

화염법을 이용한 Pt/C 촉매 제조

최 인 대* · 이 동 근†

(2008년 10월 27일 접수, 2009년 1월 13일 수정, 2009년 1월 13일 심사완료)

Pt Coating on Flame-Generated Carbon Particles

Indae Choi and Donggeun Lee

Key Words : Flame Spray Pyrolysis (화염법), Pt/C (백금 코팅 카본 입자), Catalyst (촉매)

Abstract

Carbon black, activated carbon and carbon nanotube have been used as supporting materials for precious metal catalysts used in fuel cell electrodes. One-step flame synthesis method is used to coat 2-5nm Pt dots on flame-generated carbon particles. By adjusting flame temperature, gas flow rates and resident time of particles in flame, we can obtain Pt/C nano catalyst-support composite particles. Additional injection of hydrogen gas facilitates pyrolysis of Pt precursor in flame. The size of as-incepted Pt dots increases along the flame due to longer resident time and sintering in high temperature flame. Surface coverage and dispersion of the Pt dots is varied at different sampling heights and confirmed by Transmission electron microscopy (TEM), Energy-dispersive spectra (EDS) and X-ray diffraction (XRD). Crystallinity and surface bonding groups of carbon are investigated through X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy.

1. 서 론

연료전지는 높은 효율과 자연 친화적인 방법으로 화학 에너지를 직접 전기에너지로 변환할 수 있다는 점에서 차세대 동력원으로 생각되어왔다.⁽¹⁾ 최근 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 빠른 성장과 더불어 차량이나 휴대장치에의 상용화가 가능하게 되므로 PEMFC의 생산가를 낮춰 대중화하려는 움직임이 나타나고 있다.^(2,3) PEMFC의 상용화 및 대중화에 가장 큰 걸림돌이 되고 있는 부분 중 하나가 연료전지의 촉매부분이다. PEMFC의 촉매로 사용되고 있는 대표적인 물질이 백금이며 현재 PEMFC의 가격을 낮출 수 없는 부분 또한 이 물질 때문이다. 그에 따라 비용을 절감하기 위해 연료전지 촉매에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 기존에 알려진 방법으로는 화학적 환원 증착법(CVD),^(4,5) 전기적 증착법(electrodeposition),⁽⁶⁾ 에어

로겔법(aerogel)⁽⁷⁾ 등으로 알려져 있다. 하지만 이는 공정이 복잡할 뿐만 아니라 백금 입자의 균일한 크기 분포를 가지지 못한다는 점에서 큰 성능향상을 기대하긴 힘들다.

백금 촉매의 전기적 활성을 최대 발휘하기 위한 입자의 크기는 2-5nm 로 알려져 있다.⁽⁸⁾ 이는 카본 표면에 증착된 백금 입자의 촉매 활성도 측면에서 산소 환원 반응(ORR)의 최대값을 보이는 상태이기도 하다. 최근 백금 입자의 크기 제어를 하기 위한 방법으로 수소 환원법(Hydrogen-reduction),⁽⁹⁾ 폴리머 매개 합성법(polymer-mediated synthesis),⁽¹⁰⁾ 마이크로에멀전 법(micro-emulsion method)⁽¹¹⁾ 그리고 초음파법(ultrasonic synthesis)⁽¹²⁾ 등이 소개되고 있다. 이러한 방법들 또한 백금 입자의 균일한 크기 제어에는 성공적이거나 크기 제어를 위해서는 초기 실험 시 어떠한 조건 비로 조절하거나 첨가물을 투입해야 하는 번거로움을 없애지는 못하였다.

지금까지 거론된 방법들에 의해 생성된 백금 입자는 크기분포와 특성은 좋으나 다단계 공정으로 제조율이 낮고 백금 입자의 크기가 비 균일해지는 등의 단점이 있다. 이를 해결하기 위해 기상공정인 화염법을 최초로 도입하여 Pt/C 복합체를 제조

† 책임저자, 회원, 부산대학교 기계공학부
E-mail : donglee@pusan.ac.kr
TEL : (051)510-2365 FAX : (051)512-5236

* 부산대학교 대학원 기계공학부

하였다. 화염법은 나노입자 합성에 실용적인 방법 중 하나로 알려져 있다.⁽¹³⁾ 이러한 화염법으로 생성된 입자는 화염을 따라 유동하는 동안 충돌 및 응집하게 된다.⁽¹⁴⁾ 이때 기존의 기상법의 단점인 입자의 응집을 막기 힘든 점은 오히려 우리 실험의 경우엔 문제가 되지 않는다. 오히려 탄소의 응집은 전극의 전기 전도도를 향상시켜주는 역할을 할 수 있기 때문에 장점이 될 수 있다. 그에 따라 화염의 조건을 적절히 변화시켜 원하는 특성을 가진 촉매입자를 생성 할 수 있다.

기존의 화염법 공정에서는 화염을 두 곳으로 분리하여 사용했고 결과적으로 백금 입자의 크기가 고르지 못하며 균일한 표면도(coverage)를 형성하는데 한계가 있어 보인다.⁽¹⁵⁾ 우리의 실험 조건은 단 하나의 화염상에서 백금 담지 용액의 열분해, 탄소 생성 및 촉매 제조까지 단일 공정으로 이루어지며 이에 따라 촉매제조 시간 및 비용 절감의 효과를 볼 수 있다. 또한 원료만 계속 주입해주는 한 연속적인 제조가 가능하다는 장점을 가진다. Pt(acac)₂와 아세틸렌의 열분해위치를 상호 조절하여 상호 생성위치를 조절하고 입자 포집 위치를 바꾸어 백금 입자의 크기 제어를 시도하였다. 또한, 백금 용액과 아세틸렌의 분사 비를 조절하여 표면도의 제어를 시도하였다. 제조한 촉매의 특성 평가를 위해 주사전자현미경(TEM), 에너지 분산형 X선 분광기(EDX), X선 회절 분석기(XRD)를 측정하여 입자 크기 및 표면도를 확인하였고 광전자 분광기(XPS), Raman spectroscopy을 통해 입자의 결정 상태 및 촉매 활성도를 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 Pt/C 제조장치

Fig. 1 은 화염법으로 입자를 제조하는 전체 구성 장비를 보여준다. 이번 연구에서 사용된 버너는 co-flow 화염을 생성하는 형태이며 동심원의 형태로 연료를 분사한다. 버너 몸체에 50℃ 정도의 열선을 감아 백금 담지 용액의 응축을 막도록 하였다. 버너의 중심부에 아세틸렌 기체를 공급하며 그 주위로 수소 기체, 백금 담지 용액, 공기, 아르곤의 순으로 공급된다. 유량계를 통해 공급유량을 조절하며 공급유량의 정확한 조절을 위해 유량계를 통과한 기체를 유량 보정기를 사용하여 다시 한번 정확한 유량으로 보정해주었다. 백금 담지 용액이 담긴 특수 제작된 아토마이저의 경우 적정 압력 이상의 기체를 공급해야 하므로 운반 기체(carrier gas)를 공기로 하여 30psi의 압력으로

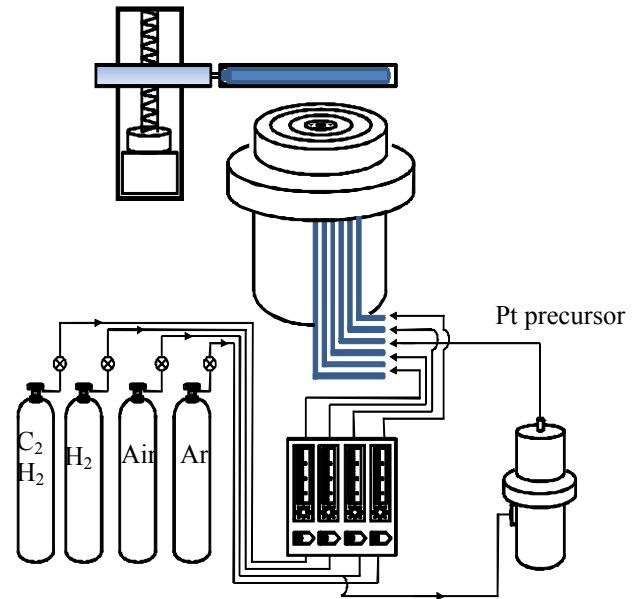


Fig.1 Experimental set-up for Pt/C nanoparticle synthesis at high production rates by flame spray pyrolysis using C₂H₂ diffusion flame.

용기 내에 공급하였고 버너 입구에서 2.5 lpm의 유속을 가지게 하였다.

아세틸렌에 의해 생성될 탄소의 양을 제한하기 위해 아세틸렌 주위에 수소를 공급하여 공기와의 접촉을 막아 상층부에서 탄소가 생성되도록 하였다. 이러한 수소의 공급으로 화염의 전체적인 온도가 올라가서 버너 출구에서의 백금 담지 용액의 열분해를 더욱 촉진하도록 하였다. 전체적인 화염의 안정성을 유지하기 위해서 버너의 제일 바깥쪽에는 아르곤 기체를 공급하였다. 화염에서 생성된 Pt/C 나노촉매입자의 포집을 위해 수직 방향에는 선형 모터를, 수평 방향에는 공기 실린더를 사용하였고 유리관을 이용하여 입자가 관 표면에 포집되도록 하였다. 관 내부에는 상온의 물을 연속적으로 흘려주어 온도를 일정하게 유지하였고 관의 표면에 포집된 Pt/C 나노촉매입자를 모아 분석하였다.

2.2 Pt precursor 준비

Platinum(II) acetylacetonate (Pt(acac)₂, Aldrich, 97%) 분말을 용매인 톨루엔에 분산이 잘 되도록 저어준다. 200ml의 일정량의 톨루엔을 기준으로 Pt(acac)₂ 입자의 양을 0.1g, 0.25g, 0.4g으로 그 농도를 달리하여 준비한다. 잘 분산된 백금 담지 용액을 아토마이저 용기에 담아 30psi의 압력으로 용기내부에 연결된 노즐로 공급하여 아토마이저 출구에서 수 μm의 물방울(droplet) 크기를 가지는 백금 용액 입자가 버너 입구로 공급되도록 한다.

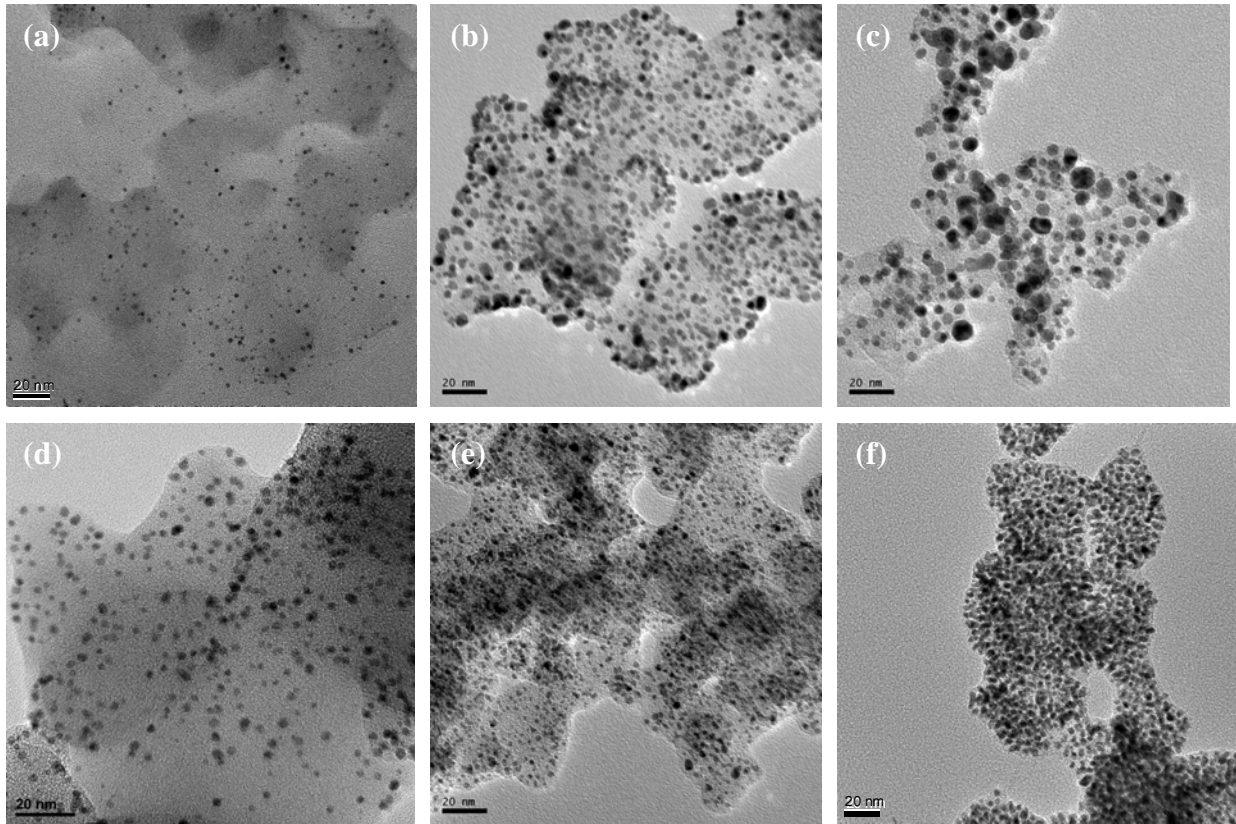


Fig. 2 (a), (b) and (c) TEM images of sample in different height.(21mm, 24mm, 27mm) (d), (e) and (f) TEM images of sample in different Pt wt% precursor solution.(0.06wt%, 0.12wt%, 0.25wt%)

2.3 특성평가

백금 담지 용액을 첨가하지 않은 조건으로 아세틸렌 화염에서 생성된 비결정질 카본을 포집하여 그 특성 및 형상을 평가하였다. 또한 Pt-Pt/Ru 열전대를 이용하여 버너의 수직방향과 수평방향의 온도분포를 확인하였다. 실험의 기본 조건으로는 아세틸렌 60cm, 수소 1lpm, 백금 담지 용액 2.5lpm, 공기 3 lpm, 아르곤 20lpm 을 기준으로 실시하였다. 유리관에 포집된 Pt/C 나노촉매입자를 긁어내어 Pt/C 파우더를 얻었으며 오차를 줄이기 위해 수평방향으로 반복운동을 하는 관의 양 끝 부분의 입자는 제외하였다.

포집한 Pt/C 나노촉매입자의 형상과 백금의 크기를 확인하기 위하여 주사 전자 현미경(transmission electron microscopy; TEM)을 측정하여 이미지를 관찰하였다. TEM 측정을 위해 포집한 Pt/C 파우더를 에탄올에 섞은 후 초음파를 이용하여 분산시켰다. 에탄올에 잘 분산된 Pt/C 나노촉매입자를 피펫을 이용하여 초박막 카본-구리 그리드 위에 떨어뜨려 상온에서 건조하였다. 200kV 의 가속 전압으로 작동하는 TEM 장비는 JEOL 2100F TEM 으로서 120kV 의 조건에서 Pt/C 나노촉매입자를 관찰하였다. HR-TEM

mode 를 이용하여 카본의 표면에 증착된 백금 입자의 격자구조를 확인하였다. 에너지 분산형 X 선 분광기(Energy dispersion X-ray spectra analysis; EDX)를 이용하여 TEM 상에서 보여진 Pt/C 나노촉매입자의 성분을 함께 분석하였다.

TGA 분석 장비로 백금 담지 용액이 없는 상태에서 생성된 비결정질 카본, 백금 담지 용액이 있는 상태에서 생성된 Pt/C 입자 그리고 상용 Pt/C 입자를 비교하였다. 온도 범위는 상온에서 분당 10℃씩 상승시켰으며 공기 분위기에서 산화반응에 의한 질량감소의 변화를 비교해 보았다.

X선 회절 분석기(X-ray diffractograms; XRD)를 이용하여 Pt/C 나노촉매입자의 백금 여부 확인 및 크기를 분석하였다. 사용된 XRD 장비는 실온에서 측정되었으며Cu-K_α radiation($\lambda=1.5418\text{Å}$)으로 적용하였다. 2θ 는 20° ~ 85 로서 0.1° 의 분해능으로 측정하였다. 측정 중 41° 부근에서 발견된 신호는 측정 기관의 신호로서 잡음 제거 시 같이 줄여주었다. XRD 측정에 사용된 샘플은 높이에 따른 변화를 가지는 Pt/C나노촉매입자를 사용하였다. XRD 분석 시 반가폭(FWHM)을 측정하여 Scherrer

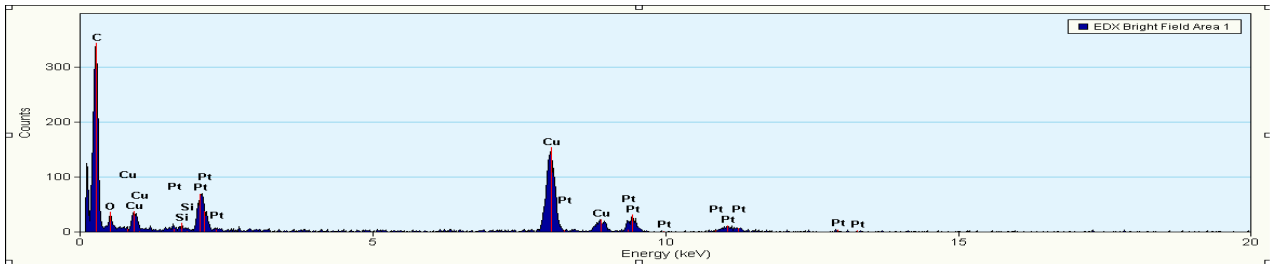


Fig. 3 EDX result of Pt/C nanoparticle in flame spray pyrolysis

방정식을 통해 확인된 백금 입자의 크기를 다시 확인하여 TEM 상에서 분석된 크기 결과와 비교하여 그 일치성 여부를 확인하였다.⁽¹⁶⁾

광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy ; XPS)는 monochromated Al-K α 선(High Resolution 0.45 eV)을 적용한 ESCALAB 250 XPS spectrometer 를 사용하였고 탄소질(carbonaceous) 카본의 결합 에너지를 284.6eV 로 가정하여 계산하였다.

라만 분석기는 514.5nm 아르곤 레이저를 사용하여 상온에서 측정하였다. 라만 측정을 위해 사용된 샘플은 동일조건에서 오직 높이에 따른 변화만으로 포집된 입자들로서 버너 출구부근과 그와 떨어진 상층부에서 생성된 카본의 결정성을 확인하는데 사용하였다. D- band 와 G-band 의 비를 확인함으로써 높이 변화에 따른 Pt/C 입자의 카본 결정성을 확인하였다.

3. 분석 결과

3.1 화염법에 의해 생성된 백금 없는 카본

아세틸렌 기체를 카본 생성의 원료로 사용하는 동축 유동 화염 버너장치를 이용하여 생성된 카본 입자를 높이별로 포집하였다. 버너의 출구로부터 화염의 상층부로 갈수록 화염에서 발생된 카본 단량체 입자들이 충돌하면서 응집하여 포도송이 모양을 형성하고 있었다. 높이가 증가함에 따라 카본 입자의 전체적인 크기는 증가하더라도 초기 입자(primary particle)의 크기는 높이에 상관없이 20~30nm 의 특성을 가지고 있었다.

화염의 온도는 수직 방향으로 600 $^{\circ}$ C~850 $^{\circ}$ C, 수평 방향으로는 이중 분포(bi-modal)의 형태를 가졌으며 수소가 나오는 지역이 다른 지역에 비해 150 $^{\circ}$ C 정도가 더 높은 온도 분포 형태를 확인했다. 백금 담지 용액이 없는 조건에서 포집한 샘플의 TEM 과 XRD 분석 결과 비결정질 카본임을 확인하였으며 TGA 를 통한 산화 시작온도는 500 $^{\circ}$ C로 나타났다.

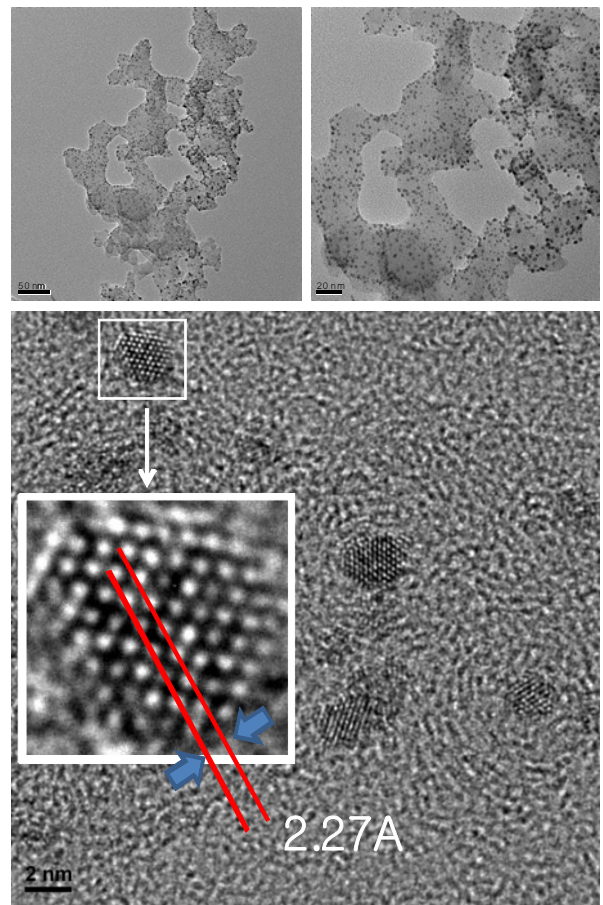


Fig. 4 HR-TEM image of Pt/C nanoparticle

3.2 TEM 을 통한 Pt/C 형상

Fig. 2 의 (a), (b) 그리고 (c)에서 나타나듯 동일 조건에서 백금의 크기는 높이에 따라 큰 구형의 형태로 바뀌고 있음을 알 수 있다. 화염 시작 면에서는 2nm 정도의 구형의 백금 입자들이 카본 입자의 표면에 잘 분산되어 있으며 포집 높이가 증가할수록 5nm, 10nm 등으로 입자의 크기가 증가한다. 버너의 출구에서 먼 화염의 상층부로 갈수록 백금 입자들의 소결로 인해 구형의 입자들이 성장한 모습을 볼 수 있다. (d), (e) 그리고 (f) 에서 보듯 백금 담지 용액의 농도를 바꿔주었을 때 동일 높이에서의 카본 입자에 백금 입자들이 더욱

밀집된 분포를 보여준다. 동일 높이에서 백금 입자의 크기 자체에는 거의 변화가 없었다.

이로서 화염법을 이용하여 포집 위치 및 백금 담지 용액의 농도 조절을 통해 원하는 백금 입자분포 및 양을 가진 Pt/C 나노촉매입자를 얻을 수 있다.

특히 화염의 상층부에서는 비결정질 카본의 양이 백금 입자에 비해 상대적으로 급격히 늘어남으로 카본의 생성량을 제어하기 위해 질소 기체를 아세틸렌 기체와 함께 섞어주어 카본 입자의 생성물을 감소시켜 카본의 양을 조절할 수 있었다. 여러 조건 중 촉매로 사용하기에 적합한 상태인 Pt/C 나노촉매입자로서 아세틸렌 60ccm, 수소 1 lpm, 백금 담지 용액 2.5 lpm, 공기 3 lpm, 아르곤 20 lpm 조건으로 버너 출구로부터의 포집 높이(Height Above Burner; HAB)가 20mm 인 지점에서 포집한 입자를 선택하였으며 백금 입자는 3nm 전후의 크기로 균일한 크기이며 잘 분산된 모습을 보였다. Fig. 3 은 Pt/C 나노촉매입자의 EDX 결과를 보여준다. 측정된 성분으로는 카본, 백금, 구리를 보여주며 구리는 TEM 측정 시 카본-구리 그리드를 사용하였기에 측정되었다. Fig. 4 에서 보듯 고분해능 전자현미경(HR-TEM)으로 측정한 백금 입자의 격자 크기는 $2.27\text{\AA} \pm 0.007$ 로 JCPDS 데이터를 통해 Pt[111]임을 확인하였다.

3.3 열중량 분석기(TGA)를 통한 Pt/C 분석

백금이 없는 비결정질 카본 입자, 화염법으로 만들어진 Pt/C 나노촉매입자 그리고 상용 Pt/C 입자를 TGA 분석한 결과는 Fig. 5 같이 나타난다. 기존의 카본 입자는 500°C 부근에서 산화 반응을 시작하지만 화염에서 만들어진 Pt/C 입자는 그보다 낮은 350°C 부근에서 산화반응을 시작하며 산화점에 도달하자마자 급격한 질량감소를 보인다.

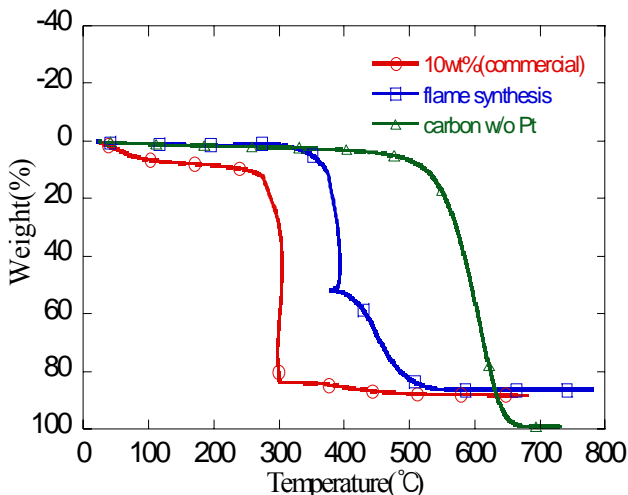


Fig. 5 TGA result of samples

이는 백금 입자가 카본의 산화 작용을 도와 산화점을 낮추었다고 할 수 있으며 백금 입자가 카본의 표면에 잘 증착되었다고 생각할 수 있다.

상용 10wt% Pt/C 입자의 반응과 비교해보면 화염법을 이용하여 생성한 Pt/C 나노촉매입자의 산화점보다 낮으며 상용 촉매입자의 경우 초반의 감소된 질량 변화를 통해 수분 및 불순물이 많이 함유되어 있을거라 생각된다.

이러한 특성은 촉매의 활성과 전기적 반응면에서 화염법으로 생성된 Pt/C 나노촉매입자가 더욱 효과적이라는 것을 말해준다.

3.4 XRD 를 통한 Pt/C 분석

백금 입자의 성분 확인 및 TEM 상에서 측정된 입자 크기의 확실성을 위해 XRD 측정을 실시하였다. Fig. 6 에서는 XRD 측정 결과를 보여준다. XRD 측정 그래프의 (a), (b)는 그래프 위의 TEM 사진 (a), (b)의 분석 결과이다.

Table 1 Size comparison between TEM and XRD

Partide size(nm)	TEM	XRD
(a)	2.8	2.2
(b)	6.1	8.5

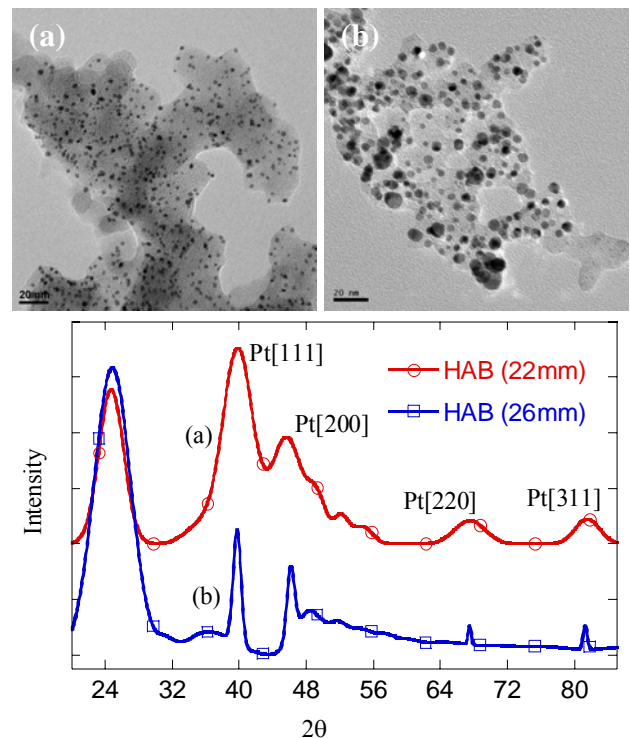


Fig. 6 XRD result of Pt/C nanoparticles in different height

$2\theta=26.3^\circ$ 에서 보이는 대칭적인 그래프 모양은 흑연(graphite)[002]임을 보여주고 있다. 그래프의 모양이 날카롭지 못한 이유는 비결정질 탄소의 무질서한 구조로 인한 것으로 보인다. 백금 입자의 존재는 XRD 두 그래프에서 명백히 보여주고 있다. 백금 특성 그래프는 [111], [200], [220] 그리고 [311]면을 나타내고 있다. 평균 입자 크기는 각 그래프에서 FWHM 을 구하여 Scherrer 방정식을 사용해 값을 구해주었다. 계산된 백금의 평균 입자 크기는 Table 1 에서와 같이 TEM 상에서 측정된 크기랑 비교하였다.

버너의 출구 가까이에서 생성된 나노촉매입자 (a) 는 백금의 크기가 작은 상태에서 반응하므로 화염의 상층부에서 생성된 입자 (b)보다 그래프 모양이 날카롭지 못하고 넓은 형태를 보이며 이는 백금의 크기가 더 커졌음을 나타낸다. (a)의 경우 계산된 백금의 크기는 2.2nm, (b)의 경우는 8.5nm로서 계산되었으며 이는 TEM 상에서 측정된 크기와 유사한 결과를 보인다. 산소 환원 반응(ORR)시 Pt/C 나노촉매입자에서 가장 큰 활성 상태를 나타내는 백금 입자의 평균 크기는 2~5nm로 나타나며 이는 화염법으로 만든 (a) 샘플과 일치한다.⁽⁸⁾ 화염법으로 만들어진 Pt/C 나노촉매입자에서 Pt 입자는 면심 입방체(face centered cubic; fcc)를 나타내며 다른 면보다 촉매 활성이 좋은 [111]과 [100] 면이 높게 나타났다.

3.5 XPS 를 통한 Pt/C 분석

화염법에 의해 생성된 탄소 입자와 열분해 과정을 통해 생성된 백금 입자의 화학적 결합 구조를 분석하기 위해 XPS 측정을 실시하였다. Fig. 7 에서 보듯 (a) 그래프는 C1s의 측정 결과이며 284.6eV 에서 나타난 그래프는 흑연 탄소로 보정하여 값을 얻었다. 284.5 와 285.1eV 에서의 peak은 흑연 탄소의 sp_2 -와 sp_3 - 의 구조를 나타내며 286.5eV 그래프는 C-O 결합을 의미한다.⁽¹⁷⁾

또한 289.3eV 에서 나타난 부차적인 그래프는 탄소 입자와 산소 입자의 이중결합구조(C=O) 즉, 카르보닐(carbonyl), 카르복실(carboxylic), 락톤(lactone) 그리고 무수물(anhydride groups)임을 나타낸다.⁽¹⁸⁾ (b) 그래프는 백금 입자의 XPS 결과를 보여주고 있다. 탄소 표면 위의 백금 입자의 존재는 XPS측정에서 Pt 4f 그래프의 존재로서 확인할 수 있다. 70~80eV 사이에서 확실한 백금 그래프를 나타낸다. 최 외각 전자층(71.3eV)과 다음 전자층(74.8eV) 에서 나타난 그래프는 Pt4f7/2 로서 순수한 백금 금속을 나타내며 전자층(73.1eV, 76.3eV, 72.1eV) 에 나타난 그래프는 Pt4f5/2 로

서 Pt +2 가상태인Pt(OH)₂의 형태를 취하고 있음을 나타낸다.⁽¹⁹⁾ 이는 백금 담지 용액가 열분해 과정을 거칠 때 백금 입자가 고온의 화염 영역에서 수소와의 반응 및 공기중의 산소로 산화되었거나 탄소 표면에 흡착된 산소 입자와 결합한 것이라 생각된다.

3.6 Raman spectroscopy 을 통한 Pt/C 분석

동일한 화염의 조건에서 높이에 따른 Pt/C 나노촉매입자를 포집하여 탄소의 결정성을 확인하고자 라만 신호 이동(Raman shift)을 관찰하였다.

Fig. 8 은 높이에 따른 Pt/C 의 라만 측정 결과를 보여준다. 1350cm⁻¹ 그래프는 불균일 흑연 구조(disordered graphite)를 나타내며 1590cm⁻¹ 그래프는 C-C구조를 가진 흑연 구조를 나타내고 있다. D-band와 G-band는 불균일 흑연 구조(disordered graphite)와 균일 흑연 구조(ordered graphite)을 가리키는 sp_3 -와 sp_2 -구조의 탄소와 일치한다⁽²⁰⁾. D-band와 G-band 사이의 강도비가 탄소의 표면 특성을 말해주며 이 값으로 흑연화(graphitization)의 정도를 알 수 있다. 21mm에서 포집한 Pt/C 나노촉매입자의 I_D/I_G 비는 0.62, 24mm 경우의 비는 0.74, 27mm 경우의 비는 0.783 으로 측정되었다.

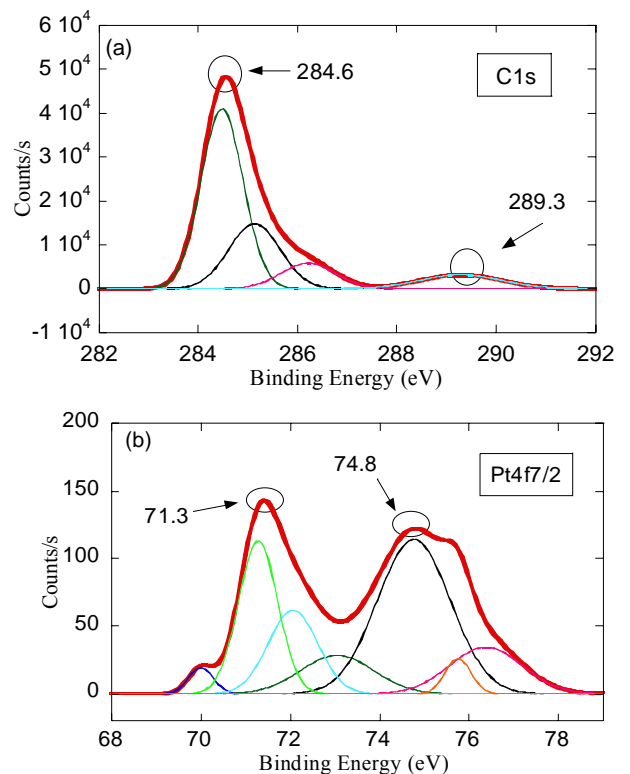


Fig. 7 XPS spectrum for C1s region of Pt/C in flame method and Pt 4f region for Pt deposited on flame-generated carbon

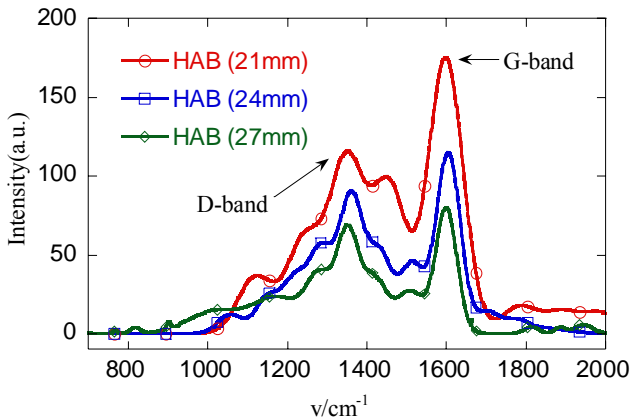


Fig. 8 Raman shift of Pt/C with different height in flame spray pyrolysis

이러한 결과는 화염의 상층부로 갈수록 카본 결합 또는 불균일 sp_3 상태가 발생되었다는 것을 알 수 있다. 즉, 카본의 결정성은 화염의 하층부에서 좋은 결정성을 보인다고 말할 수 있다. 상층부에서 카본의 결정성이 좋지 못한 이유로는 표면에 증착한 백금 입자가 고온지역에서 카본의 산화를 촉진시켜 결합을 발생하도록 하였기 때문이라 생각된다. 카본의 결정성이 좋지 못하면 연료전지의 촉매로 사용하였을 경우 전자의 전달이 원만히 이루어지지 못해 성능저하를 야기시킬 수 있을 것이라 생각된다.

4. 결론

Pt/C 나노촉매입자를 화염상에서 단일 공정으로 제조하기 위해 백금 담지 용액을 화염 속에 주입한 화염법을 사용하였다. 제조된 촉매입자의 특성을 알아보기 위해 TEM, EDX, XRD 등으로 입자의 크기 및 성분을 확인한 결과 백금입자가 화염에서 생성된 카본 입자 위에 균일하게 잘 분산된 모습을 보였다. 입자의 크기를 TEM 과 XRD 를 통해 얻은 데이터를 비교해 본 결과 거의 일치하는 경향을 얻었으며 XPS 와 Raman spectroscopy 를 통해 생성된 Pt/C 의 화학적 성분 및 결합관계를 확인할 수 있었다. 특히 Raman 분석기의 측정 결과 화염상에서 포집된 카본 입자는 화염의 상층부로 갈수록 결정화가 약해진다고 할 수 있으며 PEMFC 에서 이러한 성질이 전도성의 문제를 야기시켜 성능 저하를 가져올 수 있다고 생각된다. Pt/C 의 백금 입자의 함유량과 그 크기는 촉매의 활성과 연관되어 있으므로 질소를 통한 카본 생성률 조절 및 포집 높이 변화를 통한 백금 입자의 크기 조절

을 통해 우리가 원하는 백금의 크기 및 함량의 촉매입자를 제조할 수 있다. 화염법을 통한 Pt/C 촉매입자 제조 방법은 단일 공정으로서 기존의 다단계 공정을 단축시켜 시간과 비용을 아낄 수 있어 매우 경제적인 방법이라 생각된다. 이러한 공정을 통해 다른 금속물질의 나노입자 촉매가 가능하리라 생각한다.

참고문헌

- (1) Kordesch, K. and Simader, G., 1996, "Fuel Cells and Their Application; VCH," Germany.
- (2) Gottesfeld, S. and Wilson, M. S., 2000, "New Trends," *Electrochem. Technol.*, VOL.1, p. 487.
- (3) Hockaday, R. and Navas, C., 1999, "Fuel Cells Bull," Vol.10, p. 9
- (4) Liang, Y., Zhang, H., Yi, B., Zhang, Z. and Tan, Z., 2005, "Preparation and Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotubes Supported PtRu Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Carbon*, Vol. 43, No. 15, pp. 3144~3152.
- (5) Huang, J., Guo, D., Yao, Y. and Li, H., 2005, "High Dispersion and Electrocatalytic Properties of Platinum Nanoparticles on Surface-Oxidized Single-Walled Carbon Nanotubes," *J Electroanal Chem*, Vol. 577, pp. 93~97.
- (6) Duarte, M. M. E., Pilla, A. S., Sieben, J. M. and Mayer, C. E., 2006, "Platinum Particles Electro-Deposition on Carbon Substrates," *Electrochemistry Communications*, Vol.8, pp. 159~164.
- (7) Smirnova, A., Dong, X., Hara, H., Vasiliev, A. and Sammes, N., 2005, "Novel Carbon Aerogel-Supported Catalysts for PEM Fuel Cell Application," *International J. Hydrogen Energy*, Vol.30, pp. 149~158.
- (8) Li, W., Liang, C., Zhou, W., Qui, J., Li, H. And Sun, G., 2004, "Homogeneous and Controllable Pt Particles Deposited on Multi-Wall Carbon Nanotubes as Cathode Catalyst for Direct Methanol Fuel Cells," *Carbon*, Vol. 42, pp. 436~439.
- (9) Watanabe, M., Uchida, M. and Motoo, S., 1987, "Preparation of Highly Dispersed Pt+Ru Alloy Clusters and the Activity for the Electrooxidation of Methanol," *J Electroanal Chem*, Vol.229, No.1-2, pp. 395~406.
- (10) Chen, M. and Xing, Y., 2005, "Polymer-Mediated Synthesis of Highly Dispersed Pt Nanoparticles on Carbon Black," *Langmuir*, Vol.21, pp. 9334~9338.
- (11) Denis, R. M., Perez, J. and Villullas, H. M., 2007, "Influence of Particle Size on the Properties of Pt-Ru/C Catalysts Prepared by a Microemulsion Method," *J Electrochem Soc*, Vol.154(5), B474-B479.
- (12) Tong, H., Li, H. and Zhang, X., 2007, "Ultrasonic Synthesis of Highly Dispersed Pt Nanoparticles Supported on MWCNTs and Their Electrocatalytic

- Activity Towards Methanol Oxidation,” *Carbon*, Vol.45, pp. 2424~2432.
- (13) Pratsinis, S. E., 1998, “Flame Aerosol Synthesis of Ceramic Powders. Progress in Energy and Combustion,” *Science*, Vol.229, No. 3, pp. 197~219.
- (14) Lee, D., Yang, S. and Choi, M., 2001, “Controlled Formation of Nanoparticles Utilizing Laser Irradiation in a Flame and Their Characteristics,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, pp. 2459~2461.
- (15) Frank, O., Buchel, R., Strobel, R. and Pratsinis, S. E., 2008, “One-Step Flame-Synthesis of Carbon-Embedded and -Supported Platinum Clusters,” *Chem. Mater*, Vol. 20, pp. 2117~2123.
- (16) Radmilovic, V., Gasteiger, H. and Ross, Jr P., 1995, “Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation,” *J Catal*, Vol.154, pp. 98~106.
- (17) Xing, Y. C., Li, L., Chusuei, C. C. and Hull, R. V., 2005, “Sonochemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes,” *Langmuir*, Vol.21, pp. 4185~4190.
- (18) Chen, J. P. and Wu, S., 2004, “Acid/base-treated Activated Carbon: Characterization of Functional Groups and Metal Adsorptive Properties,” *Langmuir*, Vol.20, pp. 2233~2242.
- (19) Wang, X. and Hsing, I. M., 2002, “Surfactant Stabilized Pt and Pt Alloy Electrocatalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells,” *Electrochim Acta*, Vol.47, pp. 2981~2987.
- (20) Hull, R. V., Li, L., Xing, Y. C. and Chusuei, C. C., 2006, “Pt Nanoparticle Binding on Functionaized Multiwalled Carbon Nanotubes,” *Chem Mater*, Vol.18, No.7, pp. 1780~1788.