

고체산화물 연료전지용 Ni/YSZ 음극 촉매에서의 메탄 내부개질 반응 시 탄소 침적 억제를 위한 첨가제 영향

김혜령 · 최지은 · 윤현기 · 정종식*

포항공과대학교 화학공학과
790-784 경북 포항시 남구 효자동 산 31
(2008년 4월 3일 접수, 2008년 6월 5일 채택)

Promoter Effect on Ni/YSZ Anode Catalyst of Solid Oxide Fuel Cell for Suppressing Coke Formation in the Methane Internal Reforming

Hye-Roung Kim, Ji Eun Choi, Hyun-Ki Youn and Jong-Shik Chung†

Department of Chemical Engineering, POSTECH, San 31, Hyoja-dong, Nam-ku, Pohang, Gyeongbuk 790-784, Korea
(Received 3 April 2008; accepted 5 June 2008)

요 약

고체 산화물 연료전지(SOFC)에서 Ni/YSZ 음극 촉매를 이용한 내부 개질 반응 시 코크 형성에 의한 촉매 비활성화 문제점을 개선하기 위해 음극에 여러가지 조촉매(Ce, Co, Cu, Cr, Mn, Pd, K, $K_2Ti_2O_5$)들을 첨가하여 그 영향을 조사하였다. $H_2O/CH_4=1.5$ 몰비, 800의 반응 조건하에서 수증기 개질 반응을 행한 결과 전이금속산화물들은 코크형성을 억제하는 효과가 없었고 메탄전환율도 오히려 감소하였다. Potassium을 담지한 Ni/YSZ의 경우는 초기에는 뚜렷한 코크 형성 억제 효과가 있었으나 반응 후 42시간이 지나면 회발에 의한 Potassium함량 감소로 급격한 촉매활성의 저하가 일어났다. 격자 구조에 Potassium이 내장된 $K_2Ti_2O_5$ 를 5% 혼합한 Ni/YSZ의 경우에는 장기간 운전에도 반응 활성이 줄어들지 않아서 음극 촉매의 코크 억제용 첨가제로 적용될 수 있음을 알았다. 반응시간에 따른 촉매의 비활성화는 촉매 표면에서의 graphitic carbon의 생성 때문으로 밝혀졌다.

Abstract – Various additives were added in small amounts on Ni/YSZ anode of SOFC (solid oxide fuel cell) in order to improve reactivity and to inhibit deactivation due to coke deposition during methane reforming using a low mole ratio steam ($H_2O/CH_4=1.5$) at 800 °C. Ni/YSZ catalysts added with various perovskites did not show any improvement but exhibited a gradual decrease in the methane conversion. K-doped Ni/YSZ showed a steady increase and maintenance of the conversion up to 42 hours, after which there was an abrupt deactivation of catalyst owing to potassium loss by volatilization. Addition of 5% of $K_2Ti_2O_5$ on Ni/YSZ showed a stable maintenance of the conversion without K loss, and was able to prevent coke formation during a long time operation. Deactivation of catalyst during the reaction was mainly caused by the accumulation of graphitic carbon on the catalyst surface.

Key words: SOFC, Internal Steam Reforming, Ni/YSZ, Coke Suppression, $K_2Ti_2O_5$

1. 서 론

고체 산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 높은 에너지 효율 및 에너지 밀도, 빠른 연료 재 공급 능력을 가지고 있어 제 3세대 연료전지라 불리고 있다. 이는 600~1,000 °C의 고온에서 작동되므로[1, 2] 기존의 연료전지 중 가장 전력변환 효율이 높다. 이처럼 SOFC는 600~1,000 °C의 고온에서 작동이 이루어지기 때문에 연료극(음극)에서의 내부 개질 반응이 가능하여 수소 이외에 천연가스, 디젤, 석탄가스 등의 다양한 종류의 연료를 사용할 수 있다.

또한 외부에 따로 개질 기를 설치할 필요가 없이 음극 내부에서 수증기 개질 반응을 통해서 수소 공급이 가능하다[3].

그러나 SOFC 음극 물질로 가장 보편적으로 쓰이고 있는 Ni/YSZ의 경우, 수증기 개질 반응 시 고온에서 탄화수소의 cracking으로 인해 Ni 표면에서 carbon을 형성시켜 촉매 비활성화가 진행되고 셀의 성능을 떨어뜨린다[3]. 코크에 대한 저항성을 높이는 방법으로 수증기를 과량으로 넣어주는 등의 반응조건을 조절하는 방법이 있다[4-6]. 하지만 이 방법은 steam을 사용하기 때문에 운전 조건이 까다롭고 전체적인 system이 불안정해 지는 단점이 있다. 이에 최근에는 steam을 쓰지 않고 Direct oxidation에 의한 SOFC 가동 방법이 Gorte [7] 등에 의해 연구되고 있으나 효율은 지금껏 낮은 수준이다. 보다 쉽게는 촉매를 개조 또는 개선하는 방법으로 니켈 촉매계에 ceria,

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jsc@postech.ac.kr

‡이 논문은 인하대학교 정성택 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

cobalt 들을 추가하는 방법, 또는 Ni과 Cu의 합금을 만들거나, Ni 대신에 ruthenium, rhodium과 같이 수증기 개질 반응에 활성이 있는 귀금속 류로 대체하는 연구가 진행 중이다[5]. 또한 nickel 촉매에 alkali 를 첨가 했을 때, 코크의 침적을 막는 경향이 있다고 보고 되고[11] 있다.

본 연구에서는, 고체산화물 연료전지(SOFC)의 연료극(anode)에서 direct internal reforming(DIR) 시 coke 침적 문제를 해결하기 위한 방법으로 음극인 Ni/YSZ cermet에 Potassium, Perovskites, $K_2Ti_2O_5$ 등의 제3의 첨가제를 소량 첨가하여 제어하고자 하였다. 800°C에서의 메탄의 수증기 개질 반응시의 촉매의 활성 및 장기 운전시의 coke에 의한 비활성화를 측정하여 개선된 첨가제를 찾아내고 반응 후 촉매에 침적된 coke를 분석하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

본 실험에서 사용하는 기본적인 촉매는 NiO (J.T. Baker)와 8YSZ (Tosoh)를 55:45의 weight percent로 ball-milling을 통해 물리적으로 섞여 제조한 NiO/YSZ 촉매를 주 반응 촉매로 선정하였다. 먼저 Ce, Co, Cu, Cr, Mn, Fe, K의 금속 산화물을 Incipient wetness method로 담지시킨 NiO/YSZ 촉매를 제조하였다. 이들은 5 wt%의 무게함량에 해당하는 금속염(metal nitrate 형태, Aldrich사 reagent grade)을 이용하여 증류수에 녹인 후, incipient wetness 방법을 사용하여 NiO/YSZ 촉매에 함침시켜 만들었다. 그 후 80 °C에서 24 시간 oven에서 건조과정을 거친 후, muffle furnace에서 800 °C에서 5시간 동안 열처리하여 촉매를 완성하였다. 또 다른 방법으로는 potassium이 격자 내에 존재하는 금속산화물 제조하여 이를 NiO/YSZ에 물리적으로 혼합하여 반응물을 만들었다. $La_{0.8}K_{0.2}CoO_3$, $La_{0.8}K_{0.2}MnO_3$ perovskite 산화물은 Lanthanum oxide, potassium carbonate, cobalt (II) oxide, manganese (II) oxide를 ball mill에서 혼합 후 1150 °C에서 소성하고, $K_2Ti_2O_5$ 는 potassium carbonate와 TiO_2 를 ball mill에 섞은 후 850 °C에서 소성하여 합성하였다. 위와 같이 합성한 첨가제를 5 wt%, NiO 52.25 wt%, YSZ 42.75 wt%의 양을 ball mill에서 혼합 후 muffle furnace에서 850 °C에서 5시간 동안 소성하여 최종 촉매를 얻었다.

2-2. 반응 실험 및 분석

실험에 사용된 고정층 반응기는 내경 10 mm의 Quartz tube로 된 것을 사용하였으며, 중앙 부분에 filter를 장착하여 촉매를 충전하고, 촉매 층의 온도는 K-Type의 thermocouple을 반응기 내부 촉매층에 삽입하여 측정하였다. 반응기는 전기로 내에 설치하여 열을 공급하였고, 전기로는 별도로 부착된 PID(온도조절기)를 이용하여 온도를 조절하였다. 반응물은 methane과 He의 경우 mass flow controller를 사용하여 공급하고, steam의 경우 증류수를 Glass Tubing으로 제작된 500 ml의 saturator에 70% 가량 충전하고 70 °C로 유지시키면서 MFC를 통해 유량이 조절된 methane과 He 혼합가스를 sparger를 통해 통과 시킴으로써 공급하였다. 또한 반응장치 내의 응축을 막기 위해 heating band를 이용하여 반응장치 내의 모든 line 들의 온도를 110 °C로 유지하였다. 사용한 촉매량은 100 mg이며 반응물의 조성은 methane 기준 30 부피%, methane/steam 몰비는 1.5이며 총 유입 유량은 400 ml/min이다. 반응물의 분석은 반응기와 수분 응축

트랩을 거쳐 나온 기체를 60/80 mesh Carboxen-1000 column을 장착한 gas chromatograph (TCD detector, HP 5890)를 이용하여 on-line 으로 분석하였다.

촉매를 반응기에 장착 후 먼저 촉매를 활성화시키기 위해서 10% H_2/He 의 기체를 100 cc/min의 유량으로 흘리면서 상온에서 500 °C까지 분당 5 °C/min으로 승온 시키고 500 °C에서 1시간 동안 온도를 유지시킨 후, 500 °C에서 800 °C까지 분당 10 °C/min으로 다시 승온 시켰다. 그 후 800 °C에서부터 수증기 개질 반응을 시작하였다.

촉매 표면에 침적된 코크를 분석하기 위해 코크 침적이 잘되는 $CH_4/H_2O=1.0$ 몰비의 조건에서 6시간 개질 반응을 시킨 촉매에 대해 TPO (temperature programmed oxidation) 반응을 행하였다. 30 ml/min의 10% O_2/He 의 가스를 흘리면서 분당 10 K/min씩 승온 시킬 때 가스 상에 포함된 CO 및 CO_2 의 농도를 온도 함수로 측정하였다. CO 및 CO_2 농도는 GC-Mass (GC: HP 6890, MS: HP 5973 Mass selective detector)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 금속산화물 첨가 효과

본 실험에서는 Co, Ce, Cr, Cu, Fe, Mn, Pd 등의 금속 산화물과 potassium과 같은 알칼리성 산화물을 NiO/YSZ 촉매에 5 wt% 비율로 첨가시켜서 수증기 개질 반응 실험을 실시하였다. Fig. 1에 반응 시간에 따른 methane의 전환율이 나타나 있다. Methane의 전환율을 보면 담지한 첨가제가 $Cr > Co > Ce > K > none > Cu > Fe > Mn$ 의 순서로 감소하는 것을 볼 수 있었다. 위 결과에서 특이한 점은, 전이금속이 사용된 경우에는 전환율이 시간에 따라 점점 감소하는 것을 볼 수 있지만 potassium이 담지된 Ni/YSZ의 경우 시간이 지남에 따라 전환율이 점점 증가한다는 것이다. Potassium을 제외한 여러 가지 전이 금속의 경우 methane의 전환율이 시간이 갈수록 감소하는 이유는 크게 두가지로 나누어 설명할 수 있는데, 첫째로 수증기 개질 반응 시 침적되는 코크가 니켈의 활성점을 막아서 기능을 상실하게 하여 촉매의 비활성화를 유발시키는 것을 생각해 볼 수 있다. 둘째로 고온에서 일어나는 sintering 현상으로 추정할 수 있으나, 후자의 경우는 그 가능성이 희박하다. 참고로 Ni의 경우 개질 반응 전환된 촉매의 니켈 입자의 표면적보다 개질 반응을 거친 후 표면적

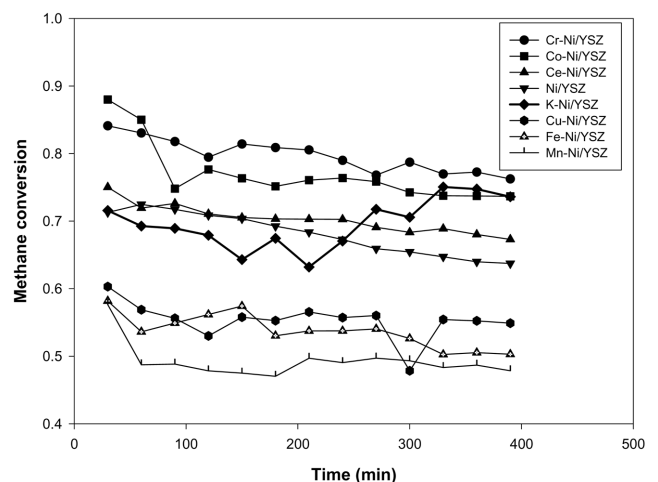
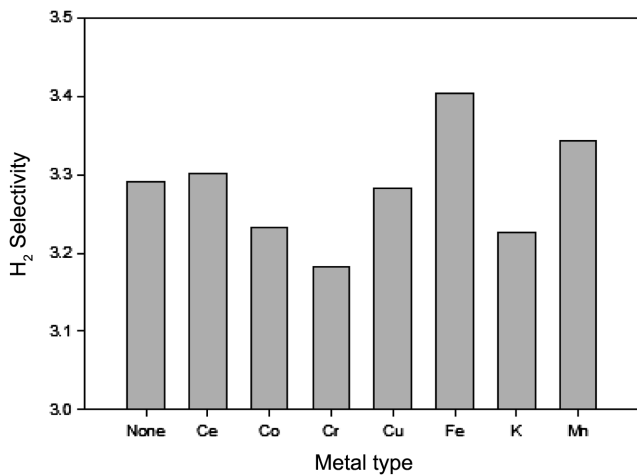
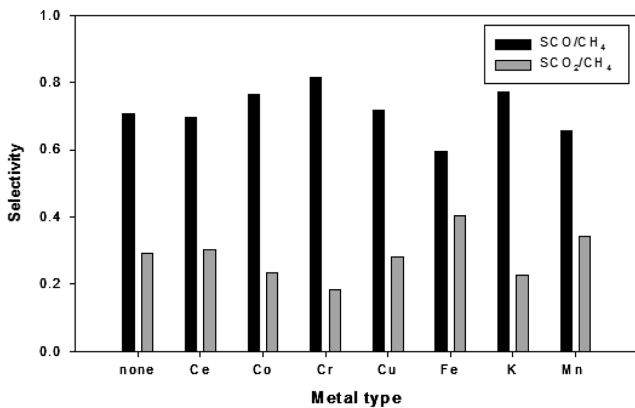


Fig. 1. Conversion as a function of reaction time for various metals doped Ni/YSZ at 1.0 molar ratio of H_2O/CH_4 .

Fig. 2. H₂ selectivity for various metals doped Ni/YSZ.Fig. 3. CO and CO₂ selectivity for various metals doped Ni/YSZ at 1.0 molar ratio of H₂O/CH₄.

이 미세한 차이로 오히려 커지거나 거의 같음이 보고 되고 있다[8].

Fig. 2는 여러종류의 촉매에서 얻어진 methane의 전환율에 따른 수소의 선택도를 나타내며, Fig. 3은 CO 및 CO₂의 선택도를 나타낸다. 수소 선택도는 촉매에 따라 조금 씩 차이는 있으나 대략 3.3±0.12 정도로 나타나고, Fe>Mn>Ce>None>Cu>Co>K>Cr 순으로 감소하는 것을 알 수 있다. steam에 의한 개질 반응 (1)에 의해 생성될 수 있는 수소량은 methane 한 몰 당 3몰이므로



0.3몰 정도의 추가 수소 생성량은 CO의 water gas shift 반응 (2)에 의한 것으로 볼 수가 있다.



Fig. 3에서 CO₂의 선택도는 0.7±0.12의 범위에서, CO의 선택도는 0.3±0.12의 범위에서 관찰되고 있고, CO₂의 선택도는 Fe>Mn>Cu>Ce>none>Co=K>Cr 순으로 감소하며 CO의 선택도는 CO₂의 선택도와 정확하게 반비례 한다. 식 (2)에 의하면 CO₂증가는 CO의 감소를 가져와야 하고 CO 및 CO₂의 선택도의 합은 1.0이 되어야 하며 이는 측정 결과와 일치한다. 따라서 CO₂의 선택도가 0.7이면 수소 선택도가 추가로 0.7 만큼 증가해야 하기 때문 Fig. 2에서 측정된 수소 선택도는 3.7 정도가 되어야 하나 실제로는 3.3 정도로

나타난다. 이는 생성된 CO가 수소의 생성 반응 (2) 보다 코크 생성 반응 (3)에 참여하여 CO₂ 선택도 만을 높이거나, 또는 반응물 methane의 일부가 직접 코크 생성 반응 (4)를 일으켜 수소 선택도를 낮추는 데서 기인하는 것으로 보인다.



어느 경우이건 위의 선택도 결과는 반응 중 촉매 표면에 코크가 생성되고 있다는 사실을 보여준다.

다음은 위에서 언급한 methane의 전환율, 수소선택도, CO 선택도, CO₂ 선택도에 대한 산출방법을 나타내었다.

메탄의 전환율(methane conversion)

$$X = \frac{(F_{\text{CH}_4\text{in}} - F_{\text{CH}_4})}{(F_{\text{CH}_4})}$$

수소선택도(H₂ selectivity)

$$S_{\text{H}_2/\text{CH}_4} = \frac{(3F_{\text{CH}_4}X + F_{\text{CO}_2})}{(F_{\text{CH}_4}X)}$$

CO 선택도(CO selectivity)

$$S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = \frac{(F_{\text{CH}_4}X - F_{\text{CO}_2})}{(F_{\text{CH}_4}X)}$$

CO₂ 선택도(CO₂ selectivity)

$$S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = \frac{(F_{\text{CO}_2})}{(F_{\text{CH}_4}X)}$$

$F_{\text{CH}_4\text{in}}$: molar flow rate at which CH₄ is fed to the system

F_{CH_4} : molar flow rate at which CH₄ leaves the system

$F_{\text{CH}_4}X$: molar flow rate at which CH₄ is consumed within the system

F_{CO_2} : molar flow rate at which CO₂ leaves the system

3-2. Potassium 포함 물질의 첨가 효과

Fig. 1의 결과에서 보듯이 potassium이 담지된 Ni/YSZ 촉매는 활성이 높고, 8시간의 반응 기간 중 전환율이 점점 증가하는 추세를 보였다. 이러한 비활성화 억제 효과는 Potassium의 첨가는 soot의 산화용 촉매의 활성과 선택도를 높여주는 촉진제로서의 역할을 한다는 보고와 일치한다[9]. 그러나 potassium의 코크 생성 억제 역할에 있어서, 알칼리 금속의 첨가가 코크의 침적을 줄어지게 하는 효과가 있다고는 말할 수 없다는 보고도 있다[10].

따라서 여기서는 potassium의 영향을 보다 세밀하게 관찰하기 위하여, potassium 단독 성분 뿐 만 아니고 potassium 성분이 결정 격자 내에 다량 존재하고 soot 산화에 효과가 있는 것으로 보고된[9] K₂Ti₂O₅를 첨가하여 보다 오랫동안 장기 운전시의 활성 변화를 관찰해 보았으며 그 결과가 Fig. 4에 나타나 있다. Potassium 담지 촉매는 개질 반응이 시작하고 25시간 정도까지는 계속 methane의 전환율이 증가하는 것을 볼 수 있다. 그 후 약간 전환율의 감소는 있지만, 전체적으로 반응이 시작하고 42시간 까지는 높은 methane 전환율을 유지하고 있었다. 하지만 42시간이 지나면서 급격한 활성저하가 일어나는 것을 볼 수 있다. 이에 반해 K₂Ti₂O₅를 첨가한 촉매

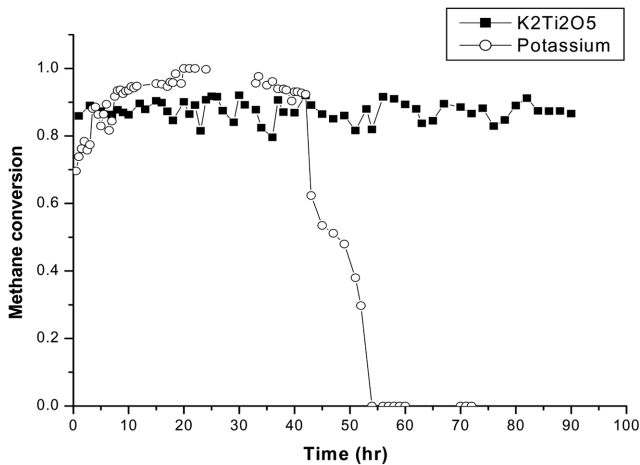


Fig. 4. Longevity tests for K-containing catalysts at 1.0 molar ratio of H_2O/CH_4 .

Table 1. ICP analyses of potassium in catalysts as a function reaction time for K-impregnated and $K_2Ti_2O_5$ -mixed Ni/YSZ catalysts

5 wt% K impregnated on Ni/YSZ		5 wt% K ₂ Ti ₂ O ₅ mixed with Ni/YSZ	
Before reaction	4.29%	Before reaction	1.35%
After 8 hrs reaction	0.83%	After 8 hrs reaction	1.34%
After 72 hrs reaction	0.04%	After 90 hrs reaction	1.33%

는 장기간 동안 활성 감소가 관찰되지 않았다.

아마도 이는 potassium이 휘발성을 가지기 때문에 장기간 운전 시 촉매 표면에 potassium의 고갈을 가져와 심각한 촉매 deactivation이 일어나는 것으로 보인다. Table 1에 두 촉매에 대한 반응 시간 별 potassium의 ICP 분석결과가 나와있다. Table 1에서 볼 수 있듯이 $K_2Ti_2O_5$ 를 첨가한 촉매는 장기간 운전에도 potassium 함량이 일정하게 유지되나 단순 potassium 성분을 포함한 촉매는 반응이 진행될수록 대부분의 potassium이 소실됨을 알 수 있었다. 초기 5%의 potassium이 촉매에 포함된 경우보다 8시간 반응 후 0.83%의 potassium이 남은 경우가 활성이 더 좋다. 이는 과량의 potassium은 Ni의 활성점을 덮기 때문으로 사료된다.

Potassium이 코크 억제에 미치는 영향을 알아보기 위해 K-doped Ni/YSZ 촉매를 가지고 일정 시간 개질 반응 후 촉매 표면을 Scanning electron microscopy 분석을 행하였고, 그 결과가 Fig. 5에 나타나 있다. 8시간 반응 후 Fig. 5(a)의 결과에서 보듯이 Ni 입자 위에 carbon이 침적되어 있음을 확인할 수 있었으며, 2 μm 정도 크기의 Ni과 1 μm 이하의 YSZ 입자는 안정하게 미세구조를 이루고 있음을 확인할 수 있었다. 72시간 반응 후의 SEM 분석 결과가 Fig. 5(b)에 나타나 있고, 이 경우 nickel 위에 다량의 carbon 침적으로 인해 filament 형태의 carbon이 성장한 것을 볼 수 있었다. 참고로 이 경우의 촉매 샘플은 methane 전환율이 전혀 없었다. 그러나 Fig. 5(b)에서 Ni/YSZ particle는 처음 800 $^{\circ}C$ 에서 8시간 반응 한 것과 거의 비슷한 구조를 가지고, 입자 size 또한 그리 증가하지 않았다는 것을 볼 수 있다. 이는 sintering에 의한 촉매의 표면적 감소가 deactivation의 원인이 아님을 직접적으로 설명해 준다. 또한 ICP분석에서 Ni/YSZ에 담지되어 있던 potassium이 장기간 운전 후 거의 다 휘발되어 소실된다는 것이 밝혀졌으므로 갑작스런 deactivation의 원인은 potassium의 감소에 의한 코크 침적의 영향이라고 결론 내릴 수 있다.

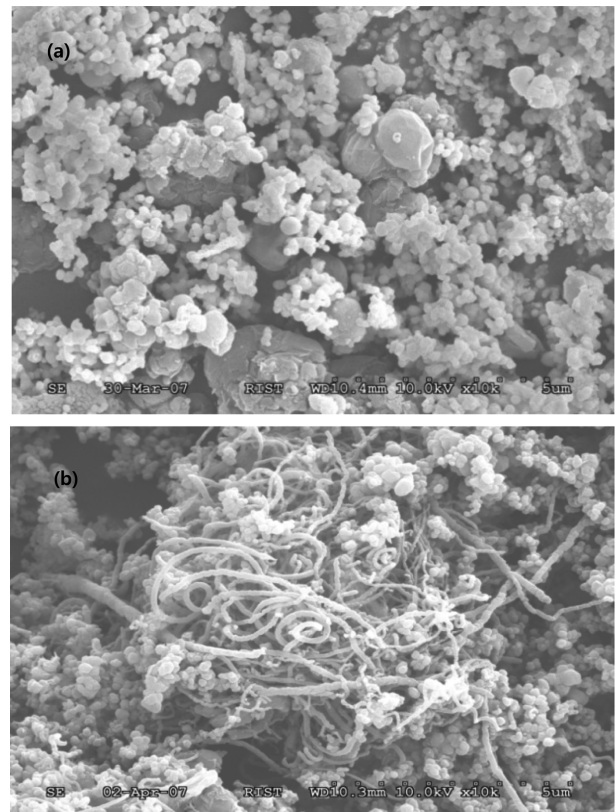


Fig. 5. SEM Images of K-doped Ni/YSZ after methane reforming at 800 $^{\circ}C$ for 8 h (a) and 72 h (b), respectively.

$K_2Ti_2O_5$ 를 첨가한 경우 methane의 전환율은 85% 정도로 methane 전환율 100%까지 도달하던 potassium이 담지된 Ni/YSZ와 비교해서는 활성이 약간 떨어지지만, potassium 손실이 없어서 활성이 장기간 동안 유지되는 것은 주목할 만한 사실이라 할 수 있다.

3-3. 촉매 내 침적 코크 분석

일반적으로 니켈 금속의 표면에서 탄화수소의 분해반응에 의해 생성된 탄소 종은 particle의 한쪽 면에서 빠른 속도로 surface carbide를 형성한 후 bulk로 확산되는 일련의 과정을 거친다[8]. TPO(temperature programmed oxidation) 결과에서 볼 때 저온에서 나타나는 peak는 bulk로 확산된 Ni과 loose하게 결합되어 있던 filament 형태의 carbon이 연소되어 나오는 것이라 생각되고, 고온에서 나타나는 peak는 Ni 표면 site와 강한 결합을 하고 있던 graphite 형태로 존재하는 carbidic carbon이 산소와 결합하여 나오는 peak라고 생각된다.

Fig. 6에 $H_2O/CH_4=1.0$ 의 반응물 공급 조건에서 6시간 개질 반응 후의 여러가지 다른 촉매에 대한 TPO 반응 결과가 나타나 있고, Fig. 7에는 특별히 $K_2Ti_2O_5$ 를 첨가한 경우 $H_2O/CH_4=1.0$ 및 2.0의 두 조건에서 6시간 반응 후 행해진 TPO 반응 결과가 나타나 있다. Table 2에는 TPO 결과에서 나타난 CO_2 peak를 정량하여 촉매 별 카본량과 반응 중 평균 생성속도를 나타내었다. 결과에서 보듯이 potassium이 5% 담지된 Ni/YSZ의 경우 가장 적은 양의 CO_2 가 나와 potassium이 탄소의 침적을 막는데 효과적이라 생각된다. 그 다음이 $K_2Ti_2O_5$ 를 첨가한 경우로 나타났으며, 그 다음이 Cr이 첨가된 촉매 순이다. 특히 Cr이 첨가된 촉매는 카본 생성량이 $K_2Ti_2O_5$ 의 2배 정도로 아주 적을 뿐만 아니라 카본 형태도 대부분 filament 형

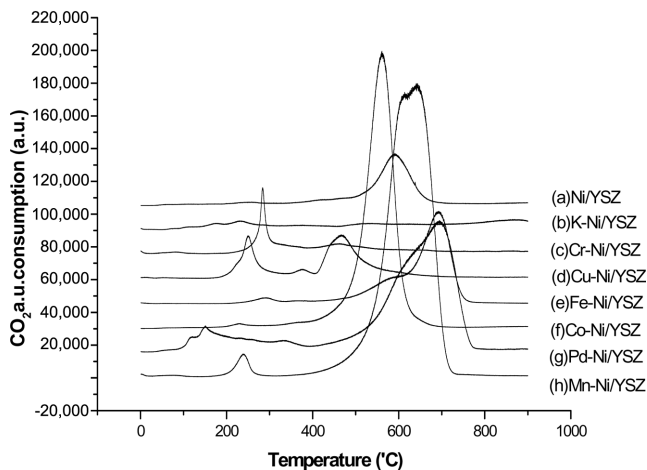


Fig. 6. CO₂ peaks produced by TPO reaction for various metal-doped Ni/YSZ catalysts that experienced the reforming reaction at 1.0 molar ratio of H₂O/CH₄.

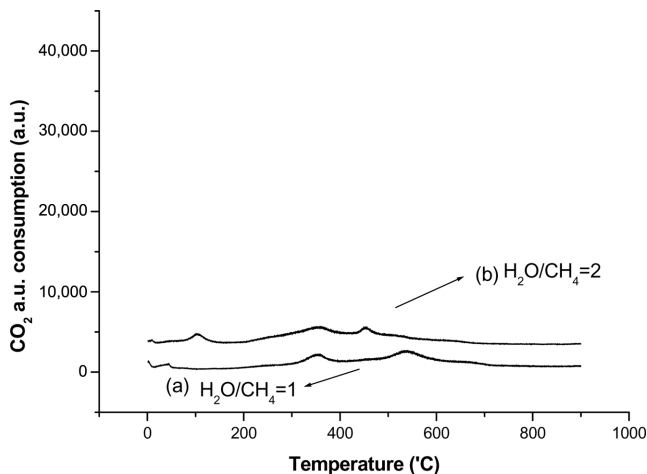


Fig. 7. CO₂ peaks produced by TPO reaction for K₂Ti₂O₅-mixed Ni/YSZ catalyst that experienced the reforming reaction at different molar ratios of H₂O/CH₄.

태의 카본이라 어떤 의미에서는 K₂Ti₂O₅ 경우보다 비활성화가 더 억제될 수도 있어야 하지만, 결과는 K₂Ti₂O₅ 경우가 월등히 낮다.

Cr 첨가의 경우 예외적으로 카본 생성량이 적은 이유는 Cr이 직접적으로 카본 생성을 억제하기 보다 다른 촉매들에 비해 CO의 water gas shift 반응이 억제되어 반응물 중에 상대적으로 steam의 농도가 높아서 카본 침적이 억제된 것으로 사료된다. 간접적인 증거는 Fig. 2 및 Fig. 3의 결과에서 보면 Cr은 수소 선택도가 가장 낮고 CO₂의 선택도도 다른 촉매들에 비해서 낮다. 수소 및 CO₂ 선택도가 낮은 것은 CO의 water gas shift 반응이 덜 일어나는 것을 의미하며, H₂O/CH₄=1의 조건에서 반응하는 경우에는 다른 촉매들에 비해 반응물 내 미반응 잔류 수증기 농도가 높다는 것을 의미한다. 이것을 뒷받침하기 위해 H₂O/CH₄ 비를 변화시키면서 카본 생성량을 측정해 보았다. Table 3에서 보는 것처럼 K₂Ti₂O₅ 첨가 촉매의 경우 반응 후 측정된 카본 생성량이 H₂O/CH₄ 비 1-2의 범위에서 H₂O/CH₄ 비에 무관하게 거의 일정하였으나, Table 4에서 볼 수 있듯이 Cr 첨가 촉매의 경우 H₂O/CH₄ 비가 감소하면 카본 생성량이 급격히 증가하는 것을 알 수 있었다.

Table 2. Carbon deposition amount measured after reforming reaction for 6 h. Reaction conditions: H₂O/CH₄=1.0, GHSV=38000 h⁻¹. CH₄=30 cc/min, He=92 cc/min, Catalyst loading=300 mg, Metal loading: Single metal 5 wt%, NiO 52.25 wt%, YSZ 42.75 wt%

Additive	Carbon deposition amount (g)	Carbon production rate (g/min) × 10 ⁵
None	0.018	5.07
Co	0.057	15.88
Cu	0.017	4.79
Cr	0.0087	2.42
Fe	0.034	9.54
K	0.0	0.0
Mn	0.15	41.02
Pd	0.062	17.25
K ₂ Ti ₂ O ₅	0.0041	1.14

GHSV [h⁻¹]=Gas Hourly Space Velocity

=v_o/V (reactor volume)

v_o: volumetric flow rate entering the reactor in the GHSV measured at standard temperature and pressure (STP)

V: reactor volume

Table 3. Carbon deposition amount of 5% K₂Ti₂O₅ physical mixing with Ni/YSZ and 5% Cr impregnated on Ni/YSZ at various H₂O/CH₄ ratio measured after reforming reaction for 6 h. Reaction conditions: Catalyst loading=300 mg, Metal loading: Single metal 5 wt%, NiO 52.25 wt%, YSZ 42.75 wt%

	H/C	Conversion	Carbon deposition from TPO(g)
K ₂ Ti ₂ O ₅	H ₂ O/CH ₄ =2	0.8394101	0.004132455
	H ₂ O/CH ₄ =1	0.7329114	0.004902236
Cr	H ₂ O/CH ₄ =2	0.9904162	0.004949758
	H ₂ O/CH ₄ =1	0.969087	0.008720405

4. 결 론

Ni/YSZ 고체산화물 연료전지용 음극 촉매를 사용하여 methane의 수증기 개질 반응 시 반응 시간에 따른 촉매 비활성을 개선하기 위해 다양한 전이금속 촉매와, K, K₂Ti₂O₅를 5% 첨가한 후 비활성화 개선효과를 촉매 내 coke 침적과 관련하여 관찰하였다. Potassium을 포함하는 촉매 성분을 제외한 모든 전이금속들에 대해서 시간에 따른 methane 전환률이 감소했다. Potassium을 담지한 Ni/YSZ의 경우, 초기에는 시간이 지날수록 오히려 활성의 증가를 보였으나 42 시간 이후에서는 활성이 급격히 줄어드는 것을 알 수 있다. SEM과 ICP의 결과, 고온에서 Potassium이 휘발로 인해 소실되어 코크의 침적에 대한 저항력이 급격히 감소해 비활성화가 진행된 것으로 나타났다. potassium이 수증기 개질 반응에 큰 영향을 끼친다는 것을 알 수 있었다.

Potassium이 격자 내에 안정하게 존재하고 있는 K₂Ti₂O₅가 5% 물리적으로 혼합된 Ni/YSZ의 경우는 초기 methane 전환률 85%가 반응 시간 90시간까지 일정하게 유지되었다. ICP 분석 결과 K₂Ti₂O₅의 경우, 90시간 반응 전과 후의 Potassium의 함량에 0.01 wt%밖에 차이가 없어 거의 휘발되지 않았다고 볼 수 있었다.

Carbon이 심하게 생성되는 영역인 H₂O/CH₄의 비를 1로 하여 코크의 침적을 쉽게 볼 수 있는 열악한 조건 하에서 6시간 수증기 개질 반응 실험한 촉매들에 대한 TPO 결과 Potassium이 담지된 Ni/YSZ가 가장 적은 탄소침적이 일어났음을 확인할 수 있었다. 또한,

TPO 결과를 통해 구한 탄소의 침적량과 methane의 전환률과의 관계를 보았을 때 촉매의 비활성화에 있어 탄소의 침적 양이 지대한 영향을 끼치는 것 또한 알 수 있었다. Cr이 담지된 Ni/YSZ에 $H_2O/CH_4=2$ 로 하여, 위의 $H_2O/CH_4=1$ 일 때와 같은 공간속도, 반응 조건에서 수증기 개질 반응시켜보았을 때, 반응의 활성이 증가하였으며 탄소의 침적을 효과적으로 줄일 수 있었다. 반면에 5 wt% $K_2Ti_2O_5$ 가 혼합된 Ni/YSZ에 $H_2O/CH_4=2$ 로 같은 공간 속도에서 반응시켜 보았을 때, $H_2O/CH_4=1$ 인 경우와 비교해 반응의 활성이 증가했지만, 탄소의 침적량은 거의 비슷했다. 이는 $K_2Ti_2O_5$ 는 촉매 자체로써 코크의 침적을 막는 좋은 활성을 가지고 있으나, Cr은 개질 반응 시 CO의 water gas shift 반응을 억제하여 수증기 농도를 증가시켜 간접적으로 coke 침적이 막아지는 것으로 밝혀 졌다.

위의 결과를 총괄해 볼 때, potassium이 lattice내에 존재하는 물질이 미래의 DIR (Direct internal reforming) 반응용 SOFC 음극 촉매로 사용될 가능성이 높다고 보여진다. 본 연구에서 발견된 $K_2Ti_2O_5$ 첨가 촉매는 수증기 개질 반응에 안정한 활성을 가지고 있으며 steam을 excess로 공급하지 않는 운전조건에서도 코크에 대한 저항성과 반응의 활성을 증가시킬 수 있어, 장차 SOFC 음극 물질로써 적용될 수 있을 것이라 생각된다.

참고문헌

1. Lundberg, W. L. and Veyo, S. E., "Proceeding of the 7th International Symposium Solid Oxide Fuel Cells VII," Yokohawa, S. C. Singhal (Eds.), 78 (2001).
2. Aguiar, P., Chadwick, D. and Kershenbaum, L., *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 1665-1677(2002).
3. Laosiripojana, N. and Assabumrungrat, S., *J. Power Sources*, **163**, 943-951(2007).
4. Jamal, Y. and Wyszynski, M. L., *Int. J. Hydrogen Energy*, **19**, 557-572(1994).
5. Yentekakis, I. V., Neophytides, S. G., Kaloyiannis, A. C. and Vayenas, C. G., Proceeding of the 3rd International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, vol. 4 Honolulu, HI, USA, 904 (1993).
6. Achenbach, E. and Riensche, E., *J. Power sources*, **52**, 283-288 (1994).
7. Gorte, R., Park, S., Vohs, J. and Want, C., *Adv. Mater.*, **12**, 1465-1469(2000).
8. Moon, K. I., "Carbon Dioxide Reforming of Methane over Nickel-based Catalyst," M.S. Dissertation, Pohang University of Science & Technology, Korea(1996).
9. Son, J. H., "Study of Potassium Ditungstate Catalysts for Treating Soot and NOx from Diesel Engine Exhausts," M.S. Dissertation, Pohang University of Science & Technology, Korea(2005).
10. Frusteri, F., Freni, S., Chiodo, V., Spadaro, L., Bonura, G. and Cavallaro, S., *J. Power Sources*, **132**, 139-144(2004).
11. Clarke, S. H., Dicks, A. L., Pointon, K., Smith, T. A. and Swann, A., *Catalysis Today*, **38**, 411-423(1997).
1. Lundberg, W. L. and Veyo, S. E., "Proceeding of the 7th International Symposium Solid Oxide Fuel Cells VII," Yokohawa, S.