수열흡착법을 이용한 나노팔라듐 점코팅 활성화탄 분말의 합성 및 미세조직

김형철 · 한재길^{a,*}

인천대학교 기계시스템공학부, ^a(재)인천테크노파크

Microstructure and Synthesis of Nano Palladium Spot Coated Activated Carbon Powders by Hydrothermal Attachment Method

Hyeong Chul Kim and Jae Kil Han^{a,*}

Department of Mechanical Engineering, University of Incheon, 12-1, Songdo-dong,
Yeonsu-gu, Incheon 406-772, Korea

^aTechnology Convergence Center, Incheon Techno Park, Gaebeo-ro 12, Yeonsu-gu, Incheon, 406-130, Korea

(Received October 18, 2012; Revised October 31, 2012; Accepted November 15, 2012)

Abstract Nano Pd spot-coated active carbon powders were synthesized by a hydrothermal-attachment method (HAA) using PVP capped Pd colloid in a high pressure bomb at 250°C, 450 psi, respectively. The PVP capped Pd colloid was synthesized by the precipitation-redispersion method. PVP capped Pd nano particles showed the narrow size distribution and their particle sizes were less than 8nm in diameter. In the case of nano Pd-spot coated active carbon powders, nano-sized Pd particles were adhered in the active carbon powder surface by HAA method. The component of Pd was homogeneously distributed on the active carbon surface.

Keywords: Spot-coating, Hydrothermal-attachment method, Nanoparticle, Microstructure control

1. 서 론

석유화학 촉매, 수소개질 촉매, 배기가스 정화용 촉매로 사용되는 백금계 희소금속(PGM; platinum group metal, Pd, Pt, Rh, Au)의 가격은 근래에 들어 큰 폭으로 상승하였는데 이는 수요량에 대한 공급량의 부족에 기인하고 있다. 실제 백금과 팔라듐의 예상 매장량은 백금이 8만톤, 팔라듐이 4.6만톤으로 현재 사용량 기준으로 보면 2050년 이상까지 사용할 수 있는 충분한 양임에도 불구하고 매장량이 특정 국가에 한정되어 있고 신성장 동력산업의 핵심 금속으로 미래수요가 급증할 것으로 예측되며 생산국의 생산량을 조절함으로 고가를 유지할 것으로 예상된다. 백금계 금속 중 팔라듐은 주요 사용처로는 자동차의 배기가스 정화장치인 삼원촉매장치를 비롯하여, 석유화학 및 화학공업에서 촉매로 사용되며, 인쇄회로기판 제조 및 플라스

틱 도금, 치과재료, 전자재료 등으로 사용하고 있다[1-2].

나노 팔라듐 입자를 제조 하는 방법은 생산량, 나노 입자의 순도 및 입자의 형태 제어 등의 목적에 따라 콜로이드 합성법, 액상환원법, thermal evaporation, laser ablation, 전기선폭발법 등 화학적, 물리적 공정을 통해 제조한다[3-7]. 팔라듐이 불균질 촉매(heterogeneous catalyst)로 작용하기 위해서는 특정한 지지체에 코팅되어 사용된다. 예를 들어 배기가스 삼원촉매인 경우 Al_2O_3 , SiO_2 , 등의 지지체에 담지 되고 연료전지나 나일론 생산의 원료인 카프로락탐 제조 촉매는 탄소에 담지 되어 사용된다[8-11]. 액상환원법을 사용하는 경우에 고농도의 팔라듐 담지 촉매를 합성 시에 지지체 표면에 코팅된 팔라듐의 금속과 비전도성의 지지체가 존재하여 팔라듐이 금속 소재에 코팅하려는 경향이 커져 팔라듐 입자 크기를 증가시키는 경향을 보인다. 입자 성장과 같은 단점을 제거하기 위한 방법으로 나노

*Corresponding Author : Jae-Kil Han, TEL: +82-32-260-0832, FAX: +82-32-260-0834, E-mail: jkhan@itp.or.kr

콜로이드를 이용하여 지지체에 직접 고착할 수 있는 수열 흡착법(Hydrothermal attachment method)이 고려된다. 수열흡착법은 내부 에너지를 증가시켜 콜로이드의 엔트로피를 증가시키고 안정성을 급격히 감소시켜 점코팅 하는 방식으로 콜로이드의 입자 크기에 크게 의존하며 콜로이드 입자 크기가 점 코팅된 입자 크기와 일치하는 특징을 가지고 있다[12].

본 연구에서는 활성탄 분말에 나노 팔라듐 금속 점코팅을 하기 위해서 합성된 팔라듐 콜로이드를 코팅 전구체로 사용하여 활성탄 분말에 수열흡착법을 사용하여 나노 점코팅(spot coating)된 팔라듐 점코팅된 활성탄 분말을 합성하였다. 나노 팔라듐 점코팅 활성탄 분말의 미세조직은 FE-SEM과 TEM을 이용하여 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 재료

팔라듐 콜로이드를 합성하기 위한 전구체(precursor)로 PdCl_2 (99.0%, Kojima Chem. Co. Ltd)을 사용하였고, 환원제로는 pyrogallol(Sigma Aldrich)을 사용하였다. 팔라듐 콜로이드의 분산성을 향상시키기 위해 표면안정제인 polyvinylpyrrolidone(PVP, MW 40,000, Daejung)를 사용하였으며, 용매는 ethylene glycol(Junsei Co. Ltd)과 탈이온수를 사용하였다.

2.2. 팔라듐 콜로이드의 합성

50,000 ppm의 팔라듐 용액을 제조하기 위해서 8.33 g의 PdCl_2 를 비이커에 넣고 소량의 탈이온수를 넣은 후 진한 염산 5 ml를 첨가하고 가열하여 완전히 녹인 후 volumetric flask에 옮겨 탈이온수로 100 ml 표선까지 채웠다. 5 g의 PVP 분말을 측량하여 100 ml 탈이온수에 넣고 교반하여 PVP 용액을 제조하였다. 5,000 ppm 팔라듐 콜로이드 용액을 합성하기 위해서 10 ml의 팔라듐 용액(50,000 ppm)을 70 ml의 ethylene glycol 용액에 넣고 1.0N HCl과 1.0N NaOH 용액을 이용하여 용액의 pH를 1.0과 12.0으로 두 가지 용액을 만들었다. pH를 조절한 용액은 hot plate에서 잘 교반하면서 5% PVP 용액 10 ml를 천천히 첨가하고 5% pyrogallol 용액을 소량 첨가한 후에 용액을 가열하여 약 85°C로 유지한다. 갈색 용액으로 변하면 20분 정도 유지한 후에 반응용액을 옮겨 냉암소에서 실온까지 냉각한다. 냉각 한 후에 탈이온수로 100 ml를 맞춘다.

2.3. 팔라듐 흡착 분말의 합성

10 wt.% Pd spot-coated 활성탄 분말을 합성하기 위해서, 제조한 5,000 ppm의 팔라듐 콜로이드 용액을 각각 20 ml

Fig. 1. Schematic diagram of high pressure bomb with a long tapered closure.

를 취하고 1.0 g의 활성탄 분말을 그림 1에 나타난 수열합성용 고압반응용기(High pressure bomb, 4744, Parr Instruments, USA)에 넣고 실링한 후에 반응온도를 30°C에서 250°C까지 순차적으로 증가시켜서 포화증기압 하에서 6시간 동안 반응을 진행하였다. 반응이 종결된 후에는 나노 팔라듐 점코팅 활성탄 분말과 용액을 여과하여 분리하고 탈이온수로 여러 번 세척한 후에 전기오븐에서 80°C에서 6시간 동안 건조시켰다. 하소 공정은 질소 분위기로 400°C에서 1시간동안 진행하였다.

2.4. 특성 분석

나노 팔라듐 점코팅 활성탄 분말의 미세조직과 상분석은 SEM(JSM-635F, Jeol)과 FE-SEM(Sirion, FEI, Netherlands)과 XPS(MultiLab. ESCA 2000, Thermo VG Scientific)로 수행하였고 이들 분말의 화학 조성은 EDS(Oxford, UK)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

팔라듐 콜로이드 합성시 pH에 따른 팔라듐 입자의 TEM 이미지를 관찰한 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림 2(a)의 TEM 이미지를 보면, pH가 1.0인 경우, 3 nm 이하의 크기를 갖는 원형의 입자와 20~60 nm 크기를 갖는 팔라듐 입자가 관찰 되었다. pH가 12.0으로 강알칼리성 용액의 경우 TEM 이미지를 보면, 그림 2(b), 3~8 nm 크기를 갖는 원형의 팔라듐 입자를 관찰되었고 입자간의 응집이 없이 잘 분산됨을 관찰하였다. 위의 결과로부터, 강알칼리 용액에서는 Pd^{2+} 이온이 수산화반응을 하여 Pd(OH)_2 를 형성하고 환원제에 의해서 Pd^0 상태인 금속 콜로이드

Fig. 2. TEM micrographs of PVP-Pd colloids depending on the pH; (a) pH=1 and (b) pH=12.

Fig. 3. XRD profile of Pd spot-coated active carbon powder.

를 형성한다. 반면에 강산 용액 분위기에서는 Pd^{2+} 이온이 중간상이 없이 Pd^0 상태인 금속 콜로이드를 형성함으로써 환원반응시에 Pd^{2+} 이온의 콜로이드화 반응과 Pd^{2+} 이온의 Pd^0 금속 콜로이드의 표면코팅반응이 동시에 일어나 팔라듐 콜로이드의 입자 크기가 pH에 크게 영향을 받는 것으로 판단된다.

팔라듐 콜로이드를 이용하여 수열합성법에 의하여 얻어

진 10 wt.% 나노 팔라듐 점코팅 활성탄 분말의 상분석을 하기 위하여 XRD를 수행한 결과를 그림 3에 나타내었다. 탄소의 2는 26.6, 44.7, 54.8, 77.7, 83.9 등에서 피이크가 검출되었고 팔라듐의 2는 40.1, 46.6, 68.1, 82.1, 119.3 (2 θ) 등에서 피이크가 검출 되어 탄소와 팔라듐의 XRD 결과는 JCPDS 7440-44-0(C)와 JCPDS 7440-05-3(Pd)에 일치하였다.

그림 4은 수열합성법에 의한 팔라듐 점코팅 전의 활성탄의 이미지와 코팅 후 나노 팔라듐 점코팅 활성탄의 SEM 이미지를 보여주고 있다. 그림 4(a)의 활성탄 이미지의 경우, 10 μm 이하의 크기를 갖는 작은 활성탄 분말과 100 μm 이상의 크기를 갖는 거대 입자가 혼재되어 있는 활성탄 분말로 평균 입도는 약 59 μm 로 측정되었다. 수열합성법에 의해 점 코팅 후(그림 4(c)), 매우 미세한 팔라듐 입자들이 활성탄 표면에 잘 분산된 SEM 이미지를 보여주고 있고 BS 모드로 측정한 결과 밝게 보이는 팔라듐 입자가 활성탄 표면에 잘 분포됨을 관찰 하였다.

10 wt% 팔라듐 점코팅 활성탄 분말의 SEM과 EDS를 측정한 결과를 그림 5에 나타내었다. 매우 미세한 구형의 입자가 다수 활성탄 표면에 관찰되었고 EDS를 측정한 결

Fig. 4. SEM micrographs of (a) active carbon powder, (b) Pd spot-coated active carbon powders, and (c) BS mode of (b).

Fig. 5. SEM and EDS profile of Pd spot-coated active carbon powders.

Fig. 6. (a) TEM and (b) enlarged TEM Pd spot-coated active carbon powders.

과 팔라듐과 탄소만 검출되었다.

보다 정확한 10 wt% 나노 팔라듐 점코팅 활성탄 분말의 미세조직을 관찰하기 위해서 TEM 분석을 실시하였다 (그림 6). 3~8 nm 크기를 갖는 구형의 팔라듐 입자가 활성탄 표면에 점 코팅 되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 팔라듐 점코팅이 활성탄 표면에 비교적 균질하게 분포하고 있었다. 일반적으로 팔라듐을 분말에 코팅하는 방법은 팔라듐 용액을 첨가하여 코팅하고자 하는 지지체와 잘 혼합한 후에 알칼리 용액을 첨가하여 팔라듐 수화물로 지지체에 침전시킨 후 환원제인 NaBH_4 를 첨가하여 팔라듐을 환원하여 팔라듐을 코팅한다. 본 연구에서 고농도의 나노 팔라듐 콜로이드를 사용하여 금속 콜로이드는 고농도와 고온에서 불안정하여 쉽게 침전되는 특징을 가지고 있다. 이와 같은 성질을 이용하기 위해서 밀폐된 가압반응용기를 사용하여 지지체와 코팅하려고 하는 콜로이드 용액을 넣고 250°C까지 가열하면 내부용매의 증기화로 내부의 압력은 450 psi까지 급격히 증가되어 포화된다. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (ΔG ; Gibbs 자유에너지, ΔH ; 엔탈피, T ; 온도, ΔS ; 엔

트로피) Gibbs 자유에너지 식에 따르면, 흡열반응으로 포화되면 반응용기 용액의 압력이 급격히 증가된 상태로 입자의 충돌횟수는 증가하고 고체인 탄소와 팔라듐의 용해도가 증기 안의 변화는 없는 것으로 간주된다. 즉 탄소입자와 팔라듐 입자의 엔트로피가 증가하고 팔라듐 콜로이드 입자의 용액내 안정성이 감소하여 점코팅 반응을 일으키는 반응으로 엔탈피에너지보다 엔트로피에너지에 더 의존하는 반응으로 판단된다[12]. 콜로이드를 이용한 수열합성법은 용액 내에 코팅할 수 있는 이온 공급원이 없으므로 형성된 콜로이드의 입자 크기가 점 코팅 후의 입자 크기와 동일한 특징을 갖는 것으로 판단된다.

4. 결 론

나노 팔라듐 점코팅 전구체로 팔라듐 콜로이드 용액을 사용하여 활성탄 분말에 수열흡착법으로 나노 팔라듐 점코팅 활성탄 분말을 성공적으로 합성하였다. PVP capped 팔라듐 콜로이드는 PdCl_2 와 PVP를 사용하여 침전-재분산

법에 의해서 합성하였다. 활성탄 분말과 PVP capped 팔라듐 콜로이드를 고온압력반응용기에 넣고 250°C에서 6시간 동안 반응시켜 나노 팔라듐 점코팅 활성탄 분말을 얻었다. 합성된 나노 팔라듐 점코팅 활성탄 분말을 SEM, TEM 관찰을 통해 3~8 nm 입자크기를 갖는 구형의 팔라듐 입자가 활성탄 표면에 점코팅되어 있고 잘 분산되어 있음을 관찰하였다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 인천대학교 학술연구비 지원을 받아 수행 되었습니다.

참고문헌

- [1] U.S. Geological Survey 2009, Mineral Commodity Summaries, January 2011.
- [2] Johnson Matthey Platinum 2011 Interim Review.
- [3] G. M. Shi, J. K. Han, Z. D. Zhang and B. T. Lee: Sur. Coat. Tech., **195** (2005) 333.
- [4] J. Niu, J. Sha and D. Yang: Physica, E **23** (2004) 131.
- [5] M. Cantoro, N. Coppede, A. Camposeo, F. Cervelli, F. Fusco, M. Allegrini and E. Arimondo: Surf. Coat. Tech., **180-181** (2004) 591.
- [6] G. H. Lee, J. H. Park, C. K. Rhee and W. W. Kim: J. Ind. Eng. Chem., **9** (2003) 71.
- [7] J. Ma, Y. Ji, H. Sun, Y. Chen, Y. Tang, T. Lu and J. Zheng: Appl. Surf. Sci., **257** (2011) 10483.
- [8] B. Veisz, L. Tóth, D. Teschner, Z. Paál, N. Györfy, U. Wild and R. Schlögl: J. Mol. Cat. A **238** (2005) 56.
- [9] Q. Hu, J. Pang, N. Jiang, J. E. Hampsey and Y. Lu: Micro. Mesoporus Mater., **81** (2005) 149.
- [10] J. B. Grimm, J. P. Stables and M. L. Brown: Bio. Med. Chem., **11** (2003) 4133.
- [11] R. Zukerman, L. Vradman, M. Herskowitz, E. Liverts, M. Liverts, A. Massner, M. Weibel, J. F. Brillhac, P. G. Blake-man and L. J. Peace: Chem. Eng. J., **155** (2009) 416.
- [12] H. C. Kim and J. K. Han: J. Kor. Powd. Met. Inst., **18** (2011) 546 (Korean).