

# NiO 촉매의 분산성 및 안정성 향상을 위하여 FeCrAl 합금 폼 위에 성장된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Inter-Layer 효과

이유진 · 구본율 · 백성호<sup>1</sup> · 박만호<sup>2</sup> · 안효진<sup>†</sup>

서울과학기술대학교 신소재공학과, <sup>1</sup>대구경북과학기술원 나노·에너지융합연구부, <sup>2</sup>(주) Alantum

## Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Inter-Layer Grown on FeCrAl Alloy Foam to Improve the Dispersion and Stability of NiO Catalysts

Yu-Jin Lee, Bon-Ryul Koo, Seong-Ho Baek<sup>1</sup>, Man-Ho Park<sup>2</sup> and Hyo-Jin Ahn<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 139-743, Korea

<sup>1</sup>Energy Research Division, Daegu Gyeongbuk Institute of Science & Technology, Daegu 711-873, Korea

<sup>2</sup>Alantum, 5439-1 Sangdaewon 2, Seongnam 462-819, Korea

(Received June 22, 2015 : Revised July 17, 2015 : Accepted July 20, 2015)

**Abstract** NiO catalysts/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl alloy foam for hydrogen production was prepared using atomic layer deposition (ALD) and subsequent dip-coating methods. FeCrAl alloy foam and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer were used as catalyst supports. To improve the dispersion and stability of NiO catalysts, an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer was introduced and their thickness was systematically controlled to 0, 20, 50 and 80 nm using an ALD technique. The structural, chemical bonding and morphological properties (including dispersion) of the NiO catalysts/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl alloy foam were characterized by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, field-emission scanning electron microscopy and scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy. In particular, to evaluate the stability of the NiO catalysts grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl alloy foam, chronoamperometry tests were performed and then the ingredient amounts of electrolytes were analyzed via inductively coupled plasma spectrometer. We found that the introduction of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer improved the dispersion and stability of the NiO catalysts on the supports. Thus, when an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer with a 80 nm thickness was grown between the FeCrAl alloy foam and the NiO catalysts, it indicated improved dispersion and stability of the NiO catalysts compared to the other samples. The performance improvement can be explained by optimum thickness of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer resulting from the role of a passivation layer.

**Key words** FeCrAl alloy foam, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer, NiO catalysts, atomic layer deposition, hydrogen production.

### 1. 서 론

전세계적으로 이용 가능한 화석연료의 매장량 감소와 더불어 지구온난화와 같은 심각한 환경문제가 발생함에 따라 화석연료를 대체할 수 있는 청정에너지원에 대한 관심이 최근 급증하고 있다. 이러한 청정에너지원에는 대표적으로 수소 에너지와 태양열, 지열, 풍력 등을 포함하는 자연에너지 및 식물을 발효시켜 얻을 수 있는 바

이오 매스 에너지 등이 있다. 이들 중 수소 에너지는 수소의 원료가 되는 탄화수소와 물이 지구상에 풍부하게 존재하고, 연소 시에는 산소와 결합하여 다시 물을 생성하므로 환경오염의 염려가 없는 무공해 에너지원으로써 발전가능성이 매우 높은 대체에너지원이다. 수소를 생산하는 공정에는 대표적으로 탄화수소의 수증기 개질 공정(steam reforming, SR), 부분 산화(partial oxidation, POX) 및 자열 개질(autothermal reforming, ATR) 등이

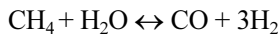
<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : [hjahn@seoultech.ac.kr](mailto:hjahn@seoultech.ac.kr) (H.-J.Ahn, Seoul Nat'l Univ. of Sci. & Technol.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

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.

있다. 이들 중에서 수증기 개질 공정은 수소 제조를 위해서 상용화된 가장 대표적인 방법으로 다른 수소 제조법에 비해 제조 단가가 낮고, 높은 수소 변환 효율 특성을 갖는다. 특히, 수소 제조에 있어서 원료의 탄소/수소비가 높을수록 오염물질의 발생이 적고, 많은 수소 생산량을 얻을 수 있기 때문에 전 세계 수소 생산량의 50% 이상이 탄소/수소비(1:4)가 높은 메탄(CH<sub>4</sub>) 가스를 이용하여 수소를 생산하고 있다.<sup>1,2)</sup> 이를 메탄 수증기 개질 공정(steam methane reforming, SMR)이라고 하며 SMR 공정을 통하여 수소가 생성되는 반응식은 다음과 같다.<sup>3)</sup>



이러한 SMR 공정은 고온(600~800 °C)에서 진행되기 때문에 산업적 측면에서 수소 제조의 저비용화 및 고효율화를 위해서는 반응물에 대한 높은 선택도(selectivity), 고활성도 및 반응이 일어나는 동안의 높은 안정성을 갖는 촉매가 필수적으로 요구된다.<sup>4)</sup> 대표적으로 SMR 공정에 이용되는 촉매에는 Ni, Pt, Ru 등이 있지만 그 중에서도 Ni 촉매가 고온에서의 높은 안정성과 우수한 가격 경쟁력을 갖고 있기 때문에 주로 이용되고 있다.<sup>5)</sup> 더하여 이러한 촉매 반응의 활성을 높이는 전략 중 하나는 지지체를 도입하는 것이다. 현재까지 보고된 지지체로는 대표적으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등이 해당된다.<sup>6)</sup> 한편, Ni 촉매는 고온 SMR 공정에서 촉매 표면에 탄소 침착(carbon deposition (coking))의 문제점을 가지고 있으며 이는 촉매의 성능 저하 및 안정성에 매우 치명적이다.<sup>7)</sup> 따라서 이러한 문제를 극복하고, 더 나아가 수소 변환을 위한 촉매의 성능 및 안정성을 향상시키기 위하여 최근 금속 합금을 지지체로 이용한 연구들이 많이 진행되고 있다. 이러한 금속 합금에는 대표적으로 FeCrAl, NiFeCrAl 및 NiCrAl 등이 포함되며, 특히 FeCrAl은 고온 안전성, 높은 열전도도 및 우수한 기계적 특성과 같은 장점으로 인해 지지체로 이용되고 있다.<sup>8)</sup> 예를 들어, Karakaya 등은 FeCrAl plate 위에 washcoating법으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 증착한 후 Rh, Ru, Pt 및 Ni 촉매를 각각 담지시키고, 이들의 촉매 특성을 비교 분석하였다.<sup>9)</sup> 또한, Jia 등은 FeCrAl foil에 dip-coating법으로 Ir/CeO<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl을 담지하여 촉매의 우수한 활성도 및 안정성을 확인하였다.<sup>10)</sup> 하지만 아직까지 FeCrAl 합금 foam을 지지체로 사용하는 연구와, 이러한 지지체 위에 고분산 및 고안정성 촉매를 담지하기 위해 원자층 증착법을 이용한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer에 도입에 관한 연구는 보고되지 않고 있다.

따라서 본 논문에서는 FeCrAl 합금 foam을 촉매 담지의 지지체로 사용하였으며, 담지된 촉매의 분산성 및

안정성 향상을 위하여 원자층 증착법(atomic layer deposition, ALD)을 통해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer를 균일하게 증착하였다. 이 때 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer의 증착 두께를 0, 20, 50 및 80 nm로 체계적으로 제어하였고, 연속적으로 dip-coating법을 이용하여 NiO 촉매를 각각의 샘플들 위에 담지시켰다.

## 2. 실험 방법

NiO 촉매/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl 합금 foam을 제조하기 위하여 원자층 증착법 및 dip-coating법을 차례대로 수행하였다. 본 논문에서 사용된 FeCrAl 합금 foam은 Alantum 사에서 제작되었으며 Fe-22%Cr-6%Al의 조성을 가진다. 먼저 3 × 3 cm<sup>2</sup> 크기의 FeCrAl 합금 foam 위에 원자층 증착법(Lucida D-100, NCD Co.)을 이용하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer를 성장시켰다. 여기서 Al과 O의 증착용 전구체로는 trimethylaluminum(TMAI, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al) 및 water(H<sub>2</sub>O)를 각각 사용하였고, 증착이 이루어지는 동안 증착 속도와 기판 온도는 각각 0.9 Å/cycle와 200 °C로 유지하였으며, 이 때 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer의 두께를 약 0, 20, 50 및 80 nm로 제어하였다. 연이어 inter-layer를 성장시킨 후 dip-coating법을 이용하여 NiO 촉매를 담지하였다. NiO 담지를 위해 용액은 0.095 mM polyvinylidene fluoride (PVDF, (CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, Alfa Aesar) 바인더와 0.8 M Ni 전구체(Ni(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Aldrich)를 용매인 N-methyl-2-pyrrolidinone(NMP)에 첨가하여 준비하였다. 다음으로, 제조된 용액에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl 합금 foam들을 5 분 동안 담근 뒤, 전기로를 통해 500 °C에서 5 시간 동안 열처리하여 NiO 촉매/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl 합금 foam을 성공적으로 제조하였다. 따라서 수소 제조를 위한 NiO 촉매/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl 합금 foam을 성공적으로 제조하였다. 또한, 본 논문에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer의 두께를 제어한(0, 20, 50 및 80 nm) 샘플들은 sample A, sample B, sample C 및 sample D로 언급될 것이다. 또한, 비교 분석을 위하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer가 없는 NiO 촉매/FeCrAl 합금 foam를 함께 준비하였다.

준비된 모든 샘플들의 결정구조 및 표면원소의 화학적 결합 특성은 Cu K<sub>α</sub> 선(λ = 1.5406 Å)을 이용한 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD, Rigaku Rint 2500) 및 Al K<sub>α</sub> X-ray source를 장착한 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, ESCALAB 250)을 이용하여 조사하였고, 그들의 촉매 분산성을 포함한 형태적 특성 및 표면의 성분분석은 주사 전자 현미경(field-emission scanning electron microscopy, FESEM, JEOL JSM-6700F)과 EDS가 탑재된 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy-energy dispersive spec-

troscopy, SEM-EDS, Thermo NSS3)을 통하여 확인하였다. 또한, FeCrAl 합금 foam에 담지된 촉매의 부착성 및 안정성 평가를 위해 potentiostat/galvanostat(Eco Chemie PGST302N)을 이용한 정전압-전류 측정법(chronoamperometry, CA)을 도입하였다. 이를 위해 working electrode(NiO 촉매/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl 합금 foam), 상대 전극(Pt wire) 및 기준 전극(Ag/AgCl, saturated KCl)로 구성된 삼전극셀을 이용하였다. 전해질은 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 2 M CH<sub>3</sub>OH이 혼합된 수용액을 사용하였으며, 10,000 초 동안 1.2 V의 균일한 전압을 인가하여 촉매와 지지체에 전기화학 반응을 유도함으로써 촉매의 안정성 평가를 진행하였다. 샘플의 안정성을 좀 더 자세히 규명하기 위하여 전기화학 반응 후의 전해질에 포함된 성분 분석을 ICP(inductively coupled plasma spectrometer, Agilent Technologies 720 ICP-OES)를 이용하여 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 NiO 촉매/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl 합금 foam의 제조 과정에 대한 간략한 모식도를 나타낸다. 먼저 원자층 증착법을 이용하여 FeCrAl 합금 foam 위에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer를 성장시켰다. 여기서 FeCrAl 합금 foam은 Alantum사에서 제조되었으며 촉매 담지를 위한 지지체로 활용되었다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer의 균일한 성장을 위해서 사용된 원자층 증착법은 기판 표면에서 주입된 반응물과의 반응을 통해 원자층 단위로 박막을 형성시키는 시스템이다.<sup>11)</sup> 이에 따라 단일 원자층이 형성되는 cycle 수를 제어하여 FeCrAl 합금 foam 위에 증착되는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer의 두께를 0, 20, 50, 80 nm로 정밀하게 조절하였다. 그 다음으로 dip-coating법을 이용하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl 합금 foam 위에 NiO 촉매 담지를 진행하였다. Dip-

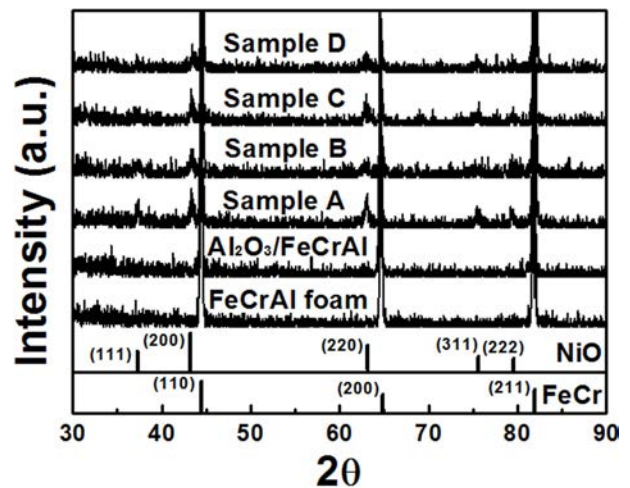


Fig. 2. XRD data obtained from FeCrAl alloy foam, 80 nm-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl alloy foam and samples A-D.

coating법은 다른 촉매 담지 방법들에 비해 공정이 간단하고, 대면적에 적용 가능한 방법이다.<sup>12)</sup> 본 논문에서는 수소 변환 효율의 극대화를 위해 원자층 증착법을 이용하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer를 도입하였으며, 결과적으로 NiO 촉매의 분산성 및 안정성이 향상된 NiO 촉매/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl 합금 foam을 성공적으로 제조하였다.

Fig. 2는 모든 샘플의 XRD 회절 피크들을 보여준다. 모든 샘플은 공통적으로 44.3°, 64.5° 및 81.7°와 44.4°, 64.6° 및 81.8°에서 회절피크가 나타나며, 강한 intensity를 갖는 세 개의 회절피크로 관찰되고 있다. 이는 (110), (200) 및 (211) planes를 갖는 Fe phase(JCPDS card No. 85-1410)와 Cr phase(JCPDS card No. 85-1336)를 각각 의미하고, 모두 body-centered cubic 구조(space group *Im3m* [229])를 갖는다. 더욱이 샘플 A-D는 공통적으로 37.2°, 43.3°, 62.9°, 75.5° 및 79.5°에서 회절피크가 나타

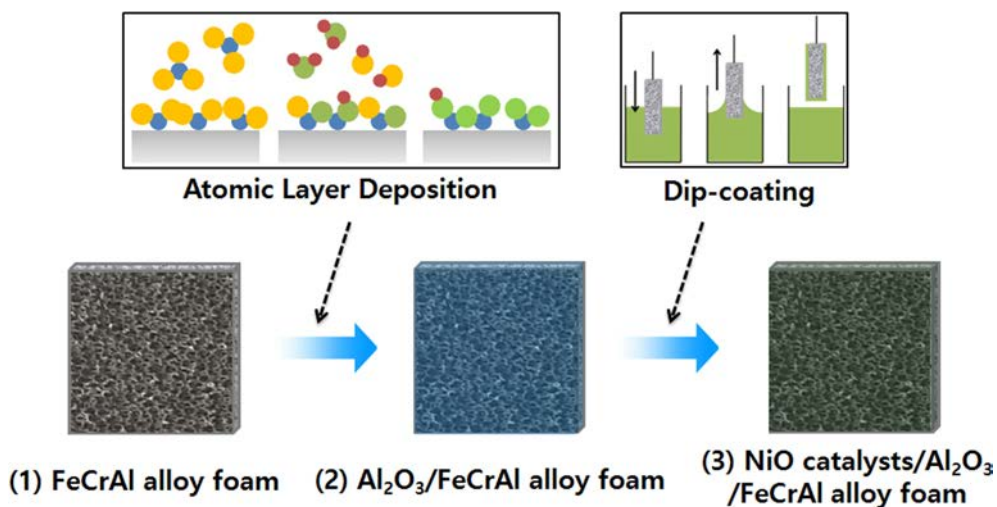


Fig. 1. Schematic illustration for a synthetic process for NiO catalysts/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl alloy foam.

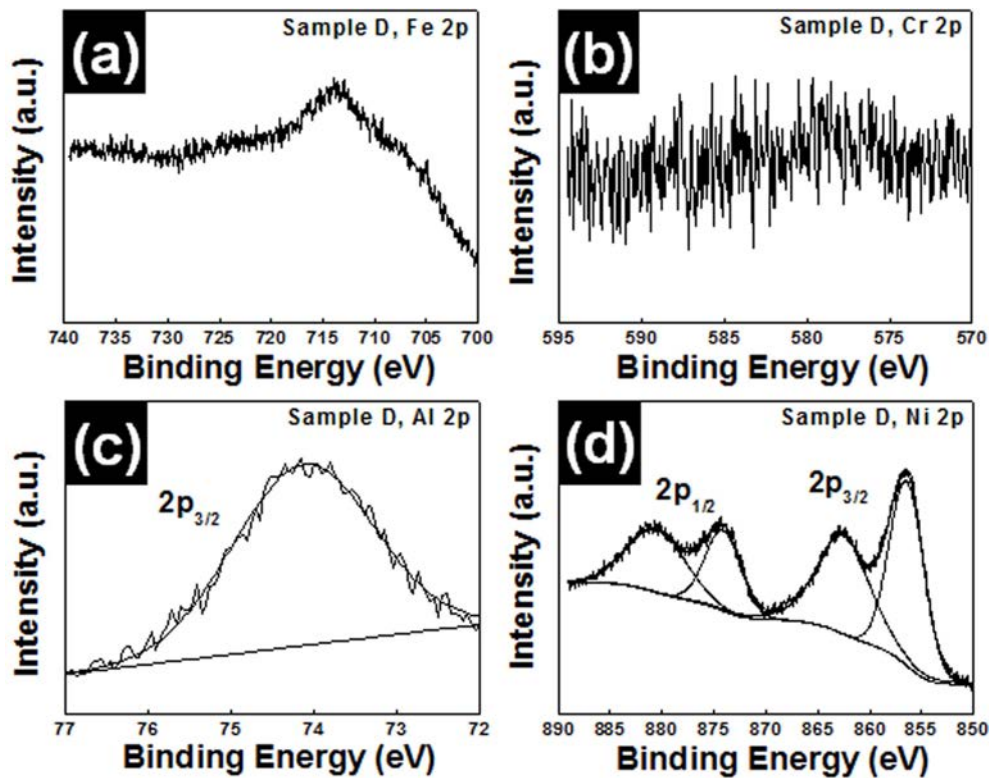


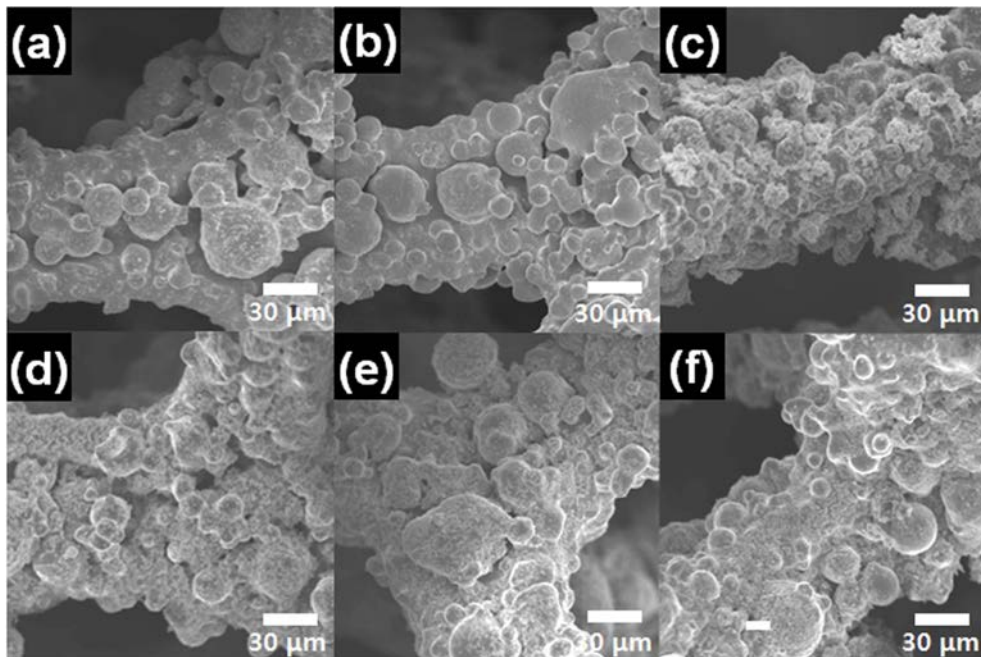
Fig. 3. XPS spectrum of (a) Fe 2p, (b) Cr 2p, (c) Al 2p and (d) Ni 2p obtained from sample D.

나며, 이는 face-centered cubic 구조(space group  $Fm\bar{3}m$  [225])를 갖는 NiO(JCPDS card No. 78-0643)의 (111), (200), (220), (311) 및 (222) planes와 일치한다. 그러므로 dip-coating법을 이용하여 담지된 촉매는 NiO로 형성되었음을 알 수 있다. 한편 XRD 분석에서는 다공성 FeCrAl 합금 foam(Fe-22%Cr-6%Al)의 Al phase와 원자층 증착법을 통하여 증착된  $Al_2O_3$ 의 회절피크가 관찰되지 않고 있다. 이는 powder XRD mode로 분석을 진행한 결과로, 샘플 내에 Al 및  $Al_2O_3$  상들이 비교적 소량 포함되어 관찰이 어려운 것으로 판단된다. 따라서 Al 및  $Al_2O_3$  상들은 이후에 XPS 및 SEM-EDS를 통하여 좀 더 자세히 규명할 것이다. 또한 한가지 흥미로운 점은 NiO 촉매 담지를 위하여  $500^\circ C$  에서 열처리를 진행하였음에도 불구하고, Fe와 Cr phases가 그대로 metal로 존재한다는 것이다. 이는 FeCrAl 합금 foam이 고온에 노출되었을 때 표면에 우선적으로 형성되는 산화피막에 의한 결과이며, 이러한 산화피막은 FeCrAl 합금 foam 위에 형성되는 산화층의 급속한 성장을 억제하여 고온에서의 내열 및 내산화성을 향상시키는 역할을 한다. 실제로 FeCrAl 합금 foam은  $1400^\circ C$ 까지 활용이 가능한 소재로, 발열체, 전열선 등 장기간 고온 분위기가 지속되는 응용 분야에서 많이 사용되고 있다.<sup>12,13)</sup> 따라서 FeCrAl 합금 foam의 이러한 특성은 고온에서 진행되는

SMR 공정에서 촉매 담지 지지체로의 적용을 가능하게 할 것으로 판단된다.

제조된 NiO 촉매/ $Al_2O_3$ /FeCrAl 합금 foam의 표면에서의 화학적 결합 상태에 대해 분석하기 위하여 sample D의 XPS 분석을 수행하였다. 분석에 앞서 모든 피크들은 C 1s line( $284.5 eV$ )을 이용하여 보정하였다. Fig. 3(a)-(d)는 sample D의 각 원소들의 XPS 스펙트럼을 보여주고 있다. Fig. 3(a)와 (b)에서 보여주는 Fe 2p 와 Cr 2p XPS 결과에서는 정확한 피크가 감지되지 않는다. 이는 표면에 존재하는  $Al_2O_3$  inter-layer( $\sim 80 nm$ )의 두께가 분석에 이용된 X-선의 평균 침투 깊이( $\sim 10 nm$ )보다 크기 때문에 Fe 및 Cr의 표면 상태에 대한 정확한 분석이 불가능하여 해당 피크가 관찰되지 않고 있다. 또한, Fig. 3(c)에서의 Al  $2p_{3/2}$ 에 대한 XPS 피크는  $\sim 74.1 eV$ 에서 나타난다. 이것을 통하여 Al이  $Al^{3+}$ 이온 상태로 존재하고 있으며 원자층 증착법을 통해  $Al_2O_3$ 가 적절히 형성되었음을 확인하였다.<sup>14)</sup> Fig. 3(d)에서 보여지는 Ni  $2p_{3/2}$  와 Ni  $2p_{1/2}$  XPS 피크들은 각각 2개의 피크들로 분리된다. 먼저  $\sim 857.1 eV$ 와  $\sim 863.4 eV$ 에서 확인되는 피크들과 추가적으로 보여지는 이들의 위성(satellite) 피크들은 Ni이  $Ni^{2+}$  상태로 존재함을 의미하며, 이는 NiO의 성공적인 형성을 뒷받침한다.<sup>15)</sup> 따라서 XPS 분석을 통해 원자층 증착법을 통한  $Al_2O_3$  inter-layer 및 dip-coating을





**Fig. 4.** FESEM images obtained from (a) FeCrAl alloy foam, (b) 80 nm-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl alloy foam and (c)-(f) samples A-D.

통한 NiO 촉매의 담지가 성공적으로 이루어졌음을 확인하였다.

Fig. 4은 순수한 FeCrAl 합금 foam, 80 nm-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl 합금 foam 및 샘플 A-D의 FESEM 이미지를 보여준다. Fig. 4(a)에서 보여지는 순수한 FeCrAl 합금 foam은 Fe foam 위에 FeCrAl powder가 분포하는 구조로 거친 표면을 가진다. 또한 Fig. 4(b)에서의 80 nm-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl foam은 순수한 FeCrAl 합금 foam과 유사한 표면 형상을 보여주고 있으며 이는 원자층 증착법을 통해 증착된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer가 FeCrAl 합금 foam 위에 매우 균일하게 형성되었음을 의미한다. 또한 Fig. 4(c)-(f)는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 증착 두께에 따른 샘플 A-D의 FESEM 이미지를 나타낸다. 먼저 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 증착되지 않은 sample A(Fig. 4(c))의 경우는 NiO 촉매가 foam 위에 담지되었지만 Ni 간의 응집(agglomeration)이 발생하여 촉매의 분산이 비교적 적절히 이루어지지 않았다. 반면에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 각각 20, 50 및 80 nm 두께로 증착되어 있는 샘플 B-D는 지지체 위에 NiO 촉매가 고르게 분산되어 있다. 이러한 결과는 산화물-산화물 간의 계면 상호 작용(interfacial adhesion)이 산화물-금속 간의 작용에 비해 더 크게 작용하기 때문에 발생한다. 다시 말해 지지체인 FeCrAl 합금 foam 표면에 산화물인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer를 증착하여 표면 상태를 개질 함으로써 담지되는 NiO 촉매의 분산성 향상이 가능하게 된다.<sup>16)</sup> 더욱이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer를 확인하기 위하여 FeCrAl 합금 foam과 80 nm-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl 합금 foam의 SEM-EDS 분석을 진행하였고, 그 결과를 Table 1에 요약하였다. FeCrAl 합금 foam의 경

우는 Fe, Cr, Al 및 O의 무게 백분율(wt %)이 각각 67.17, 24.32, 6.97 및 1.55 wt %로 나타나며, 이는 FeCrAl 합금 foam의 조성(Fe-22%Cr-6%Al)과 비교적 잘 일치하고 있다. 이에 반해, 80 nm-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl 합금 foam은 FeCrAl 합금 foam에 비해 Fe와 Cr의 무게 백분율이 감소하고 있으며 상대적으로 Al 및 O는 14.03 및 10.14 wt %로 증가하였다. 그러므로 이를 통해 FeCrAl 합금 foam의 표면에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer가 성장되었음을 알 수 있다. 따라서 지금까지의 XRD, XPS, FESEM 및 SEM-EDS 분석 결과들을 바탕으로 성공적인 NiO 촉매/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl 합금 foam의 제조를 확인하였으며, 특히 원자층 증착법을 이용한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer의 도입은 NiO 촉매의 분산성을 향상시켜 결과적으로 촉매 반응 면적을 증가시킬 수 있다. 본 연구에서 개발된 촉매를 이용하여 수소 생산을 위한 SMR공정 시 촉매 실험은 앞으로 진행할 예정이다.

본 연구에서는 지지체와 촉매 사이의 안정성을 규명하

**Table 1.** SEM-EDS results (wt %) obtained from FeCrAl alloy foam and 80 nm-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl alloy foam.

Elements	FeCrAl alloy foam	80 nm-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeCrAl alloy foam
Fe	67.17	55.61
Cr	24.32	20.22
Al	6.97	14.03
O	1.55	10.14
Total	100	100

**Table 2.** Summary of ICP data (ppm) obtained from sample A, sample B, sample C and sample D.

Elements	Sample A	Sample B	Sample C	Sample D
Fe	1100.9	20.0	13.0	12.0
Cr	333.3	4.0	1.0	-
Al	93.0	3.0	2.0	1.0
Ni	20.0	3.0	2.0	1.0

기 위하여 정전압-전류 측정법을 활용하였다. 정전압-전류 측정법은 전기화학 특성 분석법의 일종으로 전극에 인가되는 전압에 대한 전류의 흐름을 분석하여 전해질 내 활성물질의 확산계수를 측정하거나 산화·환원 반응의 메커니즘 등을 규명하는 분석법으로 알려져 있다. 이는 주로 촉매 안정성 평가 및 센서의 특성 평가 등에 활용되고 있다.<sup>17-19)</sup> 그러므로 우리는 정전압-전류 측정법을 활용하여 제조된 샘플들에 전기화학 반응을 촉진하고, 반응 후 전해질 내로 용출된 성분 함량을 ICP(검출 한계: 0.1 ppm)로 비교 분석함으로써 지지체와 촉매간의 부착성을 통하여 안정성을 간접적으로 평가하였다. 이를 위해 working electrode(샘플 A-D), counter electrode (Pt wire) 및 reference electrode(Ag/AgCl (saturated KCl)) 로 구성된 삼전극셀을 사용하였고, 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 2 M CH<sub>3</sub>OH이 혼합된 전해질 내에서 10,000 초 동안 일정한 전위(1.2 V)를 인가하였다. Table 2은 반응 후 샘플 A-D에 대한 ICP 분석 결과를 보여주고 있다. 먼저 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer가 성장되지 않은 sample A의 경우는 반응 후 전해질 내 Fe, Cr, Al 및 Ni의 함량이 각각 1100.9, 333.3, 93.0 및 20.0 ppm으로 나타났다. 이는 샘플에 인가된 전압에 의한 전기화학 반응으로 인해 촉매 및 지지체의 구성 성분인 Fe, Cr, Al 및 Ni이 전해질 내로 다량 용출된 결과로, NiO 촉매와 지지체의 부착성이 우수하지 못하다는 것을 의미한다. 이에 비해 sample B, sample C 및 sample D의 용출량은 Fe이 20.0, 13.0 및 12.0 ppm, Cr이 4.0, 1.0 및 0 ppm, Al이 3.0, 2.0 및 1.0, Ni이 3.0, 2.0 및 1.0 ppm으로 각각 측정되었다. 특히, sample D가 가장 적은 용출량을 보이고 있으며 sample A에 비해 전해질 내 Fe, Al 및 Ni의 용출량이 각각 ~91.7 배, ~93.0 배 및 ~20.0 배 감소하였고, 심지어 Cr은 전혀 검출되지 않았다. 이는 원자층 증착법을 통해 증착된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer가 FeCrAl와 NiO 촉매 사이에서 우수한 passivation 역할을 하는 inter-layer로 작용한 결과로, NiO 촉매/80 nm-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl 합금 foam이 다른 샘플들과 비교했을 때 가장 우수한 촉매 안정성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 제조한 NiO 촉매/80 nm-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl 합금 foam은 (1) FeCrAl 합금 foam의 우수한 고온 안정성, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-

layer의 도입을 통한 (2) NiO 촉매의 고분산성, (3) FeCrAl 지지체와 NiO 촉매간의 우수한 안정성 특성으로 인하여 고효율 수소 제조를 위한 SMR 공정에 매우 유용한 촉매 물질로써 사용될 것이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 원자층 증착법 및 dip-coating 법을 이용하여 수소제조용 NiO 촉매/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl 합금 foam을 제조하였다. 이를 위해 높은 표면적과 우수한 내열 충격성 및 열전도도를 갖는 FeCrAl 합금 foam을 NiO 촉매 담지의 지지체로 사용하였고, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer의 증착 두께를 0, 20, 50, 80 nm로 제어하여 그들의 구조적, 화학적 및 형태적 특성을 평가하였다. 특히 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer가 성장된 샘플들은 담지되는 NiO 촉매의 우수한 분산성을 보여주었다. 이러한 촉매의 고분산성은 지지체의 표면 상태 변화에 기인하는 것으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer가 FeCrAl 합금 foam 표면에 존재 함에 따라 촉매와의 계면 상호 작용(interfacial adhesion)이 향상되었기 때문이다. 정전압-전류 측정법을 통해 NiO 촉매/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl 합금 foam의 전기화학 반응 후 전해질로 용출된 성분을 ICP로 측정하여 촉매 부착성을 통해 안정성을 평가하였다. 결과적으로 80 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer가 성장된 sample D에서 가장 적은 용출량을 보였으며, 이는 원자층 증착법을 통해 성장된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inter-layer가 우수한 passivation layer로 작용하여 지지체와 담지된 촉매간의 부착성을 향상시켰다. 따라서 본 연구에서 제조된 NiO 촉매/80 nm-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl 합금 foam은 SMR 공정에 있어 우수한 수소 변환 효율과 동시에 우수한 안정성을 갖는 촉매 역할이 가능할 것이다.

#### Acknowledgement

This study was supported by Grant No. 10047747 from Ministry of Trade, Industry and Energy(MOTIE) and Fundamental R&D Program for Strategic Core Technology of Materials funded by the Ministry of Trade, Industry and Energy, Republic of Korea.

#### References

1. S. D. Angeli, G. Monteleone, A. Giaconia and A. A. Lemonidou, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**(5), 1979 (2014).
2. G. Lee, Y. Park, N-K Park, T. J. Lee and M. Kang, *Clean Technol.*, **18**, 355 (2012).
3. X. Hu and G. Lu, *Green Chem.*, **11**, 724 (2009).
4. P. S. Roy, N-K Park and K. Kim, *Int. J. Hydrogen*

- Energy, **39(9)**, 4299 (2014).
5. S. Rakass, H. Oudghiri-Hassani, P. Rowntree and N. Abatzoglou, *J. Power Sources*, **158**, 485 (2006).
  6. N. Laosiripojana and S. Assabumrungrat, *Appl. Catal., A*, **290**, 200 (2005).
  7. J. Sehested, *Catal. Today*, **111**, 103 (2006).
  8. S-Y Kim, S-H Choi, J-Y Yun, Y-M Kong, B-K Kim and K-A Lee, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, **44**, 13 (2011).
  9. M. Karakaya, S. Keskin and A. K. Avci, *Appl. Catal., A*, **411-412**, 114 (2012).
  10. J. Jia, J. Zhou, C. Zhang, Z. Yuan, S. Wang, L. Cao and S. Wang, *Appl. Catal., A*, **341**, 1 (2007).
  11. H-R An, S-H Baek, I-K Park and H-J Ahn, *Kor. J. Mater. Res.*, **23**, 469 (2013).
  12. Y-J Lee, G-H An, M-H Park, C-W Lee, S-H Choi, J-Y Jung, S-J Jo, K-J Lee and H-J Ahn, *Kor. J. Mater. Res.*, **24**, 393 (2014).
  13. J-S Oh, Y-M Kong, B-K Kim and K-A Lee, *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **21**, 55 (2014).
  14. D. L. Wu, V. Tschamber, L. Limousy, J. Klein, A. Westermann, B. Azambre, I. Fechete and F. Garin, *C. R. Chimie*, **17(7-8)**, 687 (2014).
  15. H. Pang, C. Wei, Y. Ma, S. Zhao, G. Li, J. Zhang, J. Chen and S. Li, *ChemPlusChem*, **78**, 546 (2013).
  16. J. G. McCarty, M. Gusman, D. M. Lowe, D. L. Hildenbrand and K. N. Lau, *Catal. Today*, **47**, 5 (1999).
  17. R. Chinnasamy, G. M. Rao and R. T. Rajendra kumar, *Mater. Sci. Semicond. Process*, **31**, 709 (2015).
  18. D-W Kim, *Polym. Sci. Technol.*, **13**, 101 (2002).
  19. R. Antunes and M. Skrzypkiewicz, *Int. J. Hydrogen Energy*, **40(12)**, 4357 (2015).