

기계·화학적 방법으로 제조된 고효율성 나노-니켈 촉매의 특성

I. MA된 Ni-50wt% Al 합금의 미세구조 및 나노 촉매제조

이창래* · 최재용 · 강성군

한양대학교 공과대학 재료공학과

The Characterization of Nano-Nickel Catalyst with High Activity by Mechanochemical(MC) Method

I. Microstructure of MA Ni-50wt% Al and Preparation of Nano-Ni

Chang Rae Lee*, Jae Woong Choi and Sung Goon Kang

Department of Materials Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

*E-mail: changlee@hymail.hanyang.ac.kr

(1999년 3월 12일 받음, 1999년 5월 11일 최종수정본 받음)

초 록 기계적 합금화와 화학처리를 병행한 기계·화학적 방법에 의한 고효율성 니켈 촉매의 제조법이 연구되었다. 고에너지 볼 밀을 이용한 Ni-50 wt% Al 합금화 공정에서의 합금분말의 미세구조 및 물성변화, 이들 합금분말의 알칼리 화학처리에 의한 니켈 촉매의 물성이 조사되었다. MA 공정시간에 대하여 Ni-50 wt% Al 분말의 MA 공정의 정상상태 및 특성변화를 XRD, SEM-EDS, HRTEM 및 레이저 입도분석기로 조사되었다. 2 wt% 스테아린산 공정제어제, 볼/분말 중량비 60 : 1, 회전속도 300 rpm의 MA 공정 조건에서 정상상태는 30 시간이었으며 평균입도는 1~2 μm 였다. 정상상태에서 MA 합금분말의 HRTEM 분석 결과, 나노결정의 Al_3Ni_2 금속간화합물이었다. MA 공정 및 KOH leaching의 화학처리를 이용한 기계·화학적 방법으로 제조된 Ni 촉매는 8wt% Al이 잔존하는 20 nm 이하의 nanocrystalline Ni으로써 기존의 용융법으로 제조된 라니-니켈에 비해 표면적이 큰 1 μm 이하의 미세한 입자였다.

Abstract The new process in order to fabricate of Ni catalyst with high activity by the mechanochemical(MC) method which was combined the mechanical alloying(MA) and the chemical treatment process. The microstructure and characterization of mechanically alloyed Ni-50 wt% Al powder and Ni catalyst gained by alkali leaching were investigated by the various analysis such as XRD, SEM-EDS, HRTEM and laser particle analyzer. The steady state powder with 1~2 μm mean particle size was obtained after 30hr milling with the PCA of 2 wt% stearic acid under the condition of grinding stainless steel ball to powder ratio of 60:1 and rotating speed of 300rpm. According to result of HRTEM diffraction pattern, MA powder of the steady state was nanocrystalline Al_3Ni_2 intermetallic compound. Ni catalyst was obtained after KOH leaching of the steady state powder was about 20 nm nanocrystalline which contained about 8 wt % Al.

1. 서 론

고활성의 Ni계 촉매는 오래 전부터 여러 가지 화학합성, 물 전기분해, 알칼리형 연료전지의 전극촉매로 사용되어 왔다.^{1~4)} 특히 고효율성, 큰 비표면적 등의 우수한 특성을 갖는 Raney-Ni 촉매(이하, R-Ni)는 일반적으로 용융·주조법이나 분말 소결법으로 Al_3Ni 와 Al_3Ni_2 금속간 화합물을 제조하여 분쇄, 화학적 용해(leaching) 공정을 이용하여 제조되어 왔다.⁵⁾ 물 전기분해, 전지 및 연료전지 등의 전기 화학적 시스템에 이용되는 전극촉매는 분말형태로 사용되기 때문에 용융·주조나 열처리 소결법으로 제조된 합금은 반드시 분쇄공정을 거쳐 미세한 분말을 제조하였다.

합금의 제조방법을 분말야금 분야에서 널리 이용되고 있는 기계적 합금화 방법(mechanically alloying method, 이하 MA)으로 할 경우, 여러 공정을 단순화할 수 있을 뿐만 아니라 나노 결정립의 초미세 합금분말을 얻을 수 있다.⁶⁾

MA의 장점은 다양한 형태의 원료 혼합분말을 목적하는 조성의 비평형상 합금(고용체, 나노 결정체)이나 아몰퍼스 재료를 평형 상태도의 온도 축에 구애받지 않고 제조할 수 있다는 점이다. 2원계 치환형 고용에 의한 합금화에 대하여 Hume-Rothery 15% size rule을 적용할 수 있으며 원자 부피비(atomic volume ratio)가 서로 다른 계에서는 고용화보다는 나노 분산화되기 쉽다.⁷⁾ MA공정에 있어서 변형 저항이 큰 원소의 입자는 우선적으로 미세화 되어 변형저항이 작은 원소계의 matrix 내에 분산화되거나 고용화된다. 따라서 과포화 고용체로부터 나노 분산재료의 제조 및 금속간화합물의 제조 등도 가능하다. MA법을 이용하여 전극재료를 제조한 예로는 물 전기분해용 나노 Ni-Mo,⁸⁾ MH 배터리용 전극⁹⁾ 등이 보고되고 있다.

본 논문에서는 기계적 합금화 및 화학적 선택용해를 병행한 기계·화학적 방법(mechanochemical method, 이하 MC)에 의한 합금의 미세구조 및 나노결정의 니켈 촉매의

제조에 대하여 보고한다.

2. 실험 방법

MA에 의한 합금 제조에는 Ni 분말(INCO-255)과 Al 분말(창성(주), SF-AL)이 사용되었다. MA 공정조성은 Ni-50 wt% Al이었으며 분말의 과잉 압축을 방지하기 위하여 공정제어제로 2 wt%의 스테아린산이 첨가되었다. 고 에너지의 Lab-Attritor(미국 Union Process)를 사용하여 Ar 분위기, 볼과 분말의 중량비 60 : 1, 300 rpm의 회전속도의 공정조건에서 공정시간을 0.5 시간에서 50 시간까지 변화시켰다. 또한, MA 공정중 용기주변으로 $10 \pm 5^\circ\text{C}$ 의 냉각수를 흐르게 하여 MA 공정온도를 일정하게 유지하였다. MA공정에 따른 합금분말의 특성변화는 XRD, SEM, laser particle analyzer 및 HRTEM 분석법으로 조사되었다. XRD 분석은 Rigaku Diffractometer(Cu K α , $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)가 이용되었으며, SEM 및 HRTEM 분석에는

JEOL 6300 SEM과 H-9000 NAR(일본 HITACHI, 300kV)이 각각 사용되었다.

기존의 R-Ni 촉매 제조방법⁵⁾과 마찬가지로 나노 Ni 촉매는 MA된 합금분말을 60°C 의 6N KOH 수용액에서 24 시간 동안 leaching하여 제조되었다. leaching된 Ni 분말은 증류수와 에탄올로 여러 번 충분히 세척 후, 진공 오븐에서 건조하여 낮은 산소 분위기에서 표면이 안정화되었다. Ni 촉매 내의 잔류 Al의 함량은 ICP-AES 분석(기초과학 지원센터, 서울분소)을 통하여 조사되었으며 XRD, SEM, HRTEM 분석을 통하여 상품화된 기존의 R-Ni과의 특성 차이를 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 MA 합금분말의 미세조직 및 특성변화

그림 1은 MA 공정의 정상상태를 확인하기 위하여 주사 전자현미경(SEM)으로 MA 공정시간에 따른 분말의 형태

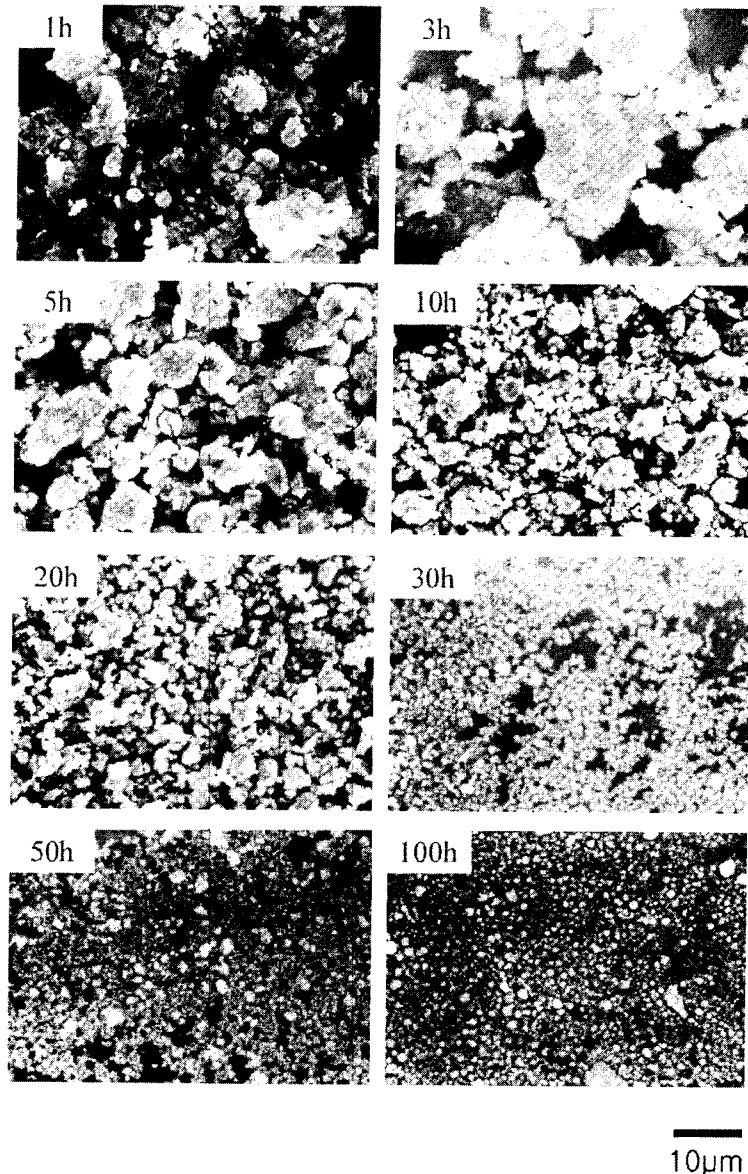


Fig. 1. SEM morphology of MAed powders for different milling time.

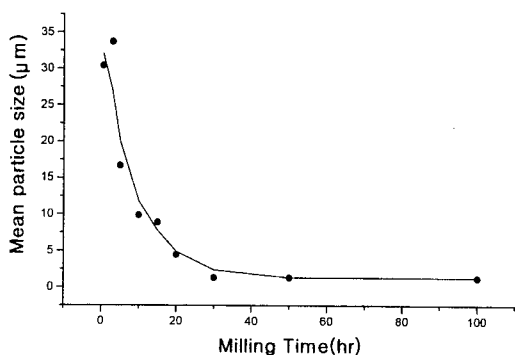


Fig. 2. Mean particle size of MAed powders for different milling time.

변화를 조사한 것이다. 5시간 MA 공정시간 이내에서는 압접에 의하여 입자가 판상으로 변형되는 압접 지배 단계를 보였으며, 5~20시간의 공정시간에서는 등축입자 형성단계를 보였다. 공정시간이 증가할수록 구형입자는 형태나 크기가 변하지 않고 거의 일정하였다. 30시간 이후 분말입자의 형태와 크기가 거의 일정해지는 정상상태 (steady-state)에 도달함을 알 수 있었다.^{10~12)}

그림 2에서 알 수 있는 것처럼 MA 공정시간에 따른 합금분말의 입도 변화는 시간이 증가함에 따라 분말입도는 미세해짐을 알 수 있으며 30시간 정상상태 이후에는 약 1 μ m의 평균크기를 가지며 더 이상 감소하지 않는 것을 볼 수 있다. MA 공정시간에 따라 Ni와 Al의 합금화 거동을 살펴보기 위하여 MA 분말의 단면 morphology를 back-scattered electron으로 분석한 SEM 및 EDS mapping 결과를 그림 3에 나타내었다. 왼쪽 사진들에서 밝은 부분은 Ni, 어두운 부분은 Al이다. MA 초기과정에서는 압접 지배 단계임을 보여주고 있으며 Ni와 Al이 lamella 구조를 가지고 서로 혼재되어 있는 것을 볼 수 있다. 공정시간이 증가함에 따라 Ni와 Al의 미세한 혼합상으로 되어 있는 것을 볼 수 있었으며 30시간 이후 정상상태부터는 Ni와 Al의 형태를 확인할 수 없을 정도로 균일하게 분포되었다. 그러나 Ni-50wt% Al 공정조성은 그림 4의 평형상태에서 알 수 있는 것처럼 Al₃Ni 및 Al₃Ni₂ 금속간 화합물의 혼합영역이지만 30시간 이후 정상상태에서는 이들 금속간 화합물 상을 XRD 분석으로 확인할 수 없었다.

그림 5는 MA 공정시간에 따른 XRD 분석결과를 나타내었다. MA 공정시간이 증가함에 따라 Al의 peak intensity가 감소하다가 30시간 이후에는 합금분말의 XRD pattern상에서 거의 소멸되었다. Ni의 peak intensity는 (111)면의 peak을 제외한 나머지 peak들은 감소하다 소멸되었으며, 30시간 이후에는 broad한 (111)면의 Ni 주 peak만이 관찰되었다. 그러나 그 peak의 위치는 거의 일정하였으며 line broadening이 증가하였다.

XRD 패턴의 line broadening 및 shift¹³⁾는 여러 가지 원인에 의하여 일어날 수 있다. 이러한 line broadening은 100nm 이하의 결정립 미세화, stacking fault deforma-

tion 및 growth, inhomogeneous strain, point defect, dislocation 등에 의하여 일어날 수 있으며 line shift는 stacking fault deformation, 열적, 기계적 homogeneous strain 및 용질원자의 고용에 따른 격자상수 변화에 의하여 일어난다. 또한, MA 공정으로 제조된 합금의 경우, 산소와 Fe 오염에 의하여 격자상수의 증가도 line shift의 한 원인이 될 수 있다.

Al의 peak의 감소, 소멸로 Al의 강제고용을 설명하는 경우에는, 일반적인 열적 확산에 의한 고용의 경우 고용량이 증가할수록 Ni peak의 저각 shift와 마찬가지로 경향을 보일 것이다. MA 공정시간이 증가함에 따라 Ni 격자 내에 Al의 강제고용량이 증가할 경우 Ni의 격자상수는 증가하게 될 것이고 따라서 Ni의 격자상수의 증가에 의해 주 peak은 저각 (low angle)으로 shifting이 발생할 것이다. Wolski 등¹⁴⁾의 Fe-Al계에서는 MA 공정시간이 증가할수록 Al peak은 감소하고 Fe의 broad한 peak이 Al peak의 위치로 이동하는 것이 명확히 관찰되고 있다. 그러나, Ni-Al계에서는 Ni의 주 peak의 shifting되지 않고 거의 일정하였다. 이러한 이유는 MA 공정시간이 증가함에 따라 Kirkendall-effect에 기인하여 vacancy 농도의 증가로 인한 격자상수의 감소¹⁵⁾ 및 많은 결함들에 의하여 상쇄되기 때문에 일정한 peak 위치를 유지하는 것으로 판단되었다. XRD 패턴의 broadening은 MA 공정시간이 증가함에 따라 내부 strain 증가, 표면적의 증가, nano-size 결정립의 미세화 및 부분적인 아몰퍼스화에 기인할 수 있을 것이다. 따라서, XRD 분석에 의한 MA 합금분말의 nanocrystalline화나 아몰퍼스화를 단정하기는 곤란하였다.

Ni-Nb계에서 Koch 등¹⁶⁾은 MA 공정시간이 증가할수록 급속고용법으로 제조된 아몰퍼스상과 유사한 XRD 패턴을 보였기 때문에 MA 공정에 의하여 아몰퍼스 상이 형성을 보고하였다. 그러나, Wilska 등¹⁷⁾은 Al-65at% Ni 조성의 급속간 화합물의 기계적 분쇄 (mechanically grinding, 이하 MG)하여 XRD로 분석한 결과에서도 유사한 XRD 패턴이 관찰되었지만, TEM 분석결과 아몰퍼스상의 halo 패턴과 crystalline의 ring 패턴이 관찰되었기 때문에 MG된 분말은 nanocrystalline과 아몰퍼스상이 혼합되어 있다고 보고하였다. 또한, Ahn 등¹⁸⁾은 XRD 및 DSC 분석으로 Al-Ti계에서 MA 공정시간 증가할수록 아몰퍼스량이 증가한다고 보고하였다. 아몰퍼스량이 증가함에 따라 XRD peak은 broad하게 변하고 DSC 분석에서는 결정화 온도가 상승한다고 하였다.

그림 5에서 Ni (111)면의 broad한 패턴은 전형적인 아몰퍼스상의 broad한 패턴이라기 보다는 MA 공정시간이 증가할수록 내부 strain의 증가와 공정분말의 미세화 및 결정구조는 부분적인 파괴와 부분적 아몰퍼스화 의하여 XRD 패턴에 broad한 패턴을 보이는 것으로 판단되었다. 또한, XRD분석에서 Al peak 감소와 Ni peak의 broad화는 연성의 Al이 Ni에 비하여 빨리 아몰퍼스화 되고 Ni는 미세화되어 아몰퍼스 Al에 nanocrystalline의 Ni가 혼재되어 있는 상황도 생각할 수 있었다. 따라서, MA 공정시간

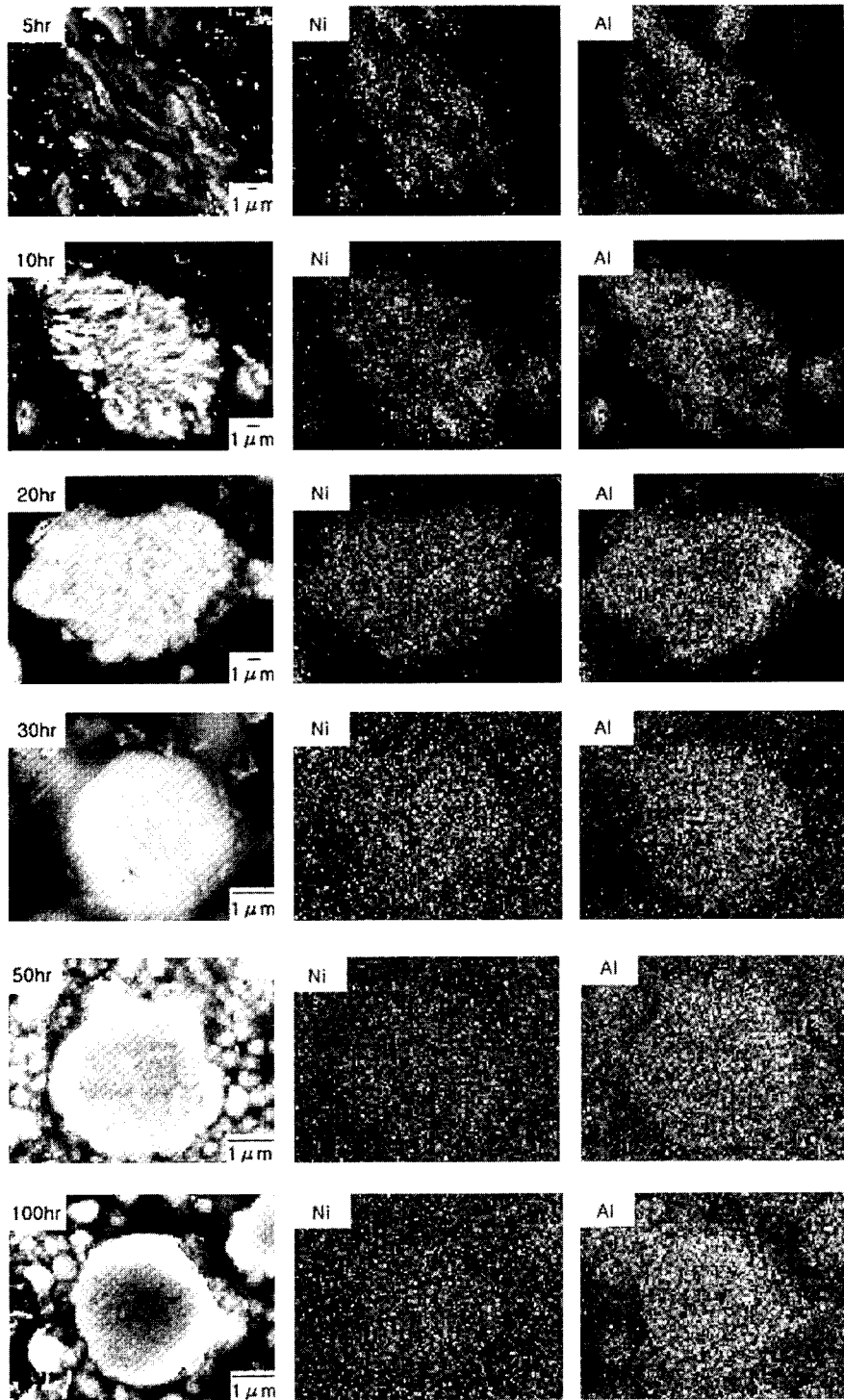


Fig. 3. Cross-sectional image of MAed powders for different milling time by back scattered electron.

의 증가함에 따라 입자의 미세화 및 결정구조의 부분적 파괴와 부분적 아몰퍼스화가 진행됨에 따라 특정 면의 broad한 peak이 관찰된 것으로 생각되었으며 XRD 분석의 broad한 패턴으로 완전한 아몰퍼스상을 확인할 수 없었다. 이상의 XRD 분석결과만으로는 MA 공정 초기에 Al은 평형상태도상의 고용도 이상의 강제고용은 일어나지 않고, 공정시간이 증가함에 따라 Ni와 Al분말 입자의 미세화 결정구조의 파괴 및 부분적 아몰퍼스화가 진행되는 것으로 추정

되었다.

MA공정에 의하여 아몰퍼스화 및 나노결정의 합금분말이 제조되고 있지만 그 경계가 불분명하여 연구자들마다 이들 용어가 달리 사용되고 있다.¹⁹⁾ 또한 투과전자현미경(TEM) 분석의 정밀도에 따라 동일한 계에서도 저자마다 아몰퍼스상, 나노결정 또는 이들이 혼재된 구조로 보고되고 있다. 본 연구자에 의해서도 MA된 Ni-Al 분말의 미세구조를 일반 TEM으로 분석할 결과 나노결정을 확인할 수 없

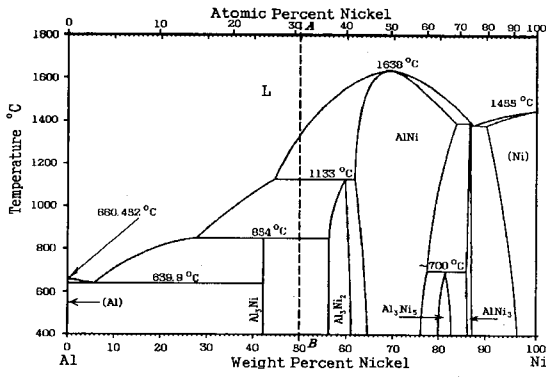


Fig. 4. Equilibrium phase diagram of Ni- Al system.

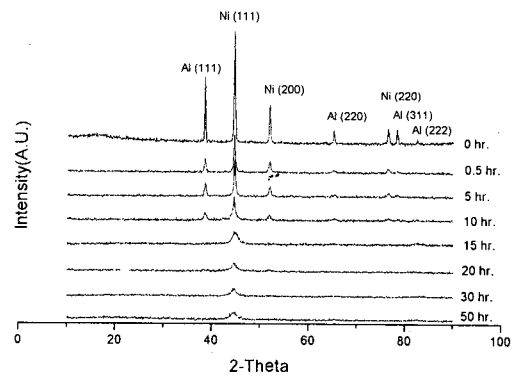


Fig. 5. XRD patterns of Ni-50 wt% Al with different milling time.

있지만 HRTEM 으로 미세구조를 관찰한 결과 그림 6 (a)

에서 알 수 있는 것처럼 20 nm 이하의 crystalline size를

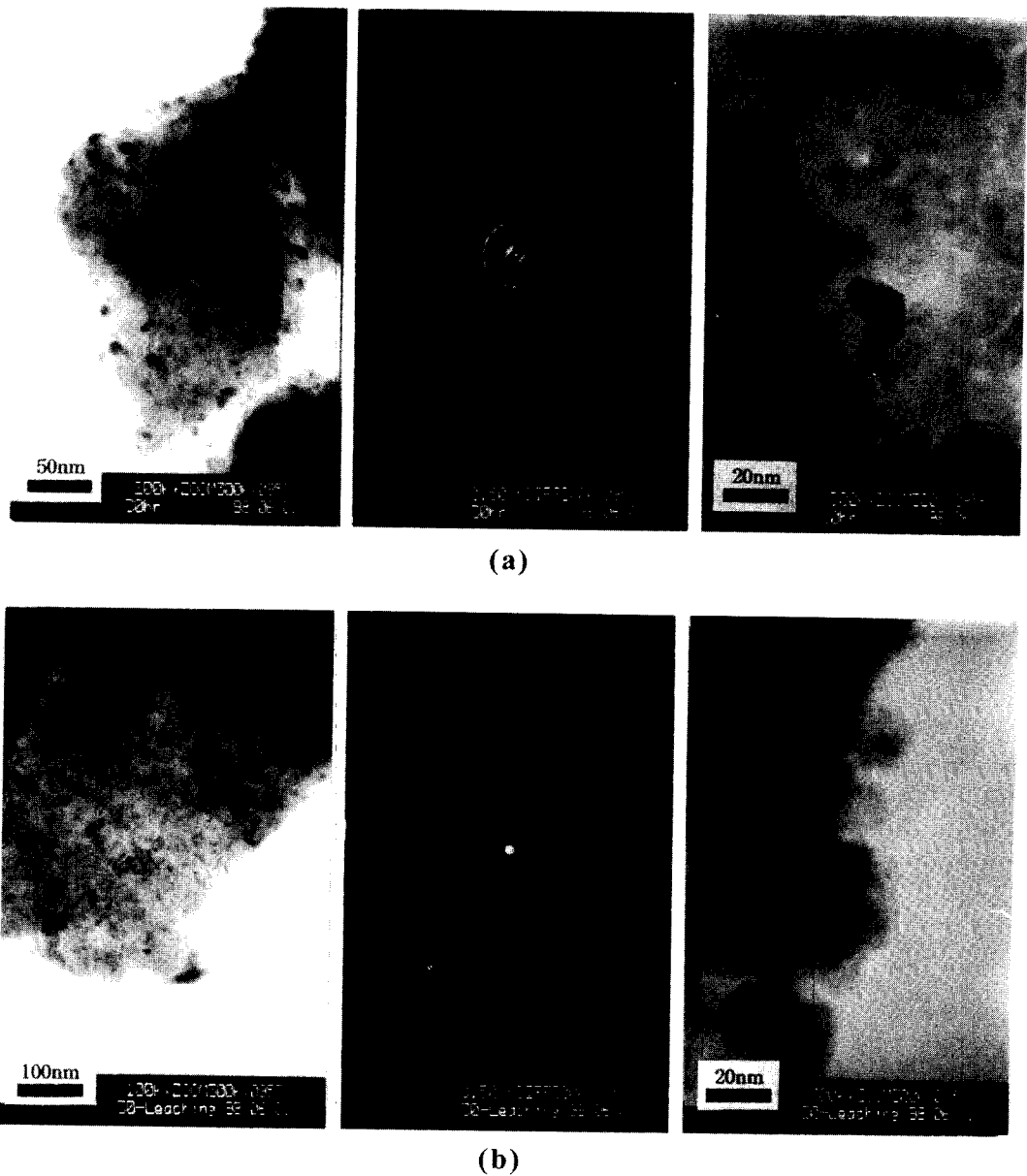


Fig. 6. HRTEM images of 30hr MAed Ni-50 wt% Al powder(a) and Nano-Ni(b).

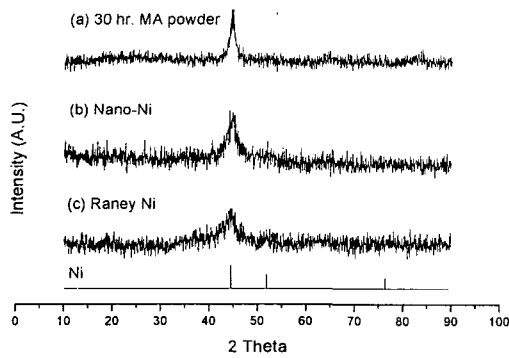


Fig. 7. XRD pattern of 30hr MAed Nano-Ni (b) and powder sintered Raney-Ni(c).

갖는 Al_3Ni_2 금속간 화합물의 미세구조를 갖는 것을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 Ni-50 wt% Al계에서 30시간 MA 공정으로 나노결정의 금속간 화합물이 형성됨을 확인할 수 있었다.

3.2 나노 Ni 촉매의 미세구조

정상상태에 도달한 MA 분말을 KOH 수용액에서 Al을 leaching하여 얻은 Ni의 XRD pattern 분석 결과를 그림 7에 나타내었다. leaching 이전의 nano 합금분말에서 관찰된 (111) 면의 peak 패턴과 큰 차이는 없었다. Al이 leaching 되어도 fcc의 Ni peak 패턴이 모두 관찰되지 않고 조금 더 broad한 (111) 면의 peak만 관찰되었다. 이러한 Ni 촉매 내에 잔류하는 Al의 양은 ICP-AES 분석 결과는 표

1에 나타낸 것처럼 대략 8wt% 정도였으며 Al 성분의 존재형태는 확인되지 않았다.

Ni-50wt% Al 조성에서 용융법의 제조된 Al_3Ni 및 Al_3Ni_2 금속간 화합물을 leaching하여 얻어진 R-Ni은 TEM 분석결과 polycrystalline²⁰⁾으로서 leaching에 의한 표면적 증가로 인하여 XRD 패턴(c)상에 broad한 (111) 면 peak 특성을 나타내었다. MC 공정에서 얻어진 Ni의 XRD 패턴(그림. 7b)을 R-Ni의 XRD 패턴(그림 7c)과 비교해 보면 큰 차이점을 확인할 수 없지만 그림 6(b)의 HTREM 분석에서 알 수 있는 것처럼 MC법으로 제조된 Ni는 아주 미세한 nanocrystalline임을 확인할 수 있었다. 또한 주사 전자현미경(SEM)을 이용하여 Nano-Ni(MA-leached Ni)와 R-Ni의 micro morphology를 관찰한 결과, 그림 8에서 볼 수 있는 바와 같이 MC법으로 제조된 Ni는 표면적인 큰 1 μ m이하의 미세한 입자로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 MC법으로 제조된 Ni 촉매는 알칼리 leaching 과정에서 Al이 거의 제거됨으로써 비표면적이 증가하고 소량의 Al 성분을 함유한 미세화 된 nanocrystalline로 존재하는 하는 것으로 판단되었다.

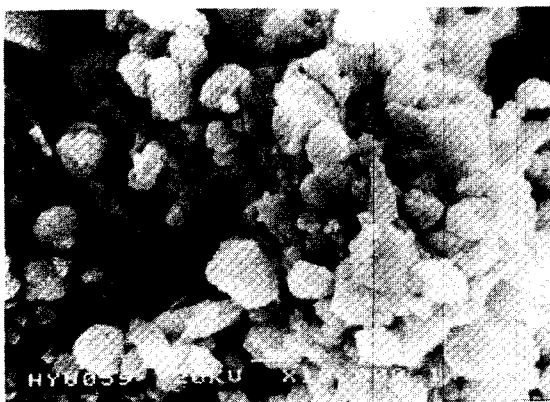
수 nm 크기의 초미세입자, 나노입자는 표면원자 비율이 일반 재료에 비하여 매우 크고 양자효과(量子效果) 등도 기대되기 때문에 광학, 자기, 전자 및 촉매분야에 있어서 최첨단 기능성 재료로서 주목받고 있다. 또한, 나노입자는 고상상태에서도 급속한 합금화가 일어나며 급속 합금화가 일어나기 위한 입계 사이즈는 합금 생성열이 클수록 증가하며, 나노 입자의 고용도는 표면 에너지가 크기 때문에 bulk

Table 1. Chemical Composition of Nano-Ni and Raney-Ni(wt.%).

Materials	Method	Ni		Al		Fe		Cr	
		AVE.	SD.	AVE.	SD.	AVE.	SD.	AVE.	SD.
Nano-Ni	30hr. MA	bal.	0.11	7.630	0.01	0.197	0.00	0.149	0.00
Raney-Ni	Powder Sintering	bal.	0.19	7.154	0.00	-	-	-	-

Samples were analyzed three times and averaged. ("AVE.")

SD: Standard deviation



(a) Rano Ni



(b) Raney Ni

Fig. 8. SEM morphologies of Nano-Ni obtained by MC process and conventional Raney Ni.

재료의 고용도보다 아주 큰 것으로 보고되고 있다.²¹⁾ 따라서, MC법으로 제조된 Ni 촉매는 큰 비표면적을 갖고 또한 나노 결정의 미세구조를 갖기 때문에 우수한 전기화학적 촉매활성을 가질 것으로 예상되었다. 차후 MC법으로 제조된 나노 Ni 촉매의 반응특성에 대하여 보고할 것이다.

4. 결 론

1) 고에너지 볼밀(볼/분말 중량비 60 : 1, 300rpm)을 이용하여 Ni-50wt%Al 분말을 기계적 합금화하였을 때 SEM, laser particle analyzer, XRD 분석결과 정상상태는 30시간 이후에 얻어졌으며 HRTEM을 이용한 미세구조 관찰 결과, 20 nm 이하의 미세한 nanocrystalline의 Al₃Ni₂ 금속간화합물을 제조할 수 있었다.

2) 정상상태에 도달한 MA 합금분말을 알칼리 leaching 후, Ni 내에 포함되어 있는 잔류 Al의 양은 약 8wt%였다. 기계적 합금화 방법과 알칼리 화학 leaching 처리를 병행한 기계 · 화학적 방법(MC)을 이용하여 20 nm 이하의 미세한 nanocrystalline Ni 촉매를 제조할 수 있었으며 기존의 R-Ni에 비하여 훨씬 큰 표면적을 갖는 1 μ m 이하의 미세한 촉매입자로 구성되어 있었다.

감사의 글

본 연구의 일부는 "97 한양대학교 산업과학연구소 연구비" 지원하에 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Mund et al. J. Electrochem. Soc., **124**(1), 1 (1977).
2. T. Kenjo, J. Electrochem. Soc., **132**(2), 383 (1985).
3. D. E. Hall, J. Electrochem. Soc., **132**(2) 41C (1985).
4. 이주성, 강성군, 문세기, 알칼리형 연료전지에 관한 연구, TEMD-410-970642, 국방과학연구소, (1997).

5. P. Fouilloux, Applied Catalysis, **8**(1), 1 (1983).
6. C. C. Koch, Nanostructured Materials, **2**(2), 109 (1993).
7. O. Kobayashi, T. Aizawa and J. Kihara, Mater. Trans., JIM, **37**(9), 1497 (1996).
8. H. Alves, M. Ferreira, and U. Kster, Materials Science Forum, **179-181**, 449 (1995).
9. Chang Bo Jung, Kyung Sub Lee, J. Alloys and Compounds, **253-254**, 605 (1997).
10. J. S. Benjamin, Metallurgical Transactions, **1**(10), 2943 (1970) ; J. S. Benjamin and T. E. Volin, Metallurgical Transactions, **5**(8), 1929 (1974).
11. J. H. Ahn et al., Materials Science Forum, **88-90**, 347 (1992).
12. Y. Chen, R. Le Hazif and G. Martin, Materials Science Forum, **88-90**, 35 (1992).
13. L. Aymard, B. Dumont and G. Viau, J. Alloys and Compounds, **242**(1/2), 108-113 (1996).
14. K. Wolski, et al., Materials Science Forum, **179-181**, 665 (1995).
15. Yu. A. Skakov et al., Materials Science Forum, **179-181**, 33 (1995).
16. C. C. Koch et al, Appl. Phys. Lett., **43**(11), 1017 (1983).
17. J. Wilksa and J. Maas, Materials Science Forum, **179-181**, 369 (1995).
18. J. H. Ahn, Materials Science Forum, **179-181**, 153 (1995).
19. T. Aizawa, Mater. Japan, **36**(9), 930 (1997).
20. S. D. Mikhailenko et al., React. Kinet. Catal. Lett., **23**(1/2), 25 (1983).
21. 梅本實 외, Mater. Japan, **36**(1), 84 (1997).