

Equilibrium Adsorption Method를 이용한 고체산화물 연료 전지의 Ni-GDC 연료극 제조 및 특성화

이상욱, 김준호, 김태윤*, 문동주**, 홍석인
고려대학교 화학공학과, 무사시 공업 대학*, KIST**

Characterization of Ni-GDC Composite Material for Solid Oxide Fuel Cell Anodes by Equilibrium Adsorption Method

Sangwook Lee, Joonho Kim, Taeyun Kim*, Dongju Moon**, Sukin Hong
Department of Chemical Engineering, Korea University, Musashi institute of Technology*, KIST**

서론

고체산화물 연료 전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 다른 연료 전지에 비해 상대적으로 높은 온도에서 작동하기 때문에 작동 효율이 높고 별도의 외부 개질기가 필요 없이 내부 개질이 가능하며 수소 뿐만 아니라 천연 가스에 풍부한 메탄과 같은 연료의 직접 사용이 가능한 장점이 있다. 메탄과 이산화탄소를 연료로 이용한 건식 개질 반응의 경우 가격이 싸고 최근 환경 문제로 대두되고 있는 이산화탄소를 제거할 수 있으며 생성물인 수소와 일산화탄소의 비가 1:1이기 때문에 Fischer-Tropsch 공정에 적용하기 적합한 장점이 있다.

건식 개질 반응의 연료에는 주로 니켈과 Ytria-stabilized zirconia(YSZ)를 합성한 Ni-YSZ cermet이 주로 사용되었다. Ni-YSZ cermet은 가격이 싸고 높은 촉매적 활성을 가지고 있는 반면 coking이 심하게 일어나고 높은 작동 온도에서 소결이 일어나기 때문에 기공도의 감소에 의한 overpotential이 발생하는 단점이 있다.

니켈 계열의 촉매에 세리아(Ceria)를 첨가할 경우 세리아는 이온 전도성뿐만 아니라 전기 전도성을 띄기 때문에 반응성을 향상시킬 수 있으며 지지체의 열적 안정성 역시 증가시킬 수 있다. 또한 세리아에 란탄 계열의 원소를 치환할 경우 추가적인 산소 이온의 vacancy가 생기기 때문에 이온 전도성을 향상시킬 수 있다.

본 연구에서는 $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ (GDC) 지지체를 oxalate coprecipitation method를 이용하여 제조한 후 equilibrium adsorption method에 의해 니켈을 지지체에 담지시켜 Ni-GDC cermet을 제조하였다. 또한 Ni-GDC cermet을 electrocatalytic membrane reactor에서 메탄과 이산화탄소와 건식 개질 반응시켜 촉매적 활성을 측정하였다.

실험 재료 및 방법

1. $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ (GDC) support의 제조

$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ (GDC) 지지체를 oxalate coprecipitation method를 이용하여 제조하였다. $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma)와 $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma)를 조성에 맞게 혼합한 다음 증류수에 용해시켜 1M 농도로 제조하였다. 침전물은 pH-용해도 곡선으로부터 최적화된 범위에 들도록 암

모니아수를 첨가하여 pH(5.7~6.0)를 조절한 후 0.05M 농도의 교반 중인 옥살산 용액에 질산염 용액을 주사기를 이용하여 적하시키는 reverse strike method로 합성하였다. 침전반응이 완결된 후 12시간 이상 교반하여 숙성시킨 후 여과지(#1, Whatman, UK)를 이용하여 걸러낸 후 과량의 증류수 및 에탄올로 세척하여 잔존 질산기 및 암모니아기를 제거하였다. 건조기에서 60°C로 24시간 동안 건조한 후 800°C에서 2시간 동안 하소하였다.

2. Ni-GDC cermet의 제조

Ni-GDC cermet을 equilibrium adsorption method에 의하여 제조하였다. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma)를 증류수에 용해시켜 300mM의 농도로 제조한 후 100mM의 옥살산 용액과 희석시킨 암모니아수를 이용하여 pH 1.0~9.0(1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0)로 조절하였다. 제조한 GDC 지지체 2g을 용액에 넣어 24시간 동안 교반시켜 니켈을 담지시킨 후 여과지(#1, Whatman, UK)를 이용하여 걸러낸 후 과량의 증류수로 세척하였다. 건조기에서 60°C로 24시간 동안 건조한 후 800°C에서 2시간 동안 하소하였다.

3. 반응 실험

메탄과 이산화탄소의 건식 개질 반응에서 온도 변화에 따른 Ni-GDC cermet의 촉매 활성의 변화를 지름이 5mm인 quartz tubular flow reactor에서 측정하였다. 반응물은 1기압의 메탄(20 vol.%)과 이산화탄소(20 vol.%)를 질소로 희석시켜 반응기에 공급하였다. 반응 전 촉매에서 NiO로 존재하는 니켈을 환원시키기 위해 수소(20 vol.%)를 1시간 동안 공급하였다. 반응 후 생성된 메탄, 이산화탄소, 수소 및 일산화탄소의 조성을 분석하기 위해 TCD가 부착된 Donam 6200 GC로 분석하였다. 생성물의 분리를 위해 Porapak Q 컬럼을 사용하였다.

4. 분석 방법

제조된 촉매의 특성을 분석하기 위해 TEM, SEM, EDX 및 XRD 분석하였다.

결과 및 토의

EDX 분석 결과 fig.1에서 pH 1.0과 9.0에서 제조된 촉매의 경우 니켈의 농도가 가장 높았다. pH 3.0에서 7.0의 영역에서 제조된 촉매의 경우 pH가 증가함에 따라 니켈의 농도는 조금씩 증가하였지만 pH 1.0과 9.0에서 제조된 촉매의 경우와 비교하여 니켈의 농도가 매우 낮았다. Fig.2에서 볼 수 있는 바와 같이 니켈의 농도가 높은 pH 1.0 및 9.0의 촉매의 경우 메탄에 대한 전환율이 높았고, pH 3.0 및 5.0일 경우 메탄에 대한 촉매적 활성이 거의 없었다. 그러나 pH 7.0 촉매의 경우 니켈의 농도가 낮음에도 불구하고 pH 1.0 및 9.0 촉매와 거의 같은 전환율을 보였다. 반응 온도가 700°C에서 850°C까지 증가함에 따라 메탄에 대한 전환율은 증가하는 경향을 보였다. Fig.3에서 이산화탄소에 대한 전환율의 경우도 메탄의 경우와 마찬가지로 pH 1.0, 7.0 및 9.0에서 가장 높았으며 반응 온도가 증가함에 따라 전환율 역시 증가하였다. 메탄(20 vol.%)과 이산화탄소(20 vol.%)를 반응물로 사용하여 건식 개질 반응을 7시간 동안 실시하였을 때 본 실험에서 제조된 촉매는 촉매 활성 및 전환율이 감소하지 않고 유지되었다. 따라서 본 실험에서 제조된 촉매는 고체산화물 연료 전지의 연료극으로 적합하다고 판단된다.

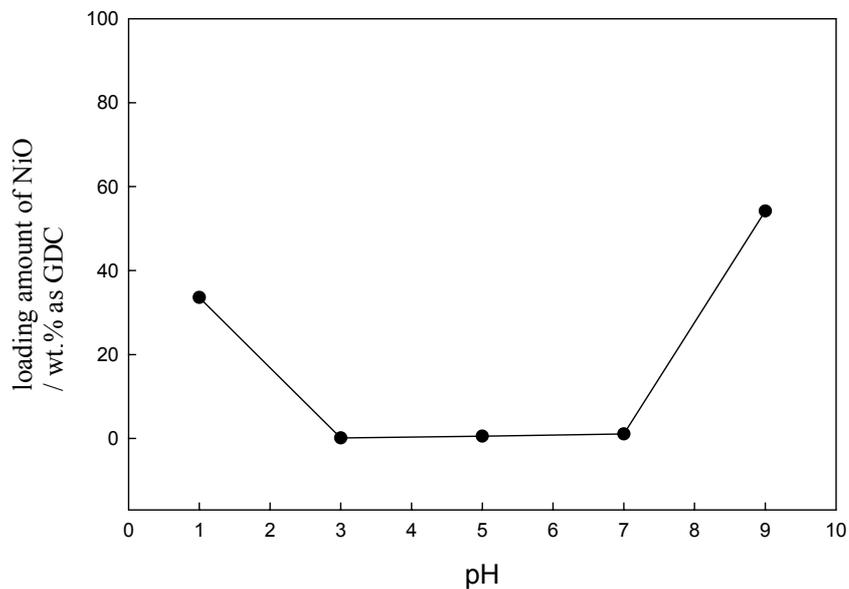


Figure 1. Effect of pH on the loading amount of NiO on GDC. The NiO concentration of the solution was 300mM.

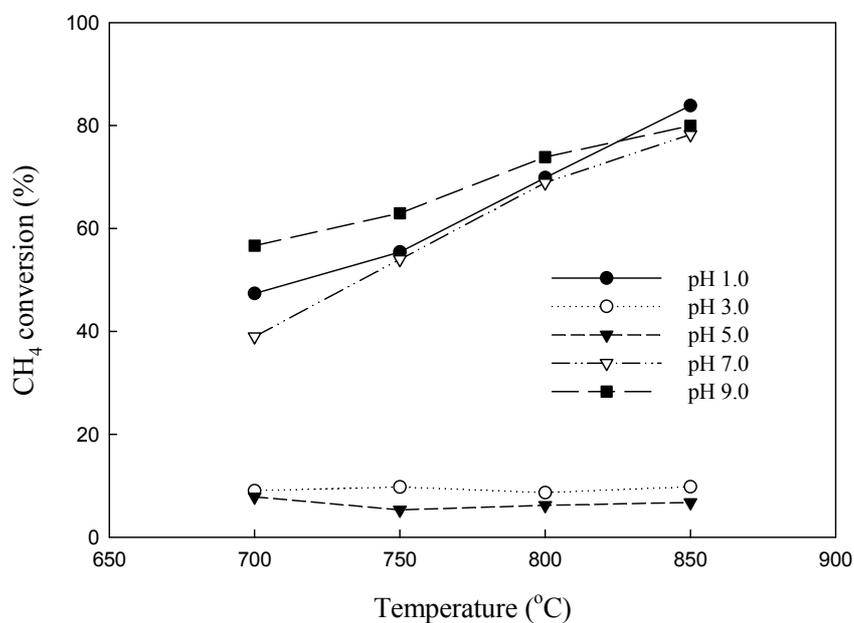


Figure 2. Influence of reaction temperature on the conversion of CH₄ on Ni-GDC catalyst

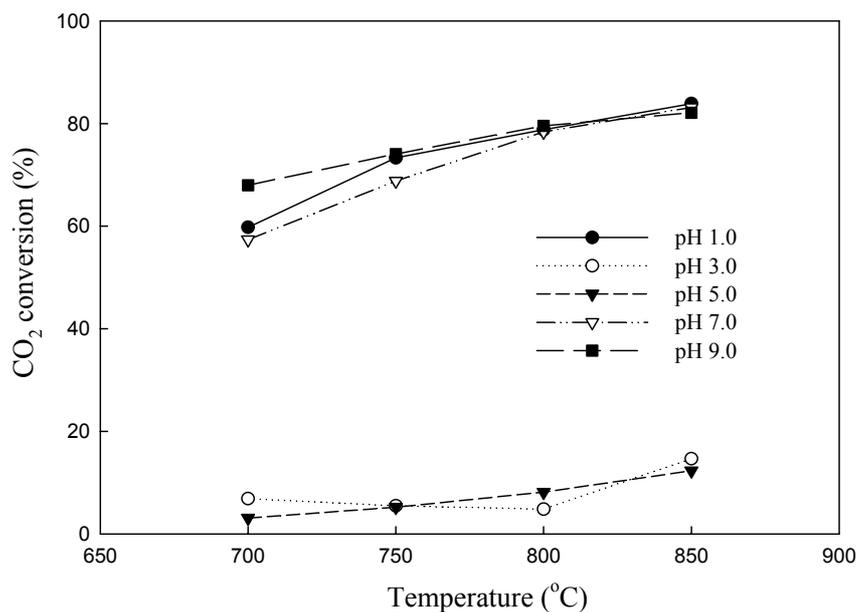


Figure 3. Influence of reaction temperature on the conversion of CO₂ on Ni-GDC catalyst

참고문헌

1. P. Tsiakaras, C. Athanasiou, G. Marnellos, M. Stoukides, J. Elshof, H.J.M. Bouwmeester, *Appl. Catal. A:Gen.*, **169**, 249 (1998)
2. Hisao Yoshida, Tsunehiro Tanaka, Tomoko Yoshida, Takuzo Funabiki, Satohiro Yoshida, *Catal. Today*, **28**, 79-89 (1996)
3. Paul J. Gellings, Henny J.M. Bouwmeester, *Catal. Today*, **58**, 1-53 (2000)
4. Yunfeng Gu, Gang Li, Guangyao Meng, Dingkun Peng, *Materials Research Bulletin*, **35**, 297-304 (2000)