

열처리 방법으로 탄소나노튜브에 백금 나노입자의 담지

이 창 호* · 김 희 연** · 유 승 곤***

<국문초록>

이 연구의 목적은 열처리 방법으로 탄소나노튜브에 백금나노 입자를 담지하는 것이다. 이 목적을 달성하기 위해서 염화백금산 수용액으로부터 hexachloro platinate(IV)를 탄소나노튜브에 흡착시킨 후 환원제를 사용하지 않고 질소분위기에서 400℃로 열처리 하여 백금 나노입자를 담지 시켰다. 탄소나노튜브에 흡착된 hexachloro platinate(IV)의 함량은 UV-visible spectrophotometer를 사용하여 정량하였고, 탄소나노튜브에 담지된 백금 나노입자 존재와 분산을 확인하기 위해서 열중량분석, X-ray 회절분석, 투과전자현미경 관찰을 수행하였다. hexachloro platinate(IV)를 흡착시킨 탄소나노튜브를 환원제를 사용하지 않고 질소분위기에서 400℃에서 열처리하면 2 nm 이하의 백금 나노입자가 균일하게 분포되었다. 한편, 800℃에서 열처리한 경우에는 백금입자들이 상호 응집현상이 발생하여 백금 입자의 크기가 커지고 분산이 균일하지 못했다. 따라서 hexachloro platinate(IV)를 탄소나노튜브에 흡착시킨 후 질소분위기에서 400℃의 간단한 열처리를 통해서 백금 나노입자를 담지시킬 수 있었다.

주제어 : 백금나노입자, 탄소나노튜브, 환원제, 직접메탄올 연료전지

* 충남대학교 화학공학과 화학공학전공 042)821-7672

** 한국에너지기술연구소 촉매연소연구센터 선임연구원 042)860-3613

*** 교신저자 : 유승곤(skryu@cnu.ac.kr) 충남대학교 화학공학과 교수 042)821-5682

I. 서 론

1. 연구의 목적 및 필요성

석유 에너지 고갈 위기와 환경 문제에 직면하게 되면서, 새로운 에너지 개발에 관심이 높아지고 있으며, 휴대용기기의 고용량화, 경량화 등으로 인하여 차세대 전원으로 환경 친화적인 연료전지가 주목을 받고 있다. 연료전지(Fuel Cell)는 물의 전기 분해 반응의 역반응을 이용한 것으로 연료 중의 수소와 공기 중의 산소를 각각 전기 화학적으로 산화 및 환원 반응시켜 화학적 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 발전장치이다(A. Mcdougall, 1976). 특히 연료전지 중 직접 메탄올 연료전지(DMFC : direct methanol fuel cell)는 휴대용 전원으로 각광받고 있으며, 상온 상압에서 메탄올을 직접 연료로 사용할 수 있고 시스템 또한 간단하다(박수진, 2006; 김상경 외, 2004). 그렇지만 DMFC는 전극 물질인 귀금속 촉매인 백금 사용량이 많은 것이 문제점이다. 이를 해결하기 위해서 비표면적이 크고, 전기전도도가 우수한 탄소재료에 소량의 백금을 효율적으로 담지하는 방법이 연구되고 있다(남기돈 외, 2006; F. Gloaguen et al, 1997). 탄소재료로는 활성탄, 카본블랙, 탄소나노튜브 등이 사용되고 있다. 최근에 탄소나노튜브에 대한 연구가 여러 응용 분야에 걸쳐 활발히 이루어져 오고 있는데, 이는 탄소나노튜브가 갖는 우수한 전기적, 물리적, 기계적 특성 때문이라고 할 수 있다. 특히 DMFC 전극 성능을 향상시키기 위해서 탄소나노튜브를 지지체로 사용하여 백금 입자를 나노미터 크기로 균일하게 분산시키기 위한 연구들이 많이 수행되고 있다(Xuguang Li 외, 2006; Nathalie Job et al, 2006). DMFC 전극의 용량을 향상시키기 위하여 탄소재료에 백금을 담지시키는 방법에는 여러 가지가 있다. 이들은 크게 함침법, 침전법, 이온교환법, 콜로이드법 등이 사용되고 있다(Xuguang Li et al, 2006). 그 중에서 가장 많이 사용하고 있는 방법은 NaBH_4 , HCHO 등의 환원제를 사용하는 함침법이다(김용환 외, 2006; King-Tasi jeng et al, 2006). 그러나 함침법은 복잡하고 값비싼 환원제를 사용하므로 경제적이지 못한 단점이 있다.

2. 연구 목적

이 연구의 목적은 이전에 발표된 연구 방법보다 더 간단하고 환원제를 사용하지 않고도 효과적으로 나노크기 백금 입자를 균일하게 담지한 탄소나노튜브를 개발하는데 목적이 있다. 이 목적을 달성하기 위해서 1) 염화백금산을 물에 녹이고 환원제를 첨가하지 않은 상태에서 이 수용액에 탄소나노튜브를 넣어 hexachloro platinate(IV) $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 를 흡착시킨 후, 2) PtCl_6^{2-} 가 흡착된 탄소나노튜브를 건조 후 질소 분위기에

서 가열하면서 백금 나노입자만 균일하게 분포된 탄소나노튜브를 얻고 그의 특성을 확인하려 하였다. 백금화합물 혹은 백금입자의 변화와 분해를 조사하기 위하여 열중량분석(TGA), 백금입자의 존재와 분산을 확인하기 위하여 X-ray 회절분석(XRD), 투과전자현미경(TEM) 관찰이 수행되었으며, 백금 입자의 담지로 인한 탄소나노튜브의 미세공도 변화를 조사하기 위하여 77K에서 질소흡착에 의한 등온흡착곡선이 측정되었다. 또한 공업교육적인 측면으로 학부 실험에서 활용하는 방안에 대해서 살펴보았다.

II. 연구방법

1. 실험재료

본 연구에 사용된 탄소나노튜브는 평균직경이 10~15 nm의 다중벽 탄소나노튜브 ((주) 일진나노텍, 한국)이며, 백금 입자의 원천으로는 염화백금산 ($H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$, $x=5.7$ Kojima Chemical, Japan)을 사용하였다. Table 1에 실험에 사용된 탄소나노튜브의 특성치를 제시하였다.

<Table 1> Properties of carbon nanotube.

Property	Value	Test Method
Diameter	10 ~ 15 nm	HR - TEM
Length	10 ~ 20 μ m	SEM
Purity	95 wt %	TGA, SEM, HR - TEM
Bulk Density	0.1 g/cc	Tapping Method
BET specific surface area	200 m^2/g	BET (ASAP 2010)

2. 실험절차

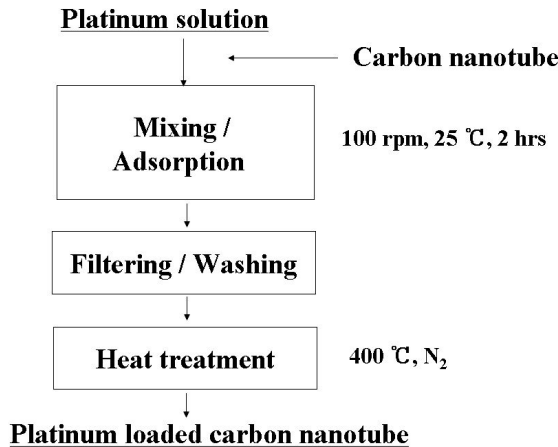
가. 시간에 따른 탄소나노튜브의 $PtCl_6^{2-}$ 의 흡착능력

탄소나노튜브에 백금을 담지하기 위한 선행 실험으로 탄소나노튜브의 시간에 따른

PtCl₆²⁻의 흡착능력을 실험하였다. 염화백금산을 물에 녹여서 백금함량을 500 ppm 으로 조절한 후 이 용액 20 ml에 탄소나노튜브 0.1 g 을 넣은 후 상온에서 100 rpm 으로 교반시간을 변수로 주어서 교반시킨다. 흡착이 진행된 후, 여과하고 UV-visible spectrophotometer를 사용하여 여액에 존재하는 PtCl₆²⁻ 양의 흡광도를 측정하고, 이를 표정곡선에 대입하여 탄소나노튜브의 시간에 따른 PtCl₆²⁻의 흡착능력을 살펴보았다.

나. 탄소나노튜브에 백금나노입자의 담지

본 연구에서 시도된 시험절차를 Fig. 1에 간략하게 도시하였다. 30 wt%의 백금이 담지된 탄소나노튜브를 제조하기 위하여 0.806g의 염화백금산을 물에 녹인 후 탄소나노튜브 0.7g을 넣고 상온에서 2시간동안 교반시키면서 PtCl₆²⁻를 흡착시킨다. 흡착이 끝난 수용액을 여과하고 탄소나노튜브를 초순수 증류수로 수차례 세척한 후 80℃에서 24시간 건조시켜 PtCl₆²⁻가 흡착된 탄소나노튜브를 준비하였다. PtCl₆²⁻가 흡착된 탄소나노튜브를 질소분위기에서 약 800℃ 까지 가열하면서 백금 이온이 분해되는 과정을 살펴본 후, 온도 상승에 따라 중량 감소가 발생한 곳에서 시료를 꺼내어 X-ray 회절분석(Regaku, D/MAX2000 Ultima/PC)을 실시하였다. X-ray 회절분석은 Cu-Kα, 40 kV/40 mA 조건으로 35°<2θ<85° 범위에서 5°/min의 주사속도로 실시하였다.



[Fig. 1] Flow diagram of platinum nanoparticles loading on carbon nanotube.

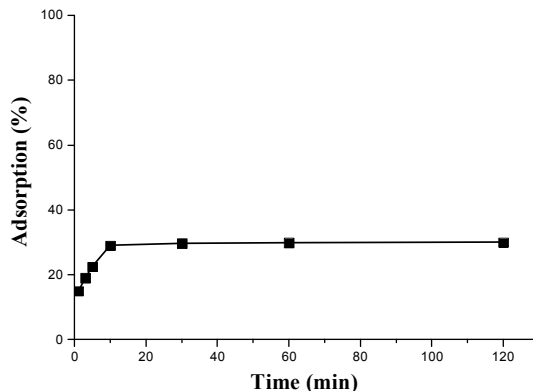
최적 온도에서 채취된 시료들에 대한 투과전자현미경(TEM, JEOL, JEM-2010)분석을 수행하여 백금 입자의 크기 및 분산을 파악하였다. 또한 시료들의 기공에 대한 구조적 특성을 살펴보기 위하여 질소등온흡착곡선(Micromeritics ASAP-2010)을 측정하였다. 실험 전 모든 시료는 473K의 온도에서 잔류압력이 10⁻⁷ torr 이하가 될 때 까지 12

시간 이상 완전 탈기 한 후 질소흡착을 실시하였다. 질소 흡착은 77K에서 수행되었으며, 상대압력 (P/P_0)이 1에 근접할 때까지 단계적으로 질소를 소량씩 주입한 다음 충분한 흡착시간을 주어 평형상태에 이르도록 함으로 실시하였다. 이로부터 얻은 각각의 흡착제에 대한 질소 흡착 등온선으로부터 BET 비표면적 (m^2/g), 총세공부피 (cc/g), 미세공부피 (cc/g), 및 평균세공반지름 (\AA)을 구하여 백금 나노입자를 담지한 탄소나노튜브의 특성을 분석하였다.

III. 연구결과 고찰

1. 시간에 따른 탄소나노튜브의 $PtCl_6^{2-}$ 흡착능력

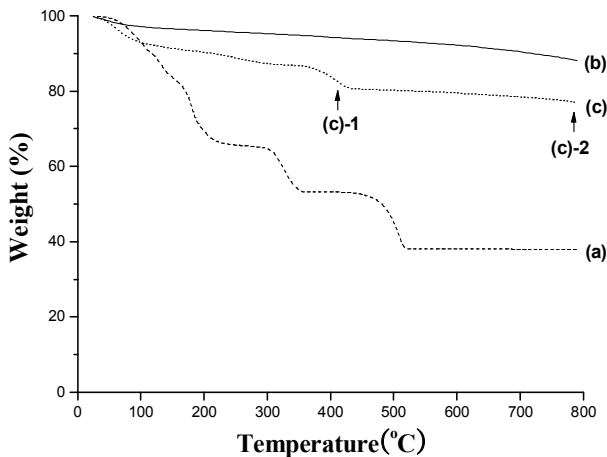
일반적으로 염화수화물(hydrate halides)들은 물에 잘 녹지 않으나 백금과 팔라듐 염화물은 물에 잘 녹는 것으로 알려져 있다(F. Albert Cotton et al, 1980). 염화백금산을 물에 녹이면 $PtCl_6^{2-}$ 와 $2H^+$ 가 생성되므로 용액은 산성이 된다. 염화백금산을 물에 녹인 후 탄소나노튜브를 넣으면 $PtCl_6^{2-}$ 가 흡착됨에 따라 수용액의 색깔은 오렌지색으로부터 투명한 색으로 변했다. 백금 함량을 500 ppm 으로 조절하였을 경우 시간에 따른 탄소나노튜브의 $PtCl_6^{2-}$ 의 흡착능력을 Fig. 2에 도시하였다. 탄소나노튜브의 $PtCl_6^{2-}$ 의 흡착은 접촉 초기에 매우 신속하게 이루어져 곧바로 평형에 이르게 되는데, 그 이유는 탄소나노튜브의 발달된 세공들은 대부분 중기공이어서 모세관응축이론(capillary condensation theory)에 의거하여 흡착이 수행되기 때문이다(S. J. Gregg. et al, 1982)



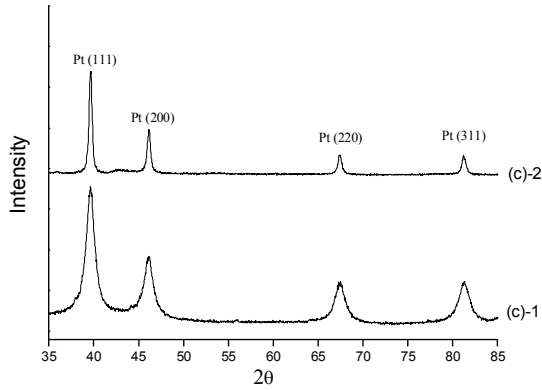
[Fig. 2] Adsorption of $PtCl_6^{2-}$ on carbon nanotube from platinum solution.
(platinum : 500 ppm)

2. 열처리 방법으로 탄소나노튜브에 백금 담지

30 wt%의 백금이 담지된 탄소나노튜브를 제조하기 위하여 탄소나노튜브에 PtCl_6^{2-} 를 흡착시켰다. PtCl_6^{2-} 가 흡착된 탄소나노튜브를 질소분위기에서 가열처리하면 어느 온도에서 분해가 발생하여 다른 백금 화합물 또는 순수한 백금 입자를 얻을 수 있는지 실험하기 위해서, PtCl_6^{2-} 가 흡착된 탄소나노튜브, 원료 탄소나노튜브, 순수한 염화백금산을 질소분위기에서 800°C까지 열처리하면서 열중량분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 그림으로부터 (a)의 순수한 염화백금산은 여러 단계에서 분해가 발생하고 있고, (b) 원료 탄소나노튜브는 100°C 미만에서 수분의 증발로 인한 약간의 중량감소가 일어났고, 그 이후에는 매우 서서히 중량이 감소하는데 이는 탄소나노튜브가 고온에서 제조된 것이기 때문에 비교적 열 안정함을 보이기 때문이다. (c)의 PtCl_6^{2-} 가 흡착된 탄소나노튜브는 100°C 미만에서 수분의 증발로 인한 중량감소가 일어났고, 350°C에서 400°C까지 가파르게 중량이 감소한 다음에 아주 서서히 중량 감소가 발생하였다. 따라서 PtCl_6^{2-} 가 분해가 일어났다고 판단되는 400°C(c)-1와 마지막 열처리 온도인 800°C(c)-2까지 열처리된 시료를 선택하여 XRD 분석하였고 그 결과가 Fig. 4에 나타나 있다.

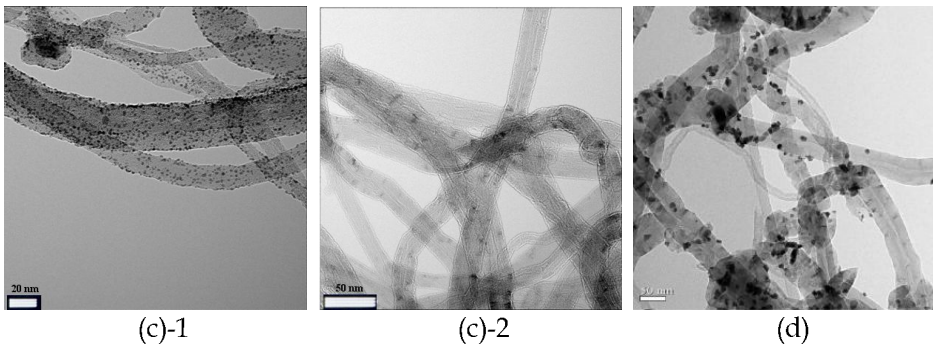


[Fig. 3] TG curves of (a) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 5.7\text{H}_2\text{O}$, (b) as-received carbon nanotube (c) PtCl_6^{2-} impregnated carbon nanotube.



[Fig. 4] XRD patterns of PtCl_6^{2-} impregnated carbon nanotube heated up to (c)-1 400 °C, (c)-2 800 °C.

Fig. 4로부터 두 시료 모두가 백금의 전형적인 피크인 $2\theta = \text{Pt}(111)$, $\text{Pt}(200)$, $\text{Pt}(220)$, $\text{Pt}(311)$ 가 나타나고 있어서(Zhenhua Zhou et al, 2003), 400 °C까지만 처리하여도 백금만 담지된 탄소나노튜브를 얻을 수 있게 되었다. PtCl_6^{2-} 가 흡착된 탄소나노튜브를 400 °C, 800 °C까지 열처리한 시료와 환원제를 사용하여 함침법으로 백금을 담지한 TEM 관찰 결과가 Fig. 5에 나타나 있다. 그림으로부터 PtCl_6^{2-} 가 흡착된 탄소나노튜브를 400 °C(c)-1에서 열처리한 시료는 백금 입자들이 균일한 크기로 잘 분산되어 있으며 평균 입자 크기도 2 nm 이하였다. 그러나 800 °C(c)-2까지 열처리한 시료의 경우에는 고온에서 열처리를 하였기 때문에 백금입자들이 서로 응집되어 균일한 분산이 이루어지지 않았다. 400 °C이하에서는 순수한 백금 나노입자를 얻을 수 없었고 그 이상의 온도에서는 백금 입자들끼리 서로 뭉침 현상이 발생되기 때문에 400 °C가 최적의 온도임을 알 수 있다. (d)는 Xuguang Lee가 환원제를 사용하여 함침법으로 탄소나노튜브에 백금 나노입자를 담지한 결과이다. 환원제를 사용한 함침법을 사용하였지만 우리들의 연구 결과보다 우수하지 못했다.



[Fig. 5] TEM observations of platinum nanoparticles on carbon nanotubes prepared at, (a)400 °C, (b)800 °C and (c)prepared by Xuguang Lee(Xuguang Li 외, 2006)

Table 2에 탄소나노튜브에 흡착된 $PtCl_6^{2-}$ 를 400 °C, 800 °C 까지 열처리한 시료의 비표면적분석 결과를 정리하였다. 표로부터 원료 탄소나노튜브의 비표면적은 200.5 m^2/g 이었으나 각 각 121.9 및 105.5 m^2/g 으로 39% 및 47% 가 감소하였다. 이는 백금 입자의 담지로 인하여 비표면적이 줄어든 것으로 사료된다. 또한 총세공부피는 0.529 cc/g 에서 각 각 0.460 및 0.424 cc/g 으로 13% 및 20% 감소하였다. 800 °C 에서 더 많은 부피 감소는 백금 입자의 촉매활동에 의한 주변 탄소의 분해 때문이다. 즉, 백금 입자들은 탄소나노튜브의 표면에 발달된 중기공들의 입구에 담지 되어 총세공부피를 감소시키고 평균세공의 크기를 증가시켰다고 볼 수 있다.

<Table 2> Characteristics of platinum nanoparticles loaded carbon nanotubes.

Carbon nanotube(CNT)	S_{BET}^a (m^2/g)	V_t^b (cc/g)	V_m^c (cc/g)	R^d (Å)
As-received	200.5	0.529	0.024	105.5
Heat treated, 400 °C	121.9	0.460	0.001	151.0
Heat treated, 800 °C	105.5	0.424	0.001	160.7

^a BET specific surface area. ^b Total pore volume. ^c Micropore volume.

^d Average pore diameter

IV. 결론

현재 탄소재료에 백금을 담지시키는 가장 많이 사용되는 방법은 염화백금산을 백금 입자의 원천으로 하고 이를 수용액에 녹인 후 환원제를 가하는 함침법이라고 보고되고 있다(King-Tasi jeng et al, 2006). 그러나 함침법은 환원제를 사용하므로 복잡하고 경제적이지 못한 단점이 있어서 백금 나노입자를 쉬운 공정으로 균일하게 담지시키는 연구가 필요하다. 따라서 본 연구는 최근에 여러 분야에 널리 응용되는 탄소나노튜브를 담지체로 선정하고 여기에 염화백금산 수용액으로부터 $PtCl_6^{2-}$ 를 흡착시킨 후 약 400 °C로 가열하여 백금 입자를 담지 하고자 하였으며, 그 연구 결과는 다음과 같다.

첫째, 탄소나노튜브를 염화백금산 수용액에 넣고 $PtCl_6^{2-}$ 를 흡착시킨 후 질소분위기에서 약 400 °C에서 열처리 하면 2 nm 이하의 백금 입자가 균일하게 분포된 탄소 담지체를 쉽고 경제적으로 얻을 수 있다.

둘째, 400°C 보다 더 높은 온도에서 열처리 할 경우에는 제조비용도 많이들 뿐만 아니라 백금입자들이 서로 응집현상이 발생하기 때문에 균일하게 분포된 탄소 담지체를 얻기 힘들다.

셋째, 백금 나노입자를 담지한 탄소나노튜브의 기공특성은 백금 나노입자들이 탄소나노튜브의 중기공에 담지되어 비표면적, 총세공부피는 감소하고 평균세공크기는 증가됨을 알 수 있다.

넷째, 이 연구에서는 탄소나노튜브에 백금담지를 위한 선행 실험으로 탄소나노튜브의 시간에 따른 PtCl_6^{2-} 흡착 능력을 살펴보았지만 본 연구를 통해 얻은 결과를 바탕으로 시간뿐만 아니라 농도, 온도 등 다양한 조건에서 화학공학의 한 부분인 흡착 능력 테스트를 학부실험으로 활용하는 방안을 제언 드립니다.

후 기

본 연구는 산업자원부와 한국산업기술재단의 지역혁신 인력양성사업으로 수행된 연구 결과임.

참 고 문 헌

- 김상경, 백동현 (2004). 직접메탄올 연료전지 연구개발 동향. **고분자과학기술**, 15(5), 598-604.
- 김용환 외. (2006). 탄소나노튜브 지지체를 이용한 백금 담지 촉매의 백금 입자 크기에 미치는 수소환원 조건의 영향. **대한금속·재료학회지**, 44(12), 838-843.
- 남기돈 외. (2006). 메조페이스 핏치로부터 균질한 다공성 탄소 제조 및 이를 이용한 직접 메탄올 연료전지의 촉매 담지체 특성. **공업화학지**, 17(2), 223-228.
- 박수진 (2006). **탄소재료의 원리와 응용**. 대영사.
- A. Mcdougall (1976). **Fuel Cells**, John Wiley & Sons, New York
- F. Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson(1980). **Advanced Inorganic Chemistry**, 4th edition, John Wiley & Sons, New York.
- F. Gloaguen, J. M. Leger, C. L(1997). Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum nanoparticles electrodeposited onto porous carbon substrates. **Journal of Applied Electrochemistry**, 27, 1052-1060.
- Nathalie Job et al. (2006). Highly dispersed platinum catalyst prepared by impregnation of texture-tailored carbon xerogels. **Jouranal of Catlysis**, 240, 160-171.
- King Tasi Jeng et al. (2006). Performance of direct methanol fuel cell using carbon nanotube-supported Pt-Ru anode catalyst with controlled composition. **J. Power Sources**, 160, 97-104.
- S. J. Gregg, K. S. W. Sing (1982). **Adsorption, surface area and porosity**, 2nd edition, Academic press. INC.
- Xuguang Li, I Ming Gsing (2006). The effect of the Pt deposition method and the support on Pt dispersion on carbon nanotubes. **Electrochimica Acta**, 51, 5250-5258.
- Zhenhua Zhou et al. (2003). Preparation of highly active Pt/C cathode electrocatalysts for DMFCs by improved aqueous impregnation method. **phys. chem. chem. phys.** 5. 5485-5488

<Abstract>**Platinum nanoparticles loading on carbon nanotube by
impregnation and direct heating method****Changho Lee* · Heeyeon Kim** · Seungkon Ryu*****

Platinum nanoparticles loading on carbon nanotube was carried out by impregnation of hexachloro platinate(IV) from hydrogen hexachloro platinate(IV) hydrate dissolved solution without using reduction agents, and heating the hexachloro platinate(IV) impregnated carbon nanotube up to 400 °C. The amounts of impregnated hexachloro platinate(IV) on to carbon nanotube were measured with UV-visible spectrophotometer. The TG, XRD, and TEM analysis were performed to confirm the platinum particles loading and distribution on carbon nanotube. The average platinum particles size on carbon nanotube was under 2 nm by heating the hexachloro platinate(IV) up to 400 °C in spite of non-using reduction agents, while the average size increased due to the agglomeration of some particles by heating them up to 800 °C. Therefore, uniformly distributed platinum nanoparticles loading on carbon nanotube can be obtained from simple impregnation of hexachloro platinate(IV) from solution and heating it up to 400 °C.

Key words : Platinum nanoparticles, Carbon nanotube, Reduction agents, Direct methanol fuel cell

* Department of Chemical Engineering, Chungnam National University

** Korea Institute of Energy Research, Catalytic Combustion Research Center

*** Correspondence : Seungkon Ryu(skryu@cnu.ac.kr), Department of Chemical Engineering, Chungnam National University