

메조다공성 껍질을 포함하는 속이 빈 형태의 탄소의 합성과 연료전지 촉매 지지체로의 응용

Fabrication of Hollow core/ mesoporous shell (HCMS) carbons and Their Application as a Fuel cell catalyst supporter

채근석, 김정호, 윤석본, 강세구, 정은혜, 유종성
한남대학교 화학과

1. 서론

세공(pore)이 규칙적으로 배열되어 있는 다공성(porous) 물질들은 그들이 가지고 있는 세공의 크기에 의존하여 분자 수준에서부터 거대분자 또는 고분자물질까지 선택적으로 분리 흡착할 수 있어 분리 및 흡착제 등에 많은 연구와 응용이 이루어져 왔고, 이러한 특성을 이용하여 화학반응의 촉매 및 촉매 지지체등에 사용되어 왔다. 또한, 최근에는 센서, 전자재료, 크로마토그래피, 광학, 약물전달, 그리고 저장물질 등의 첨단 소재로서 광범위한 응용성에 대한 많은 연구들이 활발히 이루어지고 있다.[1-4] 1992년에 들어 미국 모빌(Mobil)사에서 MCM-41, MCM-48, 그리고 MCM-50과 같은 M41S 계열로 알려진 액상 결정(liquid crystal) 주형에 가까운 커다란 집단의 메조다공성 실리케이트와 알루미늄실리케이트의 합성을 보고하였다.[5-8] 이들 물질의 합성이 보고된 이후로, 다양한 구조와 세공의 크기를 갖는 메조다공성 분자체의 합성에 대한 많은 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 이들은 메조다공성 분자체들인 제올라이트와 같은 결정형 알루미늄실리케이트에 비하여 더 큰 규칙적인 세공에 기인하여 작은 세공을 갖는 물질들의 제한된 응용성을 극복할 수 있었고, 또한 정밀화학에서 중요한 큰 유기분자의 흡착제 및 촉매로서 많은 연구가 진행되고 있다.[5-8] 이들의 합성과 관련하여 여러 연구 그룹에서 많은 연구가 보고 되고 있다. 예를 들어, MCM-41과 MCM-48 같은 구형의 다공성 나노입자[9-11]들은 Unger등이 ethanol 공용매와 암모니아 촉매를 사용한 Stöber 방법[12]을 응용한 방법에 따라 합성되었다. 최근 나노미터 크기를 갖는 구형의 메조다공성 실리카의 합성 논문이 많은 연구그룹에 의해 보고되었는데 예를 들면, Cai 등은 염기조건에서 용액을 희석하는 방법으로 MCM-41 실리카의 모양을 다양하게 조절하여 보고하였다.[13] Ostafin 등은 입자들의 크기를 조절하여 나노미터 크기를 갖는 구형의 메조다공성 실리카 입자의 합성을 보고하였다.[14] 또한, Zhao 등은 높은 열적 안정성을 가지는 나노크기 MCM-48의 합성을 보고하였다.[15] 하지만 위에서 언급한 나노입자들은 입자들의 넓은 세공 크기 분포와 완벽한 구형의 형태를 가지지 않는다.

Stöber 접근법[12], Unger 성장 과정[16], 그리고 Kaiser 접근법[17] 의 조합을 기초로 하여, Buchel 등은 TEOS와 C_{18} TMS의 졸-겔 중합반응과 동시에 뒤따르는 유기분자 그룹의 제거로부터 $1\mu\text{m}$ 이하의 크기를 갖는 고체 중심/ 메조다공성 껍질(Solid Core/Mesoporous Shell ; SCMS)을 갖는 실리카 입자의 합성을 보고하였다.[18,19]

본 실험에서는 SCMS 실리카입자를 주형으로 이용하여 메조다공성 껍질을 가지는 속이 빈 형태의 (Hollow Core/ Mesoporous Shell ; HCMS) 탄소를 합성하고, 이를 연료 전지 촉매에 응용하였으며 이를 HV-TEM, TEM과 BET등을 통해 특성 및 구조를 분석하였다.

2. 실험

약 $10\text{nm} \sim 1000\text{nm}$ 의 크기를 갖는 실리카 나노 입자의 표면에 계면활성제 C_{18} -TMS(Octadecyltrimethoxysilane)와 실리카 전구물질인 TEOS(Tetraethyl orthosilicate)를 사용하여 반응을 진행시키면 메조 다공성 실리카 껍질을 가지는 계면활성제가 포함된 SCMS 실리카가 얻어진다. 이렇게 얻어진 복합체를 약 $450 \sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 소성처리하면 유기물인 C_{18} -TMS는 제거되고 실리카 나노 입자에 메조다공성 껍질이 입혀진 SCMS 실리카 주형을 얻을 수 있다. 이들의 메조다공성 실리카 껍질 사이에 형성된 빈 메조 세공 안으로 고분자 전구체를 주입하여 고분자화 반응과 탄화 과정을 거친 후, 계속해서 사용된 실리카 주형을 HF 또는 NaOH 용액으로 제거하면 중심의 실리카 제거로 인한 매크로 또는 메조 중심세공과 실리카 껍질의 실리카 벽의 제거로 인한 메조 세공을 가지는 HCMS 탄소 지지체를 합성할 수 있다. Scheme 1은 실리카 나노 입자들로부터 메조다공성 껍질을 가지는 SCMS 실리카의 합성과 이를 이용한 메조다공성 껍질을 가진 속이 빈 형태의 HCMS 탄소 지지체의 합성 계략도를 보여주고 있다.

HCMS 탄소를 지지체로 이용한 연료전지 촉매의 합성은 250ml 비이커에 H_2PtCl_6 와 RuCl_3 를 증류수에 녹인 후 3L 비이커에 혼합 금속용액을 옮겨 붓는다. 250ml 비이커에 탄소를 증류수와 혼합 후 금속용액에 첨가한다. NaOH 용액으로 pH를 조절한 뒤 NaBH_4 용액을 천천히 가하면서 용액 내에서 금속이온들을 환원시킨다. 방치 후 침전이 형성되면 여과 후 건조시킨다.

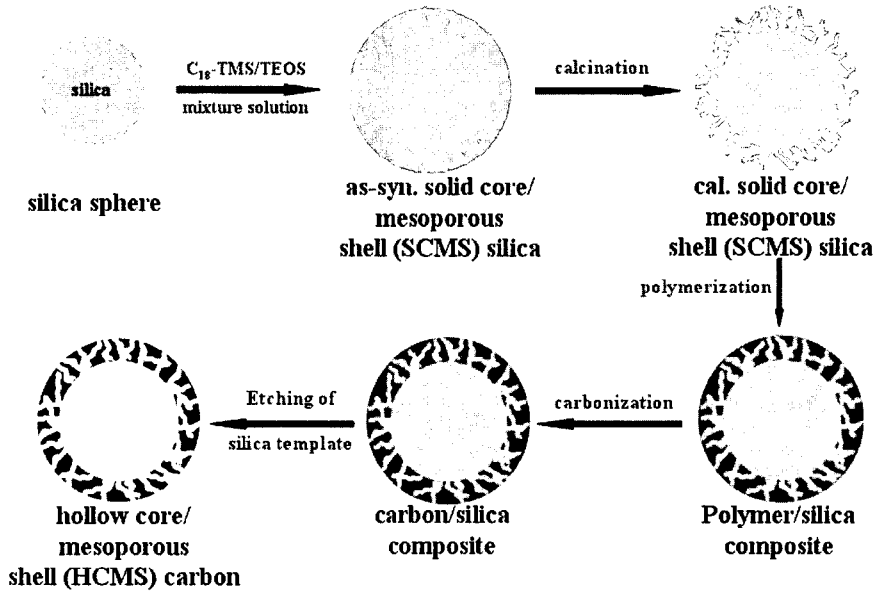
3. 결과

그림 1은 고체 중심/메조다공성 껍질을 갖는 실리카 입자 (그림 1a)와 메조다공성 껍질을 포함하는 속이 빈 형태의 탄소 (그림 1b)의 TEM 사진이다. 그림 1a에 나타난 것처럼 SCMS 실리카가 일정한 두께의 메조다공성 껍질을 가지고 균일하게 합성되었음을 보여주고 있고, 그림 1b에는 그림 1a와 대조적으로 속이 빈 형태의 HCMS 탄소가 균일한 크기로 합성이 되었음을 보여주고 있다. 그림 2는 HCMS 탄소지지체에 Pt와

Ru 금속들이 고르게 분산되어 있는 연료전지용 촉매의 저배율 (그림 2a)과 고배율 (그림 2b)의 HV-TEM 사진이다. 그림 2a는 HCMS 탄소에 Pt와 Ru 금속들이 고르게 분산되어 있음을 보여주고 있고, 그림 2b에는 저배율 (그림 2a)의 경우 보이지 않았던 HCMS 탄소의 표면의 Pt와 Ru 금속들의 금속 결정격자 면을 확연하게 보여주고 있다.

References

1. Ludtke, S.; Adam, T.; Unger, K. K. *J. Chromatogr. A.* **1997**, *786*, 229.
2. Corma, A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.
3. Vallet-Regi, M.; Ramila, A.; del Real, R. P.; Perez-Pariente. *J. Chem. Mater.* **2001**, *13*, 308.
4. Imhof, A.; Pine, D. J. *Nature.* **1997**, *389*, 948.
5. Biz, S.; Occelli, M. L. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1998**, *40*, 3, 329.
6. Kruk, M.; Jaroniec, M.; Sayari, A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 583
7. Sayari, A. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1840.
8. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, *359*, 710.
9. Grun, M.; Unger, K. K.; Matsumoto, A.; Tsutsumi, K. *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *27*, 207.
10. Schumacher, K.; Grun, M.; Unger, K. K. *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *27*, 201.
11. Cai, Q.; Cui, F. Z.; Chen, X. H.; Zhang, Y.; Luo, Z. S. *Chem. Lett.* **2000**, 1044.
12. Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62.
13. Cai, Q.; Luo, Z. S.; Pang, W. Q.; Fan, Y. W.; Chen, X. H.; Cui, F. Z. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 258.
14. Nooney, R. I.; Thirunavukkarasu, D.; Chen, Y.; Josephs, R.; Ostafin, A. E. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4721.
15. Zhao, W.; Li, Q. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4160.
16. Unger, K. K.; Giesche, H.; Kinkel, J. N. German Patent DE-3534 143.2, 1985.
17. Kaiser, C.; Unger, K. K. German Patent DE-195 30031A1, 1997.
18. Büchel, G.; Unger, K. K.; Matsumoto, A.; Tsutsumi, K. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1036.
19. Kim, J. Y.; Yoon, S. B.; Yu, J.-S. *Chem. Commun.* **2003**, 790.



Scheme 1. Schematic illustration for the synthetic procedure for solid core/mesoporous shell (SCMS) silica and hollow core/mesoporous shell (HCMS) carbon.

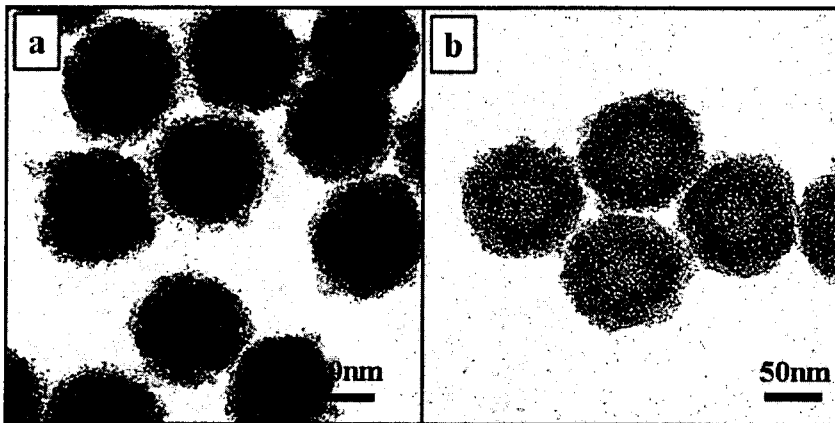


Figure 1. TEM micrographs of solid core/mesoporous shell (SCMS) silica (a) and hollow core/mesoporous shell (HCMS) carbon (b)

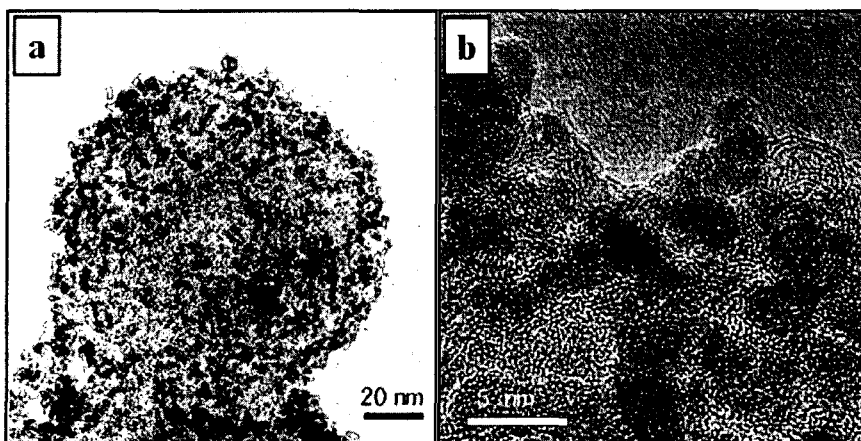


Figure 2. HV-TEM images at different magnifications of a PtRu/HCMS carbon catalysts.

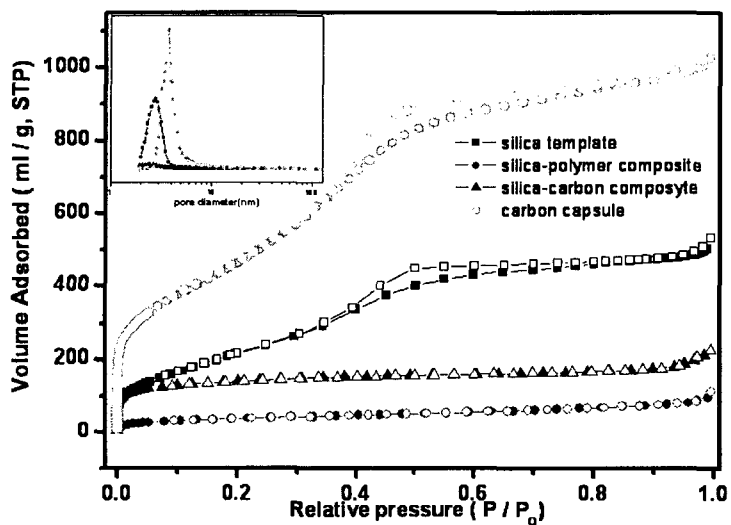


Figure 3. N₂ adsorption (filled line) and desorption (unfilled line) isotherms of a silica template (■), a silica-polymer composite (●), a silica-carbon composite (▲) and a HCMS carbon capsule (○).