

A study on the Ni formation by reduction of NiO nano crystals

Chang-Sam Kim and Seung-Min Kang^{*,†}

Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

^{*}Department of Advanced Materials Science and Engineering, Hanseo University, Seosan 356-820, Korea

(Received September 29, 2009)

(Revised October 7, 2009)

(Accepted October 12, 2009)

Abstract The Ni formation behavior from the reduction of NiO nano crystals in the H₂/N₂ gas mixtures. The NiO nano crystals were synthesized by heat-treating nickel nitrate(Ni(NO₃)₂·6H₂O) in the air at 500°C, and had an octahedral shape and the particle size of 200~500 nm. The NiO nano-crystals had well-developed (111) planes which is hardly formed in normal synthetic conditions. The reduction process was carried out at 300 and 600°C for 15 and 60 minutes, respectively. When the NiO nano-crystals were reduced at 300°C, the Ni particles sustained the same octahedral shape as NiO, while Ni particles were to agglomerate at 600°C.

Key words NiO nano-crystals, Ni particles, Reduction, Particle shape, Growth behavior

NiO 나노 결정의 환원 반응에 의한 Ni 형성 거동에 관한 연구

김창삼, 강승민^{*,†}

한국과학기술원, 서울, 136-791

^{*}한서대학교 신소재공학과, 서산, 356-820

(2009년 9월 29일 접수)

(2009년 10월 7일 심사완료)

(2009년 10월 12일 게재확정)

요약 NiO 나노 결정을 수소 분위기에서 환원시켜 Ni 금속이 형성되는 거동에 대하여 고찰하였다. NiO 나노 결정은 Ni(NO₃)₂·6H₂O를 열처리하여 얻었고, 200~500 nm의 입도와 정 팔면체의 형상을 나타내었다. 이 결정은 일반적인 합성조건에서는 잘 형성되지 않는 불안정 상태인 불안정상태인 (111)면이 발달한 결정체였다. 환원은 300과 600°C에서 15분과 60분 간 수행하였다. NiO 결정의 환원은 불안정한 (111)면에서 우선적으로 일어나기 시작하였으며, 300°C 환원에서는 팔면체 형상을 유지하면서 Ni로 환원되었다. 600°C 환원에서는 팔면체 결정의 facet 면이 사라지고, 인접한 결정립들 간의 neck가 형성되면서 Ni 상의 입자로 응집되어가는 것을 확인하였다.

1. 서론

NiO의 환원반응(NiO + H₂ → Ni + H₂O)은 Ni 광상으로부터 Ni을 얻어내는 분야 뿐 아니라, 촉매 반응 분야에 있어서도 기술적으로 중요한 의미를 갖는다[1, 2]. 또한, 전이 금속의 환원에 있어서 수소에 의한 NiO의 환원 반응은 표면에서 single-stage transformation 거동을 보이기 때문에 산화물의 환원반응에 있어서 반응 모델이 되기도 하며 또한, Ni은 수소를 수소이온으로 분해하는 촉매로 사용되기 때문에 NiO의 환원반응 연구가 많이

수행되었다[3-5].

NiO(nickel oxide)는 암염(Rock-salt) 구조를 가지며, 환원하여 금속 Ni을 이용한 수소의 분해를 촉진시키는 촉매나 가스 센서로 응용되고 있다[4-6]. Ni이 촉매나 가스센서로 사용될 때, Ni의 입자 크기나 형상은 성능에 큰 영향을 미친다. 그러므로, Ni 상의 환원된 상태가 모상인 NiO 상의 형상에 어떠한 영향을 받는가를 고찰하는 것은 결정이 형태학적 관점에서 뿐만 아니라, 실질적인 응용면에서도 중요한 의미가 있다.

본 연구에서는 Ni(NO₃)₂·6H₂O로부터 합성한 팔면체 형상을 갖는 NiO 나노 결정[7]을 환원하여 Ni 입자를 합성하였고, 산화물의 환원 기구가 NiO 나노 결정과 생성되는 Ni 결정상에 미치는 영향과 생성되는 Ni상의 형성 거동에 대하여 고찰 하였다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-41-660-1446

Fax: +82-41-688-1343

E-mail: smkang@hanseo.ac.kr

2. 실험

Nickel nitrate($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)(Terio, 4 N)를 증류수에 용해시켜 건조하여 얻어진 시료를 공기 중에서 승온 속도 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 500°C 에서 5시간 동안 열처리하여 얻어진 NiO 나노 결정을 환원용 모상으로 사용하였다. 얻어진 시료에 대하여 수소 가스를 질소와 혼합하여(혼합비 5% H_2/N_2) 20 ccm으로 흘려주어 환원 분위기를 형성하여, 300와 600°C 에서 각각 15분, 60분간 환원시켰다. 환원 반응은 로내의 온도 분포가 비교적 균일하도록 설계된 금속 합금재 관상로서, 직경은 약 3인치, 가열 영역은 약 300 mm의 사양의 로를 사용하였고, 세라믹스 boat를 용기로 사용하였다.

환원된 시료에 대하여 X-선 회절 분석을 행하여 Ni상의 형성을 확인하였으며, 주사전자현미경을 이용하여 미세 구조를 분석하고, Ni의 환원 거동을 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 500°C 에서 열처리하여 얻은 시료의 XRD 패턴이다. NiO 상만이 관찰되었고 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 상이나 그 외의 2차상에 의한 피크는 관찰되지 않았다.

Fig. 2는 500°C 에서 열처리한 시료의 주사전자현미경 사진으로 FCC 구조가 준안정상태에서 가지는 (111)면이 발달한 팔면체의 전형적인 모양이었으며, (111)면의 표면에서는 삼각형 모양의 pit 형태가 관찰되었다. 이러한 pit은 (100)면과 (110)면과 같이 열역학적으로 안정한 면들에 의해서 형성된 facet이 나타난 것으로 해석할 수 있다. 이는 FCC 구조를 가지는 전이금속 산화물의 (111)

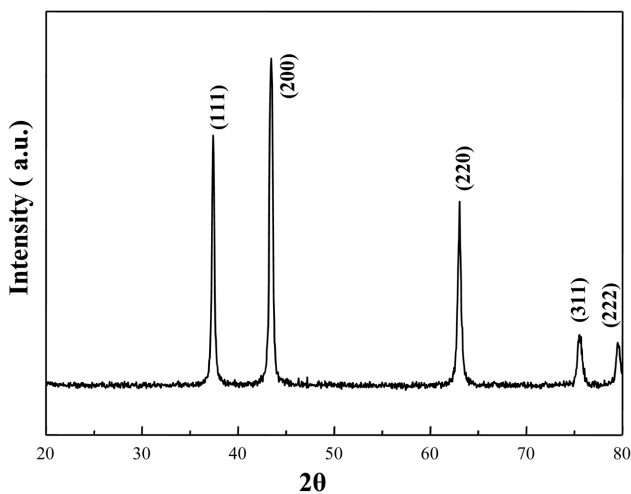


Fig. 1. The XRD pattern of the NiO nano crystals obtained by heat treatment of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at 500°C .

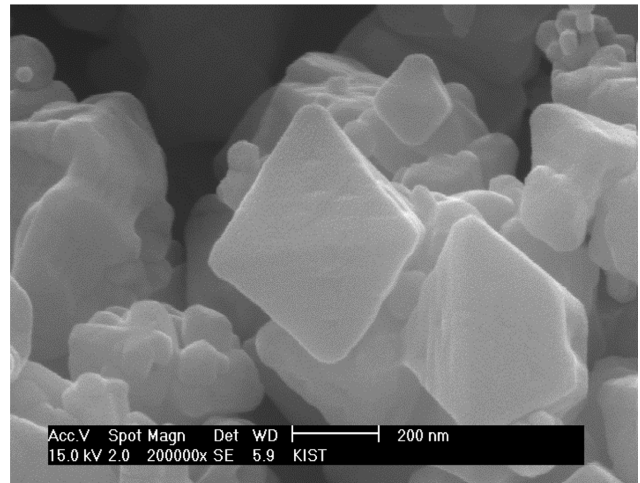
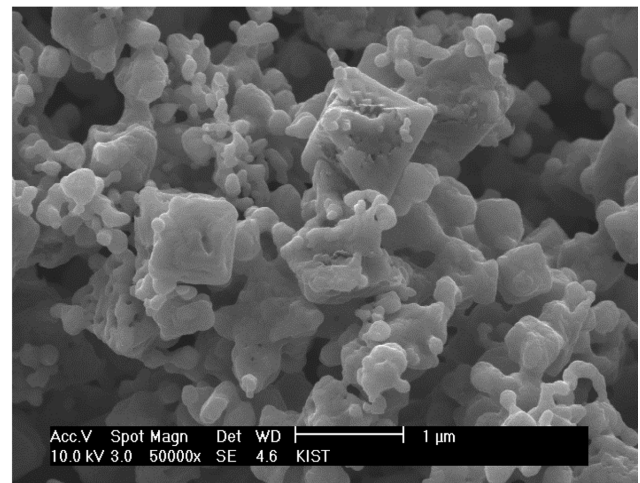
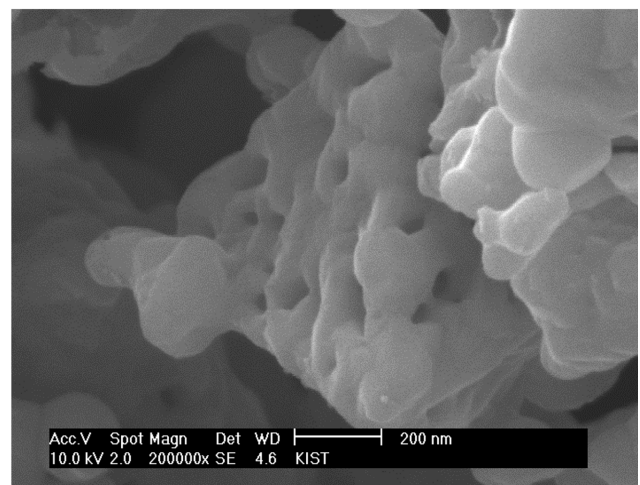


Fig. 2. SEM micrograph of NiO nano crystals synthesized by heat treatment at 500°C for 5 hours.



(a)

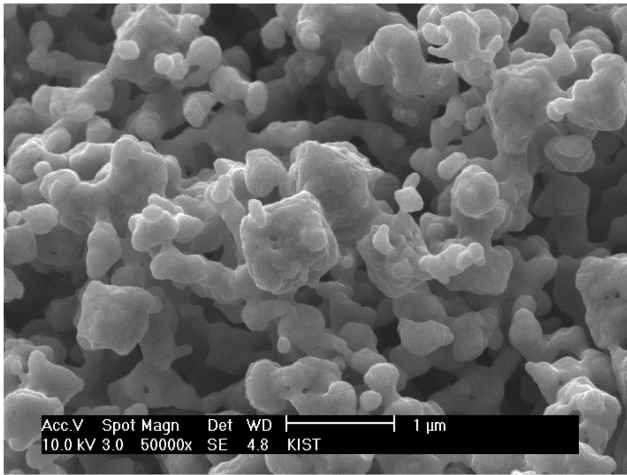


(b)

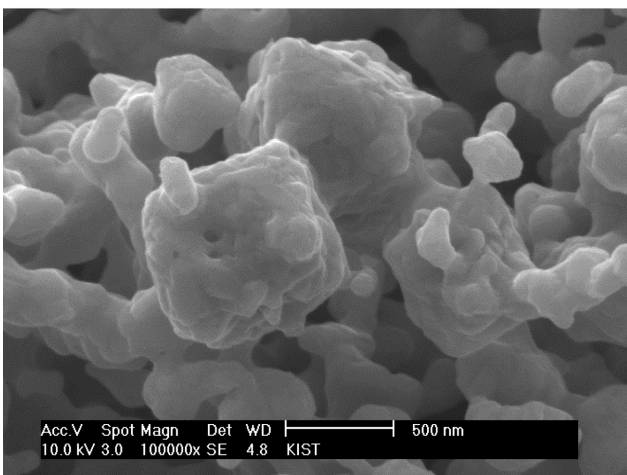
Fig. 3. SEM micrographs of NiO nano crystals after reduction in N_2/H_2 gas mixtures at 300°C for 15 minutes. In (b), nano-scale pores having hexagonal shape were formed on (111) face.

면은 금속원자층과 산소원자층이 교차적으로 적층되어 있기 때문에 높은 정전기적 에너지를 가지며, 따라서, 매우 불안정한 면이라는 보고[8]가 이를 뒷받침하고 있다. 최근까지도 압연 구조의 금속산화물(NiO, CoO, MnO, MgO)들에서 정전기적으로 극성을 띠는 (111)면의 형성과 소멸에 대해서 실험적으로나 이론적으로 규명하려는 많은 연구가 있었다[9, 10].

Fig. 3과 4는 각각 300°C에서 15분간과 60분간 환원된 NiO에 대한 SEM 사진이다. Fig. 3(a)에서 보면 모서리보다 표면에서부터 환원반응이 시작됨을 알 수 있으며, 불안정한 상태의 (111)에서의 반응이 급격히 일어남을 알 수 있었다. 보다 확대하여 본 (b)사진에서는 (111)면에서의 환원 반응의 결과 팔면체의 형상은 유지되고 있으면서 다공



(a)



(b)

Fig. 4. SEM micrographs of NiO nano crystals after reduction in N_2/H_2 gas mixtures 300°C for 60 minutes. In (a) and (b), the neck formation was observed due to the longer reduction time comparing to Fig. 3 sample. The truncation of the octahedral shape of the NiO nano crystals was proceeded at this time and the crystal structure was changed to cubic form.

성 나노 결정이 형성되었음을 확인할 수 있다.

J. A. Rodriguez 등은 NiO의 환원 과정에 대한 보고에서 산소(O)의 공공에 의한 H_2 분자의 분해로부터 발생하는 수소 원자들이 결합된 산소와 결합하게 되어 H_2O 분자를 형성하면서 Ni 원자들이 최밀 충전 구조를 형성하게 된다고 보고된 바 있다[3]. 즉, [111]면 방향으로 형성된 Ni 층과 O층의 적층 구조를 하고 있기 때문에, 층간 결합이 상대적으로 [100]방향이나 [110]방향보다는 약하고, 따라서 NiO와 같은 산화물의 경우에는 (111)면이 잘 형성되지 않으며, 형성되어도 불안정한 상태에 있어 곧 사라지게 되고, 이는 O의 공공을 생성할 수 있게 되며 이러한 (111)면에서의 환원 반응은 “Interface Controlled Model”로 설명할 수 있다는 것이다.

Fig. 4의 SEM 사진에서 보면, Fig. 3의 경우보다 시간을 길게 하여 환원시킨 것으로, Fig. 4의 (b)에서와 같이 입방체의 결정으로 결정 구조 모양이 변화됨을 알 수 있다. 또한, 입방체들 각각은 얇은 박막이 층층으로 쌓여 있는 듯한 형상을 하고 있는데, 이는 NiO가 Ni로 환원되면서, 매우 안정된 (100)면이 발달하면서 Ni상이 형성되었음을 알 수 있다. 이러한 현상은 Fig. 5의 광학현미경 사진을 통하여 보다 용이하게 알 수 있는데, 매우 평활한 면이 물결치듯이 발달하면서 형성되었음을 관찰할 수 있다. 이는 Ni상이 형성될 때, Ni 원자들이 매우 충분한 시간을 가지면서 최밀충진 구조를 형성하면서, 결정이 성장하는 듯한 거동을 보이는 것으로서, 안정된 (100)면이 발달하고 아울러 (110)면이 매우 빠르게 성장하게 됨으로서 계단을 형성하게 된다고 고찰할 수 있다. 사진에서 보이는 많은 줄무늬가 발달한 것은 [100] 방향으로의 결정 성장이 매우 빠르고 급속히 진행되어 형성되는 Ni 결정의 성장 특성을 반영한 것으로서, 성장 시 온도 또는 원자들의 농도차로 인한 성장 속도의 차이에

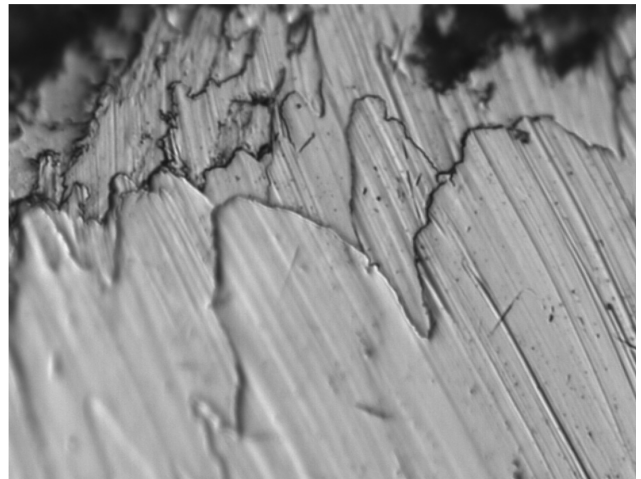


Fig. 5. The optical micrograph of Ni phase from Ni phase formed after the NiO reduction process ($\times 500$).

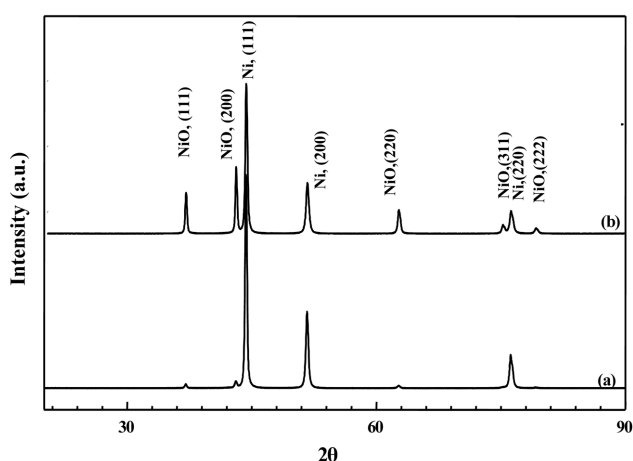
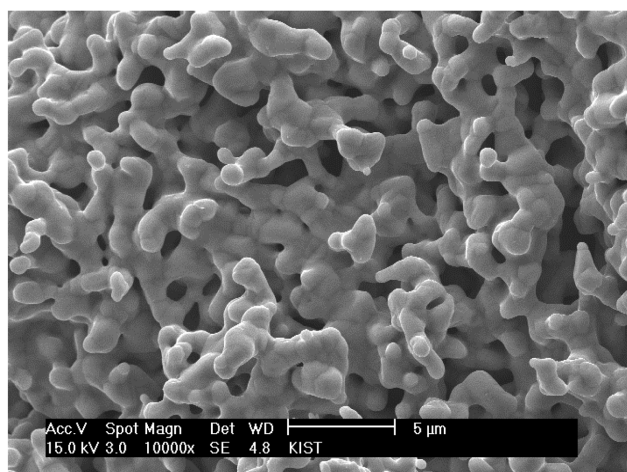


Fig. 6. XRD pattern for Ni phase formed by reduction of NiO nano crystals in the 5% H_2/N_2 atmosphere (a) at 300°C for 60 minutes and (b) at 300°C for 15 minutes.

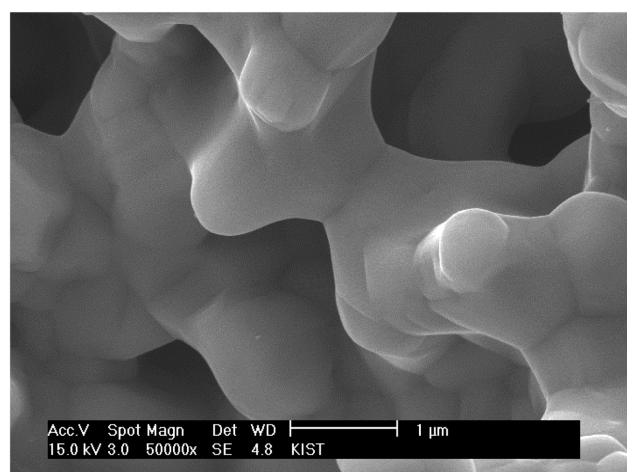
의한 결함이 생성된 것으로 판단된다.

Fig. 6에 환원된 NiO에 대한 XRD(X-ray Diffractometry) 분석 결과를 나타내었다. Fig. 6의 (a)는 300°C에서 60분 동안 환원시킨 것이며, (b)는 동일 온도에서 15분 동안 환원시킨 것으로서, 300°C에서는 시간이 길어짐에 따라 NiO의 환원이 더욱 잘 되고 있음을 알 수 있다. XRD peak 분석에서는 Ni상과 NiO상 이외의 다른 2차상의 생성은 관찰 되지 않았다. 또한, 15분의 시간 동안은 환원의 초기 단계로서 Fig. 3에서와 같이 팔면체의 결정상이 유지되고 있으면서, (111)면의 표면에서만 환원반응이 일어났음을 알 수 있었다.

600°C에서 15분 동안 환원시킨 시료에 대하여 SEM 관찰한 사진을 Fig. 7에 그리고 60분 동안 행한 결과를 Fig. 8에 각각 보였다. Fig. 7과 Fig. 8에서 보듯이 NiO

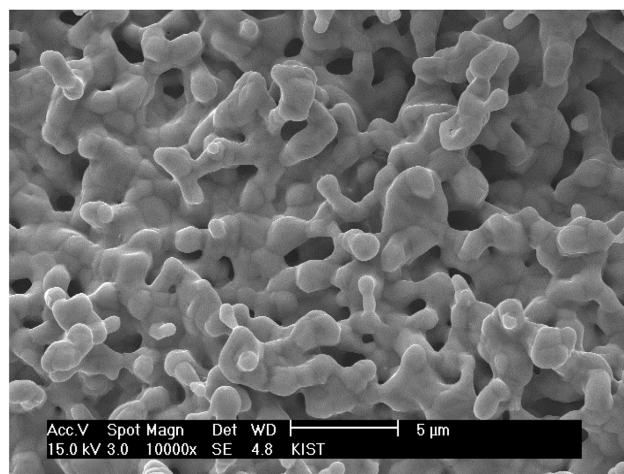


(a)

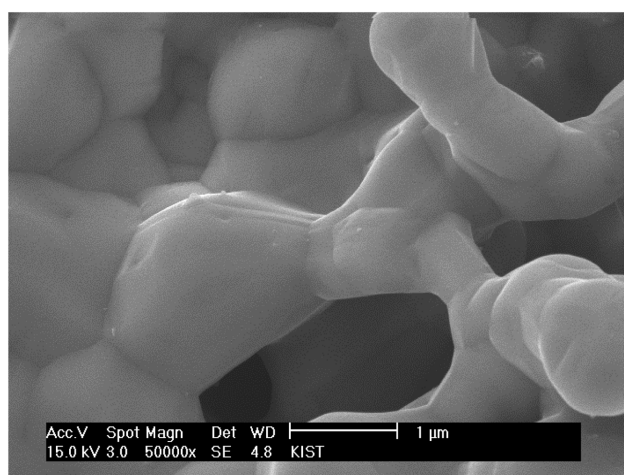


(b)

Fig. 7. SEM micrographs of NiO nano crystals after reduction in N_2/H_2 gas mixtures at 600°C for 15 minutes. A 2-dimensional necking morphology in (a) and sintered body of Ni phase as generally observed in the initial stage of sintering process in (b) were obtained.



(a)



(b)

Fig. 8. SEM micrographs of NiO nano crystals after reduction in N_2/H_2 gas mixtures at 600°C for 60 minutes. Grain growth was activated more than one shown in the Fig. 7(a) and the size of grains were more larger than that. Necking dimension was more larger than one shown in the Fig. 7 in (b).

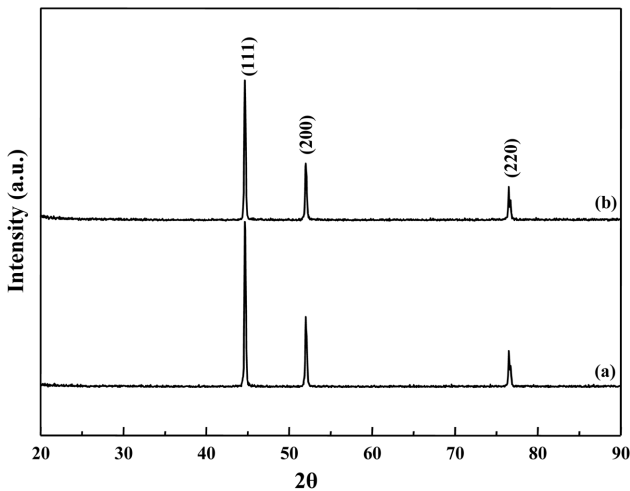


Fig. 9. The XRD pattern of Ni phase formed by reduction of NiO nano crystals 5% H_2/N_2 atmosphere. (a) at 600°C for 15 minutes and (b) at 600°C for 60 minutes.

상의 환원 결과 생성된 Ni 상들은 이미 결정의 형상은 잃어버렸으며, 거의 소결된 것과 같은 거동을 나타내었다. 15분 동안 환원시킨 경우에는 입자들 간에 형성되는 neck의 폭이 60분 동안 환원시킨 결과보다는 적었다. 이는 600°C의 동일 온도에서 시간이 길어질수록 결정립의 성장이 일어나며, neck를 통한 물질이동이 더욱 활발히 일어나게 되어 입계성장하는 결과로 나타난 것으로 사료된다. 또한, 고온에서의 NiO로부터 Ni로의 환원 과정은 우선 기공의 형성, 부피의 수축, 약간의 입계 성장과 함께 열적 부식(surface roughening)이 수반된다고 보고된 바 있는데, 본 연구에서의 결과와 부합되고 있음을 알 수 있다[11-13].

Fig. 9에 600°C에서 15분 동안 환원시킨 시료와 60분 동안 환원시킨 시료에 대하여 XRD 분석한 결과를 보였다. Ni상만이 관찰되었으며, 고온에서의 환원으로 인하여 시간과 관계없이 NiO가 모두 Ni 상으로 환원되었음을 알 수 있었다.

4. 결 론

NiO 나노결정에 대하여 300°C와 600°C에서 환원하여 Ni 상을 제조하였다. 환원 과정에서의 거동에 대하여 미세구조를 분석하였으며, 환원 과정의 초기 단계에서의 거동에 대하여 고찰하였다. 300°C에서 15분 동안 환원 과정을 통하여 환원의 초기단계에서는 (111)면에서의 반응이 활발하게 일어나고, 더욱 반응이 진행되면, 팔면체의 나노 결정 형상은 입방체의 모습을 갖추었으며, 온도가 높아지면, Ni상의 소결과정이 수반되어 입계 성장하는 양상을 보임을 알 수 있었다.

또한, 팔면체의 NiO 나노 결정의 형상을 그대로 유지한 상태로 Ni 상으로 환원될 경우 다공성의 Ni 촉매를 얻어낼 수 있는 가능성을 얻어내었으며, 이는 NiO 나노 결정의 크기와 형상을 조절하는 것이 중요 요인이 됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] S. Doppiu, V. Langlais, J. Sort, S. Surinach, M.D. Baro, Y. Zhang, G. Hadjipanayis and J. Nogues, "Controlled reduction of NiO using reactive ball milling under hydrogen atmosphere leading to Ni-NiO nanocomposites", *Chem. Mater.* 16 (2004) 5664.
- [2] H. Yan, C.F. Blanford, B.T. Holland, M. Parent, W.H. Smyrl and A. Stein, "A chemical synthesis of periodic macroporous NiO and metallic Ni", *Adv. Mater.* 11 (1999) 1033.
- [3] J.A. Rodriguez, J.C. Hanson, A.I. Frenkel, J.Y. Kim and M. Perez, "Experimental and theoretical studies on the reaction of H_2 with NiO: role of O vacancies and mechanism for oxide reduction", *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 347.
- [4] S. Berchmans, H. Gomathi and G.P. Rao, "Electrooxidation of alcohols and sugars catalysed on a nickel oxide modified glassy carbon electrode", *J. Electroana. Chem.* 394(1-2) (1995) 267.
- [5] B. Alcock, Baozhen Li, J.W. Fergus and L. Wang, "New electrochemical sensors for oxygen determination", *Solid State Ionics* 53 (1992) 39.
- [6] A. Aronin, G. Abrosimova, S. Bredikhin, K. Matsuda, K. Maeda and M. Awano, "Aging of the NiO-YSZ working electrode of the electrochemical cell for NO decomposition", *J. Cer. Soc. Jap.* 110(8) (2002) 1284.
- [7] C.S. Kim, D.S. Cheong and S.M. Kang, "A study on the growth behavior of NiO crystals synthesized by a solid state reaction", *J. Kor. Cryst. Growth Cryst. Technol.* 19 (2009) 184.
- [8] A. Barbier, C. Mocuta and G. Renaud, "Structure, transformation, and reduction of the polar NiO (111) surface", *Phys. Rev.* 62 (2000) 16 056.
- [9] M. Cowley, "Surface energies and surface structure of small crystals studied by use of a stem instrument", *Surf. Sci.* 114 (1982) 587.
- [10] P.M. Oliver, G.W. Watson and S.C. Parker, "Molecular-dynamics simulations of nickel oxide surface", *Phys. Rev. B* 52 (1995) 5323.
- [11] A. Matsuda, S. Akiba, M. Kasahara, T. Watanabe, Y. Akita, Y. Kitamoto, T. Tojo, H. Kawaji, T. Atake, K. Koyama and M. Yoshimoto, "Fabrication of ferromagnetic Ni epitaxial thin film by way of hydrogen reduction of NiO", *Thin Solid Films* 516 (2008) 3873.
- [12] A. Szekely, C.I. Lin and H.Y. Sohn, "A structural model for gas-solid reaction with a moving boundary-V an experimental study of the reduction of porous nickel-oxide pellets with hydrogen", *Chem. Eng. Sci.* 28 (1973) 1975.
- [13] T.A. Utigard, M. Wu, G. Plascencia and T. Marin, "Reduction kinetics of goro nickel oxide using hydrogen", *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 2061.