

청정수소 생산을 위한 암모니아 분해 반응에서 Ni/Zeolite 촉매의 반응활성에 관한 연구

김지유*,** · 김경덕*,*** · 정운호* · 박용하* · †이기봉**** · †구기영*,*****

*한국에너지기술연구원 수소연구단, **고려대학교 화공생명공학과 석사,
충남대학교 에너지시스템공학과 석사, *고려대학교 화공생명공학과 교수,
*****과학기술연합대학원대학교 수소에너지공학 교수

(2023년 9월 5일 접수, 2023년 9월 23일 수정, 2023년 9월 24일 채택)

Ammonia Decomposition over Ni Catalysts Supported on Zeolites for Clean Hydrogen Production

Jiyu Kim*,** · Kyoung Deok Kim*,*** · Unho Jung*

Yongha Park* · †Ki Bong Lee**** · †Kee Young Koo*,*****

*Hydrogen Research Department, Korea Institute of Energy Research (KIER), Daejeon, 34129, Korea

**Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University, Seoul, 02841, Korea,

***Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University
(CNU), Daejeon, 34134, Korea

****Advanced Energy and System Engineering, University of Science and Technology
(UST), Daejeon 34113, Korea

(Received September 5, 2023; Revised September 23, 2023; Accepted September 24, 2023)

요약

수소는 화석연료를 대체할 수 있는 CO_x-free 에너지원으로 사용량은 지속적으로 증가할 것이다. 수소는 단위 질량당 에너지 함량이 높으나, 낮은 저장 밀도와 장기 저장의 어려움으로 저장 및 운송에 한계가 존재한다. 반면, 암모니아는 단위 부피당 저장용량이 크고, 비교적 액화가 용이하여 대용량 수소를 저장 및 운송할 수 있는 수소 운반체로 주목받고 있다. 암모니아 분해를 통한 수소 생산 반응은 흡열반응으로 공정의 효율성 및 경제성을 위해 저온 활성이 우수한 촉매 개발이 요구된다. 본 연구에서는 활성금속 Ni의 고분산 담지를 위해 넓은 비표면적의 제올라이트를 지지체로 사용하였으며, 제올라이트 종류(5A, NaY, ZSM5)에 따른 특성(기공구조, 양이온, Si/Al-비)이 촉매 활성 및 반응 특성에 미치는 영향을 확인하였다. 5A 제올라이트는 표면, 기공, 구조체 내에 Ni 을 고분산 담지를 가능하게 하였으며, 낮은 Si/Al-비로 인한 풍부한 산점은 암모니아 흡착을 증가시켰다. 또한, 지지체에 포함된 Na와 Ca 양이온으로 인한 중간-염기점은 질소 탈착속도를 향상시켰다. 따라서, 15wt%Ni/5A 촉매는 강한 금속-지지체 상호작용과 중간-염기점을 통한 질소 탈착 속도 향상으로 가장 우수한 암모니아 전환율과 높은 수소 생성율 23.5 mmol/g_{cat}·min (30,000 mL/g_{cat}·h, 600 °C)을 보였다.

Abstract - Hydrogen, a clean energy source free of CO_x emissions, is poised to replace fossil fuels, with its usage on the rise. Despite its high energy content per unit mass, hydrogen faces limitations in storage and transportation due to its low storage density and challenges in long-term storage. In contrast, ammonia offers a high storage capacity per unit volume and is relatively easy to liquefy, making it an attractive option for storing and transporting large volumes of hydrogen. While NH₃ decomposition is an endothermic reaction, achieving excellent low-temperature catalytic activity is essential for process efficiency and cost-effectiveness. The study examined the effects of different zeolite types (5A, NaY, ZSM5) on NH₃ decomposition activity, considering differences in pore structure, cations, and

†Corresponding author:kibonglee@korea.ac.kr, kykoo@kier.re.kr

Copyright © 2023 by The Korean Institute of Gas

Si/Al-ratio. Notably, the 5A zeolite facilitated the high dispersion of Ni across the surface, inside pores, and within the structure. Its low Si/Al ratio contributed to abundant acidity, enhancing ammonia adsorption. Additionally, the presence of Na and Ca cations in the support created medium basic sites that improved N₂ desorption rates. As a result, among the prepared catalysts, the 15 wt%Ni/5A catalyst exhibited the highest NH₃ conversion and a high H₂ formation rate of 23.5 mmol/g_{cat}·min (30,000 mL/g_{cat}·h, 600 °C). This performance was attributed to the strong metal-support interaction and the enhancement of N₂ desorption rates through the presence of medium basic sites.

Key words : Ammonia decomposition, Hydrogen production, zeolite, Ni/5A catalyst

I. 서론

탄소중립을 달성하기 위해 주요에너지원으로 수소에너지의 활용이 주목받고 있다. 또한, 신재생에너지의 불규칙한 에너지 공급을 안정화하고 재생에너지를 장기간 저장할 수 있는 효과적인 에너지 저장 및 운송 수단으로 수소 활용에 대한 관심이 매우 높다[1]. 수소는 단위 질량당 에너지 함량이 높고, 친환경적인 생산이 가능하나, 부피당 저장 밀도가 낮아 대용량 저장과 장거리 운송을 위한 효율적인 수소 저장 방안으로 수소 운반체가 고려된다[2]. 암모니아를 수소 운반체로 사용할 경우 액화수소 대비 단위 부피당 약 1.7 배 많은 수소 저장이 가능하고, -253 °C에서 액화가 이루어지는 수소와 비교하여 암모니아는 액화온도가 -33 °C로 상대적으로 적은 에너지로 쉽게 액화가 가능하다. 전 세계적으로 암모니아 수출입이 활발하기 때문에 생산시설, 운반선 등의 인프라가 갖춰져 있어 경제적이고 효율적인 수소 운반체로 사용될 수 있다[3]. 해외로부터 국내로 도입된 청정 암모니아는 분해 반응을 통해 이산화탄소 배출 없이 청정수소를 생산할 수 있다. 암모니아 분해 반응($2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$, $\Delta H^\circ = 46.22 \text{ kJ/mol}$)은 흡열반응으로 온도가 높을수록 전환율이 증가하지만 외부로부터 많은 양의 열에너지 공급이 필요하기 때문에 저온에서 암모니아 분해 활성이 우수한 촉매 개발이 요구된다.

암모니아 분해 반응을 위한 촉매 중 일반적으로 Ru 기반 촉매는 가장 촉매 활성이 우수한 것으로 알려져 있으나, 희소성과 경제적 측면에서 상용 공정에 대량으로 사용이 어려운 단점이 있다[4]. 이를 위한 대안으로 상대적으로 저렴한 가격과 비귀금속 촉매 중 높은 활성을 보이는 Ni 촉매가 암모니아 분해 촉매로 관심 받고 있다. 저온에서 고효율의 Ni 촉매 개발을 위해서는 고함량(>15 wt%)의 Ni 활성금속을 지지체에 고분산 균일 담지할 수 있는 기술 개발이 이루어져야 한다[5].

암모니아 분해 반응에서 Ni 촉매의 제조방법과 지지체의 종류가 Ni 입자의 크기, 분산도 및 금속과 지지체간의 상호작용에 주요한 영향을 미친다고 보고된

바 있다[6]. 활성금속의 분산도를 개선하기 위해서는 넓은 비표면적을 지닌 지지체가 요구된다. Wang et al.[7] 은 다공성 Alumina 매트릭스의 구조적 특성이 Ni 입자의 고분산을 촉진하여 촉매 성능을 향상시킬 수 있음을 보여주었다. MgO 및 La₂O₃와 같은 염기성을 갖는 지지체는 전자 공여와 높은 금속 지지체 상호작용을 통해 촉매 활성을 향상시킬 수 있지만 낮은 비표면적은 높은 금속 함량에서 금속 분산을 크게 제한한다[8]. 일반적으로 다공성 구조의 높은 표면적을 갖는 지지체가 반응물의 확산에 유리하며 반응물이 접촉하는 표면적을 증가시킨다. 다공성 구조를 지닌 지지체 중 제올라이트는 기공 구조를 통한 넓은 비표면적과 산-염기 특성, 이온교환 특성을 이용하여 촉매 지지체로 사용되어왔다[9]. Liu, H.[10]은 암모니아 분해 반응에서 제올라이트를 지지체로 사용하여 증착-침전법을 통해 23% Ni/SBA-15 촉매를 제조하였으며, Ni 입자의 높은 분산과 강한 금속-지지체 상호작용을 통해 안정적인 촉매 활성을 보이는 것을 확인하였다. 제올라이트는 구조에 따라 LTA(Linde Type A), FAU(Faujasite), MFI(Mobil-type five), MOR(Mordenite) 등의 유형으로 분류될 수 있으며, 기공 크기, Si/Al-비, 양이온 등과 같은 구조적 특성의 차이가 존재한다. 제조 촉매의 특성 및 반응 활성은 이러한 제올라이트 유형에 따른 구조적 특성과 밀접한 관련이 있다. 따라서, 본 연구에서는 물리 화학적 특성이 다른 제올라이트(5A, NaY, ZSM5) 지지체를 이용하여 증착-침전법으로 Ni/zeolite 촉매를 제조하였다. 제올라이트 종류에 따른 촉매의 비표면적, 금속분산도, 환원 온도 및 산-염기 특성에 대한 영향을 살펴보고, 암모니아 분해 반응에서 촉매의 활성을 살펴보았다.

II. 실험 방법

2.1. Ni/zeolite 촉매 제조

Ni 활성금속 전구체는 Ni(NO₃)₂·6H₂O(97%, Junsei)를 사용하였고, 지지체로 제올라이트 5A (Ca_nNa_{12-2n}[(AlO₂)₁₂(SiO₂)₁₂]·xH₂O, Sigma Aldrich), NaY (Na₇

[(AlO₂)₇(SiO₂)₁₇] · x(H₂O), Sigma Aldrich)와 ZSM5 (NH₄[(AlO₂)₇(SiO₂)₂₃] · x(H₂O), Alfa Aesar)를 사용하였다. Ni/Zeolite 촉매는 지지체와 Ni 전구체 혼합용액을 70 °C로 유지하고 침전제인 urea를 첨가한 뒤, 90 °C에서 2시간 교반하여 증착-침전(deposition-precipitation) 법으로 제조하였다. 합성한 촉매는 증류수를 이용하여 세척한 후 건조하여, 400 °C에서 4시간 소성하였다.

2.2. 촉매 특성 분석

Ni 함량은 유도결합 플라즈마(ICP-MS, Agilent 770S, Agilent)를 통해 확인하였다. 비표면적 분석을 위해 BELSORP-MAX(MicrotracBEL Corp.)를 활용하여 질소 등은 흡착법을 수행하였다. 기공 크기 분포는 BJH(Barrett-Joyner-Hallenda)식을 이용하여 탈착 곡선으로부터 구하였다. X선 회절분석(XRD, Smart Lab High Temp, Rigaku)은 2θ = 10-90°에서 step size 0.02° 간격으로 Ni 촉매의 조성 및 결정구조를 확인하였다. 활성 금속의 분산도는 수소 화학흡착(H₂-chemisorption, BEL-METAL-3, MicrotracBEL Corp.)을 통해 측정하였다. 촉매는 H₂ 가스를 이용하여 700 °C에서 1h 환원을 진행한 뒤, Ar 가스를 통해 50 °C까지 냉각하였다. 10% H₂/Ar 가스를 50 °C에서 펄스로 주입하여 흡착시켰고, 더 이상 흡착이 이루어지지 않을 때까지 수소를 주입하였다. 수소 승은 환원법(H₂-TPR, BELCAT-B, MicrotracBEL Corp.) 분석은 10% H₂/Ar 50 mL/min 조건하에서 1,000 °C까지 10 °C/min로 승온하여 촉매의 환원성을 평가하였다. 촉매의 산-염기성을 측정하기 위해 암모니아(NH₃-TPD)와 이산화탄소 승은 탈착법(CO₂-TPD)은 BELCAT-B(MicrotracBEL Corp.)를 사용하였다. NH₃와 CO₂ 흡착은 각각 10% NH₃/He, 10% CO₂/He를 이용하여 1시간 동안 50 °C에서 흘려 준 뒤, He 분위기하에서 50 °C에서 800 °C까지 10 °C/min의 속도로 승온하여 탈착된 NH₃와 CO₂를 열전도도 검출기로 측정하였고, 탈착된 가스를 질량분석기(Mass spectrometry)를 통해 확인하였다.

2.3. 촉매 활성 평가

촉매의 활성 평가를 위하여 Fig. 1 과 같이 반응시스템을 구성하였다. 암모니아 분해 반응 실험은 99.99999% 암모니아를 반응물로 공급하고 상압 조건에서 수행하였다. 촉매의 환원은 10% H₂/N₂ 분위기에서 700 °C, 1시간 진행하였으며, 700-400 °C 온도구간에서 1 °C/min로 속도로 하강하며 공간속도=30,000 mL/g_{cat}·h 조건에서 반응활성을 평가하였다. 암모니아의 유량은 mass flow controller(MFC)로 제어하였다. 반응 후 가스 내 미반응 암모니아와 생성된 질소, 수소 농도는

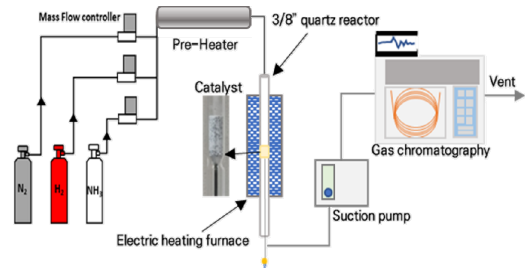


Fig. 1. Schematic of NH₃ decomposition reaction system.

열전도도 검출기가 장착되어 있는 가스 크로마토그래피(Agilent 7890 GC)를 사용하였다. 가스 분석을 위한 GC 컬럼은 poraPLOT Amines과 HP-PLOT 5A 컬럼을 사용하였다.

암모니아 전환율, 수소 생성율, 겔보기 활성화에너지는 아래 식들을 활용하여 계산하였다.

$$X_{NH_3}(\%) = \frac{(F_{NH_3})_{inlet} - (F_{NH_3})_{outlet}}{(F_{NH_3})_{inlet}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\begin{aligned} \text{Hydrogen formation rate (mmol/g}_{cat} \text{ min)} \\ = \frac{(F_{NH_3}/22.4) \cdot 1.5 X_{NH_3}}{m_{cat}} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$k = A \cdot \exp^{-E_a/RT} \quad (\text{Eq. 3})$$

F_{NH₃}는 암모니아의 유량이며, X_{NH₃}는 암모니아 전환율, m_{cat}은 촉매의 양이다. k는 반응 속도 상수이며, A는 활성 인자, R은 이상기체 상수, T는 절대온도이다.

III. 실험 결과 및 분석

3.1. 촉매의 물리 화학적 특성

제조 촉매의 물리화학적 특성을 Table 1에 정리하였다. 담지된 Ni의 함량은 14.7~16.0 wt%임을 ICP 분석을 통해 확인하였다. Ni 금속의 분산도는 제올라이트 종류에 따라 상이한 값을 보였으며, Ni/5A > Ni/ZSM5 > Ni/NaY 순으로 높은 금속 분산도를 보였다. 특히, 제조 촉매 중 Ni/5A 촉매의 경우, 다른 촉매들과 비교하여 금속 분산도가 2배 이상 높았다. 하지만, 촉매의 비표면적은 지지체의 특성에 따른 영향을 관찰할 수 없었다. 제조 촉매 중 Ni/NaY 촉매가 619 m²/g로 가장 넓은 반면, Ni/ZSM5 촉매는 344 m²/g로 가장 작았다. 제올라이트는 미세기공 구조를 지니고 있으며, Ni 담지 후 촉매의 기공 분포는 대부분 미

Table 1. Physicochemical characteristics of Ni based catalysts.

| Catalyst (Si/Al-ratio) | Ni/5A (1.0) | Ni/NaY (2.4) | Ni/ZSM5 (23) |
|---|-------------|--------------|--------------|
| Ni contents (wt%) ^a | 14.7 | 15.3 | 16.0 |
| Metal dispersion (%) ^b | 1.9 | 0.72 | 0.78 |
| BET surface area (m ² /g) ^c | 391 | 619 | 344 |
| Ni crystalline size (nm) ^d | 24.2 | 28.2 | 25.3 |
| Absorbed NH ₃ amount (mmol/g) ^e | 0.842 | 0.471 | 0.350 |
| Absorbed CO ₂ amount (mmol/g) ^e | 0.104 | 0.015 | 0.011 |

a) Determined by ICP-MS, b) Estimated from H₂-chemisorption at 50 °C, c) Estimated from N₂ adsorption at -196°C, d) Estimated from the XRD, e) Estimated from the integration of NH₃ & CO₂-TPD peaks

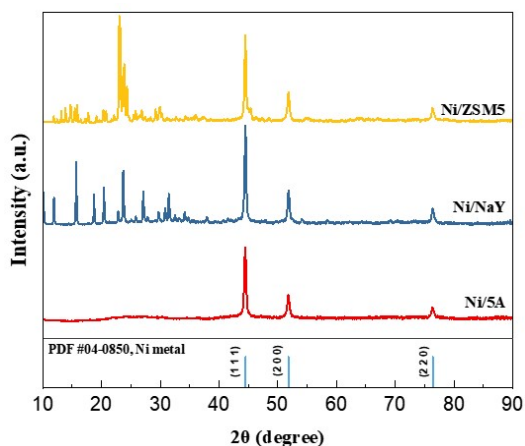


Fig. 2. XRD patterns of the Ni/zeolite catalysts.

제기공 구조가 유지되었고, Ni/5A 촉매에서만 메조기공 (12 nm)이 새롭게 형성된 것을 확인하였다.

Fig. 2은 촉매의 조성과 결정상을 관찰한 XRD 분석 결과이다. 환원 후 촉매에서 Ni 금속에 해당하는 피크가 44.5, 51.8, 76.4°에서 관찰되었으며 Ni 금속의 고유 피크는 ICDD #04-0850을 참고하였다. Ni(2 0 0)면을 기준으로 계산한 Ni 금속의 결정 크기의 경우, Ni 금속 분산도가 높았던 Ni/5A가 24.2 nm로 가장 작은 금속 결정 크기를 보였다.

제조 촉매에서 Ni 종의 환원성과 금속과 지지체간의 상호작용을 관찰하기 위하여 H₂-TPR 분석을 수행하였다. 제올라이트 지지체의 종류에 따라 제조 촉매의 환원피크 분포가 200 - 800 °C 온도범위에서 상이하게 나타남을 확인하였다(Fig. 3). 일반적으로 Ni/zeolite 촉매의 환원 온도는 제올라이트 구조에 담지된 Ni 금

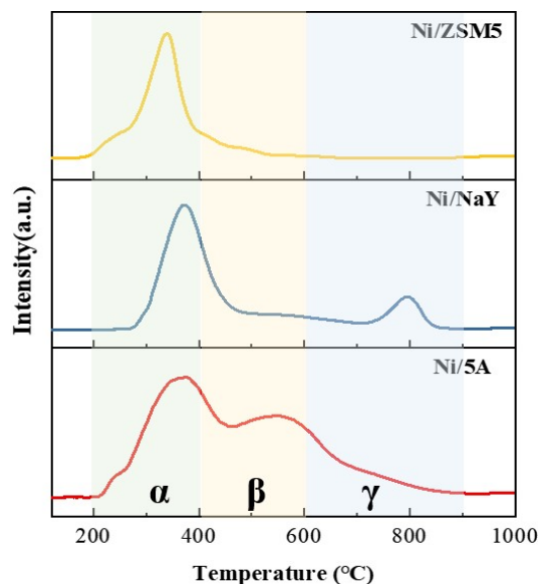


Fig. 3. H₂-TPR profiles of Ni/zeolite catalysts.

속의 위치에 따라 다르게 나타난다[11]. 400 °C 이하의 저온에서 관찰되는 피크인 α 영역은 제올라이트의 외부표면에 담지되어, 제올라이트 지지체와 약한 상호작용을 이루고 있는 Ni 산화물의 환원에 해당한다.

400 - 600 °C에서 관찰되는 β 영역은 제올라이트 supercage, sodalite와 같은 기공 내에 위치하는 Ni 산화물의 환원 피크에 해당하며, 제올라이트 표면에 존재하는 Ni보다 강한 상호작용을 이루고 있다. 600 °C 이상의 온도에서 나타나는 γ 영역은 제올라이트 내부 구조인 hexagonal prisms에 위치한 양이온과 이온 교환된 Ni 금속의 환원 피크에 해당된다[12].

제조 촉매 모두 400°C 이하에서 α 영역의 환원 피크가 관찰되었으며, Ni/ZSM5 < Ni/NaY < Ni/5A 순으로 높은 온도에서 나타났다. 특히, Ni/5A 촉매에서 β 영역 피크가 가장 두드러지게 관찰되었으며, 이는 supercage, sodalite 내에 담지된 Ni이 담포한, 주목할 점은 γ 영역인 600°C 이상에서 Ni/NaY와 Ni/5A 촉매의 환원 피크가 관찰되었다는 것이다. 이러한 환원 피크는 제올라이트가 지니고 있는 Na와 이온교환된 Ni 금속이 제올라이트와 강하게 상호작용을 하고 있어 나타나게 된 것이다. 반면에, 다른 촉매들과 달리, Ni/ZSM5 촉매의 H₂-TPR 환원피크가 400°C 이하에서만 나타난 이유는 ZSM-5 지지체의 낮은 비표면적과 높은 Si/Al-비로 인해 이온교환 가능성이 상대적으로 적어 제올라이트 표면에 주로 Ni 금속이 담지되었기 때문이다. 따라서, H₂-TPR 분석결과로부터 Ni/5A 촉매는 제올라이트 표면과 기공내부에 Ni 활성금속이 고분산 균일담지 되어 담체와 강하게 상호작용을 형성하고 있음을 확인하였다.

일반적으로 암모니아 분해 반응에서 촉매 표면의 산-염기 특성은 반응활성에 주요한 영향을 미친다 [13]. NH₃-TPD와 CO₂-TPD 분석을 통해 촉매의 산성과 염기성을 확인하였다(Fig. 4) [14]. Table 1에서 제올라이트의 Si/Al-비가 감소할수록 NH₃ 흡착량은 Ni/ZSM-5 < Ni/NaY < Ni/5A 순서로 증가하는 경향을 보였으며, Ni/5A, NaY 촉매는 400°C 이하의 온도에서 NH₃가 대부분 탈착되는 것이 관찰되었다. 하지만, Ni/ZSM5 촉매는 소량의 NH₃가 촉매 표면에 강하게 흡착되어 NH₃-TPD 피크가 400°C 이상의 고온에서 나타났으며, 이러한 거동은 암모니아 분해 반응 시 생성된 질소 및 수소의 저온에서 탈착을 어렵게 만들 것으로 예상된다[15]. 지지체의 산-염기 특성에 따른 암

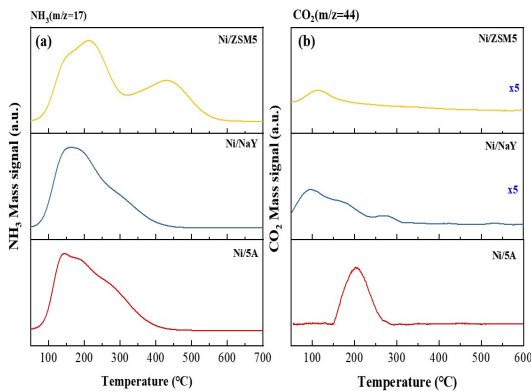


Fig. 4. (a) NH₃-TPD MS(m/z=17) and (b) CO₂-TPD (m/z=44) profiles of Ni/zeolite catalysts.

모니아 분해 특성을 비교한 선행연구에서는 강산점을 갖는(Ni/Al₂O₃) 촉매의 표면에 NH₃가 강하게 흡착하고, 높은 NH₃ 흡착량을 보였으며, 분해된 N₂, H₂ 또한 강한 결합 형성으로 인해 저온에서의 탈착이 어려운 것을 확인하였다[16].

CO₂ 흡착량 역시 NH₃ 흡착량과 동일한 경향을 보였다(Ni/ZSM5 < Ni/NaY < Ni/5A). Ni/5A 촉매는 Ni/NaY, Ni/ZSM5 보다 CO₂ 흡착량이 7-9배 이상 높았으며, 이는 5A 지지체 자체에 함유된 알칼리 토금속인 Ca 양이온에 의해 CO₂ 흡착이 증가한 것으로 판단된다. 일반적으로 CO₂ 탈착 온도에 따라 약 (<200°C), 중간 (200 - 400°C), 강 (>400°C) 염기점으로 분류할 수 있다. 선행문헌에 따르면 촉매의 중간-염기점은 촉매 표면의 O₂⁻ 형성으로 촉매의 전자밀도를 향상시켜 담체에서 활성금속으로의 전자를 공여함으로써 속도결정단계인 질소의 재결합 및 탈착 속도를 향상시킬 수 있다고 보고되고 있다[17]. 따라서, 제조 촉매 중 CO₂

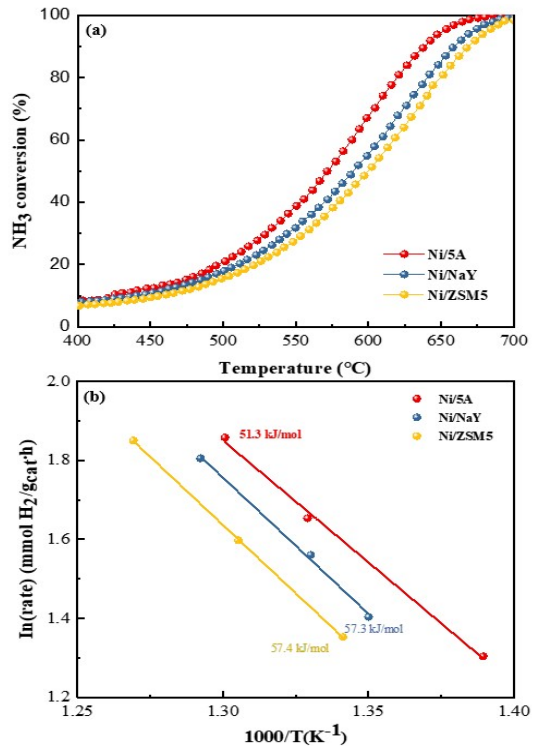


Fig. 5. (a) Catalytic activity of Ni catalysts for NH₃ decomposition over a temperature range of 400-700°C at WHSV= 30,000 mL/g_{cat}.h (b) Arrhenius plots of NH₃ decomposition for Ni catalysts at WHSV=30,000 mL/g_{cat}.h

흡착량이 가장 많고 중간-염기점이 풍부하게 형성된 Ni/5A 촉매가 질소의 재결합 및 탈착 속도가 향상될 것으로 예상된다.

3.2. 촉매의 암모니아 분해 활성 평가

제조한 Ni/zeolite 촉매의 암모니아 분해 활성 평가는 WHSV 30,000 mL/g_{cat}·h에서 온도를 400-700 °C로 달리하여 수행하였다 (Fig. 5(a)). 암모니아 분해 반응의 흡열반응 특성으로 인해 반응 온도가 증가함에 따라 모든 제조 촉매의 NH₃ 전환율이 증가하였으며, 촉매 활성은 Ni/ZSM5 < Ni/NaY < Ni/5A 순으로 나타났다. Fig. 5(b)는 NH₃ 전환율 10-20% (WHSV 30,000 mL/g_{cat}·h) 구간에서 산정된 촉매의 겉보기 활성화에너지를 나타낸 것이다. 암모니아 전환율의 차이가 근소하였던 Ni/NaY 촉매와 Ni/ZSM5 촉매는 활성화에너지가 각각 57.3 kJ/mol과 57.4 kJ/mol로 유사하게 나타났다. 반면, 반응활성이 우수한 Ni/5A 촉매는 제조 촉매 중 가장 낮은 활성화에너지(51.3 kJ/mol)를 보였다.

앞서 언급한 바와 같이, Ni 촉매를 활용한 암모니아 분해 반응의 속도결정단계는 질소의 재결합 및 탈착 단계로 알려져 있다[18]. Fig. 6는 암모니아의 분해 과정에서 발생하는 질소 (m/z=28) 탈착 온도를 NH₃-TPD MS 분석을 통하여 관찰하였다. 제조된 Ni/zeolite 촉매의 질소 탈착 온도는 약 200 °C 부터 관찰되었으며, Ni/5A 촉매는 Ni/NaY와 Ni/ZSM5 촉매보다 저온에서 높은 질소 탈착 피크가 관찰되었다.

이러한 결과는 Table 2에서 동일한 전환율에 도달

하는 온도 경향과 일치하였다. 제조 촉매간의 저온활성 비교를 위해 NH₃ 전환율 50%에 도달하는 온도 (T₅₀)를 살펴보면, Ni/5A(572 °C), Ni/NaY(592 °C), Ni/ZSM5(601 °C)로 최대 30 °C의 온도차이가 확인되었다. 또한, 저온에서 높은 활성을 보이는 Ni/5A 촉매는 가장 낮은 활성을 보인 Ni/ZSM5 대비 동일 조건에서 약 1.5배 높은 수소 생성율을 보였다. 따라서, Ni/5A 촉매 표면에 고분산 담지된 Ni 활성금속과 지지체간의 강한 상호작용을 통해 입자의 응집을 억제하고 표면에 형성된 중간-염기성 특성은 전자 공여 효과를 향상시켜 질소 재결합 및 탈착 속도향상과 함께 저온에서의 암모니아 분해 활성을 향상시킨 것으로 판단된다.[19]

촉매의 내구성 평가는 WHSV 30,000 mL/g_{cat}·h, 550 °C에서 30시간 수행하였다(Fig. 7). Ni/5A 촉매는 초기 암모니아 전환율 41.6 %로 가장 높았고 30 시간 경과 후에도 전환율이 감소하지 않고 안정적인 활성을 보였다. 반면, Ni/NaY 촉매는 30 시간 경과 후, 초기

Table 2. Catalyst performance of the Ni/zeolite catalysts

| | T ₅₀ (°C) | T ₉₅ (°C) | H ₂ formation rate ^a (mmol/g _{cat} ·min) |
|---------|----------------------|----------------------|---|
| Ni/5A | 572 | 654 | 23.5 |
| Ni/NaY | 592 | 675 | 18.4 |
| Ni/ZSM5 | 601 | 684 | 16.2 |

a) Calculated at 600 °C, WHSV =30,000 mL/g_{cat}h

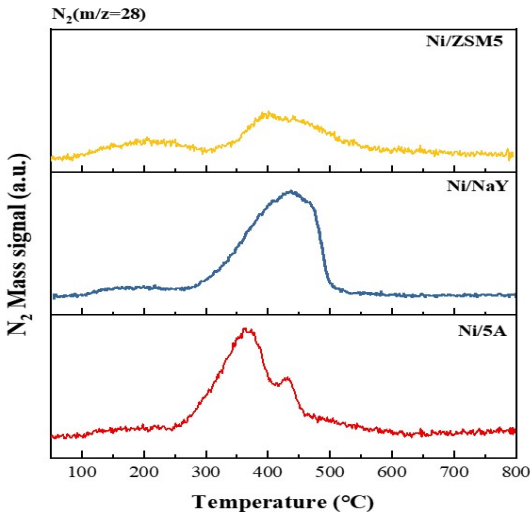


Fig. 6. N₂ desorption profiles of Ni/zeolite catalysts from NH₃-TPD-MS.

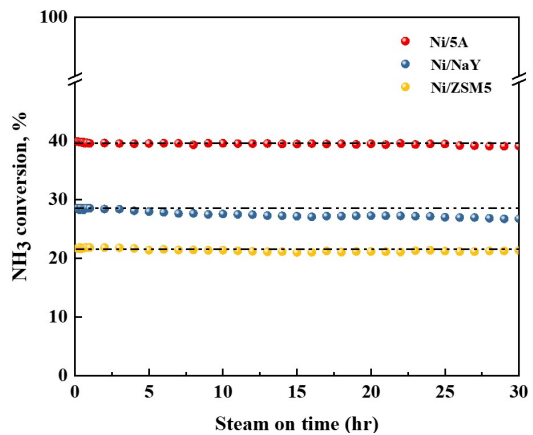


Fig. 7. Stability test of NH₃ decomposition over Ni/zeolite catalysts at 550 °C, WHSV = 30,000 mL/g_{cat}h

활성 29.4%에서 27.8%로 약간의 활성 저하가 관찰되었다. 결과적으로, 지지체로 사용한 제올라이트의 Si/Al-비와 양이온과 같은 구조적 특성에 따른 활성 금속의 담지 및 표면의 산-염기 특성 변화가 암모니아 분해 반응에서 촉매 활성화에 주요한 영향을 미침을 확인하였다.

IV. 결론

본 연구에서는 CO_x-free 수소 생산을 위한 암모니아 분해 반응에서 우수한 촉매 활성을 갖는 15wt%Ni/zeolite 촉매를 증착-침전법으로 제조하였다. 제올라이트 유형(5A, NaY, ZSM5)에 따른 기공 구조, Si/Al-비, 양이온 등의 특성 차이가 촉매 표면에 담지된 Ni금속의 분산도 및 표면의 산-염기특성에 중요한 영향을 미쳤다. Ni/5A 촉매는 Supercage와 sodalite 기공에 담지된 Ni 활성금속이 지지체와 강한 상호작용을 형성한 반면, Ni/ZSM5와 Ni/NaY 촉매는 낮은 Ni 금속 분산도와 큰 결정 크기로 인해 담체와의 약한 상호작용을 형성하여 대부분 400°C 이하의 저온에서의 환원 피크를 보였다. 또한, 5A 지지체의 낮은 Si/Al-비는 풍부한 산점을 통해 암모니아의 흡착을 유리하게 하였으며, 음전하를 갖는 Al 비율만큼 존재하는 양이온으로 인해 염기적 특성이 향상되었고 질소의 탈착에 도움을 주었다.

특히, 암모니아 분해 반응에서 속도 결정단계인 질소의 재결합 및 탈착은 촉매 표면에 형성된 중간-염기점의 전자 공여를 통해 저온에서의 탈착이 유리해져, 암모니아 분해 반응의 저온 활성이 증진되었다. 따라서, Ni/5A 촉매 표면의 산-염기특성으로 인해 반응물인 NH₃ 흡착량 증가와 전자공여를 통한 질소 탈착의 향상은 촉매의 반응 활성을 증진시켜 WHSV 30,000 mL/g_{cat}h, 600 °C 조건에서 높은 수소 생성을 (23.5 mmol/g_{cat}min) 을 보였다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제(No. 20213030040550)이며, 지원에 감사를 드립니다.

REFERENCES

[1] Abdalla, A.M., “Hydrogen production, storage, transportation and key challenge with applications :A review” *Energy conversion and management*, **165**, 602-627, (2018)

[2] Niaz, S., “Hydrogen storage:Material, methos and perspectives” *Renewable and sustainable Energy Review*, **50**, 457-469, (2015)

[3] A. Valera-Medina, “Ammonia for power” *Progress in Energy and Combustion Science*, **69**, 63-102, (2018)

[4] T.E. Bell, “H₂ Production via Ammonia Decomposition Using Non-Noble Metal Catalysts: A Review”, *Topics in Catalysis*, **59**, 1438-1457, (2016)

[5] Gu, Y., “Role of metal oxide supports in NH₃ decomposition over Ni catalysts” *Applied Catalysis A:General*, **524**, 45-49, (2016)

[6] YaO. L., “Core-Shell structured nanoparticles (M@SiO₂, Al₂O₃, MgO; M=Fe, Co, Ni, Ru) and their application in CO_x-free H₂ production via NH₃ decomposition” *Catalysis Today*, **158**, 401-408, (2010)

[7] Gu, Y., “One-pot synthesis of supported Ni@Al₂O₃ catalysts with uniform small-sized Ni for hydrogen generation via ammonia decomposition.” *International Journal of Hydrogen Energy*, **46(5)**, 4045-4054, (2021)

[8] Kocer, T., “Effect of Nickel Precursor on the Catalytic Performance of Graphene Aerogel-Supported Nickel Nanoparticles for the Production of CO_x free Hydrogen by Ammonia Decomposition.” *Energy Technology*, **10(3)** 2100794, (2022)

[9] Inokawa, H., “Synthesis of nickel nanoparticles with excellent thermal stability in micropores of zeolite” *International Journal of hydrogen energy*, **38(31)**, 13579-13586, (2013)

[10] Liu, H., “Preparation, characterization and activities of the nano-sized Ni/SBA-15 catalyst for producing CO_x-free hydrogen from ammonia”. *Applied Catalysis A:General*, **337(2)**, 138-147, (2008)

[11] Wei, L., “Influence of nickel precursors on the properties and performance of Ni impregnated zeolite 5A and 13X catalysts in CO₂ methanation”. *Catalysis Today*, **362**, 35-46, (2021)

[12] Garaca, I., “CO₂ hydrogenation over Ni-Based Zeolites: Effect of Catlaysts Preparation and Pre-reduction Conditions on Methnation Performan- ce” *Topics in Catalysis*, **59(2-4)**, 101-110, (2014)

[13] Im, Y., “Ammonia decomposition over nickel catalysts supported on alkaline earth metal aluminate for H₂ production” *International Journal of Hy-*

- drogen Energy*, **45(51)**, 26979-26988, (2020)
- [14] Hu, Z., "Fe/ZSM-5 catalysts for ammonia decomposition to CO_x-free hydrogen: effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio" *Molecular Catalysis*, **455**, 14-22, (2018)
- [15] Sato, K., "Supported Ni catalysts prepared from hydrotalcite-like compounds for the production of hydrogen by ammonia decomposition" *International Journal of Hydrogen Energy*, **42(10)**, 6610-6617, (2017)
- [16] Okura, K. "Ammonia decomposition over nickel catalysts supported on rare-earth oxides for the on site generation of hydrogen." *ChemCatChem*, **8(18)**, 2988-2995, (2016)
- [17] K. Kim., "Effect of Support on the Catalytic Activity of Ru-based Catalysts Prepared by Polyol Method in NH₃ Decomposition Reaction", *Journal of energy & Climate*, **18**, 037-049, (2023)
- [18] Han, X., "Promoting effects of iridium on nickel based catalysts in ammonia decomposition" *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **35(6)**, 691-695, (2007)
- [19] Su, Q., Gu, L., Yao, Y., Zhao, J., Ji, W., Ding, W., & Au, C. T. "Layered double hydroxides derived Ni_x(Mg_yAl_zO_n) catalysts: Enhanced ammonia decomposition by hydrogen spillover effect." *Applied Catalysis B: Environmental*, **201**, 451-460, (2017)