



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

석사학위논문

열플라즈마를 이용한 전이금속 촉매의
합성과 청록수소 생산

강 현 준

제주대학교 대학원

에너지화학공학전공

2024년 2월



열플라즈마를 이용한 전이금속 촉매의 합성과 청록수소 생산

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

강 현 준

제주대학교 대학원

에너지화학공학전공

지도교수 최 수 석

강현준의 공학석사 학위논문을 인준함

2023년 11월

심사위원장

이 연 건



위 원

강 재 혁



위 원

최 수 석



목 차

I. 서론	1
1. 수소 에너지	1
2. 청록수소 생산을 위한 촉매 재료	3
3. 열플라즈마를 이용한 메탄 열분해 기능성 재료 합성	5
II. 실험 방법	7
1. Ni-Co 합금 합성 방법	7
2. Ni/SiO ₂ , Ni-Co/SiO ₂ 나노 복합재 합성 방법	10
3. Ni-CNT 나노 복합재 합성	13
4. 합성 촉매의 특성 분석	13
5. 촉매 성능 평가를 위한 메탄 전기로 열분해 실험	16
III. 실험 결과	19
1. Ni-Co 합금 합성 실험 결과	19
2. Ni/SiO ₂ , Ni-Co/SiO ₂ 나노 복합재 합성 실험 결과	22
3. Ni-CNT 나노 복합재 합성 실험 결과	26
3. 메탄 열분해 실험 결과	29
IV. 결론	34
참 고 문 헌	36

표 목 차

[표 1] 생산 방식에 따른 색상별 수소 에너지	2
[표 2] Ni-Co 합금, Ni/SiO ₂ , Ni-Co/SiO ₂ 나노 복합재 합성 실험 조건	12
[표 3] Ni-CNT 나노 복합재 합성 실험 조건	15
[표 4] 메탄 열분해 실험 조건	19

그림 목 차

[그림 1] 삼중 DC 열플라즈마를 이용한 물질 합성 도식	6
[그림 2] 삼중 DC 열플라즈마 시스템 개략도	9
[그림 3] 삼중 DC 열플라즈마를 이용한 Ni-Co 합금, Ni/SiO ₂ , Ni-Co/SiO ₂ 나노 복합재 합성 시스템	11
[그림 4] 삼중 DC 열플라즈마를 이용한 Ni-CNT 나노 복합재 합 성 시스템	14
[그림 5] 메탄 열분해를 위한 전기로 개략도	18
[그림 6] Ni-Co 합금 XRD 데이터	22
[그림 7] Ni-Co 합금 FE-TEM 및 EDS mapping 이미지 ...	22
[그림 8] Ni/SiO ₂ XRD 데이터	25
[그림 9] Ni/SiO ₂ 합금 FE-TEM 및 EDS mapping 이미지 ·	25
[그림 10] Ni-Co/SiO ₂ XRD 데이터	26
[그림 11] Ni-Co/SiO ₂ 합금 FE-TEM 및 EDS mapping 이미지	26
[그림 12] Ni-CNT XRD 데이터	28
[그림 13] Ni-CNT 합금 FE-TEM 및 EDS mapping 이미지	28
[그림 14] 합성 촉매 비표면적 결과	29
[그림 15] 합성 촉매 기공 부피 및 기공 크기	29
[그림 16] 메탄 주입 위치에 따른 메탄 변환율, 수소 선택도	31
[그림 17] 메탄 유량에 따른 메탄 변환율, 수소 선택도	31
[그림 18] 합성 촉매의 메탄 변환율	33
[그림 19] 합성 촉매의 수소 선택도	34

열플라즈마를 이용한 전이금속 촉매의 합성과 청록수소 생산

강 현 준

제주대학교 대학원 에너지화학공학과

전 세계적으로 필요한 필수 에너지의 요구량이 매년 증가함에 따라 청정에너지인 수소를 생산하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 현재 수소 에너지를 얻기 위한 공정의 90% 이상은 다량의 이산화탄소를 배출하며 탄소 중립이 고도화 됨에 따라 온실기체를 배출하지 않고, 수소를 생산하는 많은 연구가 진행되고 있다. 수소는 생산 방식에 따라 색상으로 구분되며 그레이, 블루, 청록, 그린 등의 수소가 존재한다. 그중 청록수소를 생산하는 방식인 메탄 열분해 공정은 온실기체를 방출하지 않고 수소와 고체 탄소만을 생산하는 친환경적인 공정이며, 생산된 탄소 부산물의 고부가 가치화를 통해 다양한 산업에 이용할 수 있어 공정 비용도 줄일 수 있다는 장점이 있다. 메탄 열분해는 $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$, $\Delta H_{298\text{K}} = 74.52 \text{ kJ/mol}$ 를 가지는 흡열 반응이다. 따라서 메탄이 안정적으로 분해되기 위해서는 최소 1200~1300°C 이상의 온도가 필요하다. 이러한 반응 온도와 에너지를 줄이기 위해 촉매가 사용된다. 촉매는 메탄 열분해 반응과정에서 소모되지 않으면서 반응속도를 변화시키는 물질이며, 비표면적, 열전도도, 전기전도도 등의 다양한 특성에 따라 촉매의 성능이 달라진다. 기존 연구 결과를 통해 메탄 열분해 공정에서 단일 촉매를 사용하는 것보다 두 가지 이상의 촉매가 합성되거나, 지지체(산화물, 질화물)에 담지하는 경우 촉매의 성능이 향상되는 것을 확인하였다. 따라서 메탄 열분해에 성능이 좋은 촉매를 개발하기 위해 나노 사이즈의 촉매들을 합성하고, 지지체 표면 위에 촉매를 담지하는 연구가 진행되고 있다. 대표적인 촉매 합성 및 담지 공정으로는 화학적 공법인 함침법, 공침법, 졸-겔법이 있다. 화학적 공법은 촉매를 용해시킬 수 있는 수용액이 필요하고, 수용액에 잘 녹는 산화물 또는 질화물을 사용해야 하며, 원하는 물 비가 나올 때까지 반복적인 담지가 필요하다. 열플라즈마는 비교적 간단

한 방법으로 촉매를 합성 및 담지할 수 있는 공정이다. 메탄 열분해를 위해 Ni(니켈) 촉매를 기반으로 하여 Ni-Co, Ni-CNT, Ni/SiO₂, Ni-Co/SiO₂ 4가지 촉매를 합성하였으며, FE-TEM, FE-TEM-EDS, XRD, BET 등의 분석을 통해 물질의 특성을 분석하였다. 합성된 촉매의 성능을 평가하기 위해 청록수소를 생산하는 보편적인 방법 중 하나인 전기로 열분해를 진행하였다. 분해된 기체는 기체 질량 분석기(GC, Gas chromatography)를 통해 정량 분석하여 메탄 변환율과 수소 선택도를 측정하여 촉매의 성능을 평가하였다.

I. 서론

1. 수소에너지

전 세계적으로 사용되는 요구 에너지의 수요가 증가하여 2040년까지 필수적으로 필요한 에너지가 매년 1.3%씩 증가하고 있다[1]. 이러한 요구 에너지를 충당하기 위해 화석연료, 핵연료, 대체에너지를 사용하고 있다. 주로 사용되는 자원인 화석연료의 양은 한정적이며, 화석연료를 기반으로 한 에너지 생산 방식은 지구온난화 지수가 높은 기체(CO₂ NO_x) 및 오염물질을 방출하여 지구온난화의 주요 원인이 된다[1,2]. 이러한 에너지를 대체할 청정에너지의 중요성이 점점 증가되고 있다 되고 있다[1,3,4].

청정에너지 중 수소 에너지는 다른 에너지와 비교하여 높은 저장 용량을 가지며, 이는 현재 상용 연료의 2배에 가까운 값이다[5]. 따라서 수소를 생산하는 기술에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 수소는 생산 방식에 따라 색상으로 구분되며, 온실 기체 방출량에 따라서 그레이수소, 블루수소, 청록수소, 그린수소 등으로 분리된다[6].

그레이수소는 $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ 의 화학반응을 통해 생산되며, 경제적인 방식이다[7]. 하지만 연간 830 MT/a(metric ton/annum)의 이산화탄소를 방출한다는 문제점을 가지고 있다[8].

그레이수소에서 방출되는 이산화탄소를 저감한 수소가 블루수소이다. 천연가스 개질을 통해 생산되는 것은 동일하지만, 탄소 포집 및 저장 기술(CCS)을 사용하여 대기 중으로 배출되는 이산화탄소의 양을 저감할 수 있다. 하지만, CCS 기술은 기술적인 장벽과 높은 투자 비용으로 인한 문제가 있다[9].

그린수소는 수전해를 통해 생성되며 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2$ 의 화학반응을 통해 생산되며, 온실 기체를 전혀 배출하지 않는 고순도(99.99%) 수소이지만, 286 kJ/mol_{H₂} 라는 높은 요구 에너지를 가지며, 생산 단가가 높아 상용화가 어렵다

는 단점을 가진다.

청록수소는 천연가스 열분해를 통해 생산되며, $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ 의 화학반응을 통해 생산된다. 이산화탄소를 배출하지 않고 수소와 고체 탄소만을 생산한다는 장점을 가진다[10]. 또한, 생산된 고체 탄소의 고부가 가치화를 통해 공정의 비용을 낮출 수 있으며, 요구 에너지가 $37 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}$ 로 비교적 낮은 값을 가진다. 되고 있다[15, 16].

표 1. 생산 방식에 따른 색상별 수소[6]

명칭	특징
그레이수소 (Grey hydrogen)	천연가스 개질을 통해 생산되는 ‘개질 수소’, 정유 공정의 나프타 분해 과정에서 생산되는 ‘부생 수소’등을 의미하며, 1톤의 수소를 생산하기 위해 10톤의 이산화탄소가 발생.
블루수소 (Blue hydrogen)	그레이수소 생산과정에서 나오는 이산화탄소를 탄소 포집 및 저장 기술(Carbon Capture and storage, CCS)을 통해 온실가스 배출을 저감 하는 수소.
청록수소 (Turquoise hydrogen)	천연가스인 메탄(CH_4)을 열분해하여 생산하며 이산화탄소를 배출하지 않고 수소와 고체 탄소를 생산하여, 부가 가치화를 할 수 있는 수소.
그린수소 (Green hydrogen)	재생에너지와 잉여에너지로 수전해하여 생산되는 수소를 의미하며, 재생에너지 발전 전력을 이용하여 온실가스 배출이 없는 수소.

2. 청록수소 생산을 위한 촉매 재료

- ① 청록수소를 생산하는 메탄 열분해 공정은 $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$, $\Delta H_{298\text{K}} = 74.52 \text{ kJ/mol}$ 의 흡열 반응으로 강한 C-H 결합을 통해 435 kJ/mol의 에너지를 가지고 있다. 이러한 반응 에너지를 줄이기 위해 촉매를 사용한다[17,18]. 촉매는 반응 과정에서 소모되지 않으면서 반응속도를 변화시키는 물질을 말하며, 그린수소와 청록수소를 생산하는 기술에서 반응 에너지를 줄이고, 공정 속도를 높이기 위해 주로 사용된다[4].

일반적으로 청록수소를 생산하는 과정에서는 귀금속, 금속, 비금속 등의 촉매가 사용된다. 특히 백금(Pt), 루비듐(Rb)과 같은 귀금속은 성능이 매우 우수한 것으로 알려져 있으나[19], 값비싸고 한정된 자원으로 인해 사용이 제한적이다. 이로 인해 값싸고 성능이 우수한 전이금속 촉매[20]와 비금속 촉매가 주로 사용된다. 전이금속 촉매에는 주로 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe)과 같은 물질이 있다. 전이금속은 높은 전기 전도도와 열전도도를 가지고 있으며, 3d 오비탈에 전자가 부분적으로 채워져 있어, 메탄의 C-H 결합과 전자 교환을 통해 메탄 열분해용 촉매로서 사용된다[4,20]. 비금속 촉매는 주로 활성화탄(Activated carbon), 카본 블랙(Carbon black), 탄소 파이버(Carbon fiber), 탄소나노튜브(CNT, carbon nanotube)와 같은 물질들이 사용된다[21]. 금속 촉매보다는 낮은 성능을 보이지만, 저렴한 비용과 안정성을 가지고 있어 촉매로서의 개발 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 또한, 촉매는 합성 물질이 단일 물질보다 뛰어난 성능을 보이며, 귀금속 촉매와 비슷한 성능을 가지기 위해 2가지 이상의 촉매를 합성하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

기존 연구 결과[19,20]를 통해 메탄 열분해 공정에서 Ni, Co, Fe 전이금속 촉매는 Ni, Co, Fe 순으로 촉매 성능이 우수하다는 것을 확인하였다. 따라서 Ni 촉매를 기반으로 한 합성 촉매에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[22,4,16,19,23,24,25]. 하지만 Ni 전이금속은 600°C 이상의 고온에서 입자끼리 서로 뭉치는 소결 현상이 발생한다. 이러한 현상은 촉매의 표면적이 감소하여, 성능이 저하된다.

따라서, 소결 현상을 개선하고 촉매의 활성도를 높이며 수명을 증가시키는 역할을 하여[26,18], 금속과 지지체의 상호작용을 통해 금속의 크기를 줄일 수 있는 지지체가 사용된다. 지지체로는 실리카(SiO_2), 알루미나(Al_2O_3), 제올라이트(ZeO) 등의 산화물이 사용된다. 지지체의 표면 위에 금속 촉매를 분산하는 담지 공법을 이용하면, 고온에서 금속 촉매가 소결되는 현상을 개선할 수 있다[26,22,23,27,28,29].

나노 촉매 물질을 합성하고 담지하는 기술은 주로 화학적인 공법과 플라즈마 공법으로 나뉜다. 화학적 공법은 합침법, 공침법, 졸-겔법 등이 있으며, 물질을 합성하기 위해 가장 많이 사용되는 공정이다[30]. 화학적 공정은 이온 교환을 통

- ② 해 원하는 크기의 물질을 생성하는 공정이며, 나노입자 합성을 위해 화학반응에 수반되는 에너지만을 필요로하기 때문에 적은 에너지만으로도 합성이 가능하다. 하지만, 원료 물질이 용해액에 용해되기 위해 질산금속과 적절한 용매액이 필요하며, 용액의 pH 농도 조절, 여과, 건조 과정을 거쳐, 적절한 온도에서 반응시켜야 한다. 또한, 합성 공정 이후 폐액이 발생하고, 원하는 물비의 물질을 합성하기 위해 반복적인 공정이 필요하다. 열플라즈마 공정은 공정 시간이 짧고 분위기 조절이 용이하여, 원료 물질의 형태에 상관없이 금속, 비금속, 지지체 등의 물질을 손쉽게 합성할 수 있다.

3. 열플라즈마를 이용한 메탄 열분해 기능성 재료 합성

열플라즈마(Thermal plasma)는 평형(equilibrium) 플라즈마라고도 하며, 고에너지 밀도의 에너지로 중입자의 온도 T_h 와 전자의 온도 T_e 의 온도가 같다는 특징이 있다. 즉, 이러한 상태를 열평형 상태(LTE, local thermodynamic equilibrium)라고 하며, 플라즈마 내에서 화학적 평형을 이룬다. 이러한 플라즈마는 플라즈마 방전 기체의 특성에 따라 고온의 플라즈마 불꽃을 형성한다 [30,31,32].

본 연구에서는 열플라즈마 합성법을 이용하여 메탄 열분해용 합금 및 나노복합재를 제작하였다. 열플라즈마 합성법의 플라즈마 불꽃은 중심부의 온도가 10,000 K 이상의 온도를 가지고 있어, 지구상의 모든 물질을 기화시킬 수 있으며, 기상, 고상, 액상 등 모든 형태의 원료 물질을 사용할 수 있어 합성 물질을 만드는데 효과적이다[31]. 또한, 수 백에서 수 천 m/s의 속도의 플라즈마 불꽃을 생성하여 원료 물질이 플라즈마 영역 내에 체류하는 시간을 증가시켜 원료 물질을 빠르게 기화할 수 있으며, 저온영역에서 과포화 상태가 되어 핵 생성과 입자 성장을 통해 물질이 생성되며, 수십 나노 크기의 촉매를 수 마이크로초 내에 one-step 공정으로 제작할 수 있다.

또한, 빠른 화학반응인 열플라즈마의 특성상 지속적인 원료 주입을 통해 연속 생산이 가능하다는 장점이 있으며, 한 번의 합성으로 원하는 몰비의 나노복합재를 합성할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 열플라즈마 합성 공법은 일반적으로 촉매를 합성하고 담지하기 위해 가장 널리 쓰이는 습식법과 비교하여 폐액이 발생하지 않고, 세척 및 건조 없이 원료 물질을 물리적으로 혼합하여 나노 크기의 물질로 합성할 수 있다[33].

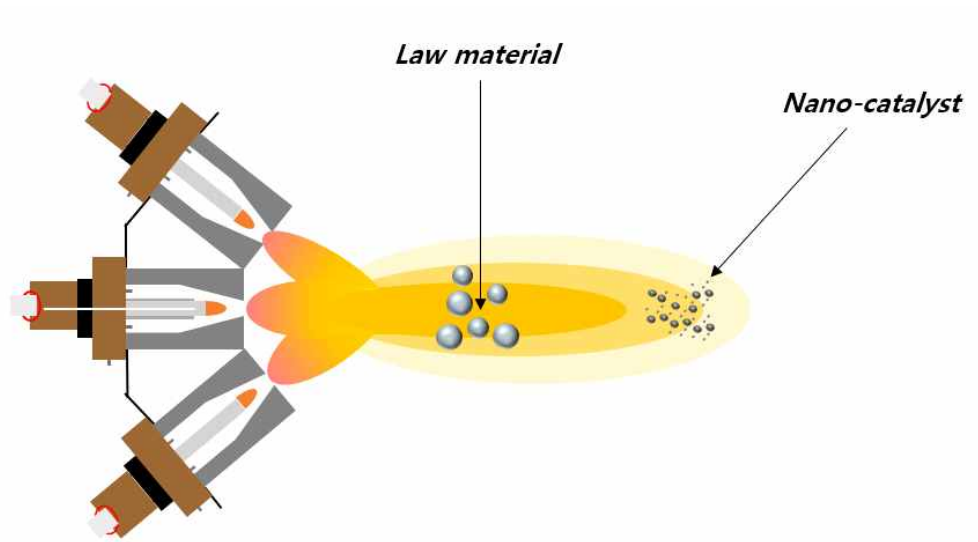


그림 1. 삼중 DC 열플라즈마를 이용한 물질 합성 도식

II. 실험 방법

1. Ni-Co 합금 합성 방법

본 연구에서는 촉매를 합성하기 위해 삼중 DC 열플라즈마를 사용하였다. 일반적인 단일 DC 열플라즈마는 생성된 플라즈마 불꽃의 온도가 높아짐에 따라 불꽃의 점성이 높아져 원료 물질의 주입이 어렵다. 이러한 문제를 개선하기 위해 본 연구에서는 세 개의 토치가 반응기 중심부에 불꽃을 생성하도록 구성된 삼중 DC 열플라즈마를 사용하였다[31]. 본 시스템은 세 개의 각 토치가 개별적으로 플라즈마 불꽃을 발생시켜, 한 지점으로 합쳐져 하나의 큰 불꽃으로 모이게 설계되어, 원료 물질의 주입이 용이하다는 장점이 있다[30]. 그림 2는 본 연구실에서 보유한 삼중 DC 열플라즈마 반응기(Plasnix Co., Republic of Korea)이다. 본 시스템은 세 개의 열플라즈마 토치와 수직 반응기(R-1, R-2 및 R-3)와 수평 반응기(R-4, R-5, R-6, 및 R-7), 세 개의 전원 공급 장치(Power supply), 사이클론 필터(Cyclone filter), 냉각수(Cooling water), 가스조절기(Mass flow controller), 인젝터(Injector), 분말 조절기(Powder feeder)로 구성되어 있다. 각 토치는 지면으로부터 45°로 기울어져 있으며 120°의 간격으로 세 개의 토치가 배열되어 있다.

본 실험에서는 메탄 열분해용 Ni-Co 합금을 합성하기 위해 그림 3처럼 구성하였다. 플라즈마 불꽃 중심부로 원료 물질을 주입하기 위해 분말 조절기를 반응기 상단부에 위치하였다. 각 토치의 방전기체로는 Ar-N₂ 혼합 기체를 사용하였고, 플라즈마 원료 물질인 Ni 및 Co의 분말은 물리적으로 혼합하여 Ar과 함께 플라즈마 불꽃 중심부로 주입하였다.

표 2의 (1)은 Ni-Co 합금의 합성 실험 조건이다. Ni, Co의 기화점은 3000 K으로 이를 기화시키기 위해 높은 열전도도를 가지는 N₂와 Ar을 혼합하여 플라즈마 방전 기체로 사용하였다. 플라즈마 방전 기체는 Ar 4 L/min과 N₂ 8

L/min, 총 12 L/min을 사용하였으며, 각 토치는 7 kW 출력으로 총 21 kW의 출력으로 대기압 조건에서 진행하였다.

시료인 Ni(50 μ m, purity 99.7%, Sigma Aldrich, USA), Co(2 μ m, purity 99.8%, Sigma Aldrich, USA)는 분말 공급기를 통하여 Ar 기체와 함께 1.1 g/min으로 세 개의 플라즈마 불꽃이 모이는 지점 위로 주입되었다. Ni-Co 합금을 합성하기 위해 분말의 혼합 몰비를 Ni:Co = 7:3으로 하였다. 이는 성능이 우수한 Ni을 기반으로 Co를 혼합하여 분말 공급기를 통하여 Ar 기체와 함께 1.1 g/min의 속도로 주입하였다.

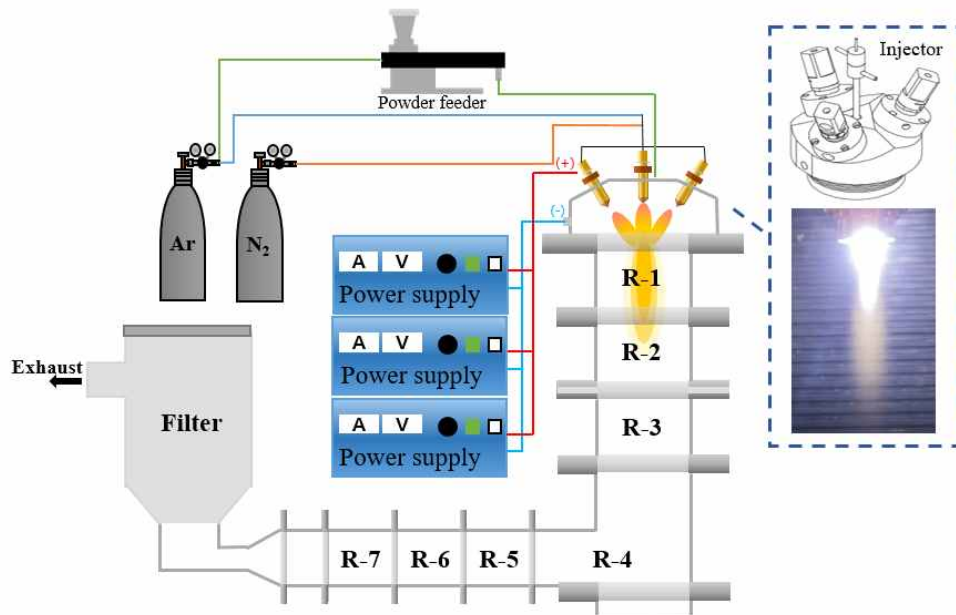


그림 2. 삼중 DC 열플라즈마 시스템 개략도

2. Ni/SiO₂, Ni-Co/SiO₂ 나노 복합재 합성 방법

본 실험에서는 Ni 단일 금속과 Ni, Co 혼합 분말을 지지체인 SiO₂와 혼합하여 Ni/SiO₂, Ni-Co/SiO₂ 나노 복합재를 합성하였다. 표 2의 (2), (3)은 Ni/SiO₂, Ni-Co/SiO₂ 나노 복합재의 실험 조건이다. 각 토치에 플라즈마 방전 기체로 Ar 4 L/min과 N₂ 8 L/min, 총 12 L/min을 사용하였으며, 각 토치는 7 kW 수준으로 총 21 kW의 출력으로 대기압 조건에서 진행하였다. 시료인 Ni(50 μm, purity 99.7%, Sigma Aldrich, USA), Co(2 μm, purity 99.8%, Sigma Aldrich, USA), SiO₂(0.5-10 μm(approx. 80% between 1-5 μm), purity 99%, Sigma Aldrich, USA)는 분말 공급기를 통하여 Ar 기체와 함께 세 개의 플라즈마 불꽃이 모이는 지점 위로 주입되었다.

Ni/SiO₂ 나노 복합재를 합성하기 위해 Ni과 SiO₂ 분말의 혼합 몰비를 Ni:SiO₂ = 1:1로 하였다. 이는 전이금속 중 우수한 성능을 가지는 Ni 촉매를 SiO₂에 담지하여 SiO₂의 표면에 나노화된 Ni 입자가 분산되어, 고온에서 Ni 입자끼리 뭉치는 소결 현상을 개선하여 고온에서 촉매가 비활성화되는 것을 방지할 수 있다. Ni과 SiO₂ 촉매는 물리적으로 혼합하여 분말 주입기를 통해 세 개의 플라즈마 불꽃이 모이는 중심부로 주입하였다.

Ni-Co/SiO₂ 나노 복합재를 합성하기 위해 Ni, Co와 SiO₂ 분말의 혼합 몰비는 Ni:Co:SiO₂ = 3:2:5로 하였다. Ni, Co 및 SiO₂를 혼합하여 분말 공급기를 통해 Ar 기체와 함께 1.1 g/min의 속도로 주입하였다. Ni 기반의 합금 Ni-Co를 합성함과 동시에 SiO₂에 담지하여 나노화된 Ni 입자를 SiO₂의 표면에 분산시켰다. 열플라즈마 공정을 통해 촉매의 합성과 담지를 동시에 가능하도록 하였으며, 촉매의 성능이 향상되고, 고온에서 소결되는 현상도 개선할 수 있다.

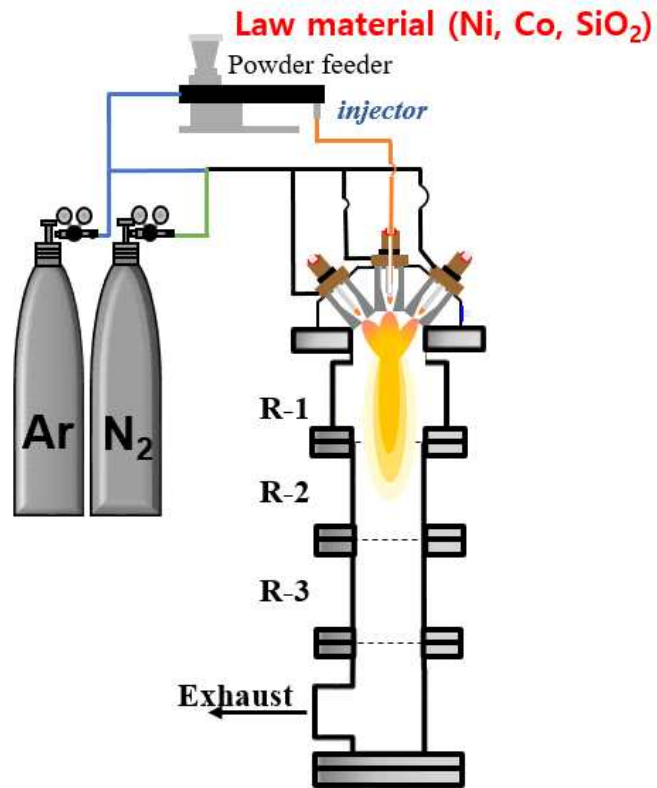


그림 3. 삼중 DC 열플라즈마를 이용한 Ni-Co 합금, Ni/SiO₂, Ni-Co/SiO₂ 나노 복합재 합성 시스템

표 2. Ni-Co 합금, Ni/SiO₂, Ni-Co/SiO₂ 나노 복합재 합성 실험 조건

Experimental No.	(1) Ni-Co alloy	(2) Ni/SiO ₂ nanocomposite	(3) Ni-Co/SiO ₂ nanocomposite
Input power (kW)		21	
Plasma forming Gas (L/min)		N ₂ 8, Ar 4 (mixed, each torch)	
Carrier gas (L/min)		Ar 5	
Mass ratio of injected powder (Si : MWCNT)	7 : 3	1 : 1	3 : 2 : 5
Injection position	Merged triple thermal plasma jet		
Feeding rate (g/min)		1.1	

3. Ni-CNT 나노 복합재 합성

본 연구에서는 삼중 DC 열플라즈마 시스템을 이용하여 CNT 표면에 Ni 입자가 붙어 있는 형태의 나노 복합재를 합성을 위해 연구를 진행하였다.

금속과 CNT를 혼합하여 플라즈마 불꽃 중심부로 주입하면, CNT가 고온의 플라즈마에 노출되면서 일부 CNT가 승화되어 CNT의 형태로 존재하지 못할 것이라고 판단하였다. 따라서 본 실험에서는 그림 4와 같이 Ni과 CNT를 분리하여 주입하였다. 표 3은 Ni-CNT 나노 복합재를 합성하는 플라즈마 공정 운전조건이 정리된 표이다. 합성 실험을 위해 원료 물질로는 Ni(50 μ m, purity 99.7%, Sigma Aldrich, USA), CNT(D: 5~20 nm, L: 0~10 μ m, Carbon Nano-material Technology, Korea)를 사용하였다. Ni과 CNT의 몰비를 Ni과 CNT=1:1로 하였다. 플라즈마 방전 기체로는 Ar 8 L/min과 N₂ 4 L/min을 혼합하여 총 12 L/min의 기체를 각 토치에 주입하였고, 각 토치당 7 kW 수준의 출력으로 총 입력 출력은 21 kW 수준으로 진행하였다.

Ni은 Ar 5 L/min의 캐리어 기체와 함께 플라즈마 불꽃 중심부로 주입하였으며, CNT는 세로축 반응기 R2-R3 사이로 Ar 30 L/min의 카운터 플로우 가스와 함께 세로축 반응기 R2와 R3 사이로 주입하였다.

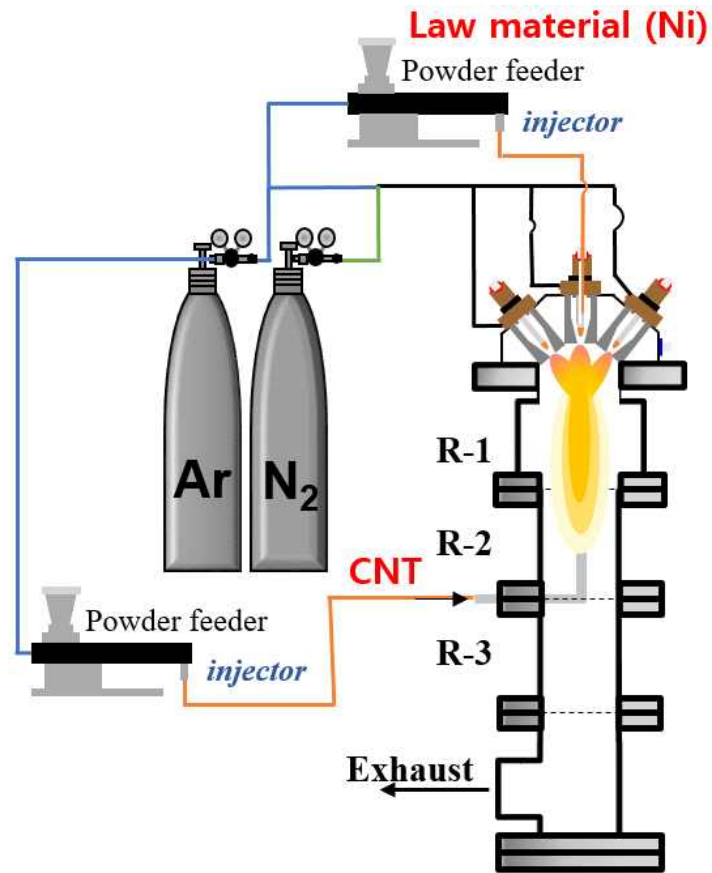


그림 4. 삼중 DC 열플라즈마를 이용한 Ni-CNT 나노 복합재 합성 시스템

표 3. Ni-CNT 나노 복합재 합성 실험 조건

Experiment	Ni-CNT nanocomposite
Input power (kW)	21
Plasma forming Gas (L/min)	N ₂ 8, Ar 4 (mixed, each torch)
Carrier gas (L/min)	Ar 5
Mass ratio of injected powder (Si : MWCNT)	1 : 1
Injection position	Merged triple thermal plasma jet
Feeding rate (g/min)	1.1

4. 합성 촉매의 특성 분석

열플라즈마를 통해 합성된 Ni-Co 합금과 Ni/SiO₂, Ni-Co/SiO₂, Ni-CNT 나노 복합재의 구조를 분석하기 위해 가속 전압 200 kV의 투과 전자 현미경 (FE-TEM, F200X G2, Talos), 또한, 각 촉매의 성분을 분석하기 위해 FE-TEM에 장착된 에너지분산형 분광분석기기(EDS ,UltraFast mapping SDD-EDS Detector)를 사용하였다.

결정 구조를 분석하기 위해 X-선 회절 분석기 (XRD, Empyrean, Malvern Panalytical) 장비를 사용하였으며, CuK α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) X선을 이용하여 10~90° 범위로 측정하였다. 또한, 촉매의 중요한 특성 중 하나인 비표면적과 기공 크기 및 부피를 분석하기 위해 비표면적 분석기(BET, Tristar-2 plus 3030)을 사용하였다.

5. 촉매 성능 평가를 위한 메탄 전기로 열분해 실험

삼중 DC 열플라즈마 합성법으로 합성한 Ni-Co 합금, Ni-CNT, Ni/SiO₂, Ni-Co/SiO₂ 나노 복합재를 평가하기 위해 그림 5와 같은 전기로를 사용하였다. 전기로는 수직 형태로 내부에 내경 50 mm, 길이 350 mm인 석영관을 내장하여, 석영관 내부로 들어가는 기체 주입구(Gas inlet), 기체 배출구(Gas outlet), 열전대(Thermocouple), 냉각수(Cooling water)로 구성하였다.

표 4의 조건처럼 온도 800℃에서 0.2 L/min의 메탄과 1.1 g/min의 촉매를 혼합하여 석영관 상단에 위치한 기체 주입구로 주입하였으며. 촉매의 성능 평가를 위해 기체 질량 분석기(GC, Gas chromatography)를 이용하여 배출된 기체를 측정하였다.

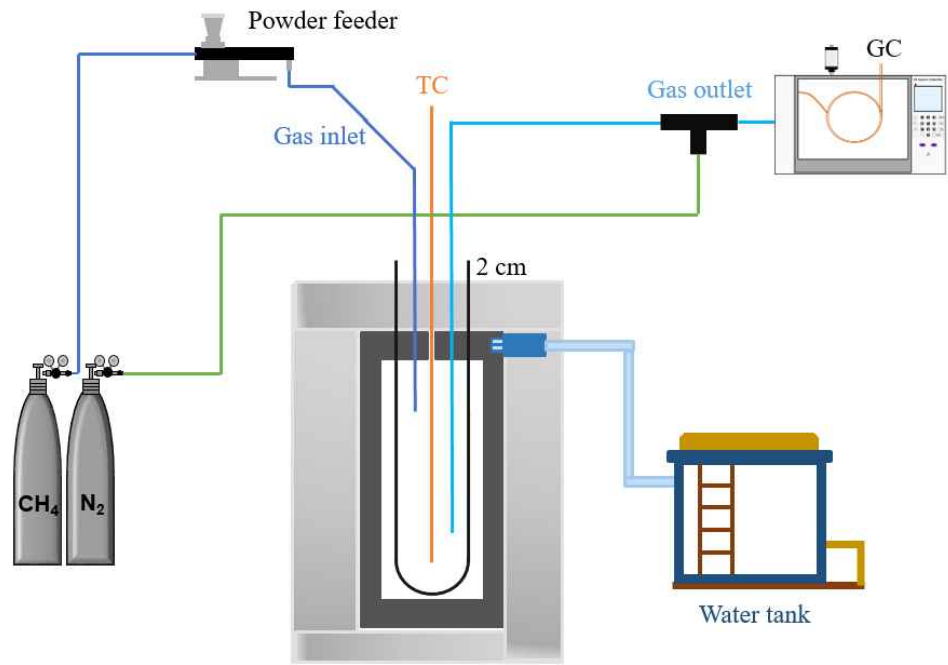


그림 5. 메탄 열분해를 위한 전기로 계략도

표 4. 메탄 열분해 실험 조건

Experiment	Ni	CNT	Ni-Co	Ni-CNT	Ni/SiO ₂	Ni-Co/SiO ₂
Temperature (°C)			800			
Input power (kW)			3			
Carrier gas (L/min)			CH ₄ 0.2			
Pressure (kPa)			101.3			
Injection position			Upper of quartz tube			
Catalyst feeding rate (g/min)			1.1			

Ⅲ. 실험 결과

1. Ni-Co 합금 합성 실험 결과

삼중 DC 열플라즈마로 합성한 합금 및 나노 복합재의 X-선 회절 분석기(XRD)를 사용하여 결정 구조를 분석하였으며, 투과전자현미경(FE-TEM)을 이용하여 입자의 크기, 형태 및 결정 구조를 분석하였다. FE-TEM에 장착된 EDS mapping 분석을 통해 합성된 분말 내 화학종 분포를 확인하였으며, 비표면적 분석(BET)을 통해 합성 촉매의 표면적, 기공 부피 및 기공 크기를 확인하였다.

그림 6은 합성된 Ni-Co 합금의 XRD 분석 결과이다. Ni, Co와 Ni-Co 서로 비슷한 XRD 피크를 가지고 있다. XRD 그래프 내에서는 Ni, Co와 Ni-Co가 서로 비슷한 피크를 가졌다. Ni과 Ni-Co는 비슷한 XRD 피크를 가지며, 합성의 유무를 판단하기 위해 추가 분석이 필요하다고 판단하였다.

그림 7은 합성된 Ni-Co 합금의 FE-TEM과 EDS mapping 분석 이미지이다. FE-TEM 분석을 통해 수 나노에서 수십 나노 크기의 합금이 형성된 것을 확인하였으며, EDS mapping 분석을 통해 Ni, Co, O의 화학종을 확인하였다.

그림 7(e, f)를 보면 Ni과 Co가 동일 위치에 존재하는 것을 확인할 수 있으며, 이를 통해 Ni-Co 합금이 성공적으로 합성된 것을 확인하였다.

그림 7(d)를 보면 구형의 입자를 얇은 산화막이 감싸고 있는 것을 확인할 수 있다. EDS mapping을 통해 Ni, Co, O의 화학종으로 구성되어 있는 것이 확인되었다. 산화막은 Ni-Co 나노 입자가 합성된 후 대기 중에 노출되어 발생한 것으로 판단된다.

그림 14, 그림 15는 합성된 Ni-Co 합금의 BET 분석 결과이다. 표면적의 경우 $9 \text{ m}^2/\text{g}$ 수준이었으며, 기공 부피는 0.065 \AA , 기공 크기는 $0.177 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 결

과를 가졌다. 이는 DC 열플라즈마를 이용하여 나노 크기의 Ni-Co 합금을 합성하였지만, 비교적 적은 비표면적, 기공 부피와 상대적으로 큰 기공 크기를 가지는 것을 확인할 수 있다.

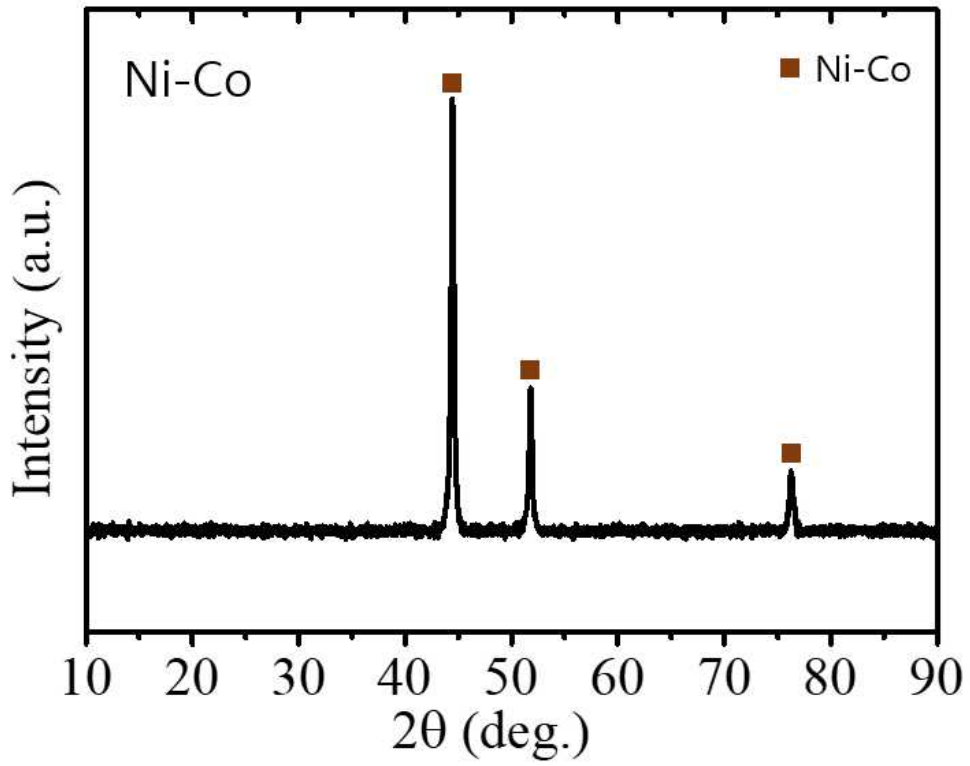


그림 6. Ni-Co 합금 XRD 데이터

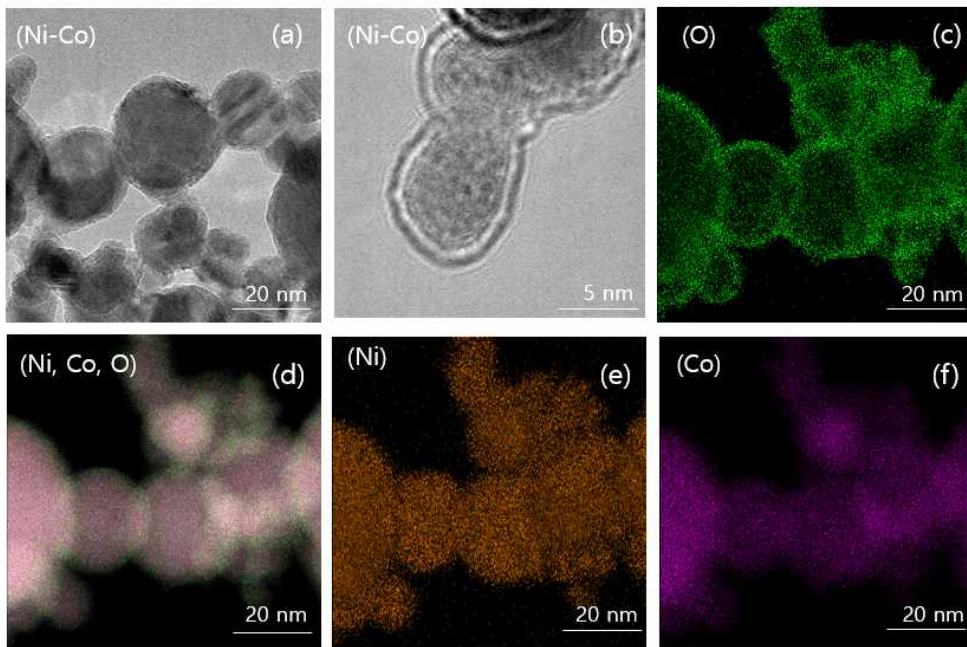


그림 7. Ni-Co 합금 FE-TEM 및 EDS mapping 이미지,
(a, b) FE-TEM 이미지, (c, d, e, f) EDS mapping 이미지

2. Ni/SiO₂, Ni-Co/SiO₂ 나노 복합재 합성 실험 결과

SiO₂ 지지체에 Ni 촉매와 Co를 담지하여, Ni/SiO₂, Ni-Co/SiO₂ 나노 복합재를 합성하고, FE-TEM, FE-TEM, EDS mapping, XRD, BET 분석을 진행하였다.

그림 8은 SiO₂에 담지된 Ni의 XRD 분석 그래프이다. Ni, Si 및 O의 피크를 확인할 수 있다. 그림 9는 SiO₂에 담지된 Ni의 FE-TEM 및 EDS mapping 분석 결과이다. FE-TEM 분석결과인 그림 9(a, b)에서 Ni과 SiO₂가 20~100 nm 크기로 나노화된 것을 확인하였으며, EDS mapping을 통해 Ni, Si, O의 화학종으로 구성되어 있는 것이 확인되었다. 그림 9(c, d, e, f)를 통해 나노화된 Ni 입자가 SiO₂ 표면에 부착된 것을 확인할 수 있다. 이는 SiO₂보다 기화점이 낮은 Ni 입자가 상대적으로 쉽게 기화된 결과라고 판단된다.

그림 14, 그림 15는 SiO₂에 담지된 Ni의 BET 분석 결과이다. Ni/SiO₂의 표면적은 40 m²/g이었으며, 기공 부피는 0.15 cm³/g, 기공 크기는 150 Å를 가졌다. 이러한 결과는 Ni-Co 합금과 비교하였을 때 상대적으로 높은 결과 값을 가지는데, 이는 지지체가 나노화된 Ni 입자를 분산시켜 더 좋은 결과를 보였다고 판단된다.

그림 10은 SiO₂에 담지된 Ni-Co의 XRD 분석 결과이다. Ni, Co, Si 및 O의 피크를 확인할 수 있으며, 나노화된 Ni-Co 입자가 SiO₂ 지지체 표면에 분산된 것을 확인할 수 있다. Ni과 Ni-Co는 유사한 XRD 피크를 가져 구분이 어려워 합성 유무를 확인하기 위해 추가적인 분석이 필요하다고 판단되었다.

그림 11은 SiO₂에 담지된 Ni-Co 합금의 FE-TEM 및 EDS Mapping 분석 결과이다. FE-TEM 분석을 통해 Ni-Co/SiO₂ 나노 복합재가 합성된 것을 확인하였다. EDS mapping를 통해 Ni, Co, Si, O의 화학종으로 구성된 것이 확인되었다. 또한, 나노 크기의 Ni과 Co가 SiO₂의 표면에 부착된 것을 확인할 수 있었으며, 이는 Ni과 Co가 SiO₂보다 상대적으로 기화점이 낮기 때문이라고 판단된다. 또한, Ni-Co 합금 표면에는 얇은 산화막이 형성된 것을 확인할 수 있었으며, Ni-Co 합금과 Ni/SiO₂ 나노 복합재와 마찬가지로 합성 이후 대기 중에 노

출되는 과정에서 산화막이 형성된다고 판단된다.

그림 14, 그림 15는 SiO₂에 담지된 Ni-Co 합금의 BET 분석 결과이다. 표면적은 68 m²/g의 값을 가졌으며, 기공 부피는 0.183 cm³/g, 기공 크기는 120 Å 정도의 크기를 가지는 것으로 확인되었다.

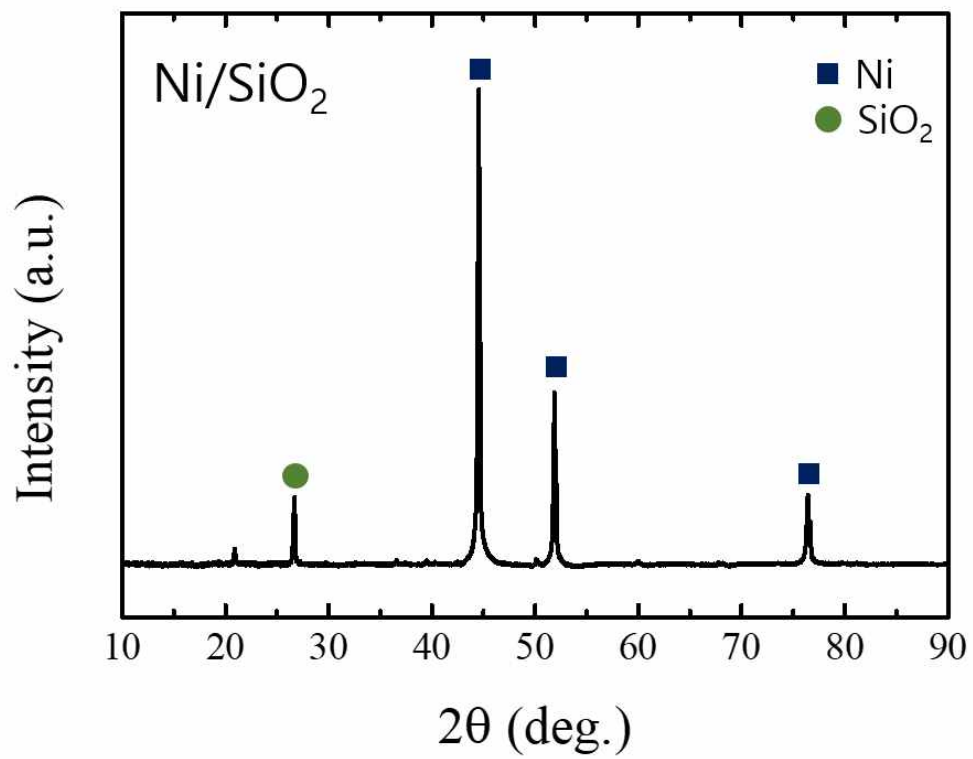


그림 8. Ni/SiO₂ XRD 데이터

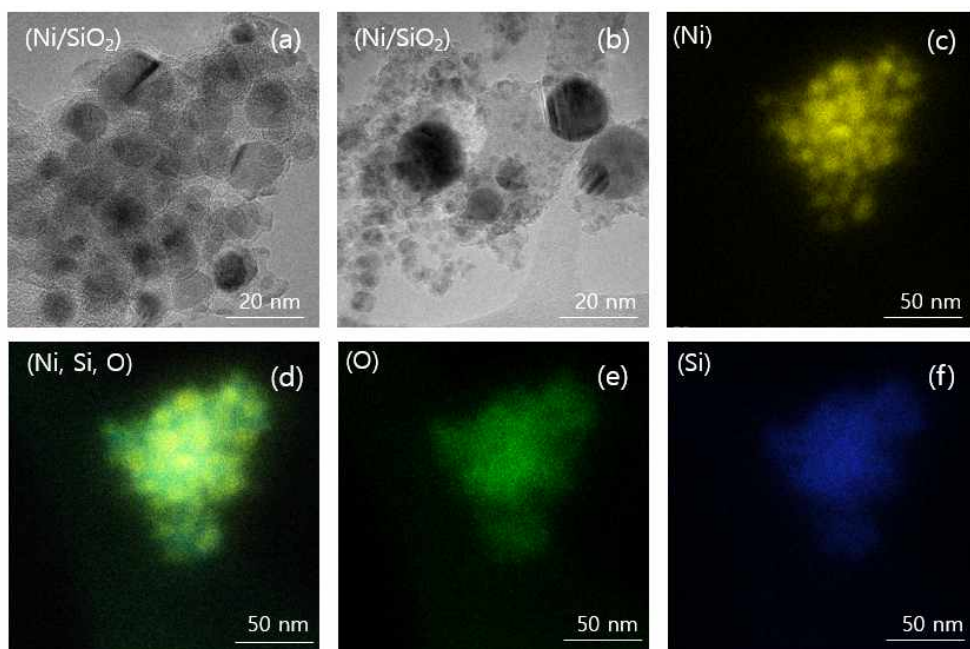


그림 9. Ni/SiO₂ 합금 FE-TEM 및 EDS mapping 이미지, (a, b) FE-TEM 이미지, (c, d, e, f) EDS mapping 이미지

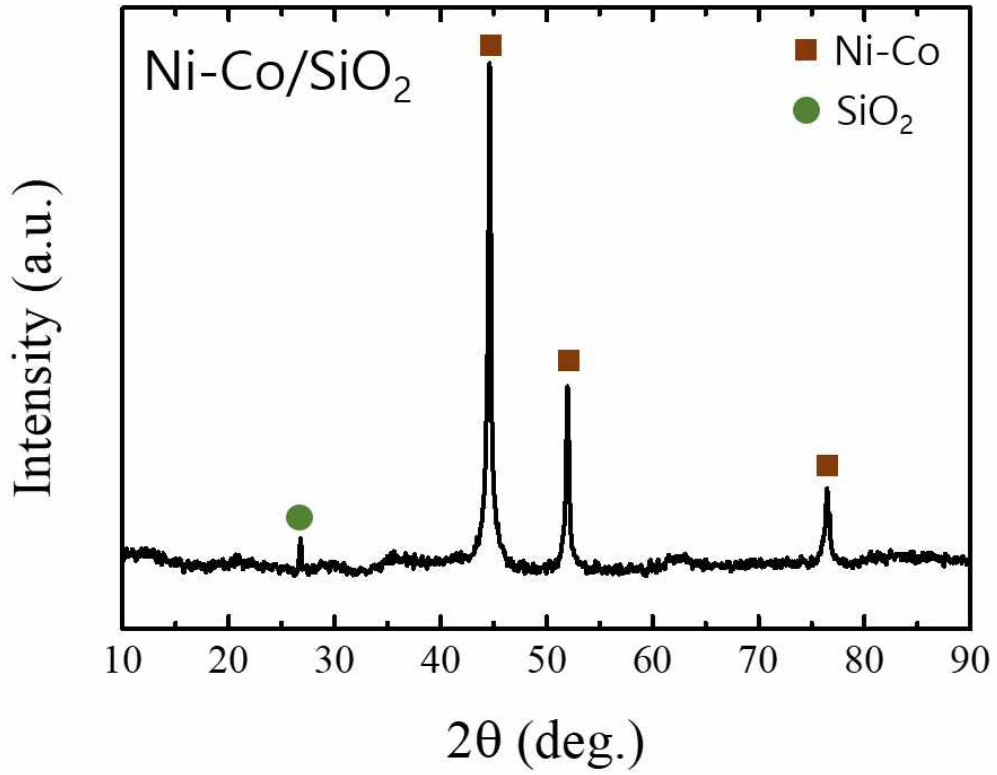


그림 10. Ni-Co/SiO₂ XRD 데이터

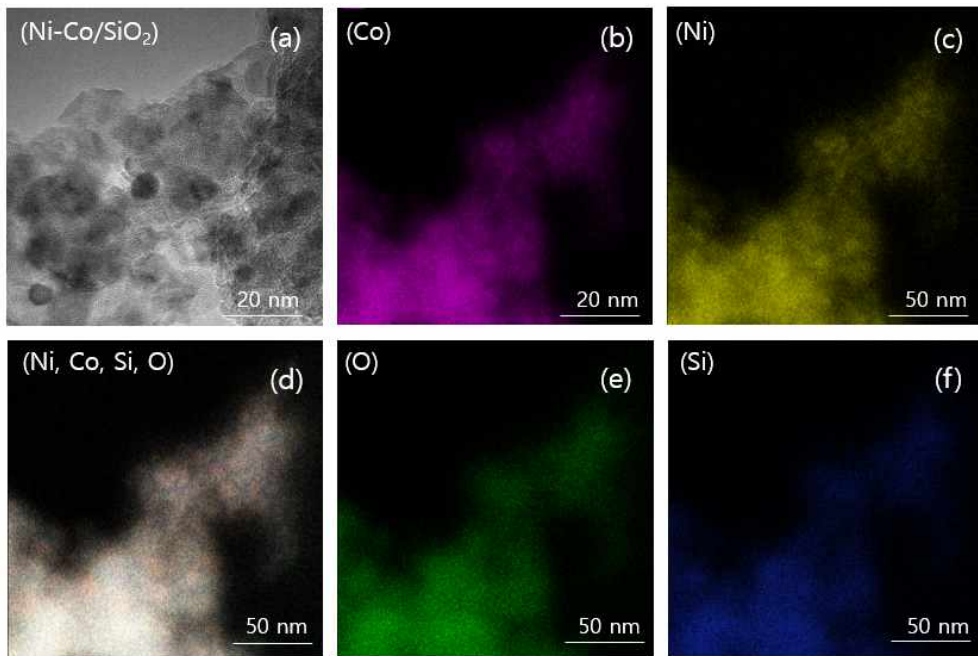


그림 11. Ni-Co/SiO₂ 합금 FE-TEM 및 EDS mapping 이미지,
(a) FE-TEM 이미지, (b, c, d, e, f) EDS mapping 이미지

3. Ni-CNT 나노 복합재 합성 실험 결과

그림 12는 합성된 Ni-CNT 나노 복합재의 XRD 분석 결과이다. Ni 피크를 확인할 수 있으며, 니켈카바이드(NiC) 성분이 발견되지 않은 것을 확인하였다. 금속 원료 물질인 Ni은 세 개의 플라즈마 불꽃 중심부로 주입하고, 이는 CNT를 플라즈마 불꽃 중심부로 주입하지 않아 CNT의 결정 구조가 파괴되지 않은 결과라고 판단된다.

그림 13은 Ni-CNT의 FE-TEM, EDS 분석 결과이다. FE-TEM 분석 결과인 그림 13(a, b)를 통해 CNT의 표면에 수십 nm의 Ni 금속 입자가 부착되어 있는 것을 확인하였으며, EDS mapping 분석 결과를 통해 Ni, O, C의 화학종들이 존재하는 것을 확인하였으며, Ni 금속 입자 주변에 얇은 산화막이 형성된 것을 확인하였다.

그림 14, 그림 15는 BET 분석 결과이다. Ni-CNT는 $12 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 가졌으며, $0.08 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 기공 부피, 275 \AA 의 기공 크기를 가졌다.

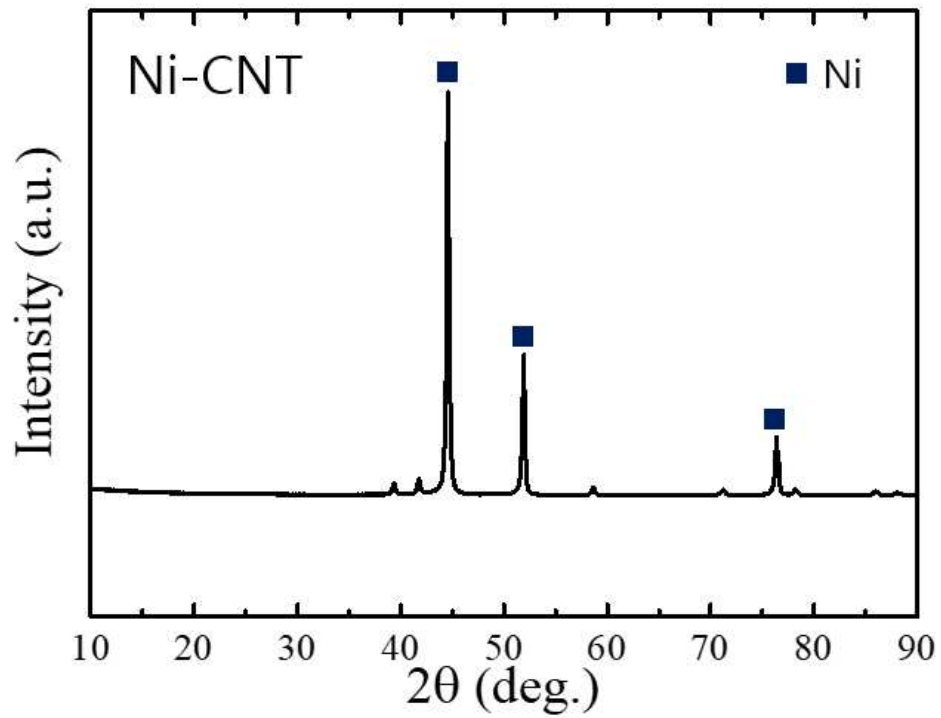


그림 12. Ni-CNT XRD 데이터

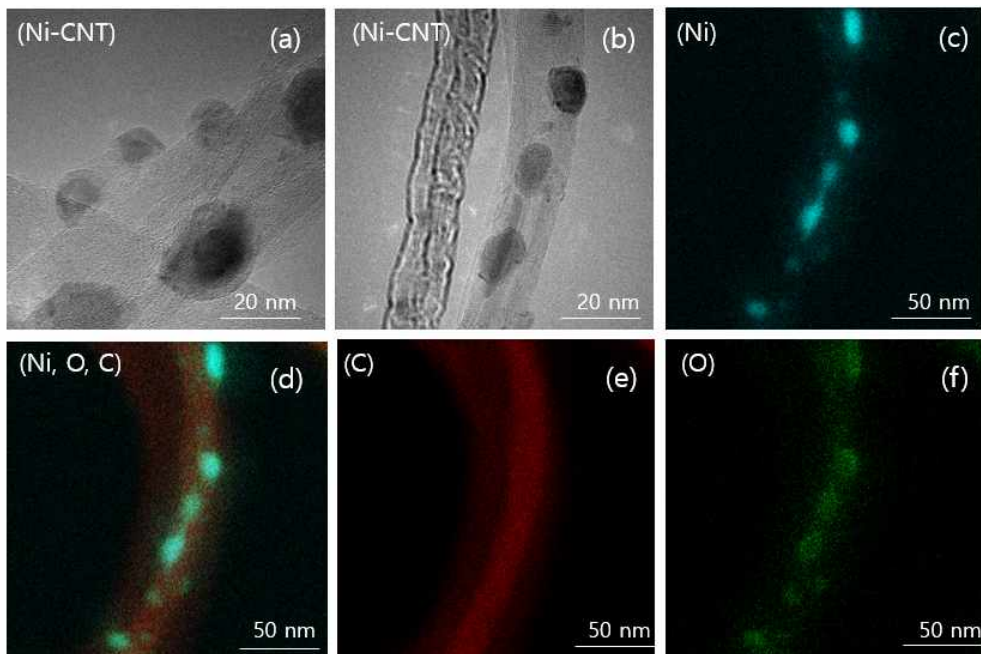


그림 13. Ni-CNT 합금 FE-TEM 및 EDS mapping 이미지,
 (a, b) FE-TEM 이미지, (c, d, e) EDS mapping 이미지

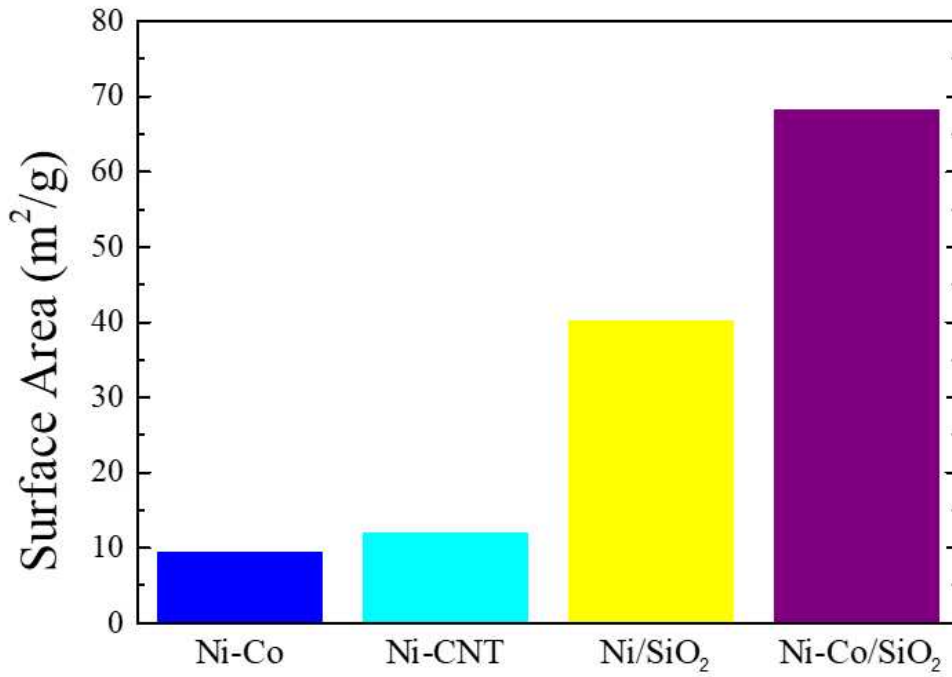


그림 14. 합성 촉매 비표면적 결과

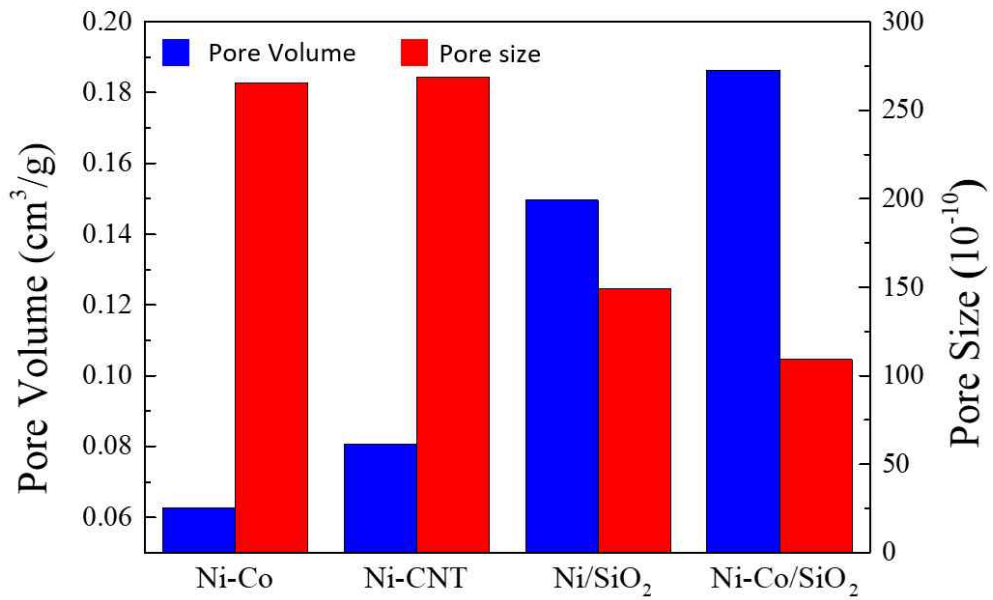


그림 15. 합성 촉매 기공 부피 및 기공 크기

4. 메탄 열분해 실험 결과

메탄 열분해용 촉매를 평가하기 위해 메탄 열분해 시험을 진행하였다. 배출된 기체를 평가하기 위해 배출된 기체를 기체 질량 분석기를 이용하였다. 또한, 메탄 변환율과 수소 선택도를 분석하기 위해 식 (1.1)과 식 (1.2)을 이용하여 메탄 변환율과 수소 선택도를 측정하였다.

$$\frac{\text{Input } CH_4 \text{ flow rate} - \text{Output } CH_4 \text{ flow rate}}{\text{Input } CH_4 \text{ flow rate}} \times 100 \quad (1.1)$$

$$\frac{\text{Output } H_2 \text{ flow rate}}{2 \times (\text{Input } CH_4 \text{ flow rate} - \text{Output } CH_4 \text{ flow rate})} \times 100 \quad (1.2)$$

그림 16은 촉매가 없는 1000°C의 전기로 내부에서 메탄의 주입 위치에 따른 메탄 열분해를 진행한 결과이다. 그 결과 석영관의 상단에서 메탄을 주입하는 경우 석영관의 하단으로 주입하는 것보다 더 낮은 메탄 변환율과 수소 선택도를 가지는 것을 확인하였다. 그러나 Ni 기반 촉매의 경우 600°C 이상의 고온에서 분말 입자가 서로 뭉치는 소결 현상의 발생으로 인해 합성 촉매와 비교가 어렵다고 판단되어, 주입 위치를 석영관 상단으로 조정하여 평가를 진행하였다.

그림 17은 Ni 원료 촉매를 800°C의 온도에서 석영관 상단으로 촉매를 주입하여 메탄의 유량에 따른 메탄 변환율과 수소 선택도를 비교한 결과이다. 메탄의 주입은 0.2 L/min 부터 0.5 L/min까지 0.1 L/min씩 증가시켰으며, 체류 시간이 길어 메탄이 고온 부에서 더 오래 작용할 수 있는 0.2 L/min 속도의 메탄의 주입량을 선택하여 촉매의 성능을 평가하였다.

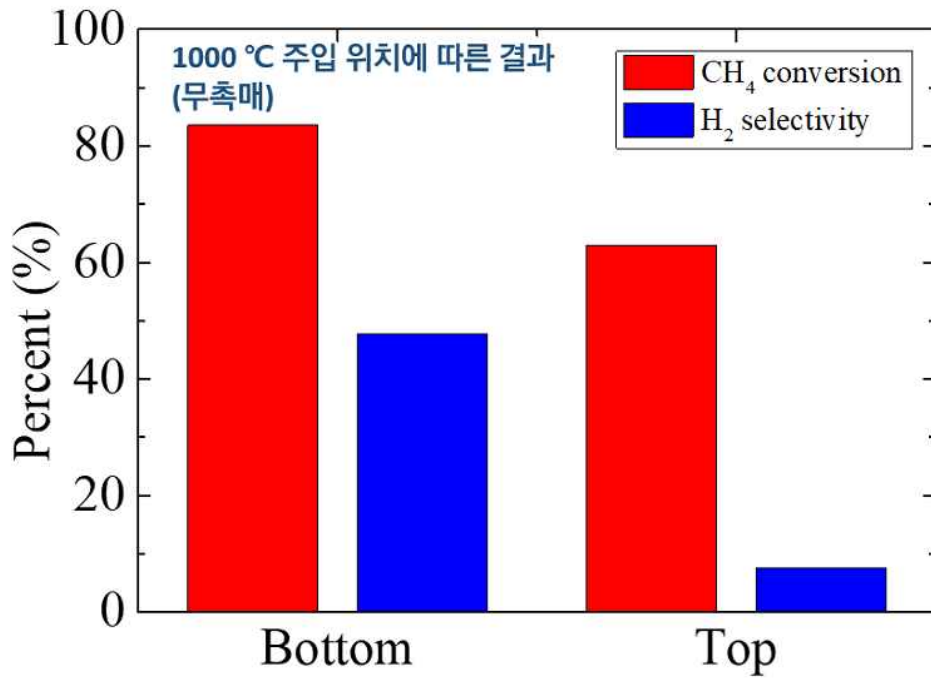


그림 16. 메탄 주입 위치에 따른 메탄 변환율, 수소 선택도

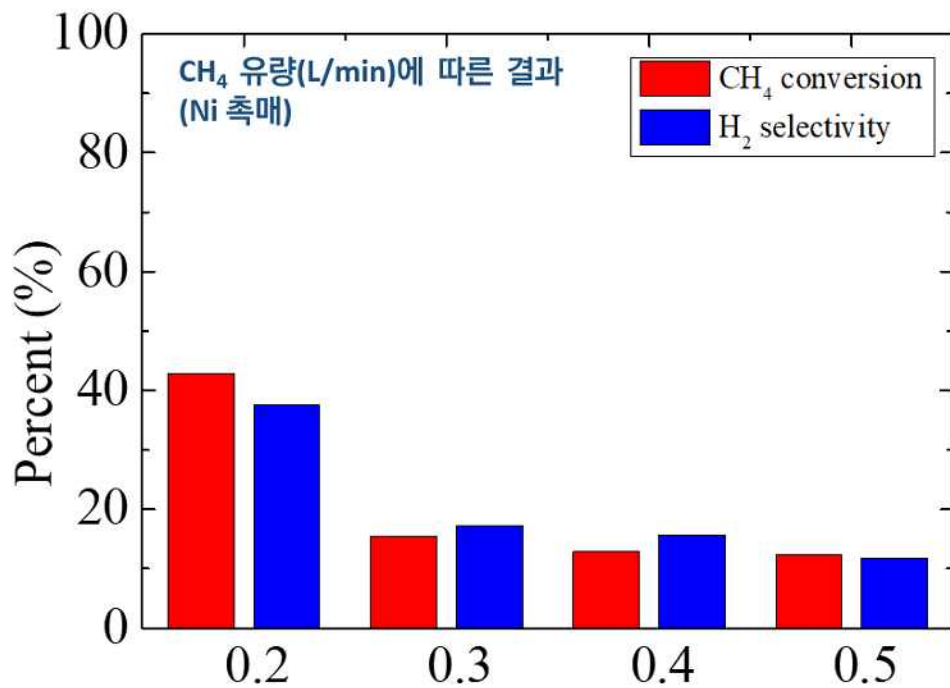


그림 17. 메탄 유량에 따른 메탄 변환율, 수소 선택도

촉매의 평가는 촉매가 없는 조건, 원료 촉매 Ni, CNT 및 열플라즈마 합성 촉매인 Ni-Co 합금, Ni-CNT, Ni/SiO₂, Ni-Co/SiO₂로 총 7 조건에서 메탄 열분해 실험을 진행하였다. 촉매 평가를 위한 메탄 열분해 실험을 진행하기 위해 800℃의 석영관 내부로 촉매를 1.1 g/min의 속도로 메탄 0.2 L/min와 함께 주입하였다. 메탄을 캐리어 기체로 사용하여 촉매와 함께 주입한 결과 원료 촉매의 소결 현상이 개선되었으며, 모든 촉매를 동일한 조건에서 실험을 진행할 수 있었다.

그림 18은 각 조건에서의 메탄 변환율을 나타내었다. 촉매가 없는 조건과 원료 촉매, 열플라즈마 합성 촉매를 촉매가 없는 조건에서는 18.2%, 비금속 촉매인 CNT는 33.7%, 금속 촉매인 Ni은 45.8%, 열플라즈마로 합성한 Ni-Co 합금은 29.3%, Ni-CNT는 45.7%, Ni-SiO₂는 52.3%, Ni-Co/SiO₂는 74.2%의 메탄 변환율을 가지는 것이 확인되었다.

본 실험 결과를 통해 마이크로 사이즈인 원료 촉매가 메탄 열분해의 촉매로 사용되었을 때 촉매가 없는 조건보다 높은 메탄 변환율을 가지는 것을 확인할 수 있었으며, 금속 촉매인 Ni 촉매가 비금속 촉매인 CNT 촉매보다 높은 메탄 변환율을 가지는 것이 확인되었다. 하지만 Ni-Co 합금은 원료 촉매인 Ni과 CNT보다 낮은 메탄 변환율을 보였다. 이는 600℃ 이상에서 입자가 뭉치는 소결 현상이 개선되지 않아 나노 크기인 Ni-Co 합금의 성능이 감소된 것으로 판단된다.

Ni-CNT의 경우 단일 금속인 Ni 촉매와 유사하고, Ni-Co 합금보다는 높은 메탄 변환율을 가졌다, 이는 CNT가 Ni의 지지체 역할을 하여 성능이 개선된 결과라고 판단된다.

Ni/SiO₂ 나노 복합체는 52.3%의 메탄 변환율을 가졌으며, 원료 촉매인 Ni, CNT와 합성 촉매인 Ni-Co 합금, Ni-CNT 나노 복합체보다 높은 값을 보였다. 이는 SiO₂가 Ni의 지지체로서 충분한 역할을 하여, Ni이 고온에서 소결되는 현상을 방지한 결과라고 판단된다.

Ni-Co/SiO₂ 나노 복합체는 74.2%의 메탄 변환율을 가졌으며, 메탄 열분해 평가를 진행한 모든 촉매 중 가장 높은 결과 값을 보였다. 이는 Ni 단일 촉매보다 우수한 성능을 가지는 Ni-Co 합금이 실리카에 담지되면서 소결 현상이 개

선되어 나타난 결과라고 판단된다.

이러한 결과는 그림 14, 그림 15의 BET 분석 결과와 비슷한 양상을 보이며, 표면적과 기공 부피가 크고 기공 크기가 작은 촉매일수록 더 높은 메탄 변환율을 보였다.

그림 19는 촉매가 없는 조건, Ni, CNT 원료 촉매와 열플라즈마로 합성된 Ni-Co 합금과 Ni-CNT, Ni/SiO₂, Ni-Co/SiO₂ 나노 복합재의 수소 선택도이다. 촉매가 없는 조건에서는 24.9%, Ni 단일 촉매는 37.3%, CNT 단일 촉매는 21.8%, 열플라즈마로 합성된 Ni-Co 합금 촉매는 46.8%, Ni-CNT 나노 복합재는 42.9%, Ni/SiO₂ 나노복합재는 41.5%, Ni-Co/SiO₂는 43.7%의 값을 가졌다.

CNT 단일 촉매는 촉매가 없는 조건과 비슷한 결과값을 보였으며, Ni 단일 촉매와 Ni-Co 합금, Ni-CNT, Ni/SiO₂, Ni-Co/SiO₂ 나노 복합재는 모두 비슷한 수소 선택도를 가졌다. 이러한 결과는 Ni을 기반으로 한 촉매가 열플라즈마 합성 이후 생성된 산화막이 수소 선택도의 감소에 영향을 미쳤다고 판단된다.

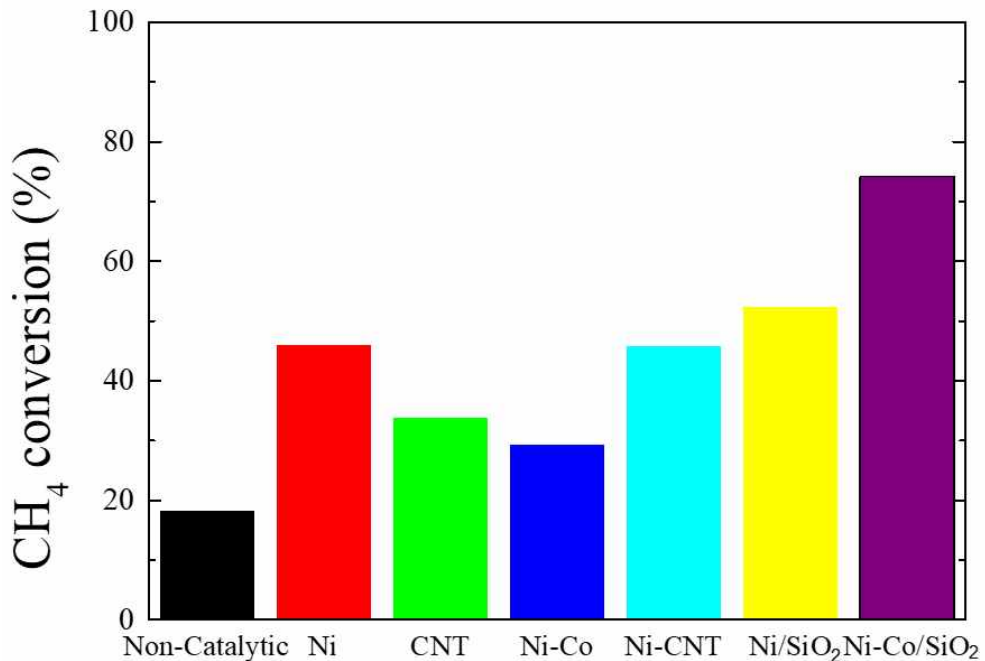


그림 18. 합성 촉매의 메탄 변환율

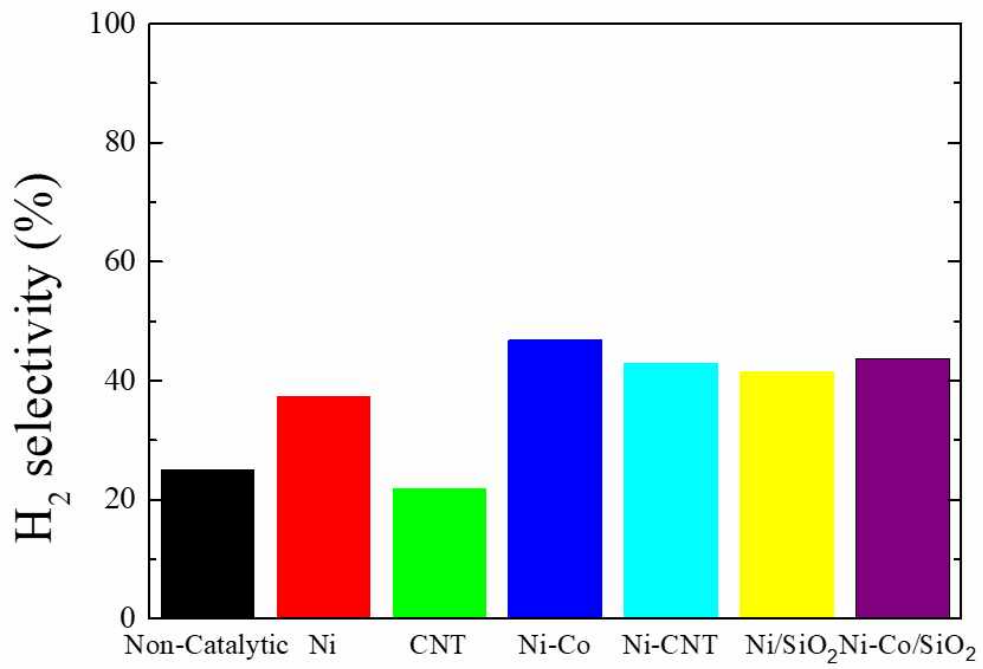


그림 19. 합성 촉매의 수소 선택도

IV. 결론

본 연구는 메탄 열분해에 사용되는 전이금속 촉매, 비금속 촉매, 지지체를 열플라즈마 합성법을 이용하여 합금 및 나노 복합재를 개발하는 연구를 수행하였다. 메탄 열분해용 촉매를 합성하기 위해 삼중 DC 열플라즈마 시스템을 사용하였으며 Ni-Co 합금과 Ni-CNT, Ni/SiO₂, Ni-Co/SiO₂ 나노 복합재를 합성하였다. 합성된 촉매는 FE-TEM, EDS mapping, XRD, BET 분석을 통해 합성 여부와 특성을 분석하였다.

Ni-Co 합금은 FE-TEM, EDS mapping 분석을 통해 Ni과 Co가 동일한 위치에 존재하는 것을 통해 촉매가 합성된 것을 확인하였다.

Ni/SiO₂, Ni-Co/SiO₂ 나노 복합재는 FE-TEM, EDS mapping 분석을 통해 Ni과 Ni-Co 합금이 SiO₂의 표면에 분산된 것을 확인하였다.

Ni-CNT 나노 복합재는 XRD 분석을 통해 NiC가 존재하지 않는 것을 확인하였으며, FE-TEM, EDS mapping 분석을 통해 CNT 표면에 나노화된 Ni 입자가 부착된 것을 확인하였다.

이러한 결과를 통해 Ni-Co 합금, Ni/SiO₂, Ni-Co/SiO₂, Ni-CNT 합금이 열플라즈마 합성법을 통해 성공적으로 합성된 것을 확인하였다. 또한, Ni-Co/SiO₂ 나노 복합재의 경우 Ni과 Co가 합성됨과 동시에 SiO₂의 표면에 부착되는 것을 확인하였다.

합성된 나노 촉매의 성능을 평가하기 위해 전기로를 이용한 메탄 열분해 공정을 수행하였다. Ni-Co 합금, Ni-CNT, Ni/SiO₂, Ni-Co/SiO₂ 총 4가지의 촉매의 성능을 평가한 결과 Ni-Co/SiO₂>Ni/SiO₂>Ni-CNT>Ni-Co 순으로 높은 메탄 변환율을 보이는 것을 확인하였다. 이는 BET 분석결과 Ni-Co/SiO₂>Ni/SiO₂>Ni-CNT>Ni-Co 순으로 비표면적과 기공 부피를 가지고, 역순의 기공 크기를 가지는 것을 확인하였다. 촉매는 비표면적과 기공 부피가 클수록 표면 상호작용, 열전달 특성 및 활성 사이트가 증가하고, 기공 크기가 작을수록 촉매 입자의 표면적과 열전도율이 증가한다. 이러한 결과를 통해

BET 분석 결과와 메탄 열분해 실험 결과가 유사한 경향을 보이는 것을 확인하였다.

본 연구를 통해 열플라즈마 합성 공정을 통해 촉매가 두 가지 촉매가 합성된 것을 확인하였으며, 동시에 합성된 촉매가 지지체의 표면에 부착되는 것을 확인하였다. 본 연구에서 합성한 Ni-Co/SiO₂의 경우 메탄 열분해용 촉매로서 우수한 성능을 보였으며, 향후 촉매 생산량을 플랜트 규모로 증가시켜 메탄 열분해 산업에서 활용될 수 있다.

참 고 문 헌

- [1] Megía, P. J., Vizcaíno, A. J., Calles, J. A., & Carrero, A. Hydrogen production technologies: From fossil fuels toward renewable sources. A mini review. *Energy & Fuels*, 35(20), 16403–16415. (2021).
- [2] Parkinson, B., Tabatabaei, M., Upham, D. C., Ballinger, B., Greig, C., Smart, S., & McFarland, E. Hydrogen production using methane: Techno-economics of decarbonizing fuels and chemicals. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(5), 2540–2555. (2018)
- [3] Muhammed, N. S., Haq, B., Al Shehri, D., Al-Ahmed, A., Rahman, M. M., & Zaman, E. A review on underground hydrogen storage: Insight into geological sites, influencing factors and future outlook. *Energy Reports*, 8, 461–499. (2022).
- [4] Sánchez-Bastardo, N., Schlogl, R., & Ruland, H. Methane pyrolysis for zero-emission hydrogen production: A potential bridge technology from fossil fuels to a renewable and sustainable hydrogen economy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(32), 11855–11881. (2021).
- [5] Zheng, J., Zhou, H., Wang, C. G., Ye, E., Xu, J. W., Loh, X. J., & Li, Z. Current research progress and perspectives on liquid hydrogen rich molecules in sustainable hydrogen storage. *Energy Storage Materials*, 35, 695–722. (2021).
- [6] 오정환, 물 분해 나노촉매의 열플라즈마 합성 및 전기화학적 특성 분석, 제주대학교 대학원, (2021).
- [7] Patlolla, S, Reddy, Katsu, K, Sharafian, A, Wei, K, Herrera, O, E, Merida, W, A review of methane pyrolysis technologies for hydrogen production, *Journal of A review of methane pyrolysis technologies for hydrogen production*, 181, 113323, (2023).

- [8] Hermesmann, M., & Müller, T. E. Green, turquoise, blue, or grey? Environmentally friendly hydrogen production in transforming energy systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 90, 100996. (2022).
- [9] Huang, Y., Rebennack, S., & Zheng, Q. P. Techno-economic analysis and optimization models for carbon capture and storage: a survey. *Energy Systems*, 4(4), 315-353. (2013).
- [10] Fincke, J. R., Anderson, R. P., Hyde, T. A., & Detering, B. A. Plasma pyrolysis of methane to hydrogen and carbon black. *Industrial & engineering chemistry research*, 41(6), 1425-1435. (2002).
- [15] Diab, J., Fulcheri, L., Hessel, V., Rohani, V., & Frenklach, M. Why turquoise hydrogen will Be a game changer for the energy transition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(61), 25831-25848. (2022).
- [16] Sánchez Bastardo, N., Schlögl, R., & Ruland, H. Methane pyrolysis for co₂ free h₂ production: A green process to overcome renewable energies unsteadiness. *Chemie Ingenieur Technik*, 92(10), 1596-1609. (2020).
- [17] Guéret, C., Daroux, M., & Billaud, F. Methane pyrolysis: thermodynamics. *Chemical Engineering Science*, 52(5), 815-827. (1997).
- [18] Msheik, M., Rodat, S., & Abanades, S. Methane cracking for hydrogen production: A review of catalytic and molten media pyrolysis. *Energies*, 14(11), 3107. (2021).
- [19] Qian, J. X., Chen, T. W., Enakonda, L. R., Liu, D. B., Mignani, G., Basset, J. M., & Zhou, L. Methane decomposition to produce CO_x-free hydrogen and nano-carbon over metal catalysts: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(15), 7981-8001. (2020).
- [20] Kutteri, D. A., Wang, I. W., Samanta, A., Li, L., & Hu, J. Methane decomposition to tip and base grown carbon nanotubes and CO_x-free H₂ over mono-and bimetallic 3d transition metal catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 8(3), 858-869. (2018).
- [21] Muradov, N., Smith, F., & Ali, T. J. C. T. Catalytic activity of carbons for

- methane decomposition reaction. *Catalysis Today*, 102, 225–233. (2005).
- [22] Liu, Z., Zhou, J., Cao, K., Yang, W., Gao, H., Wang, Y., & Li, H. Highly dispersed nickel loaded on mesoporous silica: One-spot synthesis strategy and high performance as catalysts for methane reforming with carbon dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 324–330. (2012).
- [23] Wang, I. W., Kutteri, D. A., Gao, B., Tian, H., & Hu, J. Methane pyrolysis for carbon nanotubes and CO_x-free H₂ over transition-metal catalysts. *Energy & Fuels*, 33(1), 197–205. (2018).
- [24] Wang, A. Q., Liu, J. H., Lin, S. D., Lin, T. S., & Mou, C. Y. A novel efficient Au - Ag alloy catalyst system: preparation, activity, and characterization. *Journal of Catalysis*, 233(1), 186–197. (2005).
- [25] Li, Y., Zhang, B., Xie, X., Liu, J., Xu, Y., & Shen, W. Novel Ni catalysts for methane decomposition to hydrogen and carbon nanofibers. *Journal of Catalysis*, 238(2), 412–424. (2006).
- [26] Zhao, L., Han, T., Wang, H., Zhang, L., & Liu, Y. Ni-Co alloy catalyst from LaNi_{1-x}Co_xO₃ perovskite supported on zirconia for steam reforming of ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 187, 19–29. (2016).
- [27] Takenaka, S., Ogihara, H., Yamanaka, I., & Otsuka, K. Decomposition of methane over supported-Ni catalysts: effects of the supports on the catalytic lifetime. *Applied Catalysis A: General*, 217(1–2), 101–110. (2001).
- [28] Amin, A. M., Croiset, E., Malaibari, Z., & Epling, W. Hydrogen production by methane cracking using Ni-supported catalysts in a fluidized bed. *international journal of hydrogen energy*, 37(14), 10690–10701. (2012).
- [29] Amin, A. M., Croiset, E., Constantinou, C., & Epling, W. Methane cracking using Ni supported on porous and non-porous alumina catalysts. *International journal of hydrogen energy*, 37(11), 9038–9048. (2012).
- [30] Kizling, M. B., & Järås, S. G. A review of the use of plasma techniques in catalyst preparation and catalytic reactions. *Applied Catalysis A: General*, 147(1), 1–21. (1996).

- [31] Boulos, M. I. Thermal plasma processing. IEEE transactions on Plasma Science, 19(6), 1078-1089. (1991).
- [32] Choi, S., Lee, H., & Park, D. W. Synthesis of silicon nanoparticles and nanowires by a nontransferred arc plasma system. Journal of Nanomaterials, 2016. (2016).
- [33] Seo, J. H., & Hong, B. G. Thermal plasma synthesis of nano-sized powders. Nuclear engineering and technology, 44(1), 9-20. (2012).

Abstract

Around the globe, research on producing hydrogen is increasing as demand for essential energy increases. Typically, hydrogen production emits an amount of dioxide. As carbon neutrality is raised, much research has been conducted to produce hydrogen. More than 90% of the processes for producing hydrogen energy emit large amounts of carbon dioxide. Many studies are underway to produce hydrogen without emitting greenhouse gases. Hydrogen is categorized by color depending on its production method, and there are various types, such as grey, blue, turquoise, green, and others. The methane pyrolysis process, which produces turquoise hydrogen, is an environmentally friendly method that emits no greenhouse gases and generates only hydrogen and solid carbon. Its advantage lies in the high purity of the produced carbon byproduct, making it suitable for various industries and potentially reducing process costs. Methane pyrolysis is an endothermic reaction with a reaction formula $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ $\Delta H_{298\text{K}} = 74.52 \text{ kJ/mol}$. So, It needs 1200~1300°C of minimum temperature for stable methane pyrolysis. So, catalysts are used to reduce reaction energy and temperature. Catalysts are materials that change the reaction rate without being consumed. Its performance depends on its surface area, thermal conductivity, electrical conductivity, etc.; through past research, we confirmed that bimetallic catalysts are superior to monometallic catalysts in methane pyrolysis. Research is underway to enhance the performance of catalysts in methane pyrolysis by incorporating them into supports (oxides, nitrides). Therefore, studies are being conducted to synthesize nanosized catalysts and deposit them onto support surfaces. Representative catalyst synthesis and support methods include impregnation, co-precipitation, and sol-gel chemical processes. Chemical processes require a solution capable of

dissolving the catalyst, and repeated impregnation is necessary until the desired molar ratio is achieved. The thermal plasma synthesis method is a relatively simple process for synthesizing two or more catalysts and supporting them onto a support. In this study, an economical and efficient catalyst for methane pyrolysis was synthesized and supported using the thermal plasma synthesis method. Powdered raw catalyst materials in the laboratory were mixed, and a powder feeder was used to inject the mixed raw catalysts through an injector located at the top of the plasma reactor, where three thermal plasma flames merged. For methane pyrolysis, four catalysts based on Ni were synthesized: Ni-Co, Ni-CNT, Ni/SiO₂, and Ni-Co/SiO₂. The characteristics of the materials were analyzed through various analysis equipment such as FE-TEM, FE-TEM-EDS, XRD, BET, etc. Electrolytic pyrolysis, a typical method for producing turquoise hydrogen, was performed to evaluate the performance of the synthesized catalysts. The catalyst and methane were mixed using a powder feeder and injected into a quartz tube inside the electric furnace. The decomposed gases were quantitatively analyzed using a gas chromatograph (GC) to measure methane conversion rates and hydrogen selectivity, thereby assessing the catalyst's performance.