreated in air at (a) 393 K, (b) 473 K, and (c) 673 K for 4 h.

향으로 (b) 473 K에서 소성 처리된 Al@Ni-Al LDH 샘플의 경우 약간 낮은 550 K에서 강한 TPR 피크를 보여주며 Ni 이온의 환원을 나타내고 있다. 반면, (c) 673 K에서 소성 처리를 거친 샘플의 경우 상대적으로 매우 작은 크기의 TPR 피크가 500 K 정도에서 나타나고 있으나 전체적인 피크의 면적으로 볼 때 환원된 Ni의 양은 매우 적음을 알 수 있다. 따라서, Al@Ni-Al LDH 구조체의 소성 온도에 따라서 LDH를 구성하는 Ni의 환원 온도가 크게 다르며, 이에 따른 Ni 촉매의 분산도 또한 매우 달라질 수 있음을 보여준다.

Figure 6(a)에는 Al 금속 입자의 수열 반응을 통한 Al@Ni-Al LDH 코어-셸 복합 구조체의 형성과, 이의 환원을 통하여 얻어지는 Ni/Al@Al₂O₃ 코어-셸 촉매의 형성 과정을 간략히 모식화하여 나타냈다. 이러한 새로운 개념의 촉매 설계와 합성법은 높은 열전도 및 물질 전달 특성을 갖는 금속-세라믹 코어-셸 담지체에 Ni 촉매 나노 입자를 높은 분산도와 균일도를 이루며 *in situ* 방법으로 형성하는 일체화된 불균일계 촉매의 합성 방법이다. 환원 과정을 통하여 Ni-Al LDH 셸을 구성하는 Ni 이온은 환원되어 산화물 표면으로 이동하여 Ni 금속 나노 입자를 형성하게 되고, 산화물은 높은 표면적의 다공성 γ -Al₂O₃ 구조를 나타내게 된다. Figure 6(b)와 6(c)에는 673 K, 수소 분위기에서 4 h 동안 환원 처리를 거친 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매의 SEM 사진을 나타냈다. 분석결과 보여지는 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매의 표면 형상은 Figure 2(c)에서 나타난 Al@Ni-Al LDH 코어-셸 구조와 비교할 때 차이를 보이지 않으며 판상 구조의 입자들이 수직으로 배열되어 나타나는 꽃잎 모양의 셸 모폴로지가 수소 환원 처리 후에도 그대로 유지되고 있음을 보여준다. 따라서 Ni 이온의 환원은 전체적인 코어-셸 구조를 구성하는 입자 형

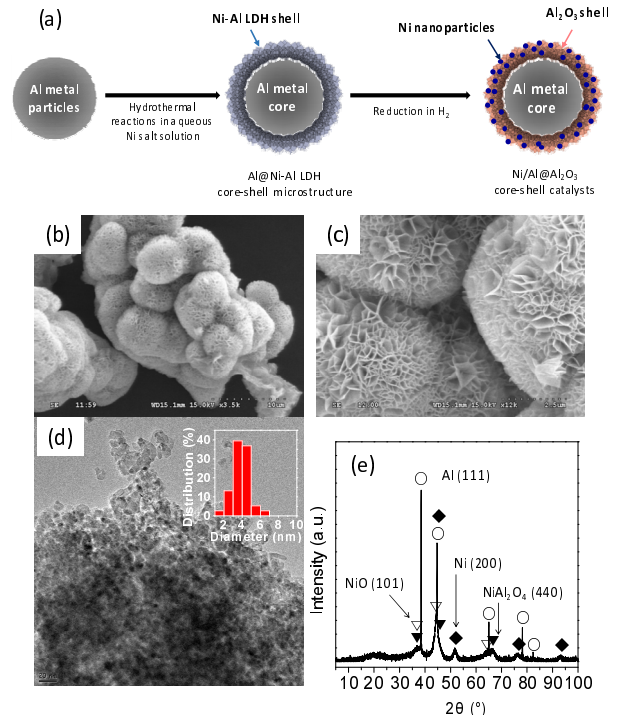


Figure 6. Ni catalyst supported on Al@Al₂O₃ core-shell (Ni/Al@Al₂O₃) obtained by the reduction of Al@Ni-Al LDH core-shell microstructure at 673 K in H₂ stream: (a) synthesis scheme, (b) - (c) SEM images, (d) TEM image, (e) XRD pattern of the Ni/Al@Al₂O₃ catalyst (Ni loading = 17.6 wt.%)

상 및 셸 모폴로지 특성에는 큰 변화를 주지 않는 것을 확인할 수 있다. Figure 6(d)와 6(e)에는 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매의 TEM 사진과 XRD 분석결과를 각각 나타냈다. TEM 사진에서는 그림 6(b)에서 보여지는 판상형의 입자들 표면에 분산되어 고정화된 Ni 금속 나노 입자들이 명확히 나타나고 있으며, 셸을 구성하는 Ni-Al LDH의 환원을 거쳐 Ni 나노 입자가 판상의 γ -Al₂O₃ 표면에 고정화된 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매를 형성됨을 보여준다. 촉매 표면에 분산된 Ni 촉매 나노 입자의 평균 크기는 3~4 nm이며 매우 균일한 크기 분포를 보여주고 있다. Al@Ni-Al LDH 구조체의 환원에 의한 Ni/Al@Al₂O₃ 구조체 촉매의 발달은 Figure 6(e)에 나타난 XRD 결과로부터 더욱 명확해진다. Figure 2(c)에 나타난 Al@Ni-Al LDH 샘플은 LDH 특성 피크를 명확히 보여주고 있으나 Figure 5(d)에 보여진 환원을 거친 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매에서는 LDH 구조의 특성 피크는 더 이상 관찰되지 않는다. 반면에, 상대적으로 강한 Ni 금속의 특성 피크와 함께 미세한 수준의 NiO 및 NiAl₂O₄ 특성 피크도 일부 관찰됨을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 주어진 환원 조건에서 (673 K, 4 h) 하에서 Ni-Al LDH를 구성하는 Ni 이온들은 대부분 환원에 의하여 Ni 금속 나노 입자로 발달되고 일부는 Ni 산화물로 존재하게 됨을 확인할 수 있다. XRD 결과에서 γ -Al₂O₃ 결정의 특성 피크는 관찰되지 않았으나 이는 낮은 열처리 온도로 인하여 γ -Al₂O₃ 결정이 충분히 발달하지 않아 결정도가 낮기 때문으로 판단된다.

Table 1. Ni loading amount, BET surface area, H₂ chemisorption amount, and Ni dispersion on Ni/Al@Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts

	Ni content (wt%)	surface area (m ² g ⁻¹)	H ₂ chemisorption (μmol g ⁻¹)	Ni dispersion (%)
Ni/Al@Al ₂ O ₃	17.6	215	127	31.4
Ni/Al ₂ O ₃	17.9	104	78	7.0

Table 1에는 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매의 Ni 함량과, BET 표면적, H₂ 화학흡착량 및 이로부터 계산된 Ni의 분산도(dispersion)를 정리하여 나타냈다. 얻어진 Ni/Al@Al₂O₃ 구조체 촉매의 Ni 함량은 17.6% 이고 분산도는 31.4%로 높은 수준의 Ni 함량과 Ni 금속 나노 입자의 높은 표면 분산도를 보여주고 있다. 촉매의 BET 표면적 또한 215 m² g⁻¹로 매우 높은 수준이다. 비교를 위하여 상용의 γ-Al₂O₃ (Alfa Aesar)를 담지체로 이용하여 Incipient wetness impregnation 방법으로 Ni/Al₂O₃ 촉매를 제조하였으며, 이의 특성 분석 결과를 Table 1에 비교하여 나타냈다. 동일한 수준의 Ni 함량에서 Ni/Al₂O₃ 촉매에서의 Ni 분산도는 약 7% 수준으로 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매에 비하여 낮고 비교적 큰 Ni 촉매 입자가 형성 되었음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Al 금속의 수열 반응을 통한 Al@Al-Ni LDH 코어-셸 구조체 형성 및 이의 환원을 통한 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매 제조 방법의 실용성을 잘 예시하고 있다. 이러한 Al 금속을 기반으로 한 촉매 구조체 설계 및 합성 방법은 매우 높은 수준에서 Ni 금속 촉매의 담지량과 분산도를 달성하여 높은 촉매 활성을 부여함과 동시에 열 및 물질 전달 특성을 크게 높일 수 있는 새로운 방법이다.

3.4. CO₂ 메탄화 반응 특성

결과물로 얻어진 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매를 CO₂ 메탄화 반응(CO₂ + 4H₂ ↔ CH₄ + 2H₂O, ΔH₂₉₈ = -165 kJ mol⁻¹)에 적용하여 촉매의 특성을 평가하였다. 비교를 위하여 동일한 반응 조건에서 Ni/Al₂O₃ 촉매를 적용하여 메탄화 반응 특성을 분석하고 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매의 결과와 비교하였다. 우수한 열 및 물질 전달 효과에 기인하는 Al@Al₂O₃ 금속-세라믹 코어-셸 구조의 반응 효율 향상 효과는 CH₄ Steam Reforming 및 Glycerol Steam Reforming 반응에의 적용을 통하여 이전의 논문에서 제시되었다[5,6]. 본 연구에서는 열 및 물질 전달의 영향을 배제한 촉매 고유의 반응 활성을 평가하기 위하여 무게 비율로 3배의 Al₂O₃ 파우더(Alfa Aesar)와 혼합하여 촉매 펠릿을 만들고, 이를 CO₂ 메탄화 반응에 적용하였다. Figure 7(a)에는 523, 548, 573 K에서 CO₂ 전환율을 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매와 Ni/Al₂O₃ 촉매에 대하여 나타냈다. 두 촉매에서 CO₂ 전환율은 500 K 이상에서 급격한 증가를 보이며 상승하였고, 600 K 이상에서 100%에 근접하는 CO₂ 전환율에 도달하였다. 반응에 의한 생성물은 CH₄가 주를 이루었으며 약간의 CO 생성이 검출되었다. 다른 탄화수소의 생성은 관찰되지 않았다. 따라서, 촉매의 활성 평가에 적절한 523, 548, 573 K에서 CO₂의 전환율과 반

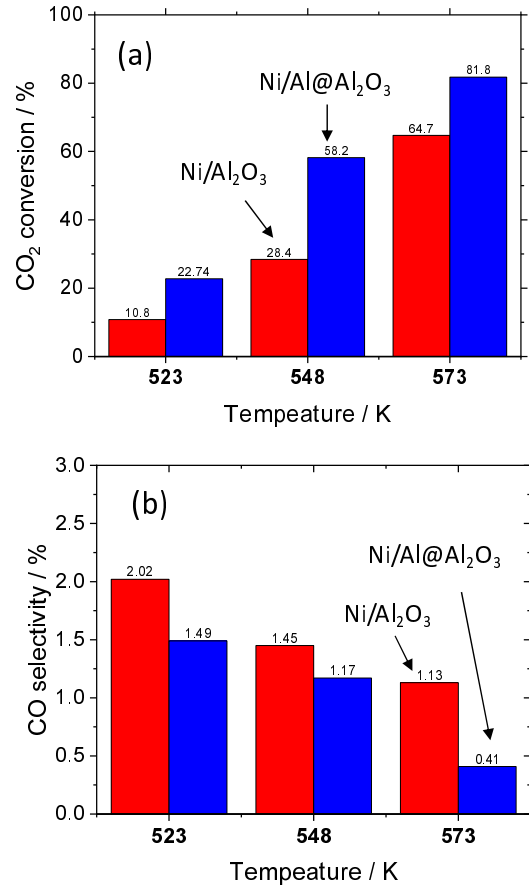


Figure 7. (a) CO₂ conversion and (b) CO selectivity by CO₂ methanation on Ni/Al@Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts at various reaction temperatures.

응 생성물 중의 CO 선택도를 함께 비교하였다. 반응에 적용된 전 온도범위에서 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매는 Ni/Al₂O₃ 촉매에 비교하여 높은 CO₂ 전환율을 보여주며 우수한 촉매 활성을 보여주고 있다. 특히 525, 548 K에서 측정된 CO₂의 전환율은 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매가 Ni/Al₂O₃ 촉매에 비하여 2 배 이상 높음을 확인할 수 있다. 이를 통하여 본 연구에서 제시된 새로운 개념의 구조체 촉매인 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매의 높은 반응 활성을 확인할 수 있다. CO₂ 메탄화 반응의 생성물에서 두 촉매 모두 98% 이상의 메탄 선택도를 전 온도범위에서 보여주었으며, 일부 약 2% 미만의 CO 생성물이 관찰되었다. Figure 7(b)에는 반응 온도에 따른 CO 생성의 선택도를 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매와 Ni/Al₂O₃ 촉매에 비교하여 나타냈다. 두 촉매 모두에서 523 K에서 1~2% 수준의 CO 생성을 보여주고 있고 온도가 상승함에 따라 CO 선택도는 점자적으로 감소함을 보여준다. Ni/Al@Al₂O₃ 촉매는 Ni/Al₂O₃ 촉매와 비교하여 약 0.5% 낮은 수준의 CO 선택도를 보여주어 CO₂ 메탄화 반응의 메탄 선택도 측면에서도 더욱 우수함을 보여준다. 특히, CO₂ 전환율이 높은 573 K에서 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매는 Ni/Al₂O₃ 촉매에 비교하여 50% 이하의 CO 선택도를 보이며 높은 CH₄ 선택성을 나타내고 있다. 이러한 결과들은 본 연구에서 제시된 Al 금속을 전구체로 한 새로운 개념의 구조체 설계 및 합성 방법의 우수성을 입증하고 있다.

3.5. Ni/Al@Al₂O₃ 구조체 촉매의 안정성

CO₂ 메탄화 반응에 대한 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매의 안정성을 평가하였다. 가속 실험을 위하여 반응의 온도를 573 K에서 673 K로 반복적으로 순환하며 CO₂ 전환율을 측정하였다. Figure 8(a)에는 반응 시간에 따른 CO₂의 전환율과 반응 생성물 중 CO의 선택도를 함께 나타냈다. CO₂ 전환율은 673 K에서 100%에 도달하였고, 이 조건에서 20 h 동안 반응을 지속적으로 유지한 후 온도를 573 K로 낮추어 CO₂ 전환율을 측정하였다. 가속 실험의 전체 반응시간은 150 h로 시간에 따른 촉매의 활성과 생성물의 선택도를 평가하였다. 결과에서 보여지는 바와 같이 반응 초기의 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매는 85% 수준의 CO₂ 전환율을 보여주고 있으나 반응 초기에 촉매의 반응 활성이 다소 빠르게 감소하여 30 h 후에는 CO₂ 전환율이 약 78% 수준으로 감소하는 것을 보여주고 있다. 그러나, 이 후에는 지속적인 반응 시간에 따라서 CO₂ 전환율은 안정화되어 150 h의 장시간 반응 후에서 70% 수준에서 유지되고 있음을 보여준다. 따라서, 본 연구에서 제시된 촉매 구조체의 설계 및 합성 방법에 의하여 형성된 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매는 매우 높은 활성을 나타내며 가속 운전조건에서도 촉매의 구조적 안정성 또한 뛰어난 것을 보여준다. 반응 생성물의 메탄 선택도 또한 98% 이상으로 지속적으로 유지되었고, CO의 생성은 반응 초기에 약간 증가하는 경향을 보여주고 있으나 전체 반응 시간 중 약 1% 이하로 유지되었다. Ni/Al@Al₂O₃ 복합 구조체 촉매의 CO₂ 메탄화 반응에 대한 초기의 반응 활성 감소는 Ni 촉매 입자의 소결에 기인한 것으로 판단된다. 제시된 금속-세라믹 코어-셸 복합 구조체는 열화학적으로 비교적 안정한 구조를 갖고 있으며, 메탄 개질 및 글리세롤 개질 반응 등의 다소 가혹한 열화학적 조건에서도 코어-셸 구조 및 표면 형상이 유지됨을 이전의 연구에서 파악하였다[5,6]. Figure 8(b)에는

150 h의 CO₂ 메탄화 반응 후의 촉매 샘플에 대한 TEM 사진을 나타냈다. Figure 6(d)에 나타낸 반응 전의 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매는 표면에 분산되어 고정화 된 Ni 금속 입자의 크기가 3~4 nm로 매우 작고 균일하다. 그러나, Figure 8(b)에 나타낸 150 h 반응 후 TEM 결과는 촉매 표면에서의 Ni 금속입자의 크기가 평균 6~8 nm로 다소 커져 있음을 보여준다. 따라서 이러한 촉매의 소결 현상이 반응 초기에 보여주는 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매의 CO₂ 전환율 감소 현상과 직접적으로 영향이 있을 것으로 판단된다. 그러나 이러한 Ni 금속 촉매 입자의 소결은 반응 초기에 국한되는 것으로 보이며, 장시간의 반응에서 높은 안정성을 가지고 유지되고 있는 것으로 판단된다. 결론적으로, Al 금속을 전구체 및 템플레이트로 하여 수열 반응을 이용한 Al@Ni-Al LDH 코어-셸 구조체 형성과 이의 환원을 통한 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매의 설계와 합성 방법은 불균일계 촉매반응에서 필요한 촉매의 반응 활성 및 열-물질 전달 특성을 통합적으로 높일 수 있는 방법으로 평가된다.

4. 결론

불균일계 촉매의 반응활성, 열전달 및 물질전달 특성은 촉매 화학 반응에 큰 영향을 미치는 주요한 요소이다. 본 연구에서는 촉매의 반응 활성과 열 및 물질 전달 특성을 효과적으로 향상시키는 Al@Ni-Al LDH 코어-셸 구조체의 설계와 이를 기반으로 제조된 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매의 특성을 CO₂ 메탄화 반응에 적용하여 연구하였다. Al 금속의 수열반응에 의한 금속-세라믹 복합 구조체의 형성과 조성은 수열반응에 적용된 수용액 상에 포함된 이온의 종류에 큰 영향을 받으며, 이의 조절을 통하여 Al 표면에 모폴로지와 특성이 조절된 높은 표면적의 γ-Al₂O₃

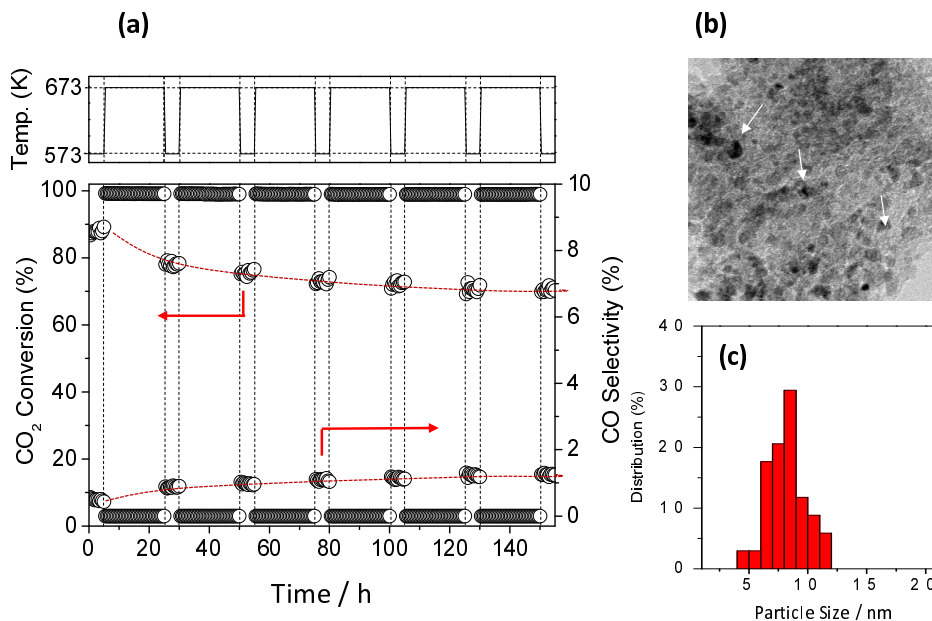


Figure 8. (a) Time-on-Stream of CO₂ conversion and CO selectivity over the Ni/Al@Al₂O₃ catalyst (18 wt% Ni) obtained for 150 h under the accelerated test by temperature cycling between 573 and 673 K, (b) TEM micrograph of the spent Ni/Al@Al₂O₃ catalyst, (c) the size distribution of Ni nanoparticles on the catalyst obtained by image analysis of the TEM result.

를 형성할 수 있다. 반면, Al 금속 입자를 1 M Ni(NO₃)₂ 수용액에서 수열 반응을 통하여 Al@Ni-Al LDH 코어-셸 구조체를 형성할 수 있으며, 이를 수소 분위기에서 환원하여 Ni 촉매 나노입자가 Al@Al₂O₃ 코어-셸 구조체에 분산, 고정화 된 Ni/Al@Al₂O₃ 촉매의 합성이 가능하였다. 이러한 Ni/Al@Al₂O₃ 코어-셸 구조체 촉매를 CO₂ 메탄화 반응에 적용하여 특성 평가를 진행하였다. Ni/Al@Al₂O₃ 구조체 촉매는 CO₂ 메탄화 반응에서 높은 촉매 활성과 98% 이상의 메탄 생성의 선택도를 보여 주었으며, 동일한 Ni 담지량(18 wt%)에 incipient wetness impregnation 방법으로 제조된 Ni/Al₂O₃ 촉매에 비교하여 2 배 이상의 CO₂ 전환율을 보여주었다. 이러한 높은 촉매화학적 반응 활성은 Ni 금속 나노입자의 높은 표면 분산도와 안정성에 주로 기인한 것으로 판단되며, 본 연구에서 제시된 Al 금속을 이용한 새로운 촉매 설계 및 합성 방법의 효율성과 타당성을 보여주고 있다.

감 사

이 논문은 2020년도 서울시립대학교 연구년교수 연구비 지원으로 연구되었으며, 부경대학교 화학공학과 우희철 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

References

1. Moulijn, J. A., van Leeuwen, P. W. N. M., and van Santen, R. A., *Catalysis: An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous, and Industrial Catalysis*, Elsevier, (1993).
2. Jarenwattananon, N. N., Glogler, S., Otto, T., Melkonian, A., Morris, W., Burt, S. R., Yaghi, O. M., and Bouchard, L. S., "Thermal Maps of Gases in Heterogeneous Reactions", *Nature*, **502**, 537-540 (2013).
3. Richardson, J. T., Remue, D., and Hung, J. K., "Properties of Ceramic Foam Catalyst Supports: Mass and Heat Transfer", *Appl. Catal. A*, **250**, 319-329 (2003).
4. Kiwi-Minsker, L., and Renken, A., "Microstructured Reactors for Catalytic Reaction", *Catal. Today*, **110**, 2-14 (2005).
5. Kim, J., and Lee, D., "Core-Shell Metal-Ceramic Microstructures: Mechanism of Hydrothermal Formation and Properties as Catalyst Materials", *Chem. Mater.*, **28**, 2786-2794 (2016).
6. Kim, J., and Lee, D., "Synthesis and Properties of Core-Shell Metal-Ceramic Microstructures and their Application as Heterogeneous Catalysts", *ChemCatChem*, **6**, 2642-2647 (2014).
7. Lee, H., and Lee, D., "Synthesis Chemistry and Properties of Ni Catalysts Fabricated on SiC@Al₂O₃ Core-Shell Microstructure for Methane Steam Reforming", *Catalysts*, **10(4)**, 1-14 (2020).
8. Yu, J., Wang, Q., O'Hare, D., and Sun, L., "Preparation of two dimensional layered double hydroxide nanosheets and their applications", *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 5950-5974 (2017).
9. Xu, M., and Wei, M., "Layered double hydroxide based catalysts: recent advances in preparation, structure, and applications", *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1802943 (2018).
10. Zhang, F., Xiang, X., Li, F., and Duan, X., "Layered double hydroxides as catalytic materials: recent development", *Catal. Surv. Asia*, **12**, 253-265 (2008).
11. Yang, R., Zhou, Y., Xing, Y., Li, D., Jiang, D., Chen, M., Shi, W., and Yuan, S., "Synergistic coupling of CoFe-LDH arrays with NiFe-LDH nanosheet for highly efficient overall water splitting in alkaline media", *App. Catal. B: Environ.*, **253**, 131-139 (2019).