

고효율 이산화탄소 메탄화 반응을 위한 저온 공정용 니켈 촉매  
구조 및 시스템 연구 동향

장재원\*\*\* · 김정필\*,†

\*한국생산기술연구원 탄소경량소재그룹  
54853 전주시 덕진구 팔복로 222  
\*\*한양대학교 에너지공학과  
04763 서울특별시 성동구 왕십리로 222

(2024년 9월 3일 접수, 2024년 9월 19일 수정본 접수, 2024년 9월 20일 채택)

Research Trends on the Structure and System of Nickel Catalysts for Low-Temperature  
Processes in Highly Efficient Carbon Dioxide Methanation Reactions

Jaewon Jang\*\*\* and Jungpil Kim\*,†

\*Carbon & Light Materials Group, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), 222, Palbok-ro, Jeonju, 54853, Korea  
\*\*Department of Energy Engineering, Hanyang University, 222 Wangsimni-ro, Seoul, 04763, Korea  
(Received 3 September 2024; Received in revised form 19 September 2024; Accepted 20 September 2024)

요 약

본 총설은 저온 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응을 위한 니켈 촉매의 최신 연구 동향을 종합적으로 검토하고, 특히 저온 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응을 위한 촉매 합성 및 반응기 설계에 중점을 둔다. 기존에 보고되었던 촉매 합성법인 함침법 이외에 최근 주목 받는 용매 열 합성법, 전기방사법으로 합성한 촉매의 구조적, 화학적 특성이 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응에 미치는 영향을 분석한다. 또한 반응 효율을 향상시키고자 3D 촉매 구조 및 촉매 적층형 반응기 설계를 기반으로 공정 비용 절감 및 스케일업 가능성에 대해서 논의한다. 혁신적인 촉매 합성법을 통해 촉매의 산소 공공 및 결정 구조를 제어하고, 이에 촉매의 3D 구조 및 반응기 설계를 통해 니켈의 활성 면적을 확보함으로써 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응의 효율을 극대화할 수 있음을 규명한다. 본 총설이 주요 온실가스인 CO<sub>2</sub>를 감축함과 동시에 천연 가스를 대체할 수 있는 CH<sub>4</sub>로 전환하는 분야의 기초자료로 활용될 것으로 기대된다.

**Abstract** – This review comprehensively reviews the latest research trends in nickel catalysts for low-temperature CO<sub>2</sub> methanation reactions, with special emphasis on catalyst synthesis and reactor design for low-temperature CO<sub>2</sub> methanation reactions. In addition to the previously reported catalyst synthesis method of impregnation, the effects of structural and chemical properties of catalysts synthesized by solvothermal synthesis and electrospinning on CO<sub>2</sub> methanation reactions were analyzed. We also discuss the potential for process cost reduction and scale-up based on 3D catalyst structures and catalyst stacked reactor designs to improve reaction efficiency. It is found that the efficiency of the CO<sub>2</sub> methanation reaction can be maximized by controlling the oxygen vacancies and crystal structure of the catalyst through an innovative catalyst synthesis method, and by increasing the active area of nickel through the 3D structure of the catalyst and the reactor design. It is expected that this review will serve as the basis for the field of converting natural gas into CH<sub>4</sub>, which can be used as a substitute for natural gas while reducing CO<sub>2</sub>, a major greenhouse gas.

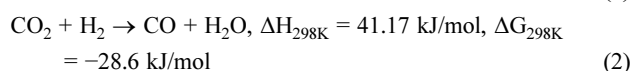
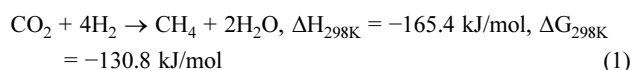
Key words: CO<sub>2</sub> methanation, Nickel catalyst, Low-temperature process, Advanced catalyst fabrication, 3D structure catalyst reactor

1. 서 론

이산화탄소 (CO<sub>2</sub>)는 지구 온난화를 가속시키는 주요 온실가스로서, 그 농도가 지속적으로 증가함에 따라 전 세계적으로 심각한 환경적, 사회적 문제를 초래하고 있다. 지구 평균 기온 상승으로 인해 해수면이 상승하고, 극지방의 빙하가 녹으며, 전 세계적으로 이상 기후 현상이 빈번해지고 있다[1-4]. 이러한 변화는 농업 생산량 감

† To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jpkim@kitech.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.

소[5], 생태계 파괴 및 자연재해 증가[6] 등 다양한 형태로 나타나며, 인류의 지속 가능한 발전에 중대한 위협이 되고 있다. 이로 인해, 이산화탄소 배출을 감축하고, 궁극적으로 탄소 중립을 달성하기 위한 연구와 개발이 전 세계적으로 주목받고 있다[7-9]. 탄소 중립은 배출되는 이산화탄소의 양과 포집, 저장, 전환되는 양을 상쇄하여 순배출량을 0으로 만드는 것을 목표로 한다. 이를 위해 다양한 방법들이 연구되고 있으며, 이 중에서도 이산화탄소 메탄화 반응이 중요한 기술로 부각되고 있다[10-13]. 이산화탄소 메탄화 반응은 CO<sub>2</sub>와 수소(H<sub>2</sub>)를 반응시켜 메탄(CH<sub>4</sub>)과 물을 생성하는 공정으로(반응식 1), CO<sub>2</sub>를 유용한 연료인 메탄으로 전환함으로써 온실가스 배출을 줄이고 에너지원으로 활용할 수 있는 장점을 가진다. 이산화탄소 메탄화 반응에는 부반응으로 일산화탄소(CO)와 물이 생성되는 역수성 가스 전환 반응(반응식 2)이 발생하기에, 정반응 효율을 향상시키고 부반응을 억제할 수 있도록 CH<sub>4</sub> 선택도를 높이는 것이 중요하다[14-16]. 이를 통해 이산화탄소로부터 전환된 메탄은 기존의 천연가스 인프라를 활용할 수 있어 에너지 효율과 경제적이점이 크다.



이산화탄소 메탄화 반응에서는 다양한 촉매 시스템이 활용될 수 있다. 광촉매[12], 전기화학 촉매[17], 바이오 촉매[18], 플라즈마 촉매[11], 그리고 열촉매[19-21]가 그 예이다. 이 중 광촉매, 전기화학 촉매, 플라즈마 촉매를 이용한 전환 방법은 일반적으로 열촉매에 비해 이산화탄소의 전환율이 낮고 메탄 선택성이 낮다는 한계가 있어, 실질적인 응용에서 효율성이 떨어지는 문제가 있다. 반면, 열촉매를 활용한 메탄화 반응은 높은 반응 효율과 대규모 공정에 적합한 특성을 가지고 있어, 산업적 활용에 적합한 기술로 평가받고 있다[22]. 이를 활용하여 이산화탄소 메탄화 반응을 진행할 경우, 높은 온도(300-400 °C)에서 효율적으로 진행되기 때문에 공정 운영

에 상당한 에너지가 소모된다는 문제가 있다[23,24]. 최근에는 이러한 문제를 해결하기 위해, 저온에서도 안정적인 활성을 유지하여 공정 비용을 낮추고, CO<sub>2</sub> 전환율과 CH<sub>4</sub> 선택도를 높일 수 있는 열촉매 개발 연구가 활발히 진행되고 있다[25,26]. 저온 공정을 통해 에너지 소비를 줄이고, 반응 시스템의 단순화를 가능하게 하며, 전체적인 공정 비용을 감소시킬 수 있으므로 저온에서 높은 활성과 선택성을 유지할 수 있는 열촉매에 대한 연구가 필수적이다[27].

열촉매를 이용한 CO<sub>2</sub> 메탄화에서 높은 활성을 보이는 촉매로는 일반적으로 Ru, Rh, Pt, Pd, Au와 같은 귀금속이 많이 사용된다. 그러나 이러한 귀금속 촉매는 매우 고가이기 때문에 대규모 산업적 적용에는 한계가 따른다[28,29]. 이에 따라 비용 면에서 효율적인 대안을 찾기 위해 Ni, Co, Fe, Mo 등의 비귀금속 촉매가 주목받고 있다[30]. 그 중에서도 니켈(Ni)은 저렴한 가격과 풍부한 매장량으로 인해 경제적으로 유리한 선택지이다. 또한 니켈은 수소 흡착 능력이 뛰어나고, 높은 촉매 활성도와 메탄 선택성을 보여 CO<sub>2</sub> 메탄화 공정에서 가장 널리 연구된 비귀금속 촉매로 자리 잡고 있다[31,32]. 그러나 니켈 촉매는 고온에서 소결이나 탄소 침적 등의 문제로 인해 성능 저하가 발생할 수 있으며, 이러한 문제를 극복하기 위해 저온 공정에서도 높은 활성을 유지할 수 있는 촉매의 개발이 필요하다[33]. 이를 위해 촉매의 형태, 제조 방법 등 다양한 요소를 고려한 촉매 스크리닝 및 최적화 과정이 중요하며, 저온에서도 효율적으로 작동할 수 있는 촉매를 설계하기 위해 촉매의 물리적, 화학적 특성을 면밀히 분석하고 최적화하는 연구가 필요하다[34].

본 총설에서는 이산화탄소 메탄화 공정의 운용 비용을 낮추기 위해 저온 공정에 적합한 촉매 개발에 초점을 맞춘 정보들을 제공한다. 기존에 잘 알려진 촉매 지지체의 역할[31], 이중 금속 및 촉매 도핑에 관련된 내용[35]과는 차별화된 연구를 선별하여 정리한다. 먼저, 니켈 촉매를 합성하는 과거의 전통적인 방법(Table 1)에서 발전하여 현재 주목받고 있는 차세대 합성법으로 용매 열 합성법(Solvothermal method), 전기 방사법(Electrospinning method)에 대해 분석하고 이를 공침법(Co-impregnation)과 비교한다. 또한 기존의 파우더 형태의 촉매에서 더 나아가 다양한 촉매의 형태(단일체, 3D 구조체 등)가

**Table 1. Comparative analysis of CO<sub>2</sub> methanation performance of nickel catalysts synthesized using impregnation methods (H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 4 : 1)**

Catalysts	Temperature (°C)	GHSV (h <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> Conv. (%)	CH <sub>4</sub> Yield (%)	CH <sub>4</sub> Sel. (%)	Ref.
Ni/Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>	350	25000	54.5	54.5	100	[57]
Ni-CeO <sub>2</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	36000	79	nd	100	[58]
Ni/NaY	500	nd	67	nd	94	[59]
Ni/CaZrO <sub>2</sub>	350	24000	~75	nd	99	[60]
Ni/Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	6000	77.2	nd	99.9	[61]
Ni/F-SBA-15	450	24900	99.7	98.2	nd	[62]
Ni-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	350	20600	92	nd	99	[63]
Ni-Mn/Bn	270	3600	85.2	nd	99.8	[64]
Ni/MSN	350	50000	85.4	nd	99.9	[65]
Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	20000	77	80	99.5	[66]
CA-Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350	6000	92	~90	100	[67]
Ca/Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	275	160000	93	nd	99	[68]
Ni-RuAl	400	30000	60	nd	99.5	[69]
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CO <sub>3</sub>	450	480000	88	nd	98	[70]
Ni/ZrO <sub>2</sub>	400	43500	50	nd	100	[71]
Ni-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NA-BETA	350	10000	65	nd	99	[72]
Ni/USY	450	nd	72.6	nd	95	[73]
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	320	3250	97.1	nd	100	[74]

반응 효율성에 미치는 영향을 분석한다. 더불어 산업적 이용 가능성을 고려하여 촉매 수명 향상 및 고효율 반응기 설계 가이드라인을 제시하고자 한다. 이를 통해 저온 공정에서의 이산화탄소 메탄화 반응을 최적화하고, 탄소 중립 달성에 기여할 수 있는 실용적인 최근 촉매 기술 개발 동향에 대해 검토한다.

## 2. 니켈 촉매의 합성 방법에 따른 이산화탄소 메탄화 반응

### 2-1. 용매 열 합성법(Solvothermal method)

용매 열 합성법(Solvothermal Synthesis)은 CO<sub>2</sub> 메탄화를 위한 니켈 기반 촉매 합성에서 주목받는 방법으로 (Fig. 1b), 촉매의 미세구조와 금속-지지체 상호작용(Metal-Support Interaction, MSI)을 효과적으로 제어할 수 있어 높은 반응 효율을 달성할 수 있다[36-38]. 이 방법으로 합성된 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 350 °C에서 83%의 이산화탄소 전환율을 기록하였는데, 이는 코어-셸 구조와 높은 결정성에 기인한다. 이러한 구조적 특성은 촉매 표면에 니켈 입자를 노출시켜 활성 면적을 증가시키고, 결과적으로 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응에서 우수한 성능을 나타내게 한다. 반면, 동일한 조건에서 Ni/ZrO<sub>2</sub>와 Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 각각 69%와 55%의 상대적으로 낮은 전환율을 보였다(Fig. 1a). 이는 이들 촉매에서 MSI가 상대적으로 약하고 표면에 노출된 니켈의 양이 적기 때문이다. 이는 용매 열 합성법이 합성 과정 중 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> 지지체 각각의 열 전도 특성에 기반하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체와의 뛰어난 호환성을 바탕으로 니켈과 지지체 간 코어-셸 구조를 제어하고, 촉매의 반응 효율을 향상시킬 수 있음을 시사한다.

Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우, H<sub>2</sub>-TPR 그래프를 통해 NiO의 환원을 의미하는 두 개의 환원 피크가 200-700 °C의 넓은 범위에 걸쳐 형성되는 것을 알 수 있다(Fig. 2b). 넓은 온도 범위에 걸쳐 환원이 일어나는 것은 니켈과 지지체 간 금속-지지체 상호작용(MSI)의 영향을 받기 때문인데, MSI가 강할수록 지지체가 니켈을 강하게 붙잡고 있기에 H<sub>2</sub>가 니켈 입자에 붙는 환원 과정이 어려워진다. 따라서 좁은 환원 온도 범위는 상대적으로 약한 MSI를 의미하고, 이는 환원 과정 중 니켈 입자 간 소결 현상을 초래하여 활성 면적이 줄어들고 반응 효율의 저하로 이어질 수 있다. 넓은 온도 범위의 환원 이후에도 CO<sub>2</sub>-TPD 그래프를 통해 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 우수한 CO<sub>2</sub> 흡착 특성을 보여준다(Fig. 2c). 특히 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 낮은 온도 범위(50-360 °C), 중

간 온도 범위(360-580 °C), 높은 온도 범위(580-900 °C)에서 모두 CO<sub>2</sub> 흡착 활성 면적이 나타났다. 이러한 온도 범위는 각각 약한 환원 면적, 중간 환원 면적, 강한 환원 면적을 의미하는데, 특정 온도 범위에 한정된 Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/ZrO<sub>2</sub>, Ni/CeO<sub>2</sub> 촉매에 비해 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 더 많은 환원 면적을 보유하고 있음을 알 수 있다. 따라서 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 넓은 환원 면적으로부터 CO<sub>2</sub>의 효과적인 흡착 및 반응이 가능함을 시사한다.

XRD 및 XPS 그래프를 통해 니켈 촉매의 구조적 특성과 산소 공공의 존재를 알 수 있다. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 코어-셸 구조를 형성하여, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 코어를 이루고 그 표면에 Ni 금속이 셸 형태로 분포하는 형태를 보였다. 이러한 구조는 Ni와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 사이의 강한 MSI를 통해 높은 촉매 활성을 나타내는 주요 원인으로 작용한다. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우, XRD 패턴에서 Ni(111), Ni(200) 피크를 통해 높은 결정성 및 구조적 안정성을 알 수 있다(Fig. 2a). 반면, Ni/ZrO<sub>2</sub>와 Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 각각 나노 큐브와 얇은 공공구조를 가지며, XRD 패턴에서 상대적으로 낮은 결정성을 확인할 수 있다. 이는 이들 촉매에서 MSI가 약하게 형성되었음을 시사하며, 이로 인해 반응 활성 면적이 안정적으로 형성되지 못하는 것으로 해석된다. 이러한 XRD 분석은 H<sub>2</sub>-TPR 및 CO<sub>2</sub>-TPD 분석 결과와 일관성을 보이며, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 우수한 성능을 구조적 관점에서 설명해준다. XPS 그래프를 통해 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 성능을 표면 화학적 특성으로 설명했다. Ni 2p 피크에서 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 다른 촉매들에 비해 표면에 높은 비율의 금속 니켈(Ni<sup>0</sup>)이 존재하는 것으로 나타났다. 이는 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 환원 이후 활성 금속으로 노출된 상태로 존재함을 의미한다. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 높은 Ni<sup>0</sup>/Ni<sup>2+</sup> 비율은 반응 중 더 많은 활성 면적이 형성됨을 시사하며(Fig. 2d), 이는 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응에서의 높은 활성을 직접적으로 설명한다. 또한 XPS O 1s 피크를 통해 환원된 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 산소 공공(Oxygen vacancy)을 포함하고 있음을 확인할 수 있는데(Fig. 2e), 산소 격자(Oxygen lattice, OL) 형태로 존재하여 환원된 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응 효율을 향상시키는데 기여한다[39,40]. 반면, Ni/ZrO<sub>2</sub>와 Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 상대적으로 낮은 Ni<sup>0</sup> 비율을 보여, 표면에 노출된 활성 금속 니켈의 양이 적음을 나타낸다.

용매 열 합성법을 적용해 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 코어-셸 구조 및 특성을 제어할 수 있고, 강한 MSI, 높은 결정성, 그리고 표면에 노출된 니켈 활성 면적 확보가 가능한 것으로 해석된다. 구체적으로, 용매 열 합성법은 지지체와 니켈 입자 간의 균일한 혼합을 가능하게 하여,

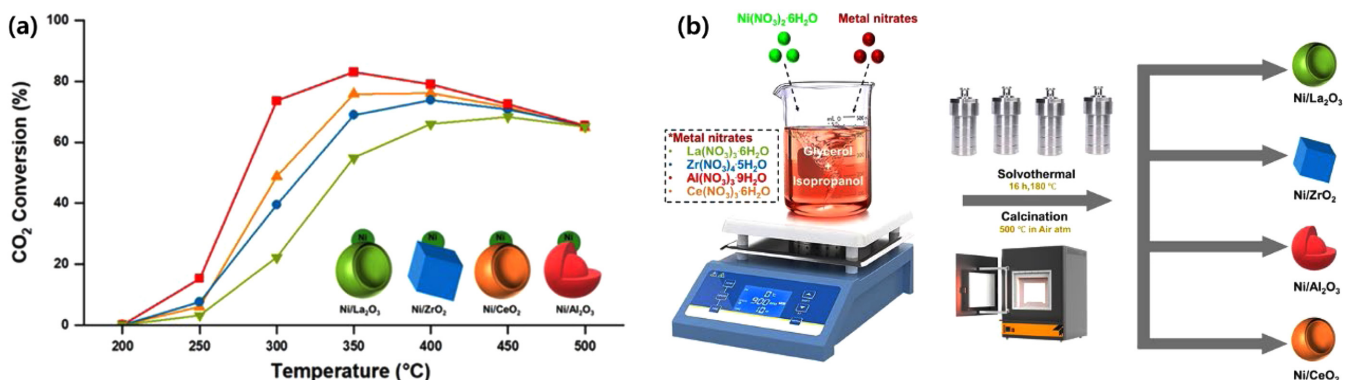


Fig. 1. The role of solvothermal synthesis method and various supports. (a) CO<sub>2</sub> conversion with increasing temperature on Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/ZrO<sub>2</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Ni/CeO<sub>2</sub> [36]. (b) Schematic illustration of the solvothermal synthesis process [36].

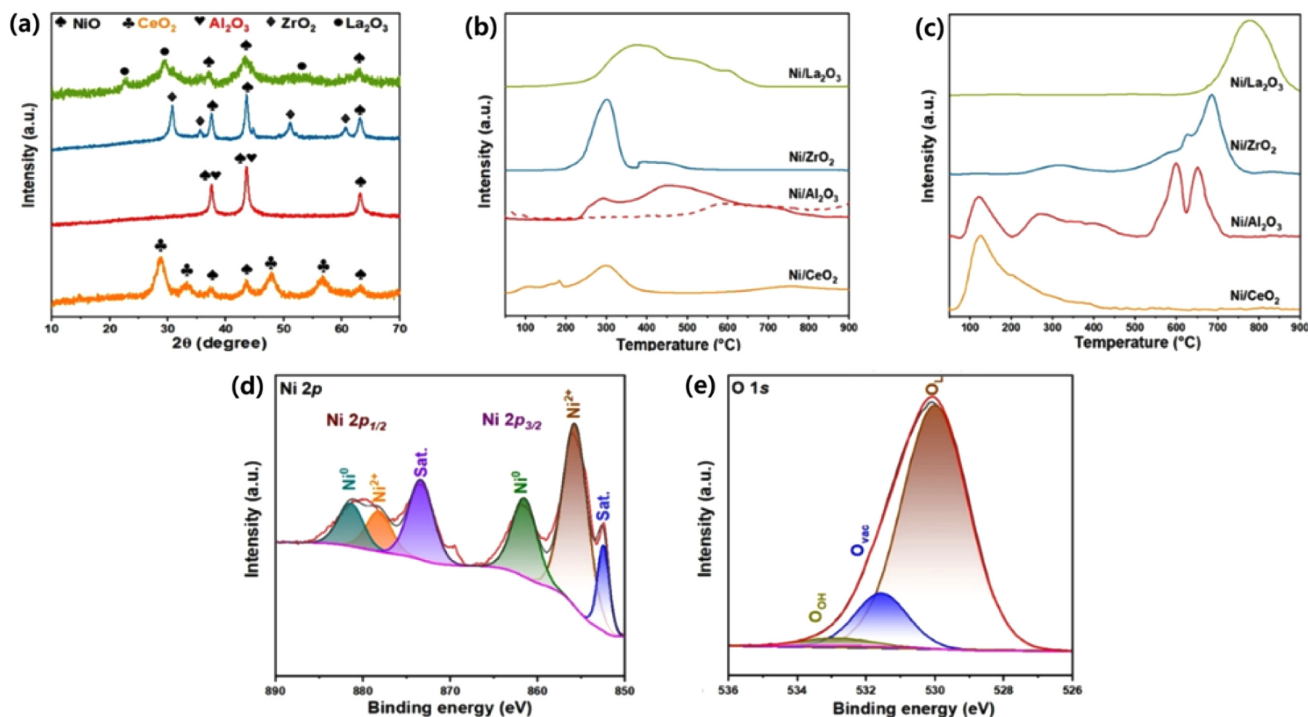


Fig. 2. Structure of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthesized by solvothermal method. (a) XRD patterns [36]. (b) H<sub>2</sub>-TPR profiles [36]. (c) CO<sub>2</sub>-TPD profiles [36]. (d) High-resolution XPS of Ni 2p [36]. (e) High-resolution XPS of O 1s [36].

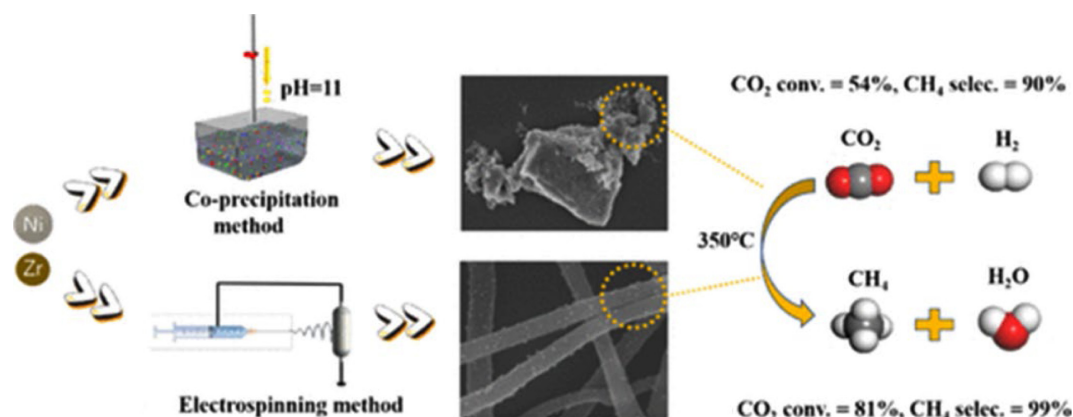


Fig. 3. Preparation process and the reaction results of Ni/ZrO<sub>2</sub> catalysts: Co-precipitation method, electrospinning process [41].

Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서 관찰된 것과 같은 코어-셸 구조의 형성을 촉진한다. 이 구조는 H<sub>2</sub>-TPR 분석에서 확인된 낮은 환원 온도와 XRD 분석에서 관찰된 니켈 촉매의 결정성을 설명한다. 또한, 용매 열 합성법의 고온 조건은 CO<sub>2</sub>-TPD 분석에서 확인된 다양한 활성 면적 형성을 가능하게 하여, CO<sub>2</sub>의 효과적인 흡착과 활성화를 돕는다. 따라서 용매 열 합성법을 통해 합성한 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 구조적, 화학적 특성들은 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응에서 높은 활성과 선택성을 나타내는 데 결정적인 역할을 한다. 용매 열 합성법의 주요 장점은 다음과 같다. 첫째, 촉매의 코어-셸 구조를 정밀하게 제어할 수 있어, 작은 입자 크기와 균일한 구조를 가진 촉매를 합성할 수 있다. 둘째, 넓은 범위의 환원 면적을 형성하여 촉매의 활성 부위를 증가시킨다. 셋째, 금속과 지지체 간의 강한 상호작용을 확보하여 금속 입자의 소결을 방지하고 촉매의 수명을 확보한다. 그러나 용매 열 합성법에는 몇 가지 한계점도 존재한다. Autoclave 내부에서 16시간이라는 긴

합성 시간은 대량 생산에 적합하지 않기에 산업적 응용에서 생산 비용 상승 및 공정 효율성 및 생산성 저하를 초래할 수 있다. 또한 특정 지지체와의 제한된 호환성도 문제가 될 수 있고, 환경적 측면에서도 유해 폐기물 발생 가능성이 있어 엄격한 환경 규제 지역에서의 사용이 제한될 수 있다. 이러한 장단점을 종합적으로 고려하여 향후 용매 열 합성법은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체를 비롯한 다른 지지체와의 호환성 확보 및 대량 생산이 가능하도록 연구가 진행되어야 하며, 촉매 합성 과정에서 발생하는 용매 폐기물 관리를 통해 대규모 저온 CO<sub>2</sub> 메탄화 공정에 적용할 수 있을 것으로 전망된다.

## 2-2. 전기방사 합성법(Electrospinning method)과 공침법(Co-precipitation method)으로 합성한 촉매 간 성능 비교 분석

전기방사법을 이용한 CO<sub>2</sub> 메탄화 Ni/ZrO<sub>2</sub> 나노 섬유 촉매 합성 연구에서는 고전압을 사용하여 금속 전구체를 DMF



(Dimethylformamide)와 PVP (polyvinylpyrrolidone) 용액에 녹인 복합체로부터 나노 섬유 형태의 촉매를 제조하였다(Fig. 3). 이 방법으로 합성된 Ni/ZrO<sub>2</sub>-ES (Electrospinning) 촉매는 101.2 m<sup>2</sup>/g의 높은 표면적, 균일하게 분산된 약 10 nm 크기의 니켈 입자, 그리고 풍부한 산소 공공 등의 특성을 나타냈다[41]. 이러한 특성들로 인해 Ni/ZrO<sub>2</sub>-ES 촉매는 350 °C에서 81%의 CO<sub>2</sub> 전환율과 99%의 CH<sub>4</sub> 선택도를 보이며, 전통적인 공침법으로 합성된 Ni/ZrO<sub>2</sub>-CP (Co-precipitation) 촉매(CO<sub>2</sub> 전환율 54%, CH<sub>4</sub> 선택도 90%)에 비해 월등히 우수한 성능을 나타냈다. 또한, 100시간 동안의 안정성 실험에서도 성능 저하가 거의 없는 높은 안정성을 보여, 전기방사법이 CO<sub>2</sub> 메탄화용 고성능 촉매 개발에 매우 유망한 방법임을 입증하였다. 이 연구 결과는 전기방사법을 통한 나노 섬유 촉매 제조가 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응의 효율을 크게 향상시킬 수 있는 혁신적인 접근 방식을 시사하며, 향후 다양한 촉매 시스템에 적용될 수 있는 가능성을 제시한다.

전기방사법으로 합성된 Ni/ZrO<sub>2</sub>-ES 촉매는 높은 표면적과 균일한 금속 분산성으로 인해 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응에서 중요한 monodentate carbonate (m-HCOOH-)와 bidentate carbonate (b-HCOOH-)와 같은 중간체를 효과적으로 형성할 수 있다. DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) 분석 그래프를 통해 알 수 있듯이, 전기방사법을 통해 합성된 촉매는 1360 cm<sup>-1</sup>에서 bidentate carbonate 피크와 1510 cm<sup>-1</sup> 및 1560 cm<sup>-1</sup>에서 monodentate carbonate 피크가 관찰되었으며, 이는 CO<sub>2</sub> 메탄화 과정에서 이러한 중간체가 촉매 표면에서 안정적으로 형성되고 있음을 나타낸다

(Fig. 4b). 이러한 중간체들은 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>가 촉매 표면에서 반응하여 CH<sub>4</sub>로 전환되는 포름산 중간체 메커니즘에 해당한다. 또한 3100 cm<sup>-1</sup>과 1310 cm<sup>-1</sup>에 해당하는 CH<sub>4</sub>의 C-H 결합에 해당하는 피크가 시간이 지남에 따라 점차 강해지는 것이 확인되었으며, 이는 촉매 표면에서 메탄 생성이 꾸준히 증가하고 있음을 시사한다 (Fig. 4a). 이와 달리, 공침법으로 합성된 Ni/ZrO<sub>2</sub>-CP 촉매에서는 동일한 조건에서 중간체 피크가 거의 관찰되지 않았다(Fig. 4c). 이는 공침법으로 합성된 촉매가 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응에서 필수적인 활성 중간체를 충분히 형성하지 못하고 있으며, 결과적으로 낮은 반응 효율로 이어진다는 것을 의미한다. 특히, 공침법으로 합성된 촉매는 산소 결함이 적고, 니켈 입자의 분산이 불균일하여 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>가 촉매 표면에서 효과적으로 반응하지 못하게 된다[42]. 이러한 이유로 전기방사법으로 합성된 촉매는 더 높은 활성 부위와 산소 결함을 통해 CO<sub>2</sub> 흡착과 활성화를 촉진하고, 메탄화를 위한 중간체를 효과적으로 형성하여 궁극적으로 반응 효율을 극대화한다(Fig. 4d).

니켈과 ZrO<sub>2</sub> 간의 비율이 33~75 mol% 범위 내에서 증가할수록 CO<sub>2</sub> 전환율과 CH<sub>4</sub> 선택도가 증가하고, 특히 66 mol%의 니켈을 포함한 66Ni/ZrO<sub>2</sub> 촉매는 약 81%의 CO<sub>2</sub> 전환율과 99% 이상의 CH<sub>4</sub> 선택도를 기록하였다(Fig. 5a). 이러한 성능은 높은 니켈 함량과 니켈의 균일한 분산도가 반응 활성 면적을 증가시켜 반응 효율을 극대화한 결과이다. 250~450 °C의 온도 범위에서 Ni/ZrO<sub>2</sub>-ES 촉매와 Ni/ZrO<sub>2</sub>-CP 촉매의 성능을 비교한 결과, Ni/ZrO<sub>2</sub>-ES 촉매는 모든 온도에서 Ni/ZrO<sub>2</sub>-CP 촉매보다 우수한 성능을 나타냈다(Fig. 5b, c). 이러한 성능 차이는 전기방사법으로 합성된 촉매가 더 높은 표

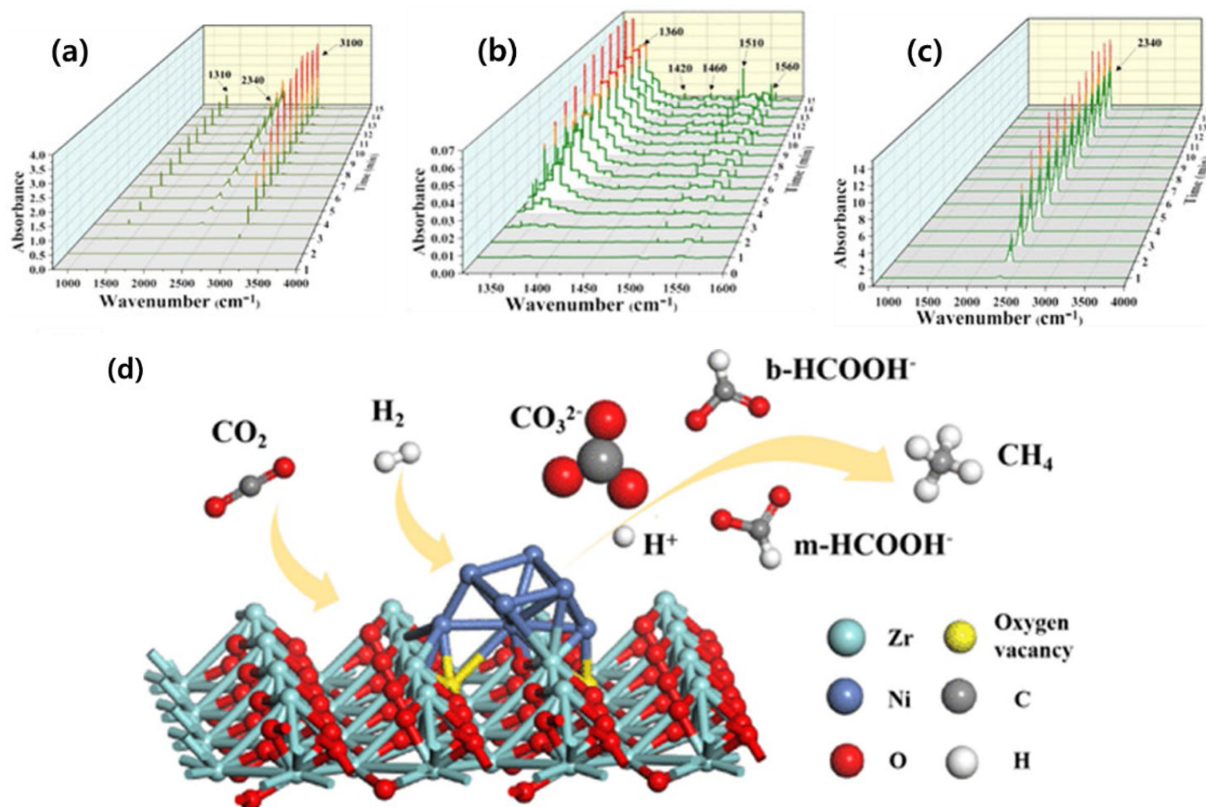


Fig. 4. Comparison between the electrospinning and Co-precipitation for Ni/ZrO<sub>2</sub>. (a) In situ DRIFTS spectra of the Ni/ZrO<sub>2</sub>-ES catalyst by the electrospinning method at 350 °C from 1 to 15 min [41]. (b) The enlarged spectra of Figure 4a between 1320 and 1600 cm<sup>-1</sup> [41]. (c) in situ DRIFTS spectra of the Ni/ZrO<sub>2</sub>-CP catalyst by coprecipitation method at 350 °C from 1 to 15 min [41]. (d) Predicted reaction process of the Ni/ZrO<sub>2</sub>-ES catalyst in CO<sub>2</sub> methanation [41].

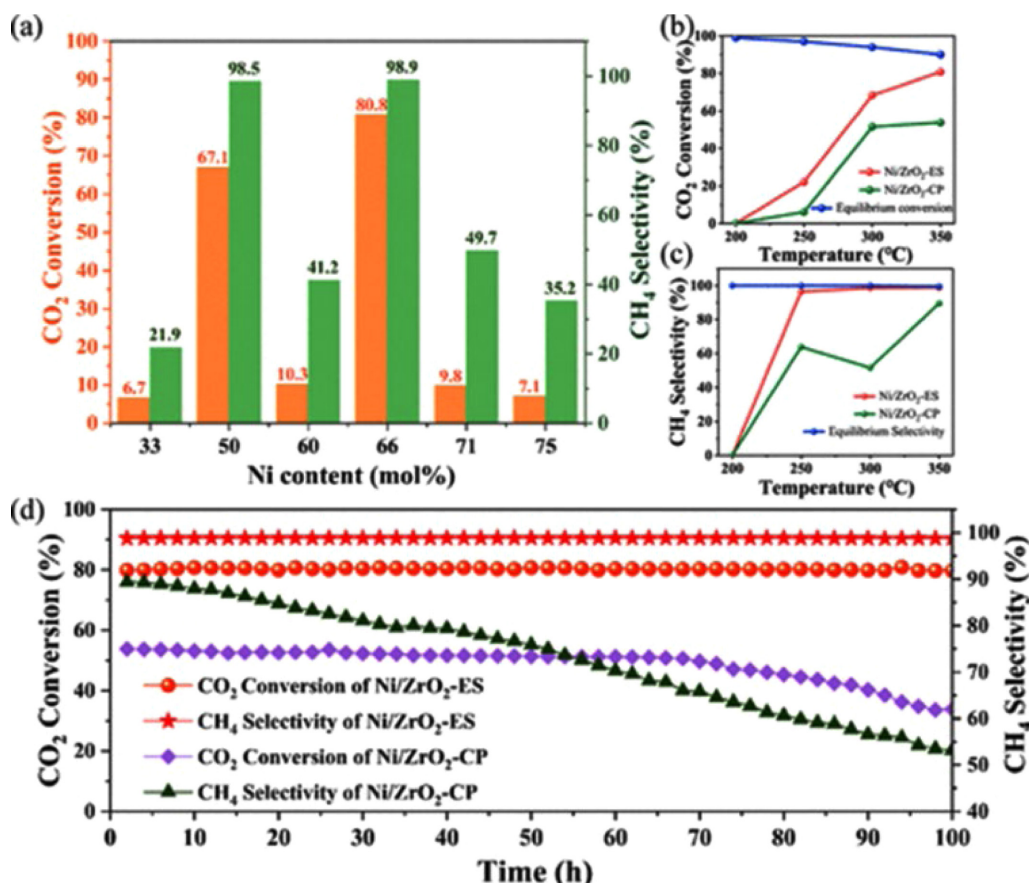


Fig. 5. (a) CO<sub>2</sub> conversion and CH<sub>4</sub> selectivity of Ni/ZrO<sub>2</sub> nanofiber catalysts with different molar ratios (33–75 mol% Ni, labeled as nNi/ZrO<sub>2</sub>, n = 33–75) by the electrospinning method at 350 °C, (b, c) catalytic performance of the catalysts by the coprecipitation method (Ni/ZrO<sub>2</sub>-CP) and electrospinning method (66Ni/ZrO<sub>2</sub>, also named as Ni/ZrO<sub>2</sub>-ES) at different temperatures, and (d) stability test of Ni/ZrO<sub>2</sub>-ES and Ni/ZrO<sub>2</sub>-CP for CO<sub>2</sub> methanation in 100 h. Reaction conditions: feed gas CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> molar ratios of 19/76/5 %, temperature of 350 °C, airtspeed GHSV = 24,000 mL·g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

면적과 균일한 니켈 분산성, 그리고 강한 산소 공공을 갖추고 있기 때문이다. 이로 인해 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>가 반응하여 CH<sub>4</sub>로 전환되는 과정이 더 효율적으로 진행된다. 350 °C에서 100시간 동안 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응에 대한 Ni/ZrO<sub>2</sub>-ES와 Ni/ZrO<sub>2</sub>-CP 촉매는 서로 다른 안정성을 보이는데, Ni/ZrO<sub>2</sub>-ES 촉매는 100시간 동안 거의 일정한 CO<sub>2</sub> 전환율과 CH<sub>4</sub> 선택도를 유지한 반면, Ni/ZrO<sub>2</sub>-CP 촉매는 시간이 지남에 따라 성능이 크게 저하되었다(Fig. 5d). 이는 전기방사법으로 합성된 촉매의 구조적 강도와 안정성으로부터 기인한 것으로 분석된다. 전기방사법은 촉매 표면의 탄소 침착을 억제하고, 니켈 입자의 집합을 방지함으로써 장기간 안정된 성능을 유지하게 한다. 반면, 공침법으로 합성된 촉매는 균일하지 않은 니켈 분포와 약한 MSI로 인해 장기 반응 중 성능이 급격히 저하된다. 전기방사법으로 합성된 Ni/ZrO<sub>2</sub> 촉매는 높은 표면적, 균일한 니켈 분산성, 산소 공공, 긴 수명으로부터 기인하여 저온 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응에서 우수한 성능을 보이는 것을 알 수 있다. DRIFTS 분석을 통해, 전기방사법 촉매는 공침법 촉매에 비해 저온에서도 중요한 중간체 형성을 효과적으로 촉진하며, 이는 촉매 성능의 차이로 이어진다는 것을 알 수 있다. 이는 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응에서 전기방사법의 적용 가능성을 높이는 중요한 요소로 작용하며, 특히 저온 공정용 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응을 위한 니켈 촉매에서 전기방사법이 유망한 기술임을 시사한다.

### 3. 니켈 촉매의 형태에 따른 이산화탄소 메탄화 반응

#### 3-1. 파우더 형태의 촉매와 단일체 촉매 간 성능 비교 분석

저온 공정용 니켈 촉매에서 파우더 촉매와 단일체(monolith) 촉매 간의 차이는 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응의 효율성에 중요한 영향을 미친다[43]. 파우더 촉매는 높은 표면적을 제공하여 반응물과의 접촉을 극대화할 수 있다. 이는 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응 속도를 높여 효율적인 메탄화 반응을 가능하게 한다. 그러나 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응이 필요한 온도에서는 입자 간 응집으로 인한 소결이 발생하고 니켈 촉매의 활성 면적이 감소하여 촉매 성능이 저하될 수 있다. 저온 공정에서 50 wt.% Ni/GDC (gadolinium-doped-ceria) 파우더 촉매는 300 °C에서 약 44%의 CO<sub>2</sub> 전환율을 보였으며, 450 °C에서 최대 71%의 전환율에 도달하였다(Fig. 6b). 고온으로 갈수록 높은 반응 효율을 보이지만, 공정 운용 비용을 낮추고 촉매 소결을 방지하여 저온 공정에서의 효율성을 극대화하기 위한 촉매 구조의 최적화가 필요하다[44].

반면, 단일체 촉매는 코팅된 구조체 위에 촉매층이 형성되어 기계적 안정성이 높아, 균일한 구조를 유지할 수 있다(Fig. 6a). 단일체 촉매는 열 전달이 효율적으로 이루어져 촉매층의 온도 분포를 균일하게 유지할 수 있으며, 특히 저온에서도 높은 촉매 활성도를 유지할 수 있다. GDC 단일체(원통형, 직경 1cm, 길이 1.5cm, 표면적 25.2 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>, 활성 면적 밀도 77.1 ch/cm<sup>2</sup>, 면적 크기 0.8 mm, 벽



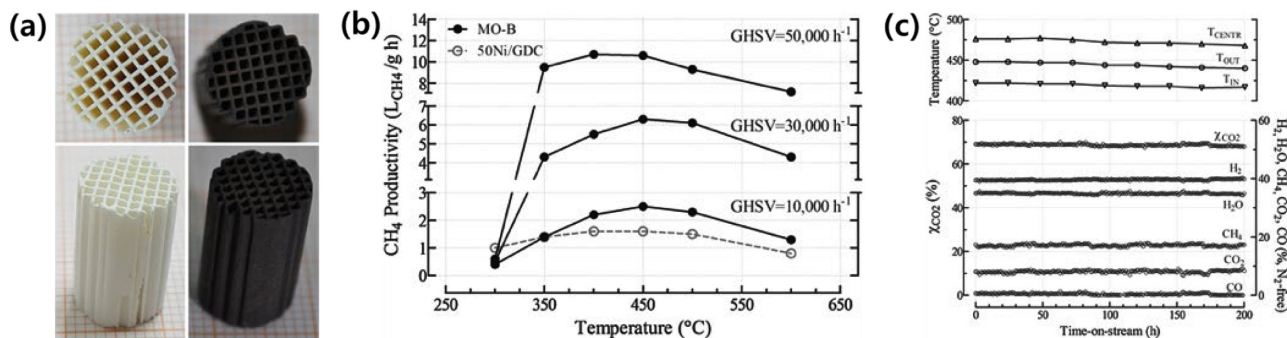


Fig. 6. Differences between Ni based powder and monolith catalysts. (a) Photographs of uncoated (left) and coated (right) monoliths [43]. (b) Effect of temperature (300–600 °C) and space velocity (10,000–50,000 h<sup>-1</sup>) on CH<sub>4</sub> productivity over powder (50 wt.% Ni/GDC) and 0.5 g/cm<sup>3</sup> monolith catalysts [43]. (c) CO<sub>2</sub> methanation stability of monolith catalysts [43].

두께 320 μm)가 촉매 층 증착을 위한 지지체로 사용되었다. 지지체는 물/아세톤(50/50 vol.%) 혼합물에 초음파 처리된 후, 120 °C에서 2 시간 동안 건조되었다. 촉매층(50 wt.% Ni/GDC)은 습식 함침법을 사용하여 수용성 금속 전구체를 포함한 용액에 각 단일체를 담그는 방식으로 증착되었다. 이후 약 600 °C에서 10분 동안 열처리 후, 몇 분 내에 빠르게 상온으로 냉각되었다. 이러한 증착 과정을 반복하여 총 0.5 g/cm<sup>3</sup>의 적재량을 달성했고 이는 단일체의 약 60%에 해당된다. 완성된 단일체는 600 °C 공기 중에서 2시간 동안 소성하여 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응에 사용했다. 실험 결과, 니켈이 0.5 g/cm<sup>3</sup> 만큼 담지된 단일체 촉매는 350 °C에서 CO<sub>2</sub> 전환율이 약 41%에 달했으며, 450 °C에서 최대 68%의 전환율을 기록하였다(Fig. 6b). 이 촉매는 또한 50,000 h<sup>-1</sup>의 공간속도 조건에서도 높은 전환율과 메탄 생산성을 유지했으며, 400 °C에서 파우더 촉매의 메탄 생산성의 5배에 해당하는 최대 10.7 L<sub>CH<sub>4</sub></sub>/g h의 메탄 생산성 및 200시간 이상의 안정성을 나타냈다(Fig. 6c). 따라서 파우더 촉매는 저온 공정에서 반응물과의 접촉을 극대화하여 초기 반응 속도를 높이는 데 유리하지만, 단일체 촉매는 장기적인 운전과 온도 제어 측면에서 우수한 성능을 발휘한다는 것을 알 수 있다[45,46].

니켈 촉매 코팅되지 않은 단일체와 코팅된 단일체의 SEM 이미지 및 EDX 매핑을 통해 기공 구조 및 입자 간 분산도를 분석하였다. 코팅되지 않은 단일체의 표면을 SEM으로 관찰한 결과, 단일체 표면에 뚜렷한 거대 공극(macro-porosity)이 관찰되었다(Fig. 7a). 이러한 공극 구조는 반응 중 열 전달을 방해하거나 촉매층의 균일한 코팅을 저해할 수 있는 요인이 될 수 있다. 반면, 코팅된 단일체의 모서리에서는 촉매층이 단일체의 표면에 균일하게 형성되어 반응물과의 접촉면적을 증가시키고 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응의 효율을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다(Fig. 7b). 코팅된 단일체의 내부 구조를 낮은 배율로 관찰한 결과, 코팅층이 구조 내부에 균일하게 형성된 것을 보여주며, 이는 반응 중 촉매층의 탈락을 방지하고 일정한 활성도를 유지하는 데 기여한다(Fig. 7c, d). 이러한 공극은 단일체 촉매를 열처리하는 과정에서 발생한 가스가 빠져나가면서 형성된 것으로, 촉매 표면적을 증가시켜 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응의 초기 속도와 전체 전환율을 향상시키는 데 긍정적인 영향을 미친다. 또한, 코팅된 단일체의 정면의 구조 내벽에 촉매층이 고르게 분포되어 있어 반응 중 반응물의 흐름을 방해하지 않으면서도 높은 반응 효율을 유지할 수 있음을 시사한다(Fig. 7e). EDX 매핑을 통해 단일체 표면에 균일하게 분포된 니켈을 확인할 수 있으며, 이는 CO<sub>2</sub> 메탄화

반응에서 반응물의 활성화와 전환을 균일하게 수행할 수 있게 함으로써 전체 반응 효율을 극대화할 수 있을 것으로 분석된다(Fig. 7f). 이를 통해 단일체 촉매는 파우더 형태의 촉매 대비 저온에서도 높은 활성을 유지하며, 실제 대규모의 공정에서는 이러한 단일체 촉매의 구조를 최적화하여 효율적인 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응을 구현할 수 있을 것으로 평가된다[47-49].

### 3-2. 3차원 섬유 증착 기술을 활용한 니켈 촉매 성능 분석

단일체 촉매의 구조를 3차원 섬유 증착 기술을 이용해 알루미늄나(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) macro 다공성 구조체로 발전시킨 연구 결과에 따르면, 앞서 언급한 파우더 및 단일체 촉매보다 더 높은 반응 효율을 보이는 것을 알 수 있다[50]. 3차원 섬유 증착 기술(Three-dimensional fibre deposition, 3DFD)이란, 컴퓨터 제어 하에 x, y, z 방향으로 노즐이 움직이며 점성이 높은 페이스트를 층층이 쌓아올리는 기술을 의미한다(Fig. 8a, b). 이 과정에서 노즐의 직경, 섬유의 두께, 섬유 간 간격, 층간 쌓기 방식 등 여러 변수들이 설정된다. 이러한 변수를 조절함으로써, 3D 구조체의 기공 크기, 표면 거칠기 등을 정밀하게 제어할 수 있다. 노즐에서 압출된 페이스트는 층별로 쌓이면서 구조체를 형성하며, 이후 고온 소결 과정을 통해 견고한 다공성 금속 또는 세라믹 구조체로 완성된다. 이러한 기술로 합성된 3D 구조체 촉매는 250 °C에서 450 °C 사이의 온도 범위에서 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응을 실험하였으며, 350 °C에서 CO<sub>2</sub> 전환율이 74%에 도달하였다. 반면, 동일한 온도 조건에서 파우더 촉매는 61%의 전환율을 기록하였다. 또한, 400 °C에서는 3D 구조체 촉매가 87%의 CO<sub>2</sub> 전환율을 기록하며, 파우더 촉매보다 더 높은 효율성을 보였다(Fig. 8c).

3D 구조체 촉매와 파우더 촉매의 CO<sub>2</sub> 전환율을 시간에 따라 비교하여 장기 안정성을 분석한 결과(Fig. 8d), 3D 구조체 촉매는 50 시간 이상의 반응 시간 동안 CO<sub>2</sub> 전환율이 약 80%로 유지되며, 장기간 운전에서도 안정적인 성능을 나타내는 것을 알 수 있다. 반면, 파우더 촉매는 초기에는 약 75%의 CO<sub>2</sub> 전환율을 보였으나, 시간이 지남에 따라 전환율이 점차 감소하여 50시간 경과 시 약 65%까지 떨어지는 결과를 보였다. 3D 구조체 촉매는 장기간 운전 중에도 CO<sub>2</sub> 전환율이 크게 저하되지 않으며, 이는 고유의 구조적 안정성과 열적 안정성 덕분이다. 특히, 3D 구조체 촉매는 니켈 촉매 입자의 응집과 소결 현상이 최소화되어, 장시간 동안 일관된 촉매 성능을 유지할 수 있다. 반면, 파우더 촉매는 시간 경과에 따라 니켈 입자 응집과 소결로 인해 활성 부위가 감소하고, 이에 따라 CO<sub>2</sub> 전환율

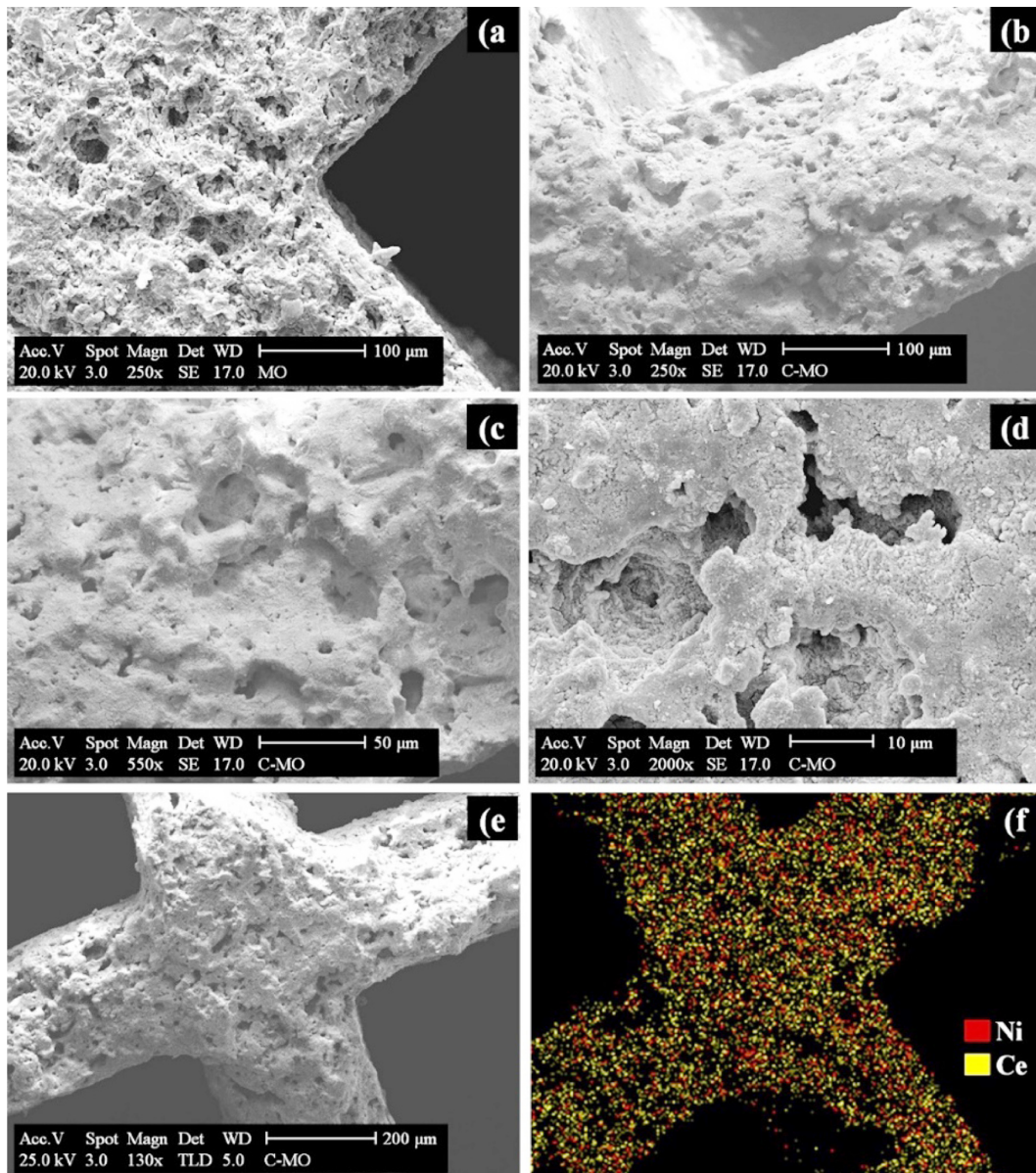


Fig. 7. SEM micrographs of the bare and coated monoliths. (a) corner surface view of bare [43]. (b) coated monoliths [43]. (c, d) inner surface view at different magnification of coated monoliths [43]. (e) frontal surface view [43]. (f) corresponding EDX mapping of coated monolith [43].

이 저하되는 것으로 나타난다. 이러한 결과는 3차원 섬유 증착 구조체의 뛰어난 열 및 질량 전달 능력 덕분에 반응 속도를 향상시키고 촉매의 성능이 최적화된 것으로 해석된다[51].

저온에서의  $\text{CO}_2$  메탄화 반응은 반응 속도가 느리기 때문에 촉매의 표면적 및 니켈 입자와 반응물 간의 접촉 효율이 매우 중요하다. 이러한 관점에서 니켈 코팅의 품질과 균일도 및 내구성은 반응 효율에 직접적인 영향을 줄 수 있다. 지지체의 내구성을 평가하고자 진행한 초음파 접착 강도 테스트와 같은 신뢰성 평가 전후의 코팅된 3DFD 구조체의 SEM 이미지를 통해 촉매 코팅의 내구성과 접착 강도를 분석한 이미지를 보면, 초음파 처리 전에는 코팅이 스테인리스 스틸 구조체에 균일하게 부착되어 있었으며, 코팅 두께는 약  $18\ \mu\text{m}$ 로 측정되었다. 이는 코팅이 충분한 두께를 가지며, 반응 중 반응물과의 접촉 면적을 최대화할 수 있음을 시사한다(Fig. 9a). 그러나 초음파 처리 후에는 코팅 두께가 약  $12\ \mu\text{m}$ 로 감소하여 소량의

코팅층이 제거되었으나(Fig. 9b), 이는 저온 공정에서도 충분한 안정성을 유지할 수 있을 만큼의 내구성을 확보할 수 있다고 판단된다. 이는 장기간의 운전 중에도 촉매층의 탈락이 최소화되어,  $\text{CO}_2$  메탄화 반응의 일관된 성능을 보장할 수 있다는 것을 의미한다.

3DFD에서 니켈 코팅 슬러리의 점도를 조절하고자 다양한 농도의 PVA (Polyvinylalcohol) 농도를 사용하여 촉매 코팅을 진행하고, 이를 이용한  $\text{CO}_2$  메탄화 반응 이후의 표면을 보면, 1 wt.% PVA를 사용한 경우, 코팅 표면에 균열이 발생하였으며, 이는 코팅이 건조하는 과정에서 수축으로 인해 발생한 것으로 보인다(Fig. 9c). 이러한 균열은 촉매층의 연속성을 방해하여 반응 중  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2$ 가 촉매 표면과 충분히 접촉하지 못하게 할 수 있으며, 결국 메탄화 반응의 효율을 저하시킬 가능성이 크다[52]. 반면, 3 wt.% PVA를 사용한 경우, 코팅이 균일하게 형성되고 균열이 없는 것으로 관찰되었다. 이는 최적의 PVA 농도가 촉매 코팅의 점도와 균일성을 조절하여 촉매층의



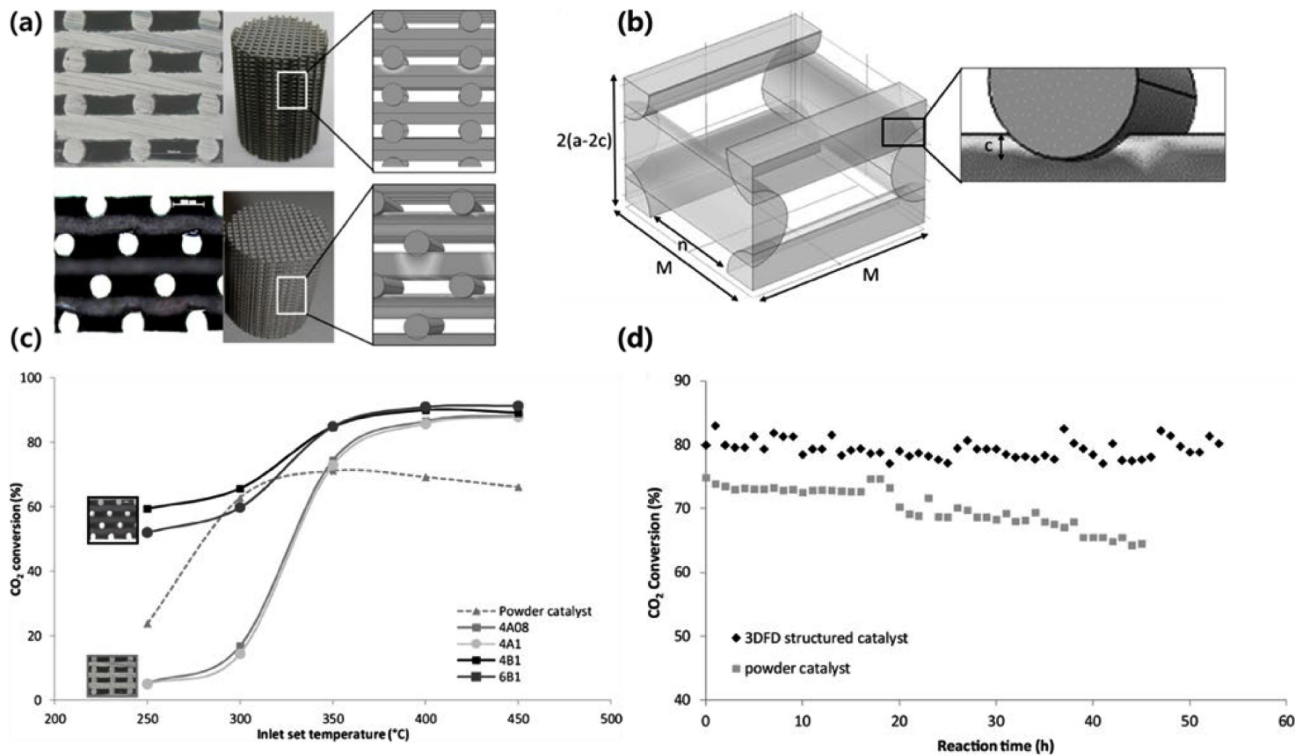


Fig. 8. Three-dimensional fibre deposition (3DFD) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated structured catalysts. (a) Cross-sectional images of the structures with 1-1 (up) and 1-3 (down) stacking positions [50]. (b) A unit cell of the 3DFD-structure [50]. (c) Methanation reaction at different temperatures (WHSV 1500 h<sup>-1</sup>) [50]. (d) Stability test over packed-bed and 4B1 structured catalyst [50].

연속성과 표면적을 극대화하는 데 기여함을 의미한다. 이와 같은 균일한 코팅은 저온에서 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응의 효율성을 높이는 데 중요한 역할을 할 수 있다(Fig. 9d). 5 wt.% PVA를 사용한 경우에는 코팅이 불균일하게 형성되었으며, 이는 코팅 하중이 증가함에 따라 두꺼운 층이 형성되고 내부 응력으로 인해 불균형이 초래된 결과이

다. 이러한 불균일한 코팅은 열 전달을 방해하고, 반응 중 국부적인 과열 또는 반응 비효율을 초래할 수 있다(Fig. 9e). 이는 저온 공정용 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응에서 3DFD를 이용해 촉매를 설계하는 과정에서 니켈 코팅의 균일성과 접착 강도가 반응 효율과 안정성에 중요한 영향을 미친다는 것을 보여준다. 최적의 PVA 농도를 사용하여

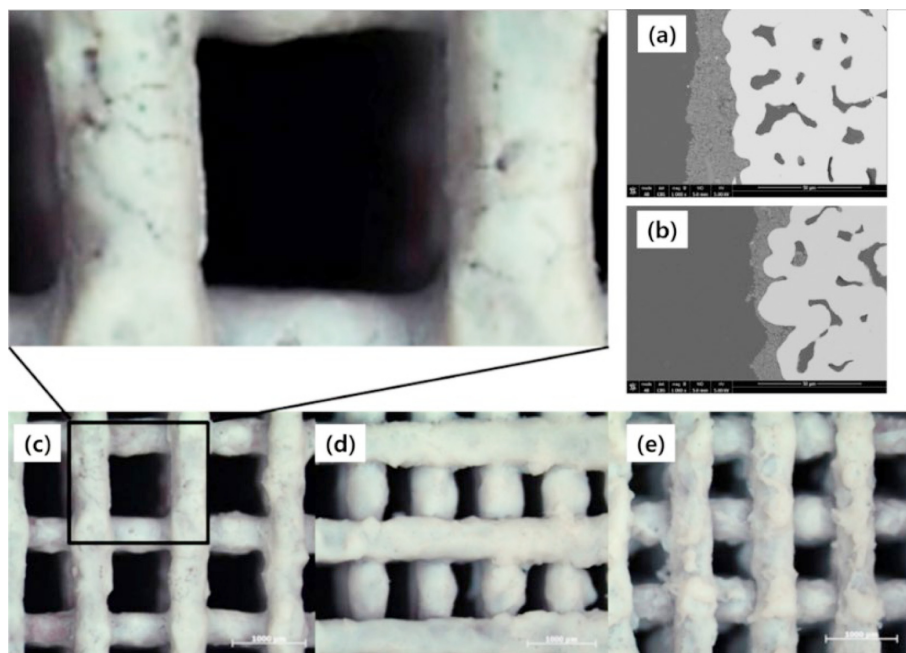


Fig. 9. Optical microscope images and SEM images of the coated 3DFD structure. (a) Before ultrasonic adhesion strength test [50]. (b) After ultrasonic adhesion strength test [50]. (c) 1 wt.% PVA content [50]. (d) 3 wt.% PVA content. (e) 5 wt.% PVA content [50].

촉매층을 균일하게 형성함으로써, 반응 중 높은  $\text{CO}_2$  전환율을 달성할 수 있으며, 충분한 집착 강도를 유지함으로써 장기간의 안정적인 운전を保장할 수 있다.

### 3-3. 3차원 구조의 니켈 촉매를 적층형 구조로 설계한 메탄화 반응기 설계 연구

단일체 및 구조체 촉매를 적층하여 반응기 내부를 설계한 연구 결과에 따르면, 구조적 차이에 따라  $\text{CO}_2$  메탄화 반응 효율성에 중요한 영향을 미치는 것으로 보인다[53]. Plain-type catalyst는 일직선 흐름을 가지는 기본적인 구조로, 니켈 입자가 알루미늄 벌집형 구조체에 코팅된 형태이다(Fig. 10a). 이 구조는 열과 질량 전달이 단순하며, 복잡한 혼합 과정 없이 반응물들이 일정한 경로를 따라 흐르게 된다. Stacked-type catalyst는 여러 개의 촉매 스택이 무작

위로 쌓여 있는 구조로(Fig. 10b), 이로 인해 불규칙한 흐름이 형성되지만, 미반응한  $\text{CO}_2$ 도 적층형 구조의 반응기를 통과하며 반응하기에 Plain-type 촉매에 비해서는 더 높은  $\text{CO}_2$  전환율을 보인다. Segment-type catalyst는 스택 간에 일정한 간격을 두어 반응 중간에 혼합이 잘 이루어지도록 설계되었다(Fig. 10c). 이러한 간격이 추가됨에 따라 반응물 간의 혼합이 더욱 촉진되어  $\text{CO}_2$  전환율이 크게 향상되며, 특히 저온( $250\sim 300^\circ\text{C}$ )에서 반응 효율이 크게 증가한다. Multi-stacked catalyst는 여러 개의 촉매 스택이 얇은 섹션으로 구성되어 있으며, 각 섹션 간에는 혼합기(Static mixer)가 장착되어 있다(Fig. 10d). 이 구조는 열과 질량 전달을 극대화하여 매우 높은 반응 효율을 제공한다. Multi-stacked 촉매는 특히 높은 가스 유속 조건에서도 높은  $\text{CO}_2$  전환율과 메탄 선택성을 유지하며, moderate hot spot 현상이 발생하여 반응 속도를 높이고 반응 효율 및 장기

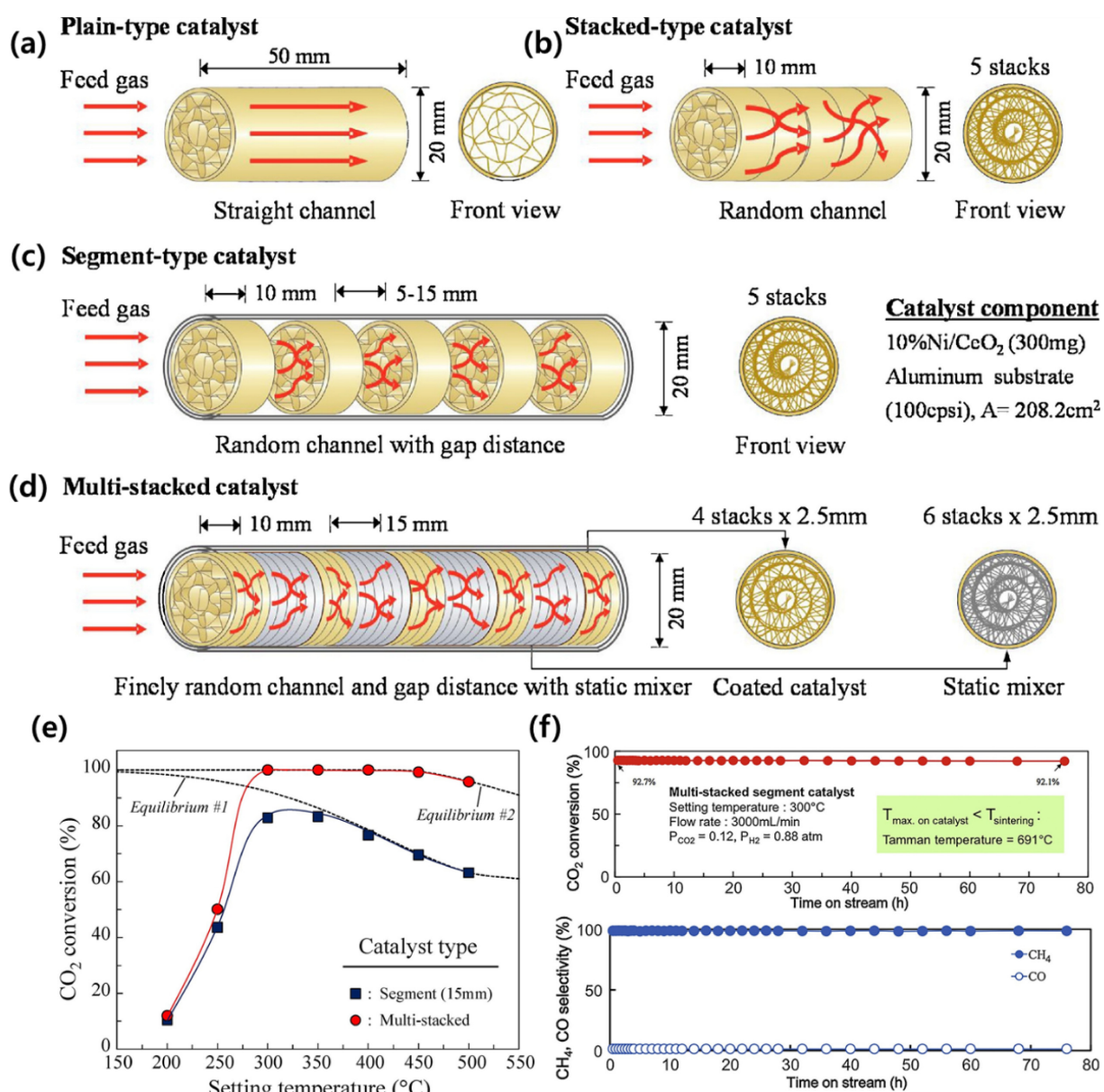


Fig. 10. Schematic of honeycomb-type stack-structured Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> methanation. (a) Plain [53], (b) Stacked [53], (c) Segment [53] and (d) Multi-stacked catalysts [53]. (e) Methanation performance of the segment and the multi-stacked catalyst [53]. (f) Stability test of the multi-stacked catalyst under moderate hot spot condition [53].

안정성을 향상시킨다(Fig. 10f). Moderate hot spot 현상은 촉매 반응기 내에서 국소적으로 온도가 상승하는 현상으로, 반응 속도를 일시적으로 증가시키는 효과를 나타낸다[54]. 이 현상은 촉매 표면에서 강력한 발열 반응이 일어나는 영역에서 발생하며, 반응물의 활성화 에너지를 낮추고 반응 속도를 가속화할 수 있고, 따라서 니켈 촉매의 메탄화 성능을 향상시키는데 유리한 요소로 작용할 수 있다[55,56].

Multi-stacked catalyst는 400 °C에서 약 85% 이상의 CO<sub>2</sub> 전환율을 기록했으며, 메탄 선택도 또한 매우 높게 유지되었다. 반면, Plain-type catalyst는 동일한 조건에서 약 70%의 CO<sub>2</sub> 전환율을 보였으며, Stacked-type catalyst와 Segment-type catalyst는 각각 75% 및 80%의 CO<sub>2</sub> 전환율을 기록하였다(Fig. 10e, 11a). 또한 반응 온도가 증가함에 따라 정반응 생성물인 CH<sub>4</sub>의 선택도는 약 100%에서 80%까지 낮아지고, 부반응 생성물인 CO 선택도는 약 0%에서 20%까지 상승하는 결과를 보였다(Fig. 11b). 더불어 유입 가스 유량의 변화가 메탄화 반응 성능에 미치는 영향을 분석하기 위해, 70~300 mL/min 범위의 유량 조건에서 각 촉매 형상에 따른 성능을 평가하였다. 낮은 유량 조건에서는 상대적으로 긴 반응 시간을 유지할 수 있어 높은 CO<sub>2</sub> 전환율을 기록하였다. 반면, 높은 유량에서는 반응 시간이 짧아져 CO<sub>2</sub> 전환율이 전반적으로 감소하는 경향을 보였으나, 촉매의 형상에 따라 전환율 감소폭에 차이가 있었다. Plain-type catalyst는 높은 유량에서 CO<sub>2</sub> 전환율이 크게 감소한 반면, Stacked-type catalyst 및 Segment-type catalyst는 열 및 질량 전달이 향상된 구조 덕분에 전환율 감소폭이 적었다. 특히 300 °C에서 Segment-type catalyst는 15 mm 간격을 통해 CO<sub>2</sub> 전환율이 약 11%만 감소하여 가장 안정적인 성능을 보였다(Fig. 11c, d). 이는 높은 유량에

서도 Segment-type catalyst의 구조가 반응 가스의 혼합을 촉진하고, 열 전달을 개선함으로써 메탄화 반응을 효율적으로 유지했음을 알 수 있으며, 이러한 원리를 응용하여 반응 가스의 혼합을 도모하고자 static mixer를 추가한 Multi-stacked catalyst에서 가장 효율적으로 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응을 촉진할 수 있음을 시사한다. 특히, Multi-stacked catalyst를 통해 반응기 내에서 온도 분포를 균일하게 유지하고, 촉매 성능의 장기적인 안정성을 확보했다. 파우더, 단일체 및 구조체 촉매와 비교하면, Multi-stacked catalyst는 특히 반응 환경의 제어와 효율성 면에서 뛰어난 것을 알 수 있다. 파우더 촉매는 초기 반응 속도가 빠르지만, 장기 운전 시 성능 저하가 발생할 수 있으며, 구조적 안정성이 낮아 산업적 적용에 제한적일 수 있다. 단일체 및 구조체 촉매는 열 및 질량 전달에서 개선된 성능을 보이며, 기계적 안정성도 뛰어나지만, Multi-stacked 구조에 비해 반응물의 혼합과 전달 효율이 상대적으로 낮은 것을 알 수 있다. 따라서 Multi-stacked catalyst는 저온 환경에서도 높은 CO<sub>2</sub> 전환율, 안정된 메탄 선택성, 그리고 장기 운전에서도 성능 저하가 없는 뛰어난 특성으로, 저온 공정 및 업적 메탄화 반응에 가장 적합한 촉매 구조로 평가된다.

Multi-stacked Catalyst는 다양한 유입 가스 조건에서도 높은 CO<sub>2</sub> 전환율과 CH<sub>4</sub> 선택도를 유지할 수 있는 효율적인 촉매 시스템 이기에, 산업적 적용을 위해선 반응기 내부의 온도 및 가스 유속을 고려한 최적화 과정이 필수적이다. 288~300 °C에서 가스 유속이 60 mL/min에서 800 mL/min으로 증가함에 따라 CO<sub>2</sub> 전환율이 현저히 감소했는데, 이는 낮은 온도에서 반응 속도가 낮아지고 유속이 증가함에 따라 체류 시간이 짧아졌기 때문이다. 하지만 가스 유속이 1200 mL/min을 초과하면 전환율이 다시 높은 수준으로 회복되었는데, 예를 들어 300 °C에서 CO<sub>2</sub> 전환율은 830, 1200, 2100,

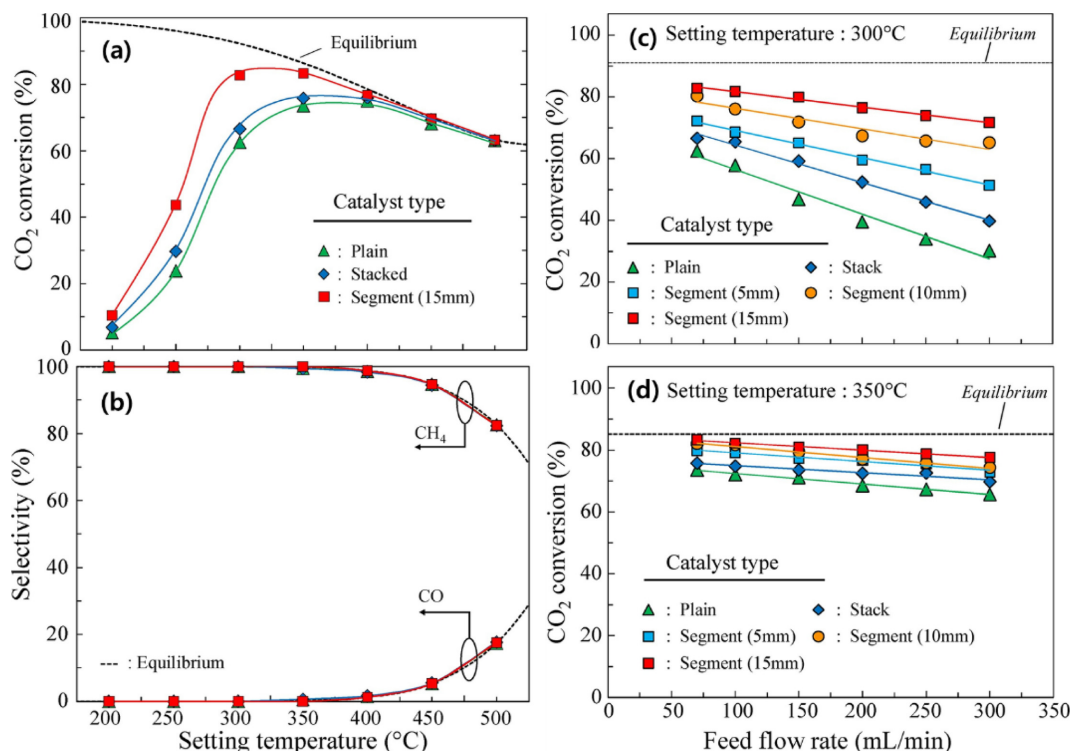


Fig. 11. Methanation performance of structured catalysts except multi-stacked catalyst. (a) CO<sub>2</sub> conversion under 200 °C to 500 °C [53], (b) CH<sub>4</sub> and CO selectivity under 200 °C to 500 °C [53], (c) CO<sub>2</sub> conversion under 50 mL/min to 300 mL/min (setting temp. 300 °C) [53], (d) CO<sub>2</sub> conversion under 50 mL/min to 300 mL/min (setting temp. 350 °C) [53].



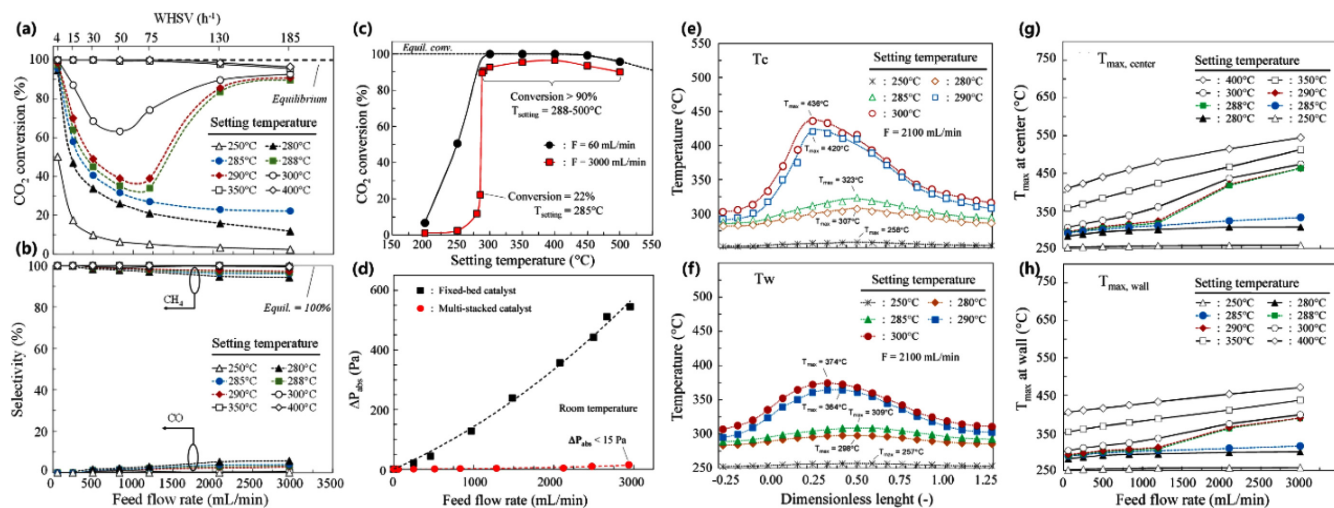


Fig. 12. Optimizing multi-stacked Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst reactor ( $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{H}_2}=0.12/0.88$ ). (a) CO<sub>2</sub> conversion over the multi-stacked catalyst [53]. (b) CH<sub>4</sub> selectivity over the multi-stacked catalyst [53]. (c) Methanation performance of the multi-stacked catalyst at extremely low and high feed flow rate [53]. (d) Pressure drops across the multi-stacked catalyst under various feed flow rate at room temperature, comparing with that across the fixed-bed catalyst [53]. (e) Temperature profiles of the multi-stacked catalyst at the center ( $T_c$ ) under feed flow rate of 2100 mL/min [53]. (f) Temperature profiles of the multi-stacked catalyst at the wall ( $T_w$ ) under feed flow rate of 2100 mL/min [53]. (g) Maximum temperature of the multi-stacked catalyst at the center ( $T_{\text{max, center}}$ ) [53]. (h) Maximum temperature of the multi-stacked catalyst at the wall ( $T_{\text{max, wall}}$ ) [53].

3000 mL/min (WHSV = 50, 75, 130, 185 h<sup>-1</sup>에 해당)에서 각각 63, 74, 90, 93%로 증가했다(Fig. 12a). 이러한 1200~3000 mL/min (접촉 시간 633~235 ms)의 높은 가스 유속 조건에서는 발열 반응으로 인해 많은 양의 초과 열이 발생하여 결과적으로 반응 구역의 실제 온도는 설정 온도보다 상당히 상승했기 때문이라고 분석된다. 또한 3000 mL/min과 같은 높은 가스 유속에서도 CO<sub>2</sub> 전환율 및 CH<sub>4</sub> 선택도가 90% 이상 유지되고, 부반응 생성물인 CO 선택도는 10% 미만으로 유지되기에 이는 높은 가스 유속에서 발생할 수 있는 반응 효율 저하 문제를 효과적으로 해결할 수 있음을 보여준다(Fig. 12b, c). 낮은 가스 유속에서는 CO<sub>2</sub> 전환율이 매우 높으며, 가스 유속이 증가함에 따라 전환율이 감소하는 경향을 보이지만 극도로 높은 유속에서도 여전히 높은 전환율을 유지할 수 있어, multi-stacked catalyst 시스템은 대규모 공정에서의 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응에 적합하다고 해석할 수 있다. 가스 유속과 더불어 반응 중 압력 강하는 반응기 내에서 에너지 소비를 줄이는 데 중요한 요소이다. 다양한 가스 유속 조건에서의 압력 강하를 비교한 결과, Multi-stacked Catalyst는 고정층 촉매에 비해 매우 낮은 압력 강하를 보였다. 이는 반응기 내에서 높은 가스 유속 조건에서도 안정적인 반응을 가능하게 하며, 전체적인 시스템 효율성을 높이는 데 기여할 수 있다(Fig. 12d). 낮은 압력 강하는 반응기 운영 비용을 줄이고, 장기적인 운전에서도 반응기의 안정성을 유지하는 데 중요한 역할을 한다.

또한 Multi-stacked Catalyst는 반응 중 균일한 온도 분포를 유지할 수 있는 특성을 가지고 있다. 반응기의 중심과 벽에서 일정 거리만큼 떨어진 지점의 측정 온도 분포가 균일하다는 점에서, 촉매의 열 분포가 균일하게 이루어지며, 이는 촉매의 수명을 연장시키고 반응기의 과열을 방지하는 데 중요한 역할을 한다. 균일한 온도 분포는 또한 반응 효율을 극대화하는 데 기여하며, 이는 반응기의 최적화 과정에서 중요한 요인으로 볼 수 있다(Fig. 12e, f). 또한 Multi-stacked Catalyst는 높은 가스 유속 조건에서도 온도를 효과

적으로 관리할 수 있다. 다양한 가스 유속 조건에서 촉매의 중심과 벽에서 측정된 최대 온도를 분석한 결과, 발열 반응임을 고려하여 설정한 최적의 가스 유속과 온도 조건을 통해 촉매가 과열되지 않도록 관리가 필요하다는 것을 알 수 있다(Fig. 12g, h). 이를 통해 반응기의 안정성을 유지하며, 촉매의 열적 손상을 최소화하는 과정이 중요하다. 이러한 열 관리 능력은 반응기의 장기 운전 시에도 높은 효율을 유지하는 데 중요한 역할을 한다.

#### 4. 결 론

본 총설에서는 저온 공정에서 CO<sub>2</sub> 메탄화를 위한 니켈 촉매의 다양한 합성 방법과 구조 설계에 대해 논의한다. 용매 열 합성법과 전기방사법을 이용한 촉매 제조 방법에 대한 연구는 기존에 보고된 전통적인 촉매 제조 방법과는 차별화된 접근을 시도하였으며, 이러한 촉매 제조 방법이 니켈 촉매의 구조적, 화학적 특성을 어떻게 개선하고 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응의 효율을 극대화할 수 있는지 분석하였다. 용매 열 합성법으로 합성된 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 코어-셸 구조를 형성하여 촉매의 고결정성 및 강한 금속-지지체 상호작용을 보여주었다. 이러한 구조적 특징은 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응에서 우수한 반응성을 나타내는 주요 요인으로 작용하였으며, 특히 저온에서도 높은 CO<sub>2</sub> 전환율을 기록하였다. 이는 용매 열 합성법이 저온에서 작동하는 촉매를 설계하는 데 유망한 방법임을 시사한다. 전기방사법으로 합성된 Ni/ZrO<sub>2</sub> 나노 섬유 촉매는 높은 표면적과 균일한 니켈 분산성을 보였으며, CO<sub>2</sub> 메탄화 반응에서 뛰어난 성능을 발휘하였다. 특히, 이 촉매는 저온에서도 중요한 반응 중간체를 효과적으로 형성하여 메탄 선택성을 크게 향상시켰다. 전기방사법은 다양한 촉매 시스템에 적용할 수 있는 가능성을 제시하며, CO<sub>2</sub> 메탄화 반응의 효율을 극대화할 수 있는 혁신적인 접근 방식으로 평가된다.

또한, 3차원 섬유 증착 기술을 활용한 3D 구조체 촉매는 CO<sub>2</sub> 메

탄화 반응에서 높은 전환율과 장기 안정성을 유지하며, 특히 저온 공정에서 그 효율성이 두드러진다. 이러한 3D 구조체는 니켈 입자의 응집과 소결을 최소화하여 장시간 운전에서도 일관된 성능을 유지할 수 있었다. 더불어, Multi-stacked 구조로 설계된 반응기는 온도 분포의 균일성을 유지하며, 높은 가스 유속 조건에서도 높은 CO<sub>2</sub> 전환율과 메탄 선택성을 유지할 수 있었다. 이는 3D 구조의 촉매 설계 및 촉매 적응형 반응기 설계가 저온 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응에 있어 필수적인 요소임을 시사한다. 저온에서 높은 효율을 유지하면서도 비용 효율적인 공정 설계는 CO<sub>2</sub> 메탄화의 상업적 적용 가능성을 결정짓는 중요한 요소이다. 본 연구에서는 저온에서 작동하는 니켈 촉매를 기반으로 다양한 반응기 설계 방안을 제시하였으며, 이를 통해 공정 비용을 줄이고 대규모 산업화를 위한 기초 데이터를 제공하였다. 특히, 반응기 내부의 온도 및 가스 유속 조건을 최적화함으로써 CO<sub>2</sub> 전환율과 메탄 선택도를 극대화하는 방법을 제안하였다.

본 총설에서 제시된 촉매 합성 및 구조 설계 방법을 더욱 발전시키기 위해 다양한 기술과의 접목이 필요하다. 예를 들어, 플라즈마, 광촉매, 전기화학적 촉매 등과 같은 다른 촉매 시스템과의 융합 연구를 통해 저온 CO<sub>2</sub> 메탄화 공정의 효율성을 한층 더 높일 수 있을 것이다. 또한, 다양한 지지체와의 조합을 통해 촉매의 내구성과 안정성을 개선할 수 있는 연구도 필요하다. 이러한 다각적인 접근은 궁극적으로 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응을 통한 탄소 중립 달성에 크게 기여할 수 있을 것으로 기대된다. 결론적으로, 본 총설은 저온 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응에 있어 니켈 촉매의 합성 및 설계에 대한 새로운 방향성을 제시하였으며, 상업적 적용 가능성을 위한 기초 데이터를 마련하였다. 향후 연구에서는 이와 같은 기반을 바탕으로 더욱 효율적이고 안정적인 촉매 및 공정 설계가 이루어질 것으로 기대된다.

## 감 사

본 연구는 2024년도 전북 농기계·부품 기술고도화를 위한 인프라 활용 기술개발 지원사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No. IZ-24-0039).

## References

- Dai, A., "Increasing Drought Under Global Warming in Observations and Models," *Nature Climate Change*, **3**(1), 52-58(2013).
- Coumou, D. and Rahmstorf, S., "A Decade of Weather Extremes," *Nature Climate Change*, **2**(7), 491-496(2012).
- Kossin, J. P., Knapp, K. R., Olander, T. L. and Velden, C. S., "Global Increase in Major Tropical Cyclone Exceedance Probability over the Past Four Decades," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **117**(22), 11975-11980(2020).
- Van Oldenborgh, G. J., Otto, F. E., Hausteijn, K. and Cullen H., "Climate Change Increases the Probability of Heavy Rains Like Those of Storm Desmond in the UK—an Event Attribution Study in Near-real Time," *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*, **12**(12), 13197-13216(2015).
- Odeyomi, O. A., Ejimakor, G. and Isikhuemhen, O. S., "Effects of Climate Change on Crop Yield: Is it a Benefit or Menace?," *ESI Preprints*, **32**, 42-42(2024).
- Walsh, K. J., McBride, J. L., Klotzbach, P. J., Balachandran, S., Camargo, S. J., Holland, G., Knutson, T. R., Kossin, J. P., Lee, T. C. and Sobel A., "Tropical Cyclones and Climate Change," *Wiley Interdisciplinary Reviews: Climate Change*, **7**(1), 65-89(2016).
- Qu, Q., Jian, S., Chen, A. and Xiao, C., "Investigating the Dynamic Change and Driving Force of Vegetation Carbon Sink in Taihang Mountain, China," *Land*, **13**(9), 1348(2024).
- Ye, J., Fanyang, Y., Wang, J., Meng, S. and Tang, D., "A Literature Review of Green Building Policies: Perspectives from Bibliometric Analysis," *Buildings*, **14**(9), 2607(2024).
- Yeh, C. H. and Chen, W. M., "Optimizing LCD Structures to Mitigate Carbon Emissions Based on Root-mean-square Values," *Applied Optics*, **63**(25), 6603-6615(2024).
- Hasan, G. G., Laouini, S. E., Osman, A. I., Bouafia, A., Althamthami M., Meneceur S., Al-Hazeef M. S., Al-Fatesh A. S. and Rooney, D. W., "Green Synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ CoO Nanocomposites Using Rosmarinus officinalis L. Extract for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production and CO<sub>2</sub> Conversion," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 113911(2024).
- Ming, L., Dae-Yeong, K., Shutaro, N. and Tomohiro, N., "CO<sub>2</sub> Methanation Through Gliding Arc Discharge Over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *International Journal of Plasma Environmental Science and Technology*, **18**(02), e02005-e02005(2024).
- Farshchi, M. E., Asgharizadeh, K., Jalili, H., Nejatbakhsh, S., Azimi, B., Aghdasinia, H. and Mohammadpourfard, M., "Bimetallic MOF@ CdS Nanorod Composite for Highly Efficient Piezophotocatalytic CO<sub>2</sub> Methanation under Visible Light," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 113909(2024).
- Yang, C., Zhang, J., Liu, W., Cheng, Y., Yang, X. and Wang, W., "Rational H<sub>2</sub> Partial Pressure over Nickel/Ceria Crystal Enables Efficient and Durable Wide Temperature Zone Air Level CO<sub>2</sub> Methanation," *Chemistry—A European Journal*, e202402516(2024).
- Guo, L., Zhang, T., Qiu, J., Bai J., Li, Z., Wang H., Cai, X., Yang, Y. and Xu, Y., "Cobalt-Doped Ni-Based Catalysts for Low-Temperature CO<sub>2</sub> Methanation," Available at SSRN 4915073(2024).
- Chopendra, G. W., Nakamura, M., Shimada, T., Machida, H. and Norinaga, K., "6-2-3 Development of CO<sub>2</sub> Methanation Catalysts Supported on CeO<sub>2</sub> And SiC At Elevated Temperatures," *Proceedings of the Annual Conference of The Japan Institute of Energy, The 33rd Annual Conference of the Japan Institute of Energy*(2024).
- Busca, G., Spennati, E., Riani, P. and Garbarino, G., "Looking for An Optimal Composition of Nickel-based Catalysts for CO<sub>2</sub> Methanation," *Energies*, **16**(14), 5304(2023).
- Zainul, R., Ali, A. B., Jasim, D. J., Al-Bayati, A. D. J., Kaur, I., Kumar, A., Mahariq, I., Hasan, M. A., Islam, S. and Kareem, M., "Biphenyl Monolayer Construction with Single Transition Metal Doping as Electrocatalysts for Conversion CO<sub>2</sub> to Fuel," *International Journal of Hydrogen Energy*, (2024).
- Anzola-Rojas, M. D. P., Eng, F., Fuess, L. T., Pozzi, E., Nolasco, M. A., De Wever, H., Pant, D. and Zaiat, M., "Hydrogen Production from Fermented Sugarcane Vinasse and its Utilization by Biosynthesis Processes in a Single-Chambered Microbial Electrolysis Cell," Available at SSRN 4914019.
- Lin, L., Wang, K., Yang, K., Chen, X., Fu, X. and Dai, W., "The Visible-light-assisted Thermocatalytic Methanation of CO<sub>2</sub> over Ru/TiO<sub>(2-x)</sub>N<sub>x</sub>," *Applied Catalysis B: Environmental*, **204**, 440-455(2017).
- Do, J. Y., Park, N.-K., Seo, M. W., Lee, D., Ryu, H.-J. and Kang, M., "Effective Thermocatalytic Carbon Dioxide Methanation on

- Ca-inserted NiTiO<sub>3</sub> Perovskite,” *Fuel*, **271**, 117624(2020).
21. Rusdan, N. A., Timmiati, S. N., Isahak, W. N. R. W., Yaakob, Z., Lim, K. L. and Khaidar, D. “Recent Application of Core-shell Nanostructured Catalysts for CO<sub>2</sub> Thermocatalytic Conversion Processes,” *Nanomaterials*, **12**(21), 3877(2022).
  22. Gao, J., Shiong, S. C. S. and Liu, Y., “Reduction of CO<sub>2</sub> to Chemicals and Fuels: Thermocatalysis Versus Electrocatalysis,” *Chemical Engineering Journal*, 145033(2023).
  23. Ashok, J., Pati, S., Hongmanorom, P., Tianxi, Z., Junmei, C. and Kawi, S., “A Review of Recent Catalyst Advances in CO<sub>2</sub> Methanation Processes,” *Catalysis Today*, **356**, 471-489(2020).
  24. Simakov, D. S. and Simakov, D. S., “Thermocatalytic Conversion of CO<sub>2</sub>,” *Renewable Synthetic Fuels and Chemicals From Carbon Dioxide: Fundamentals, Catalysis, Design Considerations and Technological Challenges*, 1-25(2017).
  25. Lee, W. J., Li, C., Prajitno, H., Yoo, J., Patel, J., Yang, Y. and Lim, S., “Recent Trend in Thermal Catalytic Low Temperature CO<sub>2</sub> Methanation: A Critical Review,” *Catalysis Today*, **368**, 2-19(2021).
  26. Li, L., Zeng, W., Song, M., Wu, X., Li, G. and Hu, C., “Research Progress and Reaction Mechanism of CO<sub>2</sub> Methanation over Ni-based Catalysts at Low Temperature: A Review,” *Catalysts*, **12**(2), 244(2022).
  27. Wang, Y., Xu, Y., Liu, Q., Sun, J., Ji, S. and Wang, Z. J., “Enhanced Low-temperature Activity for CO<sub>2</sub> Methanation over NiMgAl/SiC Composite Catalysts,” *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **94**(12), 3780-3786(2019).
  28. Panagiotopoulou, P., “Hydrogenation of CO<sub>2</sub> over Supported Noble Metal Catalysts,” *Applied Catalysis A: General*, **542**, 63-70 (2017).
  29. Ocampo, F., Louis, B., Kiwi-Minsker, L. and Roger, A.-C., “Effect of Ce/Zr Composition and Noble Metal Promotion on Nickel Based CexZr1-xO<sub>2</sub> Catalysts for Carbon Dioxide Methanation,” *Applied Catalysis A: General*, **392**(1-2), 36-44(2011).
  30. Cui, Y., He, S., Yang, J., Gao, R., Hu, K., Chen, X., Xu, L., Deng, C., Lin, C. and Peng, S., “Research Progress of Non-Noble Metal Catalysts for Carbon Dioxide Methanation,” *Molecules*, **29**(2), 374(2024).
  31. Gac, W., Zawadzki, W., Rotko, M., Greluk, M., Slowik, G. and Kolb, G. “Effects of Support Composition on the Performance of Nickel Catalysts in CO<sub>2</sub> Methanation Reaction,” *Catalysis Today*, **357**, 468-482(2020).
  32. Delmelle, R., Duarte, R. B., Franken, T., Burnat, D., Holzer, L., Borgschulte, A. and Heel, A., “Development of Improved Nickel Catalysts for Sorption Enhanced CO<sub>2</sub> Methanation,” *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**(44), 20185-20191(2016).
  33. Le, T. A., Kim, M. S., Lee, S. H., Kim, T. W. and Park, E. D., “CO and CO<sub>2</sub> Methanation over Supported Ni Catalysts,” *Catalysis Today*, **293**, 89-96(2017).
  34. Liang, C., Zhang, L., Zheng, Y., Zhang, S., Liu, Q., Gao, G., Dong, D., Wang, Y., Xu, L. and Hu, X., “Methanation of CO<sub>2</sub> over Nickel Catalysts: Impacts of Acidic/basic Sites on Formation of the Reaction Intermediates,” *Fuel*, **262**, 116521(2020).
  35. Tsiotsias, A. I., Charisiou, N. D., Italiano, C., Ferrante, G. D., Pino, L., Vita, A., Sebastian, V., Hinder, S. J., Baker, M. A. and Sharan, A., “Ni-noble Metal Bimetallic Catalysts for Improved Low Temperature CO<sub>2</sub> Methanation,” *Applied Surface Science*, **646**, 158945(2024).
  36. Musab Ahmed, S., Ren, J., Ullah, I., Lou, H., Xu, N., Abbasi, Z. and Wang, Z., “Ni Based Catalysts for CO<sub>2</sub> Methanation: Exploring the Support Role in Structure-Activity Relationships,” *ChemSusChem*, **17**(9), e202400310(2024).
  37. Baig, N., Kammakakam, I. and Falath, W., “Nanomaterials: A Review of Synthesis Methods, Properties, Recent Progress, and Challenges,” *Materials Advances*, **2**(6), 1821-1871(2021).
  38. Suo, G., Ahmed, S. M., Cheng, Y., Zhang, J., Li, Z., Hou, X., Yang, Y., Ye, X., Feng, L. and Zhang, L., “Heterostructured CoS<sub>2</sub>/CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>@N-doped Carbon Hollow Sphere for Potassium-ion Batteries,” *Journal of Colloid and Interface Science*, **608**, 275-283(2022).
  39. Li, J. P. H., Zhou, X., Pang, Y., Zhu, L., Vovk, E. I., Cong, L., van Bavel, A. P., Li, S. and Yang, Y., “Understanding of Binding Energy Calibration in XPS of Lanthanum Oxide by in situ Treatment,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, **21**(40), 22351-22358(2019).
  40. Jin, B., Li, S. and Liang, X., “Enhanced Activity and Stability of MgO-promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Dry Reforming of Methane: Role of MgO,” *Fuel*, **284**, 119082(2021).
  41. Zhang, M., Ye, J., Qu, Y., Lu, X., Luo, K., Dong, J., Lu, N., Niu, Q., Zhang, P. and Dai, S., “Highly Stable and Selective Ni/ZrO<sub>2</sub> Nanofiber Catalysts for Efficient CO<sub>2</sub> Methanation,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, **16**(27), 34936-34946(2024).
  42. Hu, F., Ye, R., Jin, C., Liu, D., Chen, X., Li, C., Lim, K. H., Song, G., Wang, T. and Feng, G., “Ni Nanoparticles Enclosed in Highly Mesoporous Nanofibers with Oxygen Vacancies for Efficient CO<sub>2</sub> Methanation,” *Applied Catalysis B: Environmental*, **317**, 121715(2022).
  43. Vita, A., Italiano, C., Pino, L., Frontera, P., Ferraro, M. and Antonucci, V., “Activity and Stability of Powder and Monolith-coated Ni/GDC Catalysts for CO<sub>2</sub> Methanation,” *Applied Catalysis B: Environmental*, **226**, 384-395(2018).
  44. Frey, M., Edouard, D. and Roger, A.-C., “Optimization of Structured Cellular Foam-based Catalysts for Low-temperature Carbon Dioxide Methanation in a Platelet Milli-reactor,” *Comptes Rendus. Chimie*, **18**(3), 283-292(2015).
  45. Ricca, A., Palma, V., Martino, M. and Meloni, E., “Innovative Catalyst Design for Methane Steam Reforming Intensification,” *Fuel*, **198**, 175-182(2017).
  46. Götz, M., Lefebvre, J., Mörs, F., Koch, A. M., Graf, F., Bajohr, S., Reimert, R. and Kolb, T., “Renewable Power-to-Gas: A technological and Economic Review,” *Renewable Energy*, **85**, 1371-1390(2016).
  47. Vita, A., Cristiano, G., Italiano, C., Specchia, S., Cipiti, F. and Specchia, V., “Methane Oxy-steam Reforming Reaction: Performances of Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Loaded on Structured Cordierite Monoliths,” *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**(32), 18592-18603(2014).
  48. Vita, A., Cristiano, G., Italiano, C., Pino, L. and Specchia, S., “Syn-gas Production by Methane Oxy-steam Reforming on Me/CeO<sub>2</sub> (Me=Rh, Pt, Ni) Catalyst Lined on Cordierite Monoliths,” *Applied Catalysis B: Environmental*, **162**, 551-563(2015).
  49. Vita, A., Italiano, C., Fabiano, C., Lagana, M. and Pino, L., “Influence of Ce-precursor and Fuel on Structure and Catalytic Activity of Combustion Synthesized Ni/CeO<sub>2</sub> Catalysts for Biogas Oxidative Steam Reforming,” *Materials Chemistry and Physics*, **163**, 337-347(2015).
  50. Danaci, S., Protasova, L., Lefevre, J., Bedel, L., Guilet, R. and



- Marty, P., "Efficient CO<sub>2</sub> Methanation over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coated Structured Catalysts," *Catalysis Today*, **273**, 234-243(2016).
51. Junaedi, C., Hawley, K., Walsh, D., Roychoudhury, S., Abney, M. and Perry, J., "Compact and Lightweight Sabatier Reactor for Carbon Dioxide Reduction," *41st International Conference on Environmental Systems*, (2011).
  52. Lefevre, J., Gysen, M., Mullens, S., Meynen, V. and Van Noyen, J., "The Benefit of Design of Support Architectures for Zeolite Coated Structured Catalysts for Methanol-to-olefin Conversion," *Catalysis Today*, **216**, 18-23(2013).
  53. Ratchahat, S., Sudoh, M., Suzuki, Y., Kawasaki, W., Watanabe, R. and Fukuhara, C., "Development of a Powerful CO<sub>2</sub> Methanation Process Using a Structured Ni/CeO<sub>2</sub> Catalyst," *J. CO<sub>2</sub> Util.* **24**, 210-219(2018).
  54. Schlereth, D. and Hinrichsen, O., "A Fixed-bed Reactor Modeling Study on the Methanation of CO<sub>2</sub>," *Chemical Engineering Research and Design*, **92**(4), 702-712(2014).
  55. Fukuhara, C., Hayakawa, K., Suzuki, Y., Kawasaki, W. and Watanabe, R., "A Novel Nickel-based Structured Catalyst for CO<sub>2</sub> Methanation: A Honeycomb-type Ni/CeO<sub>2</sub> Catalyst to Transform Greenhouse Gas Into Useful Resources," *Applied Catalysis A: General*, **532**, 12-18(2017).
  56. Schlereth, D., Donaubauer, P. J. and Hinrichsen, O., "Metallic Honeycombs as Catalyst Supports for Methanation of Carbon Dioxide," *Chemical Engineering & Technology*, **38**(10), 1845-1852 (2015).
  57. Siakavelas, G. I., Charisiou, N. D., Alkhoori, S., Alkhoori, A. A., Sebastian, V., Hinder, S. J., Baker, M. A., Yentekakis, I., Polychronopoulou, K. and Goula, M. A., "Highly Selective and Stable Nickel Catalysts Supported on Ceria Promoted with Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO for the CO<sub>2</sub> Methanation Reaction," *Applied Catalysis B: Environmental*, **282**, 119562(2021).
  58. Alarcón, A., Guilera, J., Díaz, J. A. and Andreu, T., "Optimization of Nickel and Ceria Catalyst Content for Synthetic Natural Gas Production Through CO<sub>2</sub> Methanation," *Fuel Processing Technology*, **193**, 114-122(2019).
  59. Sholeha, N. A., Jannah, L., Rohma, H. N., Widiastuti, N., Prasetyoko, D., Jalil, A. A. and Bahruji, H., "Synthesis of Zeolite NaY From Dealuminated Metakaolin as Ni Support for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methane," *Clays and Clay Minerals*, **68**(5), 513-523 (2020).
  60. Everett, O. E., Zonetti, P. C., Alves, O. C., de Avillez, R. R. and Appel, L. G. "The Role of Oxygen Vacancies in the CO<sub>2</sub> Methanation Employing Ni/ZrO<sub>2</sub> doped with Ca," *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**(11), 6352-6359(2020).
  61. Lin, J., Ma, C., Luo, J., Kong, X., Xu, Y., Ma, G., Wang, J., Zhang, C., Li, Z. and Ding, M., "Preparation of Ni Based Mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst with Enhanced CO<sub>2</sub> Methanation Performance," *RSC Advances*, **9**(15), 8684-8694(2019).
  62. Bukhari, S. N., Chong, C. C., Setiabudi, H. D., Cheng, Y. W., Teh, L. P. and Jalil, A. A., "Ni/Fibrous Type SBA-15: Highly Active and Coke Resistant Catalyst for CO<sub>2</sub> Methanation," *Chemical Engineering Science*, **229**, 116141(2021).
  63. Gnanakumar, E. S., Chandran, N., Kozhevnikov, I. V., Grau-Aienza, A., Fernández, E. V. R., Sepulveda-Escribano, A. and Shiju, N. R. "Highly Efficient Nickel-niobia Composite Catalysts for Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methane," *Chemical Engineering Science*, **194**, 2-9(2019).
  64. Jiang, Y., Huang, T., Dong, L., Su, T., Li, B., Luo, X., Xie, X., Qin, Z., Xu, C. and Ji, H., "Mn Modified Ni/bentonite for CO<sub>2</sub> Methanation," *Catalysts*, **8**(12), 646(2018).
  65. Aziz, M., Jalil, A., Triwahyono, S. and Sidik, S., "Methanation of Carbon Dioxide on Metal-promoted Mesoporous Silica Nanoparticles," *Applied Catalysis A: General*, **486**, 115-122(2014).
  66. Muroyama, H., Tsuda, Y., Asakoshi, T., Masitah, H., Okanishi, T., Matsui, T. and Eguchi, K., "Carbon Dioxide Methanation over Ni Catalysts Supported on Various Metal Oxides," *Journal of Catalysis*, **343**, 178-184(2016).
  67. Li, Y., Men, Y., Liu, S., Wang, J., Wang, K., Tang, Y., An, W., Pan, X. and Li, L., "Remarkably Efficient and Stable Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for CO<sub>2</sub> Methanation: Effect of Citric Acid Addition," *Applied Catalysis B: Environmental*, **293**, 120206(2021).
  68. Cho, E. H., Park, Y.-K., Park, K. Y., Song, D., Koo, K. Y., Jung, U., Yoon, W. R. and Ko, C. H., "Simultaneous Impregnation of Ni and An Additive via One-step Melt-infiltration: Effect of Alkaline-earth Metal (Ca, Mg, Sr, and Ba) Addition on Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> Methanation," *Chemical Engineering Journal*, **428**, 131393 (2022).
  69. Quindimil, A., Bacariza, M. C., González-Marcos, J. A., Henriques, C. and González-Velasco, J. R., "Enhancing the CO<sub>2</sub> Methanation Activity of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Supported Mono- and Bi-metallic Catalysts Prepared by Glycerol Assisted Impregnation," *Applied Catalysis B: Environmental*, **296**, 120322(2021).
  70. Dai, Y., Xu, M., Wang, Q., Huang, R., Jin, Y., Bian, B., Tumurbaatar, C., Ishtsog, B., Bold, T. and Yang, Y., "Enhanced Activity and Stability of Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CO<sub>3</sub> Catalyst for CO<sub>2</sub> Methanation by Metal-carbonate Interaction," *Applied Catalysis B: Environmental*, **277**, 119271(2020).
  71. Martínez, J., Hernández, E., Alfaro, S., López Medina, R., Valverde Aguilar, G., Albiter, E. and Valenzuela, M. A., "High Selectivity and Stability of Nickel Catalysts for CO<sub>2</sub> Methanation: Support Effects," *Catalysts*, **9**(1), 24(2018).
  72. Quindimil, A., De-La-Torre, U., Pereda-Ayo, B., González-Marcos, J. A. and González-Velasco, J. R., "Ni Catalysts with La as Promoter Supported over Y- and BETA-zeolites for CO<sub>2</sub> Methanation," *Applied Catalysis B: Environmental*, **238**, 393-403(2018).
  73. Westermann, A., Azambre, B., Bacariza, M., Graça, I., Ribeiro, M., Lopes, J. and Henriques, C., "Insight into CO<sub>2</sub> Methanation Mechanism over NiUSY Zeolites: An Operando IR Study," *Applied Catalysis B: Environmental*, **174**, 120-125(2015).
  74. Huanling, S., Jian, Y., Jun, Z. and Lingjun, C., "Methanation of Carbon Dioxide over a Highly Dispersed Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst," *Chinese Journal of Catalysis*, **31**(1), 21-23(2010).

#### Authors

**Jaewon Jang:** B. S., Student Researcher, Carbon & Light Materials Group, B.S., Ph.D-M.S. Integrated course, Department of Energy Engineering, Korea Institute of Industrial Technology, Jeonju 54853, Korea; wodnjs910@kitech.re.kr, Hanyang University, Seoul 04763, Korea; wodnjs910@hanyang.ac.kr

**Jungpil Kim:** Ph. D., Principal Researcher, Carbon & Light Materials Group, Korea Institute of Industrial Technology, Jeonju 54853, Korea; jpkim@kitech.re.kr