

## 니켈 담지 모델촉매의 소결현상

송헌식 · 임선기\*

한국과학기술원 화학공학과

(1985년 1월 18일 접수, 1985년 4월 13일 채택)

## Sintering of the Supported Nickel Model Catalysts

Heon Sik Song and Son Ki Ihm\*

*Department of Chemical Engineering, Korea Advanced  
Instituted of Science and Technology*

(Received 18 January 1985 ; accepted 13 April 1985)

### 요 약

감마-알루미나에 담지된 니켈모델촉매의 소결현상을 젖은 수소분위기 하에서 시간과 온도의 함수로 실험하였다. 두가지의 초기결정체의 크기분포, 즉, 응집분산과 균일분산을 sputtering조건을 변화시킴으로써 얻을 수 있었다. 각 니켈결정체의 변화를 추적하기 위하여 매 열처리후마다 투과 전자현미경을 사용하여 시편의 같은 부분을 조사하였다. 니켈결정체의 표면은 ESCA로 관찰한 결과 산화상태로 존재함을 추측할 수 있었다. 최초의 1시간 동안에는 여러 변화들을 볼 수 있었는데 이것은 모든 가능한 소결기구를 적용하여 설명할 수 있다. 즉, 결정체이동기구, 원자이동기구 그리고 이 두가지 기구의 조합으로 설명할 수 있다.

**Abstract** —The sintering behaviors of the nickel model catalysts supported on  $\gamma$ -alumina were studied under wet hydrogen atmosphere as a function of sintering time and temperature. Two types of initial crystallite size distribution, i.e., the aggregated and the uniformly dispersed, could be obtained by controlling the sputtering conditions. The same region of a specimen was examined with a transmission electron microscope after each heat treatment to follow the change of each nickel crystallite. The surface of nickel crystallite was believed to be in the oxide state as observed by the electron spectroscopy for chemical analysis. The various events which had occurred during the first one hour were identified, and they could be explained by applying all the possible sintering mechanisms, i.e., the crystallite migration, the atomic migration and the combination of the two.

### 1. 서 론

감마알루미나에 담지된 니켈 (Ni/ $\gamma$ -Alumina) 촉매는 수증기와 탄화수소를 반응시켜서 Methane-rich 가스를 만드는 공정에서 널리 사용된다[1, 2]. 금속 담지촉매 (supported metal catalyst)를 널리 사용

하는 이유는 금속의 단위 질량당의 표면적이 매우 넓고, 담체가 열적인 안정성을 가졌기 때문이다. 비록 이런 촉매의 열적인 안정성이 우수하더라도, 즉, 사용중 온도의 증가에 따른 금속 표면적의 변화가 적더라도, 고온에서 사용을 하거나 처리할 때에는 금속 표면적의 변화가 생기게 마련이다. 이런

현상이 일어나는 과정을 소결(sintering)이라 부른다[3, 4]. 소결현상은 적어도 두가지의 다른 기구(mechanism)에 의해 일어난다. 하나는 전체 결정체(crystallite)가 담체 표면 위를 이동하다가 충돌에 의해서 결정들이 응집하는 것이고(결정체 이동기구), 또다른 하나는 금속 원자(또는 분자)들이 결정체에서 떨어져 나와서 담체 표면 위를 이동하다가 정지하고 있는 다른 금속 결정체들에 충돌되어 포획되는 것이다(원자이동기구). 원자이동기구는 Ostwald Ripening과 깊은 유사점이 있다. 비록 소결이 일어나는 과정에서 이 두가지 기구가 서로 다른 양상을 야기할 것으로 기대되지만 소결과정의 두가지 기구 사이의 차이점을 실험 결과에 근거를 두고 간접적으로 구별하기는 매우 어렵기 때문에 직접 관찰하는 것이 의미있다[6].

지금까지의 연구에 의하면 소결현상에 영향을 미치는 인자들로 온도, 시간, 금속함량(Metal loading), 주위기체, 금속입자크기의 초기분포, 담체 등이 있다. 금속입자의 크기를 측정하는 방법에는 화학흡착, 투과전자현미경(TEM), X선회절등이 사용되고 있다. 니켈 입자의 경우에는 화학흡착이 가장 널리 쓰인다. 투과전자현미경은 결정체 크기를 직접 측정할 수 있다는 것과 초기분포, 입자모양을 얻을 수 있다는 것이 장점이다. X선회절은 화학흡착이나 투과전자현미경보다는 부정확하지만 이것들을 보완한다는 데에 의미가 있다[5]. 소결기구의 연구는 평평한 담체위에 담지되어 있는 금속입자들로 이루어진 system에서 행하는 것이 유리하다. 이런 형태의 실험적인 기하구조는 이론적인 모델과 가까워서, 미세한 다공성 촉매에 존재하는 담체의 커다란 굴곡에 기인하는 영향을 배제할 수가 있다. 또한 이런 실험 system은 담체의 입자적인 성질 때문에 금속과 담체입자의 차이를 구별하기 어려운 미세한 다공성 촉매보다 투과전자현미경으로 연구하기에 훨씬 용이하다[7, 8]. 이렇게 만든 촉매를 흔히 모델 촉매라 한다. 투과전자현미경을 위한 시편을 만드는 데는 촉매를 갈아서 만드는 방법[9]과 모델촉매의 방법이 있다. 모델촉매를 만들면 금속이 고르게 분포되게 할 수 있는 등의 투과전자현미경 관찰에는 많은 장점이 있으나 시료를 만들기가 까다롭다는 단점이 있다.

본 연구에서는 수증기와 탄화수소로부터 metha-

ne-rich 가스를 만드는 공정에서 수증기가 소결에 미치는 영향을 보기 위하여 Ni/ $\gamma$ -Alumina 모델촉매를 투과전자현미경(JEOL JEM-100c)를 통하여 연구하였다. 특히 온도와 시간이 촉매의 활성화에 미치는 영향을 중점적으로 보았으며 이것은 전자현미경에 나타난 니켈의 분산 정도로 표현되었다.

## 2. 실험

### 2-1. 비다공성(Non-porous)의 얇은 알루미늄막의 제조

순도가 99.999%이고 두께가 0.025mm인 얇은 알루미늄 필름을, 85%인산 100ml에 70% 질산 4ml와 증류수 20ml를 가하여 세척용액을 준비하고 45℃ 정도로 가열한 후 4분가량 담그어 세척한다. 세척된 알루미늄 필름을 증류수로 깨끗이 씻고 건조시킨다. 세척된 알루미늄 필름의 한쪽을 anodization하여 산화알루미늄을 만든다. 전해질 용액은 암모니아수로 pH를 5.5로 맞추는 3%의 주석산용액이며, +극에 알루미늄 판을, -극에 스테인레스강판을 연결하여 직류전압을 15V로 20초동안 통과시키면서 anodization을 일으킨다. 이때 양극간 거리는 5cm로 한다. 이렇게 하면 두께가 280Å 정도의 비다공성 산화알루미늄 층이 생긴다. 이것을 증류수로 씻은 다음 한변이 3.5mm의 정사각형으로 자른다. 620℃의 로에서 21시간이상 가열하여 감마형의 산화알루미늄으로 만든다. 산화알루미늄 뒷면에 붙어있는 알루미늄은 진한 mercuric chloride 용액에 띄워서 아말감을 만들어 제거하고 남아있는 감마알루미나를 텅스텐 그리드로 떼내어 증류수로 씻은 다음 다시 텅스텐 그리드 위에 올려 놓는다.

### 2-2. Ni/ $\gamma$ -Alumina 모델촉매의 제조

Sputterer(Fullam Co.)를 사용하여 니켈 입자를 감마알루미나 표면에 입힌다. 150~250mTorr의 아르곤 압력하에서 니켈전극으로 5mA의 전류를 10~25초 동안 통과시킨다. 아르곤을 통과시키면 활성화된  $Ar^+$  이온이 금속표적을 때려서 니켈 입자가 떨어져 나와 감마알루미나 표면에 니켈입자가 섬모양으로 입혀진다. 이렇게 만든 모델촉매를 소결 실험을 위해 진공에서 보관한다.

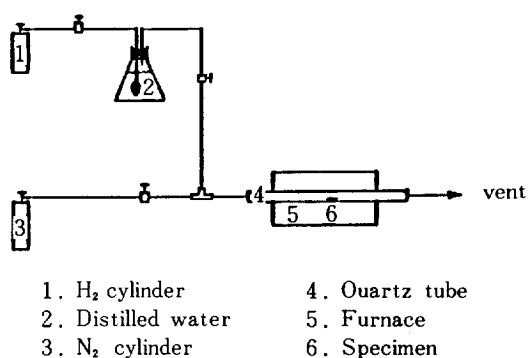


Fig. 1. Schematics of sintering apparatus.

### 2 - 3. 소결 실험

Fig. 1 과 같이 관형로 (tubular furnace)에서 수정관을 가열하면서 실험을 행한다. 먼저 로의 온도를 원하는 온도까지 올리고 원하는 온도에서 10 여분 동안 질소를 통과시킨 다음, 시편을 수정관에 밀어 넣고 질소를 통과시키면서 원하는 온도로 다시 가열한다. 원하는 온도에 도달하자 마자 질소를 끄고 수소를 증류수로 포화시킨후에 흘려보낸다. 원하는 시간동안 수소를 통과시킨후 질소로 바꾼다. 기체의 유량은 20ml/min로 한다. 약 1 시간 동안 질소를 계속 통과시키면서 실온으로 떨어뜨린다.

### 2 - 4. 투과전자현미경 관찰

처음 상태 및 열처리후 각 단계에서 금속 결정체의 크기, 모양, 위치의 변화를 보기 위하여 각 시편의 같은 부분을 관찰한다.

## 3. 결과 및 검토

### 3 - 1. Sputtering 조건 변화에 따른 니켈 입자의 초기 분산 상태

니켈 입자의 분산상태는 sputtering 시간에 크게 의존하였다. 24초동안 sputtering한 것은 Fig. 2 와 같이 평균 입자직경이 49Å의 균일한 분포가 되었다. 시간을 10~11초로 하면 Fig. 3 과 같이 aggregate의 양상을 나타내며 한 aggregate에는 평균입자직경이 64Å의 작은 입자가 10개 정도 모여 있었다. 이 aggregate의 직경은 대략 200Å 정도이다.

Sputtering할 때에 아르곤가스의 압력이 증가하면

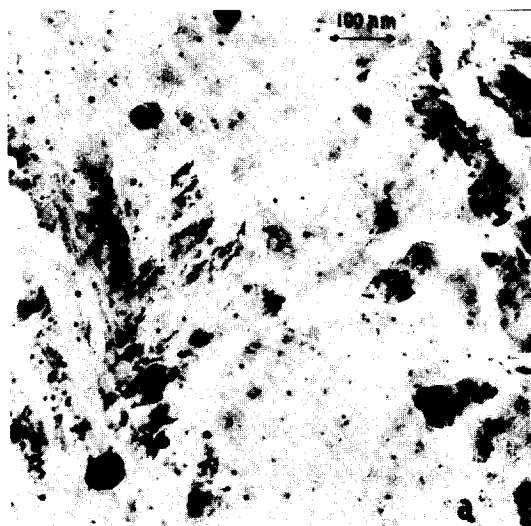


Fig. 2. Transmission electronmicrograph showing the uniform distribution of nickel particles(sputtered for 24 seconds at 250~280 mTorr).

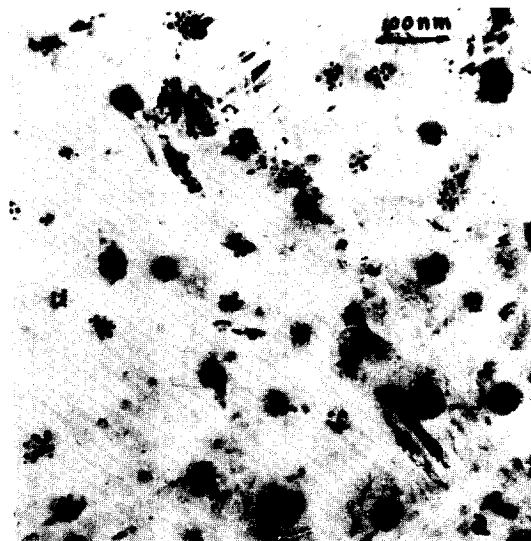


Fig. 3. Transmission electronmicrograph showing the aggregates of nickel particles(sputtered for 10 seconds at 250~280 mTorr).

표적에서 방출되는 원자의 총갯수는 증가한다[10]. 그러나 압력이 증가함에 따라 방출된 원자는 많은 충돌을 겪게되고 anode에 도달하는데 방해를 받는다.

본 연구에서는 sputtering때의 아르곤의 압력이

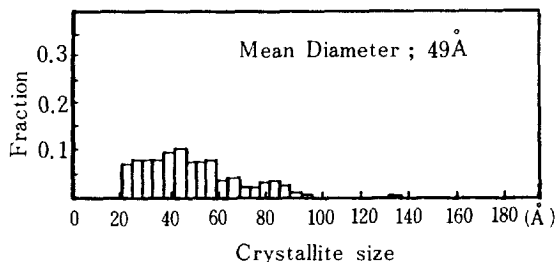


Fig. 4. Particle size distribution of Fig. 2.

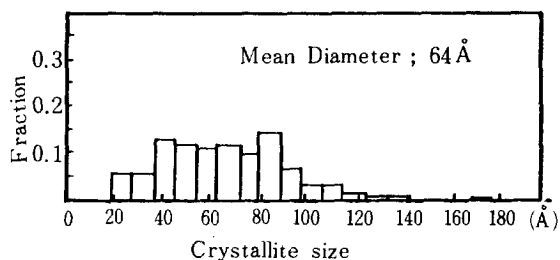


Fig. 5. Particle size distribution of Fig. 3.

120mTorr 와 250mTorr 사이이면 입자 분산에는 거의 관계가 없었다. Fig. 2 와 Fig. 3 에 대한 입자크기분포는 Fig. 4 와 5 에 각각 나타나 있다. 이것을 비교하면 sputtering 시간이 길수록 입자의 크기가 작아지는 것을 알 수 있다.

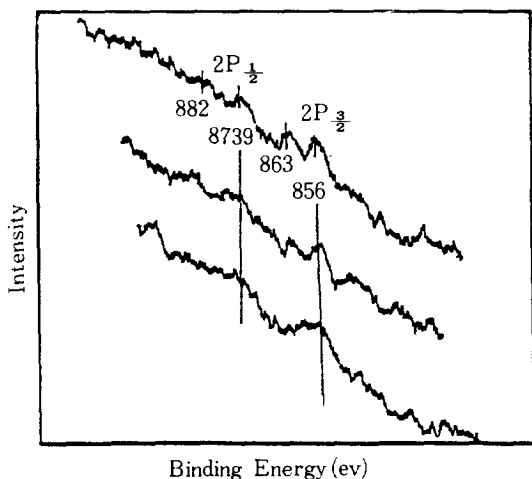


Fig. 6. X-ray photoemission spectra of nickel on  $\gamma$ -alumina film. Three spectra were obtained for three different locations of the same specimen for the sake of the confirmation on the peaks.

### 3 - 2. 금속 입자 표면의 상태분석

Sputtering 한 후에 생긴 니켈입자의 표면 상태를 알아보기 위하여 ESCA로 분석하였다. Fig. 6 에 그 분석결과가 나타나 있다. Standard table에 의하면 니켈의 metal 상태는 2p전자의 결합에너지가 873eV, 855eV에서만 피크가 나타나고,  $Ni^{2+}$  상태는 shake-up satellite에 의하여 882eV와 863eV에서도 피크가 나타난다. Fig. 6에서 보면 표면은 그리드시편에 있는 니켈의 양이 너무 적어서 Noise와 비교하여 감지하기 어려우나  $Ni^{2+}$ 의 상태, 즉, nickel oxide상태로도 존재한다는 것을 예상할 수 있다. 단, Fig. 6의 세개의 spectra는 같은 시료에 대한 것이나 피크의 확인을 위하여 각각 다른 부위를 검색한 결과이다. 본 연구는 결국 수소에 의한 nickel oxide의 환원이 일부 동반되는 소결을 연구하는 셈이다.

### 3 - 3. 소결의 영향

Fig. 7의 (a)는 열처리하지 않은 부분이고 (b)

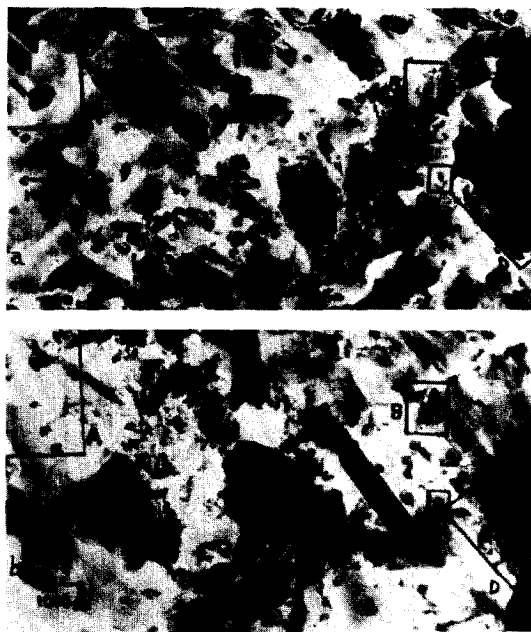


Fig. 7. Transmission electronmicrograph of the model catalyst showing the effect of heating in the wet hydrogen. To follow the same region, the same specimen was observed: (a) fresh catalyst (b) heated at 500°C under 1 atm of wet  $H_2$  for 1 hr.

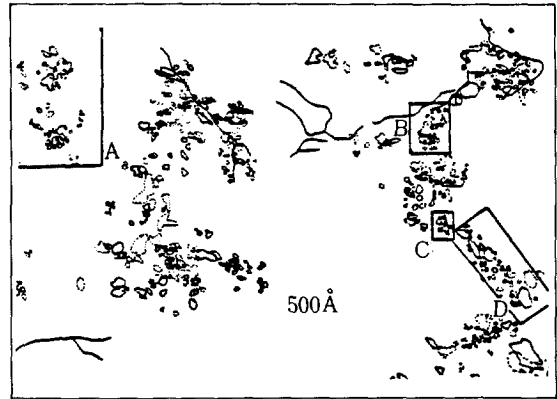
**Table 1A. Possible mechanisms and examples of the events of Fig. 7 observed on the electron micrographs.**

Type	Possible mechanisms	Examples
1	Coalescence of small crystallites	A, B, C and D
2	Migration of large crystallites	D
3	Scattering of an aggregate	A and D
4	Collision of two particles or Ostwald ripening	D

**Table 1B. Schematic illustration of various events observed during the sintering process.**

	Before	After
Type 1		
Type 2		
Type 3		
Type 4		

는 (a)를 500℃, 젖은 수소분위기에서 1시간 열처리한 같은 부분의 투과전자현미경 사진이다. 이것들이 같은 부위라는 것은 감마알루미나의 grain boundary를 일치시킴으로써 확인할 수 있었다. Fig. 7에서 일어난 양상을 Type 1에서 Type 4의 네 가지로 분류하여 Table 1A와 1B에 나타내었다. 또한 Fig. 8은 Fig. 7a 및 7b의 니켈입자들을 확대하여 겹쳐 놓은 것으로 실선과 점선은 각각 초기와 열처리 후의 입자의 위치를 나타낸다. Fig. 8의 A 부위의 윗부분에서는 40Å내지 60Å의 입자들이 coalescence (Type 1)와 Ostwald ripening (Type D) 이 동시에 일어나는 양상을 보이고 있는데 이동 거리는 약 200Å으로 측정되었다. 그 아랫부분의 aggregate로 모여있는 입자들은 분산되었다. B부위에서는 50Å 정도의 작은 입자들이 100Å 정도 움직여서 응집하여 120Å의 큰 입자가 생겼다. D부위에서는 앞의 여러 양상들이 한꺼번에 일어나는 것을 알 수 있다. 이 부위에서는 그외에도 200~400Å의 큰 입자들이 20~40Å정도 이동한 것을 볼 수가 있다.



**Fig. 8. Diagram showing the positions of Ni particles on the alumina film (solid lines from Fig. 7(a); dotted lines from Fig. 7(b)).**

Table 1의 셋째 column에는 열처리 후의 관찰된 내용을 다시 요약하였다. Fig. 8과 Table 1을 종합하면 wet H<sub>2</sub> 아래서 nickel 입자의 소결은 결정체 이동기구와 원자이동기구가 함께 작용한다고 볼 수 있다. 참고로 결정체 크기에 따른 결정체의 이동성을 고려해보자. t 시간동안 구형입자의 평균이동거리  $X_p$ 는 다음과 같이 쓸 수 있다[12]. 즉,

$$X_p = 2\sqrt{D_p \cdot t} \quad (1)$$

여기서  $D_p$ 는 입자의 확산계수이며 이것은 Gruber [11]가 고체 속에 있는 구형의 기공들의 표면확산 이동에 대해서 유도한 식으로 표현할 수 있다.

$$D_p = 0.301 D_s \left(\frac{a}{b}\right)^3 \quad (2)$$

$a$ 는 원자직경으로 니켈은 2.30Å이며  $b$ 는 결정체의 반경이다. 표면확산계수  $D_s$ 는 표면확산에 대한 활성화에너지  $Q$ 의 함수로 다음과 같이 쓸 수 있다[13].

$$D_s = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3)$$

니켈에 대해서  $D_0$ 는 300cm<sup>2</sup>/sec,  $Q$ 는 159KJ/mole로 하여 [13] 500℃에서  $b$ 에 따른  $D_p$ 와  $X_p$ 를 계산하면 Table 2와 같다. 이 계산에 의한 평균이동거리는 입자의 크기가 작은 경우에는 Fig. 8에 나타난 것보다 큰 값이다. 그런데 (3)식에서의  $Q$  값은 결정체들이 구형일때의 값이며 결정체의 모양이 구형이 아닌 facet이 있는 다면체일 경우에는  $D_s$ 의 값이 훨씬 작은 값이 된다는 것이 알려져 있다[13].

Table 2. Migration distance of nickel particle at 500°C.

b (Å)	$D_p$ (cm <sup>2</sup> /sec)	$X_p = 2\sqrt{D_p t}$ (Å)
10	$4.5 \times 10^{-12}$	25600
30	$5.6 \times 10^{-16}$	2840
50	$7.3 \times 10^{-15}$	1020
100	$4.5 \times 10^{-16}$	256
250	$1.2 \times 10^{-17}$	41
500	$7.3 \times 10^{-19}$	10
1000	$4.5 \times 10^{-20}$	3

한편 니켈 입자는 면심입방체로 평형모양은 약간의 산소만 존재하여도 facet이 된다[14, 15]. 따라서 실제로는 Table 2에 나타난  $X_p$ 의 값보다는 작은 값이 된다는 것을 예측할 수 있으며 이것은 실험사실에 조금 더 근접할 수 있다. 한편 입자의 크기가 200 Å 정도로 큰 경우는 계산값과 실험사실이 잘 일치한다. 입자간격이 평균이동거리보다 작으면 충돌이 일어나기에 충분한 조건이 된다.

#### 4. 결 론

감마알루미늄나이트라이드 위에 니켈입자를 sputtering 시켜 모델촉매를 제조하였으며 투과전자현미경으로 입자크기분포를 관찰하였다. 니켈입자의 초기분산도는 sputtering때의 아르곤기체의 압력, 전류의 세기 및 시간을 조절하여 균일분산과 응집분산의 두 가지 분포를 얻을 수 있었다.

본 연구의 니켈입자는 ESCA로 확인한 결과 NiO의 상태로 추측되었다. 500°C, 1 기압의 젖은수소(wet hydrogen)분위기에서의 소결현상은 결정체가 동기구와 원자이동기구가 동시에 작용함을 알 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 과학기술처의 지원사업의 일부로서 수행되었으며 이에 감사를 포함합니다.

#### REFERENCES

1. Phillips, T.R., Yarwood, T.A., Mulhall, J. and Turner, G.E.: J. Cat., **17**, 28 (1970).
2. Satterfield, C.N.: "Heterogeneous Catalysis in Practice" McGraw-Hill, New York, 282 (1980).
3. Williams, A., Butler, G.A. and Hammonds, J.: J. Cat., **24**, 352 (1972).
4. Fiedorow, M.J. and Wanke, S.E.: J. Cat., **43**, 34 (1976).
5. Bartholomew, C.H., Pannel, R.B., Butler, J.L. and Mustard, D.G.: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **20**, 296 (1981).
6. Flynn, P.C. and Wanke, S.E.: J. Cat., **37**, 432 (1975).
7. Rai, K.N. and Ruckenstein, E.: J. Cat., **40**, 117 (1975).
8. Whnblatt, P. and T.M. Ahn in G.C. Kuczynski (ed.): "Sintering and Catalysis," Plenum, New York, 83 (1975).
9. Mustard, D.G. and Bartholomew, C.H.: J. Cat., **67**, 186 (1981).
10. Laegreid, N. and Wehner, G.K.: J. Appl. Phys., **32**, 365 (1961).
11. Gruber, E.E.: J. Appl. Phys., **38**, 243 (1967).
12. Wynblatt, P. and Gjostein, N.A.: Progr. Solid State Chem., **9**, 21 (1975).
13. Richardson, J.T. and Crump, J.G.: J. Cat., **57**, 517 (1979).
14. Sears, G.W. and Hudson, J.B.: J. Chem. Phys., **39**, 2380 (1963).
15. Sundquist, B.F.: Acta Met., **22**, 67 (1964).