

전이금속이 첨가된 Raney Ni의 촉매활성에 관한 연구

조정운 · 김연호 · 김형진

한양대학교 공과대학 화학공학과
(1992년 11월 25일 접수, 1993년 1월 12일 채택)

A Study on the Catalytic Activity of Raney Ni Doped with Transition Metals

Jeong-Yoon Cho, Yeon-Ho Kim and Hyung-Jin Kim

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ.
(Received 25 November 1992; accepted 12 January 1993)

요 약

Raney Ni 촉매의 전이금속 첨가효과를 벤젠의 수소화 반응과 촉매내에 저장되어 있는 수소량 측정을 통하여 알아보았다. Dopant 중 Ti이 첨가된 촉매의 촉매능이 가장 우수하였다. 이 때 Ti 첨가량은 1.5 wt%가 가장 좋았으나, 전극성능 실험에서는 2.0 wt% Ti이 가장 적절하였다. EDS분석결과 첨가한 Ti은 촉매표면에 주로 존재하였다. Raney Ni제조시 Al용출 메카니즘은 선택적인 용출이었다. Raney Ni의 촉매활성은 수소 전처리 온도에 의해서 영향받았으며, 5 wt%의 PTFE혼합으로 촉매입자가 효과적으로 분산되었다.

Abstract—Doping effect of transition metals in Raney Ni catalyst was investigated by measuring of benzene hydrogenation activity and hydrogen content stored inside the catalyst. The catalyst doped with Ti showed the best catalytic activity of all among the used dopants, and the optimum Ti content in a starting alloy was 1.5 wt%, and for the electrochemical reaction it was 2.0 wt%. Surface analysis by means of EDS revealed that most of doped Ti was concentrated on the surface of catalyst. The Al leaching mechanism from Raney alloy was selective dissolution. The catalytic activity of Raney Ni was affected considerably by hydrogen pretreatment temperature, and the adequate PTFE content for dispersing catalyst particles was 5 wt%.

1. 서 론

알칼리형 연료전지(AFCs)는 전해액인 알칼리(KOH)의 부식성이 강하지 않아서 전극촉매로 백금계의 귀금속을 사용할 필요가 없으며, 전지의 운전온도가 낮기 때문에 전지구성 재료로 값싼 합성수지 재료를 사용할 수 있어 일찍이 많은 연구자들의 관심을 끌어들였다. AFC 연구의 선구자인 Bacon[1]은 37-50 wt% KOH용액과 다공성 Ni전극을 사용하여 처음으로 반 실용적인 AFC (semi-practical AFC)를 제작하였는데 공급기체압력 20-

40 bar, 운전온도 200°C 에서 전류밀도 300 mA/cm²(전지 전압 0.9 V)을 얻었으며, Praff & Whitney Aircraft[2]가 이 Bacon의 system을 개량, 수증기압을 2기압 이하로 줄여서 2 kw급 battery를 제작, Apollo우주선에 장착하였다. 그리고 Justi, Winsel[3] 등은 AFC에 DSK(double-skelton-catalyst)전극을 제작하여 사용하였는데, 이 전극에서 주목할 사실은 수소극, 산소극 촉매로 Raney Ni과 Raney Ag을 도입하였다는 것이다. 이들 촉매는 Raney alloy로부터 Al을 용출시켜 제조하였기 때문에, 우수한 다공성 구조를 갖음으로 인해 전극촉매로 뛰어난 촉매

능을 보여줌으로써 이 촉매를 사용하여 제작한 DSK전극은 Varta, Siemens 등에 의해 개발된 AFC battery에 사용되었다. 한편, Raney Ni 촉매는 전이금속을 조촉매로 첨가하여 촉매활성을 향상시킬 수 있는데, 적당량의 Ti 등을 첨가함으로써 촉매를 안정화(stabilized), 활성화(activated)시켜 촉매능의 향상을 꾀할 수 있다[4, 5]. 본 연구에서는 이미 연구보고된 Raney Ni 촉매에[6], Ti, Co, Cr 등의 전이금속 첨가 효과를, Ni 촉매상에서 수소의 해리흡착이 속도결정단계인 벤젠의 수소화 반응과 Raney Ni의 활성화와 전도도를 좌우하는 수소흡착량(hydrogen content) 측정을 통하여 살펴봄으로써[3], 이들 촉매가 전극 촉매로 사용되었을 때 나타낼 수 있는 촉매활성을 기초적으로 검토해 보았다. 여기서 기체상의 수소화 반응 실험(gas-phase hydrogenation)을 통하여 전극 반응에 효과적인 촉매를 선택하는 방법을 사용한 것은, 이와 같은 방법이 많은 연구자들로부터 타당성을 인정받았으며[7, 8], 특히 기상 수소화 반응에 효과적인 촉매가 우수한 수소극 전극촉매로 사용될 수 있다는 것이 이미 보고된 바 있다는 사실에 근거한 것이다[9].

2. 실험방법

2-1. 조촉매가 첨가된 Raney Ni 촉매의 제조

조촉매가 첨가된 Raney Ni 촉매를 분말야금법에 의해 제조하였는데, 제조과정은 Fig. 1과 같다. Ni(Inco #255 Ni power), Al(Shinyo pure chemical Co. Ltd.) 그리고 dopant를 Table 1과 같은 무게비로 아세톤을 사용하여

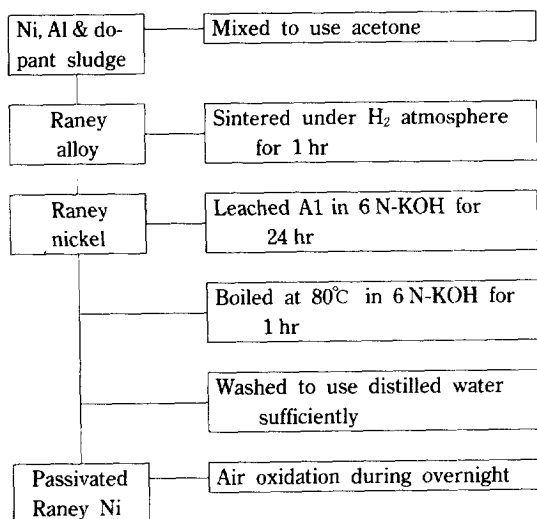


Fig. 1. Flow chart of the preparation of Raney nickel catalysts containing dopant.

Table 1. Composition of catalyst slurry

Catalyst name	Composition of catalyst slurry(wt%)		
Raney Ni	50.0% Ni	50% Al	
Ti 1.0	1.0% Ti	49.0% Ni	50% Al
Ti 1.5	1.5% Ti	48.5% Ni	50% Al
Ti 2.0	2.0% Ti	48.0% Ni	50% Al
Ti 2.5	2.5% Ti	47.5% Ni	50% Al
Cr 0.25	0.25% Cr	49.75% Ni	50% Al
Cr 0.5	0.5% Cr	49.5% Ni	50% Al
Cr 0.75	0.75% Cr	49.25% Ni	50% Al
Cr 1.0	1.0% Cr	49.0% Ni	50% Al
WC 0.75	0.75% WC	49.25% Ni	50% Al
WC 1.25	1.25% WC	48.75% Ni	50% Al
WC 1.5	1.5% WC	48.5% Ni	50% Al
WC 2.5	2.5% WC	47.5% Ni	50% Al
Cu 1.0	1.0% Cu	49.0% Ni	50% Al
Cu 1.5	1.5% Cu	48.5% Ni	50% Al
Cu 2.0	2.0% Cu	48.0% Ni	50% Al
Cu 2.5	2.5% Cu	47.5% Ni	50% Al
Co 0.5	0.5% Co	49.5% Ni	50% Al
Co 0.75	0.75% Co	49.25% Ni	50% Al
Co 1.0	1.0% Co	49.0% Ni	50% Al
Co 1.25	1.25% Co	48.75% Ni	50% Al

막자사발에서 고르게 섞어서 slurry로 만든 후, 수소 분위기하에서 소결시켜 Raney alloy를 만들었다. 이 alloy를 6 N KOH용액과 반응시켜 Al을 용출시킴으로써 Raney Ni 촉매를 제조하였는데, 반응식은 다음과 같다 [10].



(1)의 반응에 의해 Al과 KOH가 반응하여 KAlO_2 로 되면서 Al이 용출되는데, 만일 KOH용액이 묽어지면, KAlO_2 는 H_2O 와 반응, 가수분해되어 Al_2O_3 을 형성하는 (2)의 반응이 발생하므로 Al 용출시는 반드시 과량의 진한 KOH용액을 사용하는 것이 필요하다. 이렇게 제조한 Raney Ni의 자연 발화성(pyrophoric property)을 없애기 위해서 촉매에 존재하는 수분량을 적절히 유지한 상태로 공기 중에서 아주 서서히 산화시켰다.

2-2. X-선 회절분석(XRD)

알루미늄이 용출되기 전인 Raney alloy와 Al을 용출시켜 만든 Raney Ni의 합금상태 및 구조를 확인하기 위해서 XRD 분석을 행하였다. X-선원은 $\text{CuK}\alpha$, X-선관의 전류는 15 mA, 전압은 30 kV이었다.

2-3. 주사 전자현미경 분석(SEM/EDS)

제조된 Raney alloy와 Raney 촉매의 표면상태 및 표면조성을 알아보기 위해서 적절한 배율로 SEM 및 EDS분석을 행하였다.

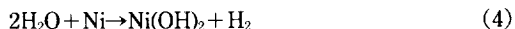
2-4. 기공 분포 분석(Pore Size Distribution Analysis)

Raney Ni 촉매의 기공 분포도를 알아보기 위해서 por-sizer 9320(Micrometrics)을 사용하였다.

2-5. Raney Ni의 hydrogen content 측정[11]

Nicolau와 Anderson은 Raney Ni제조시 (1)식에 의해서 발생된 H_2 가 Raney Ni 촉매에 chemisorbed 그리고 interstitial hydrogen 형태로 저장(stored)되어 있다고 보고하였는데[12], 이 수소량은 수소극 전극 반응이나 벤젠의 수소화 반응에 있어서의 Raney Ni 촉매능을 결정하는 중요한 인자가 되므로 여러 연구자가 각기 다른 방법으로 hydrogen content를 측정하였다. 측정방법은 크게 화학적 방법과 물리적 방법으로 나눌 수 있다. 본 실험에서는 micro-balance(Cahn 2000)을 사용, 후자의 방법으로 Raney Ni의 hydrogen content를 측정하였다[13].

먼저 micro-balance내부를 1×10^{-3} Torr의 진공상태로 만든 다음, He를 주입하여 대기압 상태로 만들었다. 곧 이어 H_2 (99.99%)을 주입하고 온도를 250°C 로 올리면서 H_2 활성화 처리(treatment of H_2 activation)를 하였는데, 이 처리의 목적은 촉매를 환원시키는 효과이외에 hydrogen content 측정시 다음과 같은 잔류 수분과 잔류 Al 그리고 Ni과의 반응을 통한 H_2 발생의 가능성을 배제하려는 데 있다[14].



이 H_2 활성화 처리를 촉매의 무게 감소가 없을 때까지 실행한 후, 계속 H_2 를 흘리는 상태를 유지하면서 상온까지 온도를 내렸으며, 더 이상의 무게 증가가 없는 상태에 도달했을 때 $7^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 온도를 300°C 로 올리면서 촉매에 저장되어 있는 수소를 탈착시켰다. 일단 본 실험의 최고온도인 300°C 에 도달한 후에는 이 온도에서 더 이상의 무게 감소가 없을 때까지 H_2 를 탈착시켜서 Raney Ni 촉매의 H_2 content를 구하였다[14].

2-6. 벤젠의 수소화 반응

본 실험은 연속적인 flow system을 이용하여 상압(1 atm)하에서 수행하였으며, 촉매는 반응전에 3시간 동안

Table 2. Gas chromatograph conditions

Item	Conditions
Column	3 mm×2 m stainless steel
Packing material	PEG 1500
Column temperature	100°C
Injection temperature	120°C
Carrier gas	Helium
Carrier gas pressure	2.0 kg/m^2
Filament current	110 mA

수소 활성화처리를 시켜 사용하였다. 벤젠은 항온조에서 기화시켜 H_2 기체에 동반하여 공급하였으며, 공급량은 Wagner식을 사용하여 계산하였는데, 공급한 H_2 의 양은 화학양론적인 양보다 과잉으로 공급하였다. H_2 의 유량은 needle valve로 조절한 후 보정된 rotameter를 사용하여 측정하였다.

반응관은 직경 12 mm, 길이 23 cm인 pyrex를 제작하였으며 촉매는 반응관의 중간부분에 위치한 glass filter 위에 500 mg을 충전하였다. 반응관은 소형 전기로 내에 설치하였고 전기로의 온도는 온도조절기로 조절하였으며, 촉매층의 온도측정은 Chromel-Alumel 열전대를 이용하였다. 반응기 출구에는 gas sampler를 달아, 반응물과 반응생성물을 포집하여 gas chromatography (Shimazu G. C.-6A)를 이용하여 분석하였으며, 분석조건은 Table 2에 있는 바와 같다.

2-7. 전극 성능 실험

전극의 전기화학 성능을 측정하기 위한 실험장치로 Potentiostat/Galvanostat(EG & G PARC, Model 273)와 IBM AT computer를 연결하여 사용하였고, 전극 성능 측정에 필요한 half cell은 직접 제작하여 사용하였다. 이 cell에 사용한 기준전극으로는 NHE를, 상대전극으로는 백금망을 사용하였으며, 작업전극의 전극면이 전해질과 접촉하는 면적은 1 cm^2 가 되도록 하였다. 기준전극의 luggin 모세관을 작업전극에 되도록 밀착시켜 사용하였으며, IR 강하의 보정은 Potentiostat/Galvanostat에서 자동 보정하여 실험하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. Ti이 첨가된 Raney Ni의 XRD분석

Fig. 2는 Ti가 첨가되지 않은 Raney alloy와 Ti가 1.5 wt%로 첨가된 Raney alloy의 XRD spectra이고, Fig. 3은 이들로부터 제조된 Raney Ni에 대한 것이다. 소량의 Ti첨가로 인해서 Raney alloy의 합금 형태 및 촉매의 Raney구조가 변화되지 않았음을 확인할 수 있었으며,

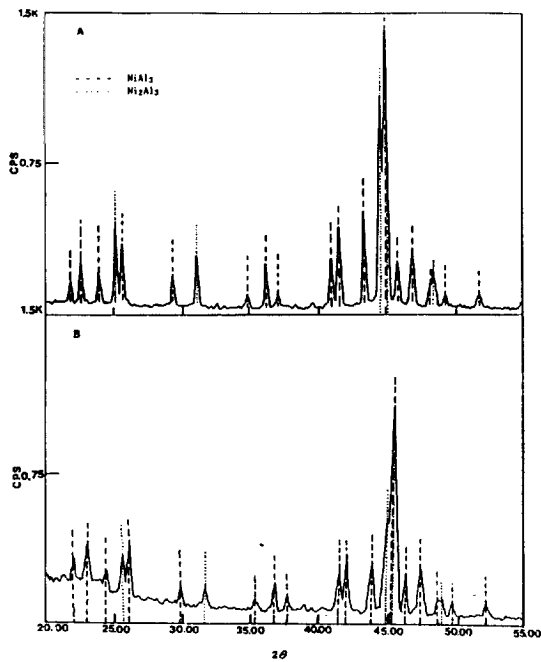


Fig. 2. X-Ray diffraction spectra of Raney and Ti-doped Raney alloy.

(A) Raney alloy, (B) Ti-doped Raney alloy

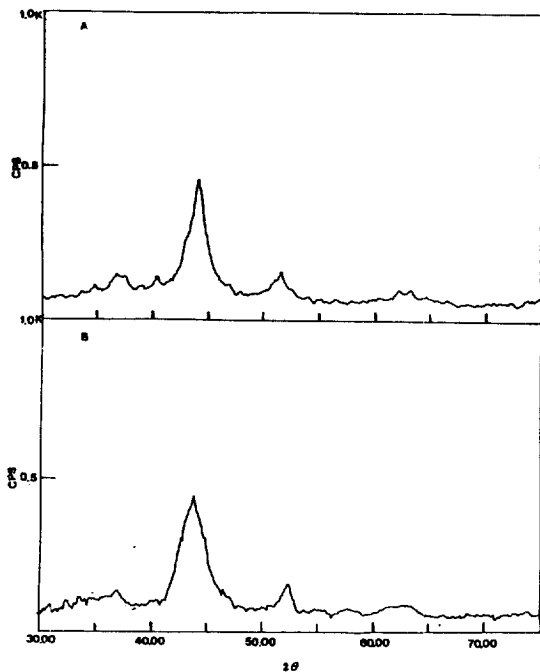


Fig. 3. X-Ray diffraction spectra of Raney and Ti-doped Raney Ni.

(A) Raney Ni, (B) Ti-doped Raney Ni

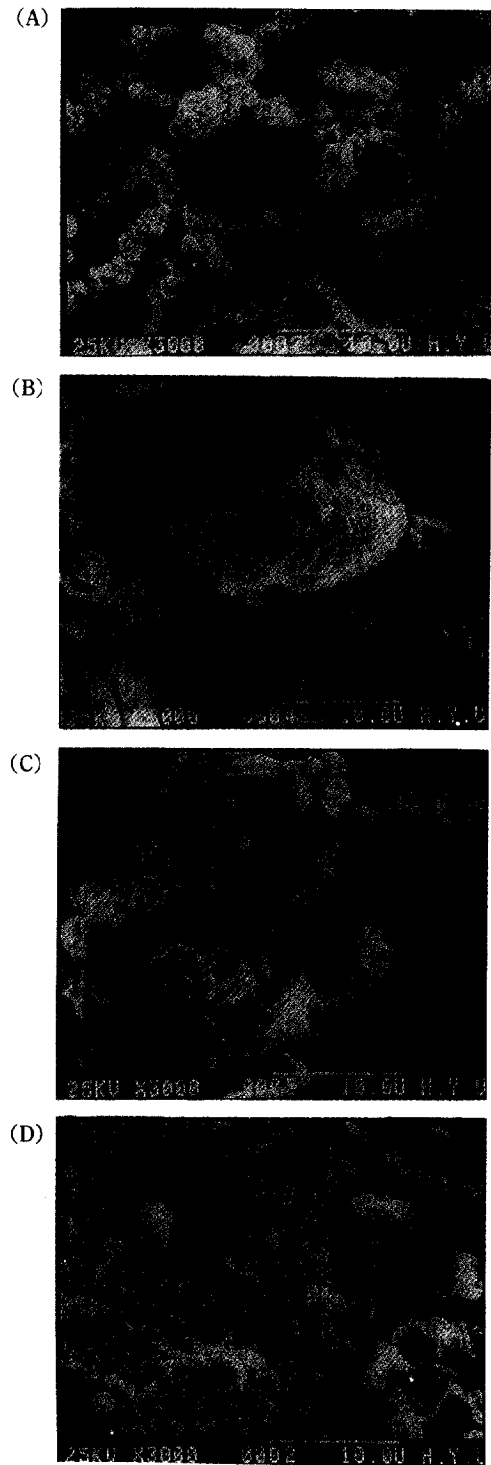


Fig. 4. Morphology of Ni powder, Raney alloy and Ni.

(A) INCO #255, (B) Raney alloy, (C) Raney Ni catalyst, (D) 1.5 wt% Ti-doped Raney Ni catalyst

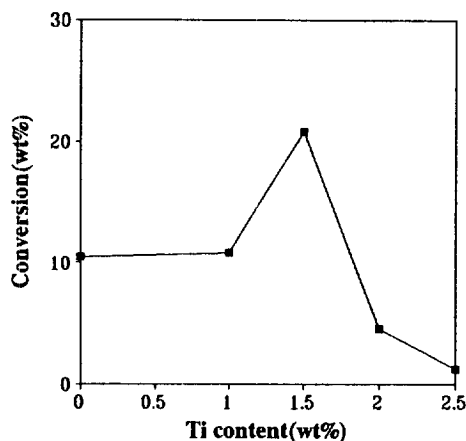


Fig. 5. Influence of the Ti content in Raney alloy on the conversion in benzene hydrogenation.

Cr과 Co 등의 다른 dopant를 소량 첨가한 경우도 마찬가지로 결과를 나타내었다.

3-2. Al의 용출 메커니즘

Fig. 4의 (a)는 INCO #255 powder의, (b)는 소결 상태의 Raney Ni alloy의, (c)와 (d)는 Al을 용출시켜 제조한 Raney Ni의 3000배로 확대한 morphology이다. 2원계 Ni-Al상태도(phase diagram)에 의하면 무게비로 Ni/Al=1, 소결온도 750°C에서 Ni_2Al_3 와 NiAl_3 의 alloy가 만들어진다는 것을 알 수 있는데, 이 alloy와 KOH가 반응하여 Al이 용출될 때, 전자는 아주 쉽게 용출되고, 후자는 상당히 서서히 용출되면서 다공성구조가 발달되는 것으로 알려져 있다[5]. Al이 용출된 (c)와 (d)의 표면사진으로부터, 촉매입자들이 용출전의 모양을 유지한 상태에서 pore들이 생성된 것으로 보아, Raney Ni제조시 Al의 용출 mechanism은 Ni-Al 합금이 KOH용액에서 녹은 후 Ni로 재석출(dissolution-reprecipitation)되는 것이라고 하기보다는, 선택적으로 Al이 용출(selective dissolution)되어지는 것으로 보는 것이 타당하다고 생각되며, 이런 생각은 Orchard 등[15]의 실험결과와도 일치하였다.

3-3. 벤젠의 수소화 반응

본 반응은 접촉시간을 57.7 gcat-hr/gmol로 유지하여 실험하였으며, 반응온도는 80°C로 고정하여 실험하였는데, 그 이유는 AFC 운전이 이 온도 부근에서 행하여지기 때문이었다.

Fig. 5는 Raney Ni에 첨가된 Ti의 함량변화에 따른 벤젠의 전환율을 나타낸 것으로, 적당량의 Ti첨가는 촉매능의 향상을 가져왔다. 이 중 Ti 1.5가 가장 높은 전

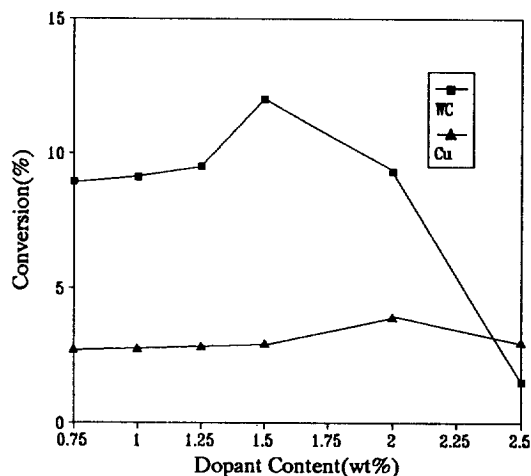


Fig. 6. Influence of the tungsten carbide(WC) and Cu contents in Raney alloy on the conversion in benzene hydrogenation.

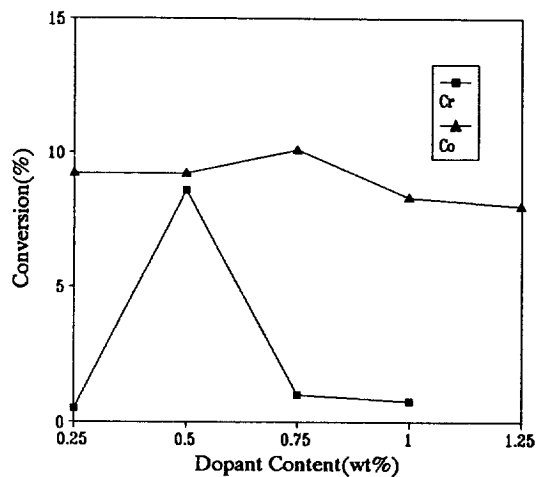


Fig. 7. Effect of the Co and Cr contents in Raney alloy on the conversion in benzene hydrogenation.

환율을 보임으로써, 1.5 wt%로 Ti이 첨가된 촉매가 가장 우수한 촉매능을 갖는다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 6, 7은 dopant가 각각 WC, Cu, Co, Cr일 때의 dopant 함량 변화에 따른 전환율의 변화를 나타낸 것으로 WC 1.5, Cu 2.0, Co 0.75, Cr 0.5일 때 가장 높은 전환율을 보임으로써 이들이 dopant의 최적 첨가량을 알 수 있었으며, 이 중 특히 백금과 유사한 특성을 갖고 있다고 Levy와 Boudart[16]에 의해 보고된 WC의 전환율이 주목할 만하다고 생각된다.

한편, Orchard[15]는 Raney Ni-Co 촉매상에서 cyclohexene의 수소화 반응을 연구하였는데, Raney Ni에

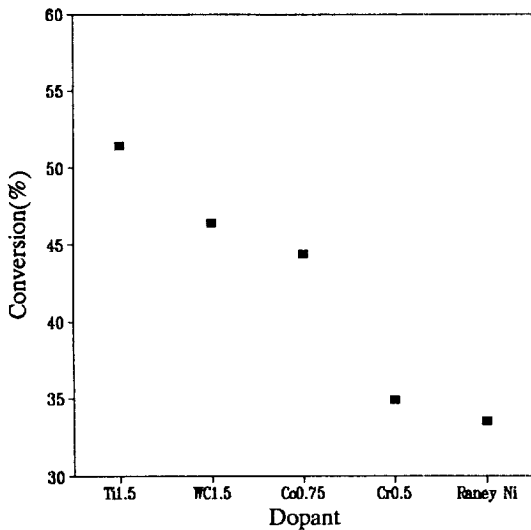


Fig. 8. Conversion in benzene hydrogenation over Raney Ni pre-activated in hydrogen at 340°C.

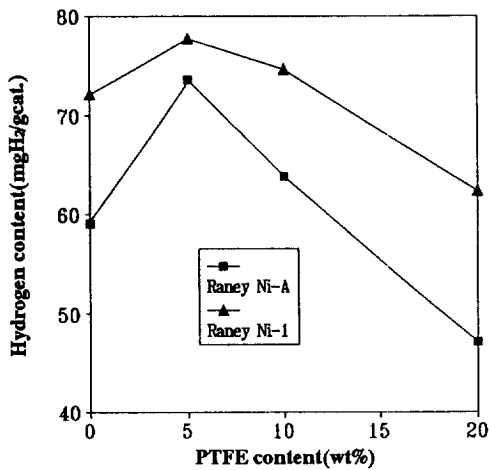


Fig. 9. Comparison of hydrogen content after changing PTFE content in Raney Ni catalyst.

Co의 첨가는 반응속도의 감소를 초래하였다고 보고한 바 있어 본 실험의 결과와 유사함을 보여주었다.

Fig. 8은 촉매성능에 대한 수소 전처리 온도 영향을 살펴보기 위한 것으로, 340°C에서 3시간 동안 수소 전처리한 후 80°C에서 반응시킨 결과이다. 본 실험의 일반적인 전처리 온도 130°C에서의 반응 결과에 비해 촉매활성이 크게 향상되었으므로, Raney Ni 촉매의 활성은 수소 전처리 온도에 의해 상당한 영향을 받는다는 사실을 알 수 있었다.

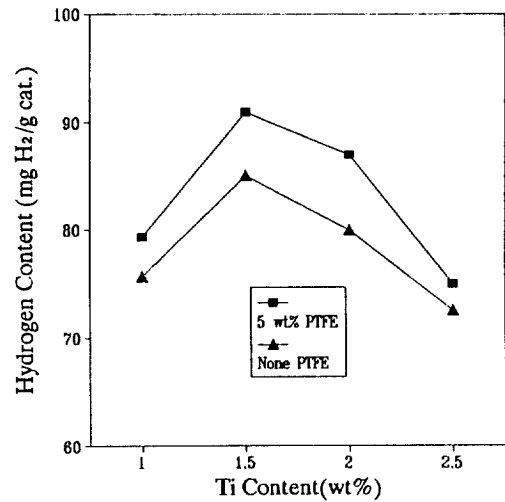


Fig. 10. Effect of the Ti contents in Raney alloy on the hydrogen content.

3-4. Hydrogen Content의 측정

Fig. 9는 INCO #255 Ni powder로 제조한 Raney Ni 촉매(이하 Raney Ni-1)와 Aldrich Co.의 Raney Ni 촉매(이하 Raney Ni-A)의 hydrogen content를 측정결과인데, Raney Ni-1이 Raney Ni-A보다 높은 hydrogen content를 보임으로써 전자가 후자보다 촉매능이 우수하다고 사려된다. 또, PTFE(polytetrafluoroethylene)혼합량 변화에 따른 hydrogen content의 변화를 볼 때, PTFE가 5 wt%로 혼합되어 있을 때 두 촉매 모두 최대의 hydrogen content를 보임으로써 이 양이 Raney Ni 촉매입자를 가장 적절히 분산시킬 수 있는 양이라고 생각되는데, 이러한 결과는 전보[6]의 CO화합흡착 실험결과와 일치됨을 보여주었다.

Ti의 첨가량을 변화시키면서 제조한 Raney Ni의 hydrogen content를 측정한 것은 Fig. 10이다. Ti 1.5가 가장 높은 hydrogen content를 보임으로써, 벤젠의 수소화 반응결과와 잘 일치되었다.

한편, Mund[17]는 수소전극 반응에서 1.5 wt%로 Ti를 첨가한 Raney Ni가 가장 우수한 촉매능을 보여주었다고 하였으며, Ewe[18] 등은 2.0 wt%일 때라고 보고하고 있어 전극 반응실험에서도 본 실험결과와 유사한 경향을 나타낸다는 것을 알 수 있었다.

그리고 PTFE가 5 wt%로 혼합된 것이 PTFE가 혼합되지 않은 촉매보다 모두 높은 hydrogen content를 보임으로써, 5 wt%의 PTFE의 혼합은 Fig. 9에서 언급한 것과 마찬가지로 Raney Ni촉매의 분산을 도와줌으로 인해 촉매능을 향상시켰다고 말할 수 있다. 벤젠의

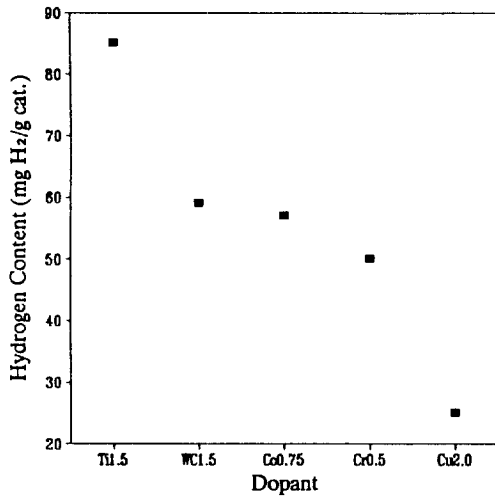


Fig. 11. Comparison of hydrogen contents after changing dopants.

수소화 반응에 있어서 여러 가지 dopant를 각기 다른 양으로 첨가하여 제조한 촉매 중에서 가장 높은 촉매 활성을 나타낸 Raney Ni 촉매 hydrogen content의 측정결과를 Fig. 11에 나타내었다. Ti 1.5가 가장 높은 hydrogen content를, Cu가 첨가된 경우가 가장 낮은 hydrogen content를 보임으로써 벤젠의 수소화 반응 결과와 일치됨을 알 수 있었는데, 이는 Wainwright와 Anderson[11]의 실험결과와도 일치하였다. 여기서 Cu가 특히 낮은 촉매활성을 보이는 이유는 Cu의 원자가전자 (valence electron)가 Ni의 3d-band를 채워주어 촉매 능이 감소되어서 나타난 결과라고 생각된다[19].

3-5. 기공 분포

Fig. 12는 binder로 methyl cellulose를 사용, slurry 방법으로 800°C 에서 30분 동안 수소 분위기하에서 소결하여 제조한 Ni(INCO #255)의 기공 분포이고, Fig. 13은 Raney Ni과 여기에 5 wt%로 PTFE를 혼합한 Raney Ni 그리고 Ti 1.5에 5 wt%의 PTFE를 혼합한 것의 기공 분포를 나타낸 것이다.

전자는 1 μ m 이상의 기공만 존재하고 비교적 고른 기공 분포를 나타내고 있어 primary structure가 주로 발달된 것으로 사려되는데, 이러한 기공은 입자와 입자의 소결에 의해서 생긴 입자간의 공간(interparticle space)이다[20]. 후자는 전자와는 달리 불규칙한 기공 분포를 보이고 있는데, 1 μ m 미만의 기공들이 높은 기공율로 존재하고 있어, primary뿐만 아니라 secondary structure가 적절히 발달되어 있음을 알 수 있었다. 이렇게 Raney Ni 촉매는 큰 기공과 작은 기공들이 혼재하고

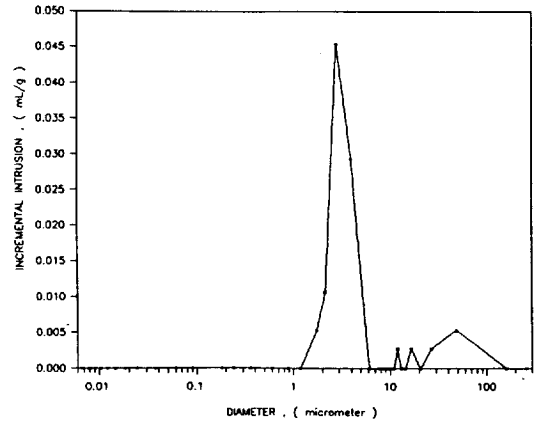


Fig. 12. Pore size distribution of Ni sintered at 800°C under hydrogen atmosphere.

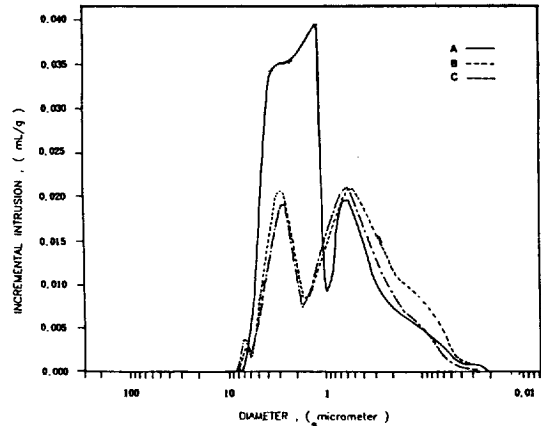


Fig. 13. Pore size distribution of Raney Ni.

(A) 5 wt% PTFE-boned Ti 1.5, (B) 5 wt% PTFE-boned Raney Ni, (C) Raney Ni

있는 다공성 구조를 갖고 있기 때문에, 효과적인 AFC 촉매로 사용될 수 있다고 사려된다. 5 wt%의 PTFE가 섞여 있는 경우는 전체적으로 기공율이 향상되었는데, 이것은 촉매 입자들의 binder로 작용하는 PTFE가 촉매입자와 혼합시 gum상태로 엉키면서 생성된 것으로 생각된다. 이러한 현상은 촉매입자의 반응 참여 빈도를 높여줄 것으로 기대되며, 이것은 hydrogen content 측정 실험결과로부터 뒷받침될 수 있다. 또, Ti 1.5에 5 wt%의 PTFE를 혼합한 경우는 같은 양으로 PTFE가 혼합된 Raney Ni에 비해 기공도가 약 10% 정도 향상되었는데, 이는 주로 primary structure의 발달에 기인된 것으로, 이 증가된 기공도가 촉매능의 향상을 가져왔다고 생각된다.

Table 3. Analysis of surface compositions of Raney Ni catalysts

Catalyst name	Composition of catalyst slurry(wt%)		
Ti 1.0	7.3% Ti	88.1% Ni	4.6% Al
Ti 1.5	8.9% Ti	85.4% Ni	5.7% Al
Co 0.75	1.5% Co	93.6% Ni	4.9% Al
Co 1.0	2.7% Co	89.3% Ni	8.0% Al
Cu 2.0	3.2% Cu	87.3% Ni	9.5% Al
Cu 2.5	6.7% Cu	84.4% Ni	8.9% Al
Cr 1.0	4.0% Cr	84.3% Ni	11.7% Al
Aldrich Raney Ni		95.4% Ni	4.6% Al
Raney Ni		94.2% Ni	5.8% Al

한편, Raney Ni의 입자크기를 Droplet Particle Size Analyzer(Malvern Series 2600)로 측정하였는데, Raney Ni의 평균 입자크기는 11.61 μm 였고 Ti 1.5는 6.5 μm 였다. 따라서 Ti가 효과적인 texture promoter로 작용하였음을 확인할 수 있었고[21], 이와 같은 입자 크기 감소는 앞서 언급한 기공도의 향상에 영향을 준 것으로 사려된다.

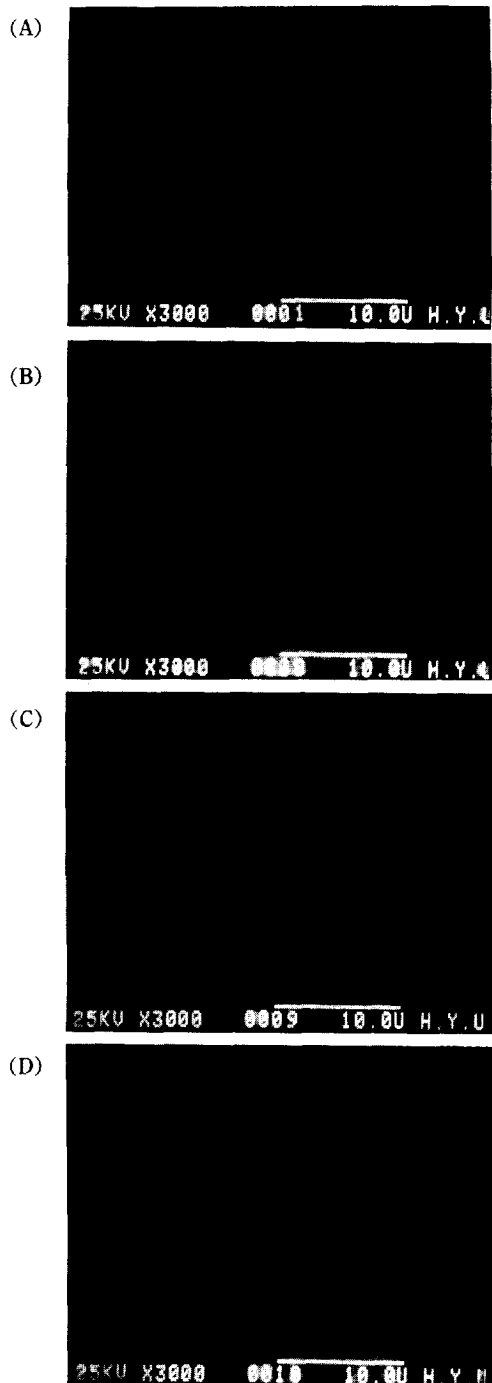
3-6. EDS에 의한 촉매표면 조성 분석

750°C 에서 제조된 Raney alloy와 Raney Ni 촉매표면의 조성을 EDS로 분석한 것이 Table 3인데, Ti 1.0과 Ti 1.5인 경우 모두 starting alloy에 첨가한 Ti/Ni의 무게비보다 훨씬 높은 비로써 촉매표면에 Ti이 존재한다는 결과를 얻었다. 이러한 현상은 Raney Ni에 첨가한 Ti가 주로 촉매표면에 위치한다는 Kenjo[21, 22]의 실험결과와 일치함을 보여줌으로써, 소량의 dopant로 촉매능을 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

한편 Co, Cr, Cu를 첨가한 경우는 Ti과 같은 정도로 dopant가 표면으로 물리지는 않았으나 어느 정도 Ti과 같은 현상이 나타나고 있음을 알 수 있었다.

이런 현상을 EDS 분석 사진으로 살펴본 것이 Fig. 14인데, Ti 1.5일 때가 Ti 1.0보다 Ti입자가 촉매 표면에 조밀하게 분포되어 있는 것을 알 수 있었으며, Cr 1.0과 Cu 2.5에 비해서도 표면에 존재하는 dopant의 양이 상당히 많음을 확인할 수 있었다. 결국, Ti의 이러한 현상은 촉매활성에 긍정적인 영향을 미칠 수 있다는 사실을 벤젠의 수소화 반응과 hydrogen content의 측정 실험을 통하여 알 수 있었다.

또, 본 실험에서 Ti의 함량이 증가할수록 잔류 Al함량이 증가되었는데, 이와 유사한 현상은 Ewe 등[18]의 보고에서도 볼 수 있었다. 그리고 Cu, Cr, Co 1.0인 경우에는 이러한 경향이 훨씬 심화되었는데, 이와 같은 과량의 Al의 잔류는 촉매의 활성화에 좋지 않은 영향을

**Fig. 14. EDS analysis of Ti, Cr and Cu doped Raney Ni.**

- (A) X-Ray image of 1.0 wt% Ti-doped Raney Ni.
- (B) X-Ray image of 1.5 wt% Ti-doped Raney Ni.
- (C) X-Ray image of 1.0 wt% Cr-doped Raney Ni.
- (D) X-Ray image of 2.5 wt% Cu-doped Raney Ni.

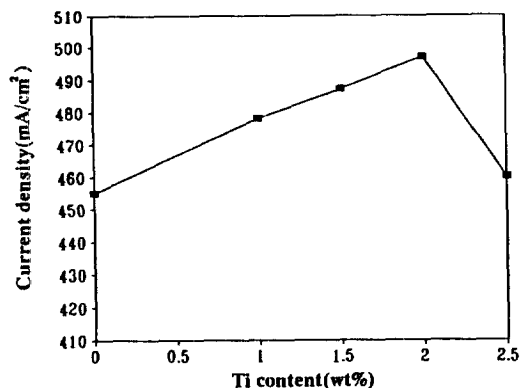


Fig. 15. Effect of Ti contents in Raney alloy on current density.

미칠 수 있음을 앞의 실험을 통하여 추측할 수 있다. 그러나 Lohrberg와 Kohl[23]은 Raney Ni에 잔류하는 소량의 Al은 Ti, Co, Mo 등의 dopant같이 Ni 입자의 재결정화(recrystallization)를 방해하는 역할을 한다고 말하였다. 따라서 이와 같은 보고는 적절한 양의 Al이 촉매격자 내에 잔류함으로써 Raney Ni 촉매의 활성화에 긍정적인 영향을 미칠 수 있음을 의미하는 것으로 생각되며, 이것은 Raney Ni-1의 잔류 Al량과 hydrogen content로 뒷받침 될 수 있다고 사려된다[15].

3-7. 전극 성능 실험

Fig. 15는 10 wt%의 PTFE를 사용하여 제작한 Raney Ni 다공성 수소 전극의 전류 밀도 변화를 Ti 함량에 따라 나타낸 것으로, Ti의 첨가는 전극 성능의 향상을 가져왔고, Ti이 2.0 wt% 부근에서 가장 높은 전류밀도값을 나타냄으로써 Raney Ni에 첨가한 Ti이 전극의 촉매특성능을 향상시켰음을 알 수 있었다. 이와 같이 전극성능이 향상된 이유는 첫째, Fig. 13에서 본 바와 같이 Ti 첨가가 주로 촉매의 primary structure를 증대시킴으로써 수소 가스의 확산을 용이하게 해 주었고, 둘째 촉매입자크기의 감소로 인해 반응 site가 증대되어서 나타난 결과라고 생각한다. 여기서 벤젠의 수소화 반응 및 hydrogen content 측정실험과 전극성능실험에서 최적 Ti의 첨가량에 근소한 차이를 볼 수 있다. 이런 현상이 나타날 수 있는 이유 중의 하나로 촉매제조시 첨가한 Ti이 촉매표면에 TiO_2 로 존재한다는 사실을 들 수 있는데, 왜냐하면 이 TiO_2 의 존재량은 삼상반응인(기-액-고체) 후자의 반응에서 전극의 젖음성(wettability)에 연관되어 전극성능에 영향을 주는 반면[22], 이상반응인(기-고체) 전자의 반응에서는 이와 같은 효과가 나타날 수 없기 때문이다.

4. 결 론

(1) Raney Ni 제조시 Al의 용출 메카니즘은 선택적인 Al용출(selective dissolution)이 지배적이었다.

(2) Dopant 중 Ti이 첨가된 Raney Ni의 촉매능이 가장 뛰어났으며 벤젠의 수소화 반응과 hydrogen content의 측정실험시는 Ti첨가량이 1.5 wt%에서, 전극성능 실험시는 2.0 wt%에서 가장 우수한 촉매능을 보여주었다.

(3) Raney Ni 촉매의 활성화는 수소 전처리 온도에 의해 영향받았다.

(4) 5 wt%의 PTFE 혼합으로 Raney Ni 촉매입자의 효과적인 분산이 이루어졌다.

(5) 촉매 제조시 첨가한 dopant는 촉매표면으로 물리는 현상을 나타냈으며, 이 중 Ti의 이러한 경향이 가장 두드러졌다.

감 사

본 연구는 1990년 국방과학연구소에서 시행한 장기 기초연구 사업의 일환으로 이루어진 바 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Bacon, F. T.: *J. Electrochem. Soc.*, **126**(1), 7c(1979).
2. Kordesch, K. V.: *J. Electrochem. Soc.*, **125**(3), 77c(1978).
3. Ives, D. J. G.: "Fuel Cells", Wiley-interscience, NY, pp. 58-157(1970).
4. Kenjo, T.: *J. Electrochem. Soc.*, **132**(2), 383(1985).
5. Wendt, H. and Plzak, V.: "Electrochemical Hydrogen Technologies"(edited by H. Wendt)Elsevier, Amsterdam, pp. 38-54(1990).
6. Cho, W. I., Cho, J. Y. and Kim, H. J.: *Korean J. Chem. Eng.*, **30**(3), 328(1992).
7. Bond, G. C.: *Surf. Sci.*, **8**, 11(1969).
8. Trasatti, S.: *J. Chem. Soc. Faraday*, **68**, 229(1972).
9. Brown, D. E., Mahmood, M. N., Man, M. C. M. and Turner, A. K.: *Electrochimica Acta*, **29**(11), 1551(1984).
10. Freel, J., Pieters, W. J. M. and Anderson, R. B.: *J. Catal.*, **16**, 281(1970).
11. Wainwright, M. S. and Anderson, R. B.: *J. Catal.*, **64**, 124(1980).
12. Nicolau, I. and Anderson, R. B.: *J. Catal.*, **68**, 339(1981).

13. Konvalinka, J. A., Van O. Effelt, P. H. and Scholten, J. J. F.: *Applied Catalysis*, **1**, 141(1981).
14. Fouilloux, P.: *Applied Catalysis*, **8**, 1(1983).
15. Orchard, J. P., Tomsett, A. D., Wainwright, M. S. and Young, D. J.: *J. Catal.*, **84**, 189(1983).
16. Levy, R. B. and Boudart, M.: *Science*, **181**, 547 (1973).
17. Mund, K., Richter, G. and Von Sturm, F.: *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1(1977).
18. Ewe, H., Justi, E. and Schmitt, A.: *Electrochim. Acta*, **19**, 799(1974).
19. Reynolds, P. W.: *J. Chem. Soc.*, **3**, 265(1950).
20. Tomantschger, K. and Kordesch, K. V.: *J. Power Source*, **26**, 195(1989).
21. Kenjo, T.: *Electrochimica Acta*, **33**(1), 41(1988).
22. Kenjo, T.: *Electrochimica Acta*, **31**(12), 1617(1986).
23. Lohrberg, K. and Kohl, P.: *Electrochimica Acta*, **29** (11), 1557(1984).