금속 염을 이용한 백금 나노입자의 형상제어

곽성열 · 이진호 · 김진우 · 정택균^a · 김영도*

한양대학교 신소재공학부, ^a한국생산기술연구원

Shape Control of Platinum Nanoparticles Using a Metal Salt

Seoung Yeul Kwak, Jin Ho Lee, Jin Woo Kim, Taek Kyun Jung^a and Young Do Kim*

Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

^aProduction Technology R&D Division, Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 406-840, Korea

(Received September 18, 2012; Revised October 4, 2012; Accepted October 19, 2012)

Abstract AgNO₃ has the characteristic is controlling the inhibition or promotion of particle growth by adsorbing onto specific facets of platinum nanoparticles. Therefore, in this study, AgNO₃ was added to control the shape of platinum nanoparticles during the liquid phase reduction process. Consequently, platinum cubes were synthesized when AgNO₃ of 1.1 mol% (with respect to the Pt concentration) was added into the solution. Platinum octahedrons were synthesized when 32 mol% (with respect to the Pt concentration) was added into the solution. These results demonstrate that the metal salt AgNO₃, effectively controlled the relative growth rates of each facet of Pt nano particles.

Keywords: Liquid phase reduction process, Platinum nano particle, Metal salt, Shape control

1. 서 론

백금 입자는 고분자전해질 연료전지(PEMFC)의 산화극과 환원극의 촉매, 자동차 배기가스의 촉매컨버터에서 CO를 산화 시키거나 NO_x를 환원시키는데 필요한 촉매, 원유(crude oil)로 부터 가솔린을 추출 하기 위한 촉매, 비료(fertilizer)에서 암모니아를 질산으로 변화시켜 주는 촉매로 사용 되는 등 다양한 분야에서 백금의 우수한 촉매 특성이 이용된다. 하지만, 백금은 전략금속으로써 한정되어 있는 백금자원에 비해 늘어나는 수요를 따라가지 못하는 수요-공급 불균형의 문제가 발생하고 있다[1, 2]. 이러한 문제로 인하여 백금 가격상승은 계속되고 있기 때문에 적은 양의 백금 사용으로도 최대의 촉매 활성을 가지는 백금 입자를 합성하기 위한 연구가 필수적이다. 따라서, 백금 입자를 나노 크기로 합성 및 단 분산 시켜[3] 표면적을 극대화함으로써 촉매특성 효율을 향상시키는 연구와 백금 입자의 형상을 제어하여[4] 촉매의 선택성 및 활성을 증가 시키는 연구가 많은 연구자들에 의해 활발히 진행되고 있다. 특히, 최근에는 백금 입자의 형상에 따라 촉매

의 선택성 및 활성이 변할 수 있다는 연구 결과가 보고된 이후로[5], 백금 나노입자의 형상을 제어하는 연구가 각광을 받고 있다.

일반적으로 백금 나노입자의 합성을 위해서 스퍼터증착법(sputter deposition process), 수소환원법(hydrogen reduction method), 열분해법(pyrolysis method), 콜로이드 합성법(colloid process), 전착법(electrodeposition), 액상환원법(liquid phase reduction process) 등이 사용된다[6]. 이 중에서도 액상환원법[7, 8]은 환원 용액으로부터 금속이온이 전자를 공급 받아 금속 입자로 환원 되는 bottom up 방식이기 때문에 핵 생성 초기 단계부터 입자의 크기와 형상 조절이 가능하며 균일한 입자를 제조할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 액상환원법을 통한 백금 입자 합성 시 형상을 제어하여 촉매의 선택성 및 활성을 증가시키기 위해서는 온도와 환원용액을 달리 하여 환원속도를 조절 하는 방법과 금속 염 등을 이용 하여 입자의 표면에너지로 조절하는 방법이 있다[9]. 이중에서도 금속 염은 입자의 특정한 면에 흡착해 표면 에너지를 줄이거나 높임으로써 그 면의 성장을 저해, 혹은 촉진 하는 역할을 한다. 즉, 첨가 된 금

*Corresponding Author : Young Do Kim, TEL: +82-2-2220-0408, FAX: +82-2-2220-4230, E-mail: ydkim1@hanyang.ac.kr

속 염은 입자가 가지는 면의 상대적인 성장 속도를 조절하고, 최종적으로 형상의 변화를 가져오게 한다[10]. 이렇게 형상제어 된 입자들이 드러내는 표면의 면 지수에 따라 반응물질이 촉매 표면에 흡착하는 방식이 달라지면서 반응성에 있어 큰 차이를 보인다고 알려져 있다[11]. 따라서 본 연구에서는 금속 염인 AgNO_3 의 농도를 달리하여 백금입자의 형상을 제어 하고자 하였으며 형상제어의 정량적 기준을 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 재료

백금 입자를 합성하기 위한 전구체(precursor)로 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Alfa Aesar)을 사용하였고, 환원제로는 diethylene glycol($\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_2$, 99%, Sigma Aldrich)을 사용하였다. 백금 입자의 입자 성장 제어 및 분산성을 향상시키기 위해 표면안정제인 polyvinylpyrrolidone(PVP, MW 40,000, Daejung)를 사용하였으며, 백금 환원 시 입자의 형상을 제어 하기 위해 금속 염으로 AgNO_3 (99.8%, Showa)를 사용하였다.

2.2. 백금 나노입자의 합성

25 ml의 diethylene glycol에 0.4 mmol의 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 을 용해시켜 180°C 에서 10분간 가열하여 백금입자를 합성하였다. 합성 시 높은 표면에너지를 갖는 백금 나노입자의 응집을 제어하기 위해 혼합용액을 교반 하였고, 동시에 1.5 mmol의 PVP를 첨가 하였다. 또한 백금 결정의 성장 속도를 제어하여 입자를 합성 하기 위해 AgNO_3 의 농도를 달리하여(Cube:Ag salt/Pt salt=1.1 mol%), (Octahedron:Ag salt/Pt salt=32 mol%) 첨가하였다. 그리고 합성된 백금 입자로부터 유기물을 분리 하기 위해 원심분리기를 사용하였으며, 잔류 유기물을 제거 하기 위해 에탄올과 아세톤을 사용하여 세척하였다.

2.3. 특성 분석

백금 입자의 형상 및 상분석은 TEM(JEOL, JEM-2010)과 XRD(RIGAKU, DMax 2500H)를 통해 분석하였으며, 백금 입자의 입도 크기와 분포는 입도 분석기(PSA, Particle size analyzer)를 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 (111), (100)면을 가지는 금속입자에서 첨가된 금속 염의 농도에 따라 형상이 제어되는 모식도를 나타낸 것이다. (111)면과 (100)면에서의 입자 성장속도는 기본적

Fig. 1. Schematic diagram according to the relative growth rate of facets.

으로 같지만 금속 염의 첨가로 인해 각 면에서의 입자 성장 속도는 변화 하게 된다. 결국 (111)면에서의 성장 촉진 은 cube형태를 가져 오게 하고, 반대로 (100)면에서의 촉진 은 octahedron의 형태를 가져 오게 한다[12, 13]. 이러한 금속 염의 농도에 따른 형상제어 효과를 알아보기 이전에 열역학적으로 가장 안정한 형태의 백금 입자 형상을 확인 하고자 AgNO_3 의 첨가 없이 실험을 하였다.

그림 2는 AgNO_3 의 첨가 없이 백금 나노입자를 합성한 XRD와 TEM 분석 결과이다. 그림 2(a)의 분석 결과에서 면심입방형 (FCC) 구조를 가지는 백금의 (JCPDS: 87-0644)의 (111)면, (200)면, 그리고 (220)면으로 확인 되었다. 그리고 백금 이외의 다른 피크가 보이지 않는 것으로 보 아 불순물 없는 순수한 백금 입자가 만들어 졌음을 확인 하였다. 그림 2(b)는 AgNO_3 의 첨가 없이 제조된 백금으로써 5~15 nm 크기의 입도를 가지고 있는 것으로 분석되었다. 이렇게 제조된 백금 나노입자의 정확한 형상을 확인 하고자 그림 2(c)와 같이 고해상도(high resolution) 이미지를 통해 FFT(Fast Fourier Transform)변환한 회절패턴을 분석 하였다. (111)면과 (200)면의 면간 거리가 각각 2.32 Å과 2.01 Å으로 JCPDS값(2.3255, 2.0140)과 완벽하게 일치하는 것으로 보아 cuboctahedron 형태의 백금 입자가 만들어 졌음을 확인할 수 있었다. 이처럼 금속 염의 영향 없이 cuboctahedron 형태의 백금 나노입자가 제조된 것은 나노입자가 특성상 표면에너지를 낮추려는 성질과 표면적을 줄이려는 성질을 동시에 지니기 때문이다. 이와 같은 두 가지 성질은 서로 양립하기 때문에 각각의 성질이 열역학적 상충 작용으로 절충되어 형성된 것으로 판단된다[14]. 즉, cuboctahedron 형태의 백금 나노입자가 열역학적으로 가장 안정한 상태임을 나타낸다.

입자의 형상 제어를 위해서는 앞서 언급한 바와 같이 표면에너지를 낮추거나 높이는 물질을 첨가하여 열역학적으로 안정하게 하거나, 동역학적으로 안정하도록 할 필요가 있다. 따라서, 백금의 (111)면에 달라붙어 (111)면을 안정

Fig. 2. Synthesized platinum nanoparticles without adding AgNO_3 ; (a) XRD pattern of the Pt cuboctahedron, (b) TEM image of the Pt cuboctahedron, (c) HRTEM image of the Pt cuboctahedron along the [110] zone axis.

시키거나 촉진시키는 역할을 하는 AgNO_3 금속 염을 환원 용액에 첨가하여 백금의 형상을 제어 하였다.

백금 대비 1.1 mol%의 AgNO_3 를 첨가 할 경우 그림 3(a)와 같이 5~15 nm의 입도크기를 가지는 백금 나노입자가 만들어졌다. 그림 3(b)와 같이 HRTEM으로 분석한 결과 (200)면의 d-spacing이 2.01 Å이고, (220)면의 d-spacing 1.42 Å 이므로 백금(JCPDS: 87-0644)의 값과 일치함을 알 수 있었다. 결과적으로 백금대비 1.1 mol%의 AgNO_3 를 첨가 할 경우에는 cube형태의 백금 입자가 형성 됨을 알 수 있었다. 이는 모식도에서도 보았듯이 핵 생성 초기에 AgNO_3 금속 염이 cuboctahedron seed의 (111)면에 선택적으로 흡착하여 (111)면의 성장을 촉진한 결과 라고 해석된다. 즉, (111)면의 표면에너지를 높여 불안정하게 함으로써 (111)면에 수직인 [111] 방향으로의 성장을 촉진 하였다고 볼 수 있다. 이러한 면의 상대적인 속도는 매개변수 R (<100>방향 성장 속도에 대한 <111>방향으로의 성장속도 값)로 나타내어 지는데[15], cube형태의 입자가 되기 위해서는 R 값이 0.5를 가져야 한다. 이는 <100>방향으로의 성장 속도 보다 <111>방향으로의 성장 속도가 2배정도 빠른 것으로 판단 된다.

그림 4(a)는 백금 대비 32 mol%의 AgNO_3 를 첨가 하였을 때 합성된 백금 입자의 TEM 이미지로 앞선 실험결과와 마찬가지로 5~15 nm의 입도크기를 가지는 백금 나노입자가 제조 되었다. 그림 4(b)와 같이 HRTEM으로 분석해 본 결과(111)면의 d-spacing이 2.32 Å이고, (220)면의 d-spacing 1.42 Å 이므로 백금(JCPDS: 87-0644)의 값과 일치함을 알 수 있었다. 결과적으로 백금대비 32 mol%의 AgNO_3 를 첨가 할 경우에는 octahedron 형태의 백금 입자가 형성 됨을 알 수 있었다. 이는 AgNO_3 금속 염이 cuboctahedron seed의 (111)면에 선택적으로 흡착하여 (111)면의 성장을 저해 한 결과 라고 해석된다. 즉, (111)면의 표면에너지를 낮추어 안정하게 함으로써 (111)면에 수직인 [111] 방향으로의 성장은 저해 되었고, 상대적으로 [100] 방향으로의 성장만 이루어 졌음을 알 수 있었다. 매개변수 R 의 값을 고려 하여 각 면에서의 상대적인 성장 속도를 비교해 보았을 때 octahedron이 만들어지기 위해서는 1.75의 R 값을 가져야 한다. 이는 <100>방향으로의 성장 속도가 <111>방향으로의 성장 속도보다 약 1.75배가 빨랐음을 알 수 있다.

그림 (3, 4)와 같은 결과로 미루어 볼 때 소량의 AgNO_3 (1.1 mol%)가 첨가 되었을 경우에는 흡착 면을 불안정화시켜 성장을 촉진시키지만 다량의 AgNO_3 (32 mol%)가 첨가 되었을 경우는 오히려 흡착 면을 안정화시켜 성장을 저해하는 것으로 보여진다.

한편, 백금 나노입자의 합성 시 형상 제어된 단 분산 형태의 백금 나노입자 외에도 멀티(multi) 형태를 가지는 백금 나노입자도 합성할 수 있었다. AgNO_3 의 농도를 백금

Fig. 3. Synthesized platinum nanoparticles by adding AgNO_3 of 1.1 mol%; (a) TEM image of the Pt cube, (b) HRTEM image of the Pt cube along the [001] zone axis.

Fig. 4. Synthesized platinum nanoparticles by adding AgNO_3 of 32 mol%; (a) TEM image of the Pt octahedron. (b) HRTEM image of the Pt octahedron along the [110] zone axis.

Fig. 5. TEM images of synthesized platinum nanoparticles by lengthening the reaction time; (a) multiple-cube, (b) Multiple-octahedron.

대비 1.1 mol%로 고정 한 채 반응 시간을 길게(60분) 하여 그림 5(a)처럼 cube 형태의 입자가 30~50 nm 크기로 응집 되어 있는 꽃 모양(flower shape)의 multi-cube 입자를 제조 할 수 있었는데, 이는 합성 시간을 길게 함으로써 입자간의 응집을 유도한 결과라고 볼 수 있다. 이러한 형상을 가지는 백금 입자는 단순히 같은 형상을 가진 cube 입자가 응집된 형태이지만 형상이 달라 짐에 따라 촉매자리(site)가 달라지면서 촉매 효율 또한 달라진다고 보고 된 바 있다[13]. 따라서, 이렇게 제조된 multi-cube 형태의 나노입자는 추후 촉매의 효율성 증가 관점에서 단 분산된 나노입자와 비교분석 할 만한 가치가 있을 것으로 보이며, 이를 이용하여 다양한 촉매응용이 가능할 것으로 판단된다. 또한 32 mol%의 AgNO_3 를 첨가하여 60분 동안 합성한 결과 octahedron 형태가 여러 개 모인 multi-octahedron 나노입자가 합성 되었다. 이와 같이 여러 가지 형상의 백금 나노입자를 제조함으로써 적은 양의 백금을 사용으로도 최대의 촉매 선택성 및 효율을 얻을 수 있을 것으로 판단 된다.

4. 결 론

액상환원공정 중에 금속 염인 AgNO_3 를 첨가함으로써 백금 나노입자의 형상을 제어 하였다. 금속 염에 의한 형상제어 효과를 확인 하기 위하여 AgNO_3 의 농도를 달리하여 첨가한 결과 상대적으로 소량의 AgNO_3 (1.1 mol%)는 백금 입자의 (111)면에 흡착해 (111)면의 성장을 촉진하였고, 그에 반해 과량의 AgNO_3 (32 mol%)는 (111)면에 흡착하여 오히려 성장을 억제하였다. 결론적으로 백금 대비 1.1mol%의 AgNO_3 를 첨가하였을 때에는 cube형태의 입자가 제조되었고, 백금 대비 32 mol%의 AgNO_3 를 첨가하였을 때는 octahedron 형태의 입자가 제조되었다. 본 연구의 결과로부터 백금 입자 형상제어에 관한 AgNO_3 첨가량의 정량화와 형상의 재현성을 확보할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 정부(지식경제부)의 재원으로 소재 원천기술개발사업의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사 드립니다(No. 10037399).

참고문헌

- [1] H. S. Joo, J. Y. Yun and H. S. Choi: J. Kor. Powd. Met. Inst., **18** (2011) 1 (*Korean*).
- [2] <http://www.platinum.matthey.com/pgm-prices/monthly-price-reports>.
- [3] Y. Kimura, D. Abeb, T. Ohmorib, M. Mizutani and M. Harada: Physicochem. Eng. Aspects., **231** (2003) 131.
- [4] R. Narayanan and M. A. El-Sayed: Nano Lett., **4** (2007) 1343.
- [5] C. K. Tsung, J. E. N. Kuhn, W. Huang, C. Aliaga, L. I. Hung, G. A. Somorjai and P. Yang: J. AM. Chem. Soc., **131** (2009) 5816.
- [6] J. K. Park: Nano Weekly., **48** (2003) 11.
- [7] A. R. Tao, S. Habas and P. Yang: Small., **4** (2008) 310.
- [8] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim and S. E. Skrabalak: Angew. Chem. Int. Ed., **48** (2009) 60.
- [9] T. Teranishi, R. Kurita and M. Miyake: J. Inorg. Organomet. Polym. Mater., **10** (2000).
- [10] Y. T. Yu, J. Wang, J. H. Zhang, H. J. Yang, B. Q. Xu and J. C. Sun: J. Phys. Chem. C., **111** (2007) 18563.
- [11] H. J. Lee: News and Information for Chemical Engineers., **26** (2008) 715.
- [12] Z. L. Wang: J. Phys. Chem. B., **104** (2000) 1153.
- [13] F. Kim, S. Connor, H. Song, T. Kuykendall and P. Yang: Angew. Chem. Int. Ed., **43** (2004) 3673.
- [14] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, and S. E. Skrabalak: Angew. Chem. Int. Ed., **48** (2009) 60.
- [15] T. K. Sau and A. L. Rogach: Adv. Mater., **22** (2010) 1781.