



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0090175
(43) 공개일자 2018년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 1/02 (2006.01) B22F 9/24 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B22F 1/02 (2013.01)
B22F 9/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0087288
(22) 출원일자 2017년07월10일
심사청구일자 2017년07월10일
(30) 우선권주장
1020170014992 2017년02월02일 대한민국(KR)

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
서원석
서울특별시 성북구 성북로4길 52, 115동 1201호
(돈암동, 한신한진아파트)
홍용훈
서울특별시 마포구 백범로 78, 505호 (신수동, 태광빌딩)
최상일
대구광역시 북구 대학로 80 (산격동, 경북대학교)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

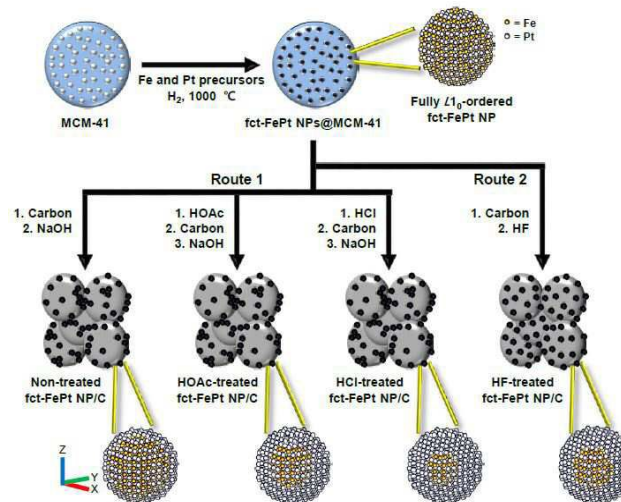
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 백금 셀의 두께가 조절된 철-백금 나노입자를 함유한 촉매, 및 이의 제조 방법

(57) 요약

표면 Fe 에칭에 대해 상이한 산도를 가진 여러 산을 사용하여 완전히 $L1_0$ 으로 정렬된 면심정방정계(face-centred tetragonal, fct) FePt 나노 입자(NPs)의 Pt를 포함하는 셀의 두께를 제어하고, 메탄올 산화 반응(MOR)을 위한 fct-FePt NP의 전기촉매적 성질에 대한 표면 Fe 에칭과 Pt를 포함하는 셀 두께의 영향에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B22F 2301/255 (2013.01)

B22F 2301/35 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345248052

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공학개인지초연구지원

연구과제명 메조세공의 실리카 담지체를 이용한 금속-탄소 하이브리드 나노소재의 개발 및 응용

기 여 율 1/1

주관기관 서강대학교 산학협력단

연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

탄소 지지체 상에 로딩된 FePt 나노입자를 포함하는, FePt 나노입자-함유 촉매로서,
상기 FePt 나노입자는 FePt를 포함하는 코어, 및 상기 코어에 형성되며 Pt를 포함하는 셸을 포함하는 코어-셸 나노입자인 것인,
FePt 나노입자-함유 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 Pt를 포함하는 셸은 두께 조절이 가능한 것인, FePt 나노입자-함유 촉매.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
상기 Pt를 포함하는 셸의 두께는 0.1 nm 내지 1 nm인 것인, FePt 나노입자-함유 촉매.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 FePt 나노입자의 크기는 1 nm 내지 10 nm인 것인, FePt 나노입자-함유 촉매.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 FePt 나노입자-함유 촉매는 메탄올 산화 반응용 촉매인 것인, FePt 나노입자-함유 촉매.

청구항 6

Fe 전구체 및 Pt 전구체를 다공성 지지체에 로딩하고 어닐링하여 FePt 나노입자를 합성하는 단계;
상기 합성된 FePt 나노입자를 산성 용액을 이용하여 산처리함으로써 FePt를 포함하는 코어 및 Pt를 포함하는 셸을 포함하는 코어-셸 구조의 FePt 나노입자를 형성하는 단계; 및
상기 산처리된 FePt 나노입자와 탄소 지지체를 혼합하고, 알칼리 용액을 이용하여 상기 다공성 지지체를 제거함으로써 상기 탄소 지지체 상에 로딩된 FePt 나노입자를 형성하는 단계
를 포함하는, FePt 나노입자-함유 촉매의 제조 방법.

청구항 7

Fe 전구체 및 Pt 전구체를 다공성 지지체에 로딩하고 어닐링하여 FePt 나노입자를 합성하는 단계;

상기 합성된 FePt 나노입자를 탄소 지지체와 혼합한 후, HF를 이용하여 산처리함으로써, 상기 탄소 지지체 상에 로딩되고, FePt를 포함하는 코어 및 Pt를 포함하는 셸을 포함하는 코어-셸 구조의 FePt 나노입자를 형성하는 단계

를 포함하며,

상기 HF는 상기 FePt 나노입자의 산처리 및 상기 다공성 지지체를 제거하는 것인,

FePt 나노입자-함유 촉매의 제조 방법.

청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 산성 용액 또는 상기 HF를 이용하여 산처리하는 것에 의해 상기 FePt 나노입자의 표면-Fe가 에칭되어 상기 Pt를 포함하는 셸이 형성되는 것인, FePt 나노입자-함유 촉매의 제조 방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 산성 용액은 아세트산(HOAc), 염산(HCl), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 산(acid)을 포함하는 것인, FePt 나노입자-함유 촉매의 제조 방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 산성 용액의 종류에 따라 상기 Pt를 포함하는 셸의 두께가 조절되는 것인, FePt 나노입자-함유 촉매의 제조 방법.

청구항 11

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 Pt를 포함하는 셸의 두께는 0.1 nm 내지 1 nm인 것인, FePt 나노입자-함유 촉매의 제조 방법.

청구항 12

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 FePt 나노입자의 크기는 1 nm 내지 10 nm인 것인, FePt 나노입자-함유 촉매의 제조 방법.

청구항 13

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 어닐링은 800℃ 내지 1,300℃의 온도 범위에서 수행되는 것인, FePt 나노입자-함유 촉매의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

본원은, 탄소 지지체 상에 로딩된 FePt를 포함하는 코어 및 Pt를 포함하는 셸을 포함하는 코어-셸 구조의 FePt

나노입자를 포함하고, 상기 Pt를 포함하는 셀의 두께 조절이 가능한 FePt 나노입자-함유 촉매, 및 상기 FePt 나노입자-함유 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] Pt-기반 합금 나노 입자(NP)는 수소 및 작은 유기 분자를 기반으로 하는 연료 전지, CO 가스 센서, 및 글루코오스 센서와 같은 기술적 응용 분야에 매우 중요하며, 이것은 이러한 나노입자가 귀금속 Pt를 덜 사용하고 높은 활성, 선택성 및 내구성을 포함하는 향상된 촉매 또는 전기촉매적 특성을 나타내기 때문이다. 가장 최근의 노력은 Pt-기반 합금 나노입자의 조성, 모폴로지, 및 구조를 제어함으로써 Pt 효율을 향상시키는데 초점을 맞추었다. 다양한 Pt-기반 합금 나노입자 중에서, FePt 나노입자는 CO 산화, 메탄올 산화, 및 산소 환원과 같은 전기화학 반응을 위한 촉매로서 작용하는 것에 있어서 순수 Pt 나노입자 보다 효율적이라는 것이 입증되었다. 상기 Fe의 혼입은 Pt-기반 전기촉매(electrocatalyst)의 Pt 함량을 감소시킬 뿐만 아니라 Pt *d*-밴드 구조를 낮추고 촉매 표면에 적합한 Pt 원자 압축(compression)을 제공함으로써 촉매 활성을 현저히 증가시켜, CO의 산화를 돕는다[Yuan, W.; Cheng, S. H. Fabrication and evaluation of Pt-Fe alloys as methanol tolerant cathode materials for direct methanol fuel cells. J. Power Sources 2006, 163, 323-329., Stamenkovic, V. R.; Fowler, B.; Mun, B. S.; Wang, G.; Ross, P. N.; Lucas, C. A.; Markovic, N. M. Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability. Science 2007, 315, 493-497.].

[0003] 최근에, fct-FePt/흑연 탄소 코어/셀 NP를 합성하기 위한 단일 단계 고상법이 보고되었다. 그러나, 상기 NP는 촉매적으로 활성인 금속 표면이 탄소 셀에 의해 가려지기 때문에 전극촉매로서 사용될 수 없다. 그러므로, 간단한 단일 단계 합성에 의해 촉매적으로 활성인 표면 및 좁은 크기 분포를 갖는 완전히 L₁₀-정렬된 fct-FePt NP를 수득하는 것은 상당한 도전 과제이다[He, J.; Bian, Baoru.; Zheng, Q.; Du, J.; Xia, W.; Zhang, J.; Yan, A.; Liu, J. P. Direct chemical synthesis of well dispersed L₁₀-FePt nanoparticles with tunable size and coercivity. Green Chem. 2016, 18, 417-422.].

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본원은, 탄소 지지체 상에 로딩된 FePt를 포함하는 코어 및 Pt를 포함하는 셀을 포함하는 코어-셀 구조의 FePt 나노입자를 포함하고, 상기 Pt를 포함하는 셀의 두께 조절이 가능한 FePt 나노입자-함유 촉매, 및 상기 FePt 나노입자-함유 촉매의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0005] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본원의 제 1 측면은, 탄소 지지체 상에 로딩된 FePt 나노입자를 포함하는, FePt 나노입자-함유 촉매로서, 상기 FePt 나노입자는 FePt를 포함하는 코어, 및 상기 코어에 형성되며 Pt를 포함하는 셀을 포함하는 코어-셀 나노입자인 것인, FePt 나노입자-함유 촉매를 제공한다.

[0007] 본원의 제 2 측면은, Fe 전구체 및 Pt 전구체를 다공성 지지체에 로딩하고 어닐링하여 FePt 나노입자를 합성하는 단계; 상기 합성된 FePt 나노입자를 산성 용액을 이용하여 산처리함으로써 FePt를 포함하는 코어 및 Pt를 포함하는 셀을 포함하는 코어-셀 구조의 FePt 나노입자를 형성하는 단계; 및 상기 산처리된 FePt 나노입자와 탄소 지지체를 혼합하고, 알칼리 용액을 이용하여 상기 다공성 지지체를 제거함으로써 상기 탄소 지지체 상에 로딩된 FePt 나노입자를 형성하는 단계를 포함하는, FePt 나노입자-함유 촉매의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 본원의 제 3 측면은, Fe 전구체 및 Pt 전구체를 다공성 지지체에 로딩하고 어닐링하여 FePt 나노입자를 합성하는 단계; 상기 합성된 FePt 나노입자를 탄소 지지체와 혼합한 후, HF를 이용하여 산처리함으로써, 상기 탄소 지지체 상에 로딩되고, FePt를 포함하는 코어 및 Pt를 포함하는 셀을 포함하는 코어-셀 구조의 FePt 나노입자를 형성하는 단계를 포함하며, 상기 HF는 상기 FePt 나노입자의 산처리 및 상기 다공성 지지체를 제거하는 것인, FePt 나노입자-함유 촉매의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본원의 구현예들에 있어서, 나노입자들(NPs)의 응집 없이 단일 단계 합성 및 균일한 크기를 수득하기 위하여, 다공성 지지체에 면심정방정계(fct)-FePt 나노입자(NP)가 상기 지지체의 공극 내에서 성공적으로 생성될 수 있고, 상기 다공성 지지체에 생성된 fct-FePt NP를 다양한 산성 용액을 이용하여 상기 NP의 표면 Fe 원자를 에칭하고 상기 산성 용액의 종류에 따라 상기 NP에 다양한 두께의 Pt 셸을 생성시키고, 상기 FePt 나노입자를 탄소와 혼합하고 산성 용액을 사용하여 상기 다공성 지지체를 제거함으로써, 상기 fct-FePt NP를 탄소 지지체 상에 침적(deposit)시키는 방법을 제공한다.

[0010] 또한, 본원의 구현예들에 있어서, 다공성 지지체에 생성된 fct-FePt NP와 탄소의 혼합물을 산성 용액으로 단순히 처리함으로써 탄소 지지체 상에 산처리된 fct-FePt NP를 제조할 수 있다. 예를 들어, 상기 산성 용액이 HF 일 경우, 상기 탄소 지지체 상에 HF-처리된 fct-FePt NP의 침적 동안 표면 Fe 원자 및 다공성 지지체를 동시에 에칭할 수 있다.

[0011] 본원의 구현예들에 있어서, 상기 모든 fct-FePt NP/C 촉매는 상업용 Pt/C 촉매와 비교하여 크게 개선된 메탄올 산화 반응(methanol oxidation reaction, MOR) 활성을 보인다. 산처리되지 않은 fct-FePt NP/C 촉매와 비교하여, 상기 산처리된 촉매는 34% 더 큰 전기화학적 활성 표면적(electrochemically active surface area, ECASA)을 나타낼 수 있다.

[0012] 본원의 구현예들에 있어서, 조절 가능한 표면-Fe 에칭과 이에 따라 조절 가능한 Pt-셸 두께는, ECASA, 고유 활성도, 질량 활성도 값을 등의 특성에 영향을 미치기 때문에 MOR 전기촉매 작용을 최적화하기 위한 요소가 될 수 있다. 본원의 구현예들에 있어서, 유사한 접근법이 다양한 Pt-기반 합금 시스템으로 확장될 수 있어, 재생 가능한 전기화학 반응을 개발하는 촉매 거동을 조정할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본원의 일 실시예에 있어서, fct-FePt NPs/C 촉매의 제조 과정을 나타낸 개략도이다.

도 2는 본원의 일 실시예에 있어서, 폼드 실리카(fumed silica)에서 합성된 FePt NP의 (a) TEM 이미지 및 (b) XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 3은 본원의 일 실시예에 있어서, ~60 nm 균일하고 구형인 MCM-41의 TEM 이미지이다.

도 4는 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 합성된 fct-FePt NPs@MCM-41 (삽도는 고배율 이미지를 나타냄) 및 (b) 잘 분산된 fct-FePt NP의 TEM 이미지; fct-FePt NP에 대한 (c) SAED 패턴, (d) XRD 패턴, 및 (e) 실온 자화(magnetization) vs. 자기장을 나타낸 것이다.

도 5는 본원의 일 실시예에 있어서, (a) HF 처리되지 않은 fct-FePt NP 및 (b) HF-처리된 fct-FePt NP의 입도 분포 히스토그램(histogram)을 나타낸 것이다.

도 6은 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 800℃, 900℃ 및 1,000℃에서 합성된 FePt NP의 XRD 패턴 및 확대된 그래프는 (111) 피크의 이동을 나타낸 것이고, (b) 800℃ 및 (c) 900℃에서 합성된 FePt NPs@MCM-41의 TEM 이미지이다.

도 7은 본원의 일 실시예에 있어서, (a) HOAc-처리된 fct-FePt NPs@MCM-41 및 (b) HCl-처리된 fct-FePt NPs@MCM-41의 TEM 이미지(삽도는 고배율 이미지를 나타냄), 및 (c) HOAc-처리된 및 HCl-처리된 fct-FePt NP의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 8은 본원의 일 실시예에 있어서, (a 및 c) HOAc-처리된 fct-FePt NP 및 (b 및 d) HCl-처리된 fct-FePt NP의 (a 및 b) TEM 이미지 및 (c 및 d) 입자 크기 분포 히스토그램이다.

도 9는 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 800℃ 및 (b) 900℃에서 합성된 FePt NP에 대해 35 % HCl-처리 후 NP의 TEM 이미지이다.

도 10은 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 산처리되지 않은 경우, (b) HOAc-처리, (c) HCl-처리 및 (d) HF-처리된 fct-FePt NP의 EDX 스펙트럼이고, 구리(Cu)는 TEM 격자에서 나온 것이다.

도 11은 본원의 일 실시예에 있어서, (a 내지 d) fct-FePt, (e 내지 h) HOAc 처리된 fct-FePt, 및 (i 내지 l) HCl-처리된 fct-FePt에 대한 각각의 단일 NP의 BF-STEM(a, e, 및 i), HAADF-STEM 이미지(b, f, 및 j), 단면 구성의 선 윤곽도(c, g 및 k), 및 원소 맵핑 이미지(d, h 및 l)를 나타낸 것이다.

도 12는 본원의 일 실시예에 있어서, fct-FePt NP의 삽도에서 화살표로 표시된 <001> 및 <110> 방향을 따라 금

속 원자의 Z 콘트라스트(Z contrast)로 표준화된 HAADF 강도 프로파일이다.

도 13은 본원의 일 실시예에 있어서, (a) fct-FePt NPs/C와 (b) HF-처리된 fct-FePt NP/C의 TEM 이미지를 나타낸 것이다(삽도는 고배율 이미지를 나타냄).

도 14는 본원의 일 실시예에 있어서, (a) HOAc-처리된 fct-FePt NP/C 및 (b) HCl-처리된 fct-FePt NP/C의 TEM 이미지이다(삽도는 고배율 이미지임).

도 15는 본원의 일 실시예에 있어서, 잘 분산된 HF 처리된 fct-FePt NP의 (a) TEM 이미지 및 (b) SAED 패턴, 단일 HF-처리된 fct-FePt NP의 (c) BF-STEM 이미지, (d) HAADF-STEM 이미지, (e) 단면 구성의 라인 윤곽도 및 (f) 원소 맵핑 이미지, (g) NP의 삽입 이미지에서 화살표로 표시된 세 방향을 따라 금속 원자의 Z 콘트라스트로 표준화된 HAADF 강도 프로파일, 및 (h) HF-처리된 fct-FePt NP의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 16은 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 산처리되지 않은 경우, (b) HOAc-처리, (c) HCl-처리 및 (d) HF-처리된 fct-FePt NP/C의 TGA 프로파일이다: TGA는 $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 의 가열 속도로 각 샘플을 가열하고 다시 2 시간 30 분 동안 900°C 에서 계속 가열하여 질소 대기 하에서 30°C 내지 900°C 의 열 분석으로 수행하였다.

도 17은 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 0.1 M HClO_4 용액 및 (b, c) 1.0 M 메탄올을 함유하는 0.1 M HClO_4 용액에 기록된 산처리되지 않은 경우, HOAc-처리, HCl-처리 및 HF-처리된 fct-FePt NP/C 및 상업용 Pt/C 촉매의 순환 전압 전류 그래프, (d) 상기 촉매의 고유 및 질량 활성, (e) fct-FePt NP에 대한 Pt 셀의 고유 및 질량 활성 vs. 두께의 그래프, 및 (f) 30 분 동안 0.95 V에서 1.0 M 메탄올을 함유하는 0.1 M HClO_4 용액에서 수득된 시간대전류(chronoamperometric) 그래프를 나타낸 것이다.

도 18은 본원의 일 실시예에 있어서, 상업용 Pt/C(Johnson Matthey 20 wt%_{Pt})의 TEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0015] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 “연결”되어 있다고 할 때, 이는 “직접적으로 연결”되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 “전기적으로 연결”되어 있는 경우도 포함한다.
- [0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0021] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현에 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현에 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.

- [0023] 본원의 제 1 측면은, 탄소 지지체 상에 로딩된 FePt 나노입자를 포함하는, FePt 나노입자-함유 촉매로서, 상기 FePt 나노입자는 FePt를 포함하는 코어, 및 상기 코어에 형성되며 Pt를 포함하는 셸을 포함하는 코어-셸 나노입자인 것인, FePt 나노입자-함유 촉매를 제공한다.
- [0024] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 FePt 나노입자는 $L1_0$ -정렬된 면심정방정계(face-centred tetragonal, fct)-FePt 나노입자인 것일 수 있다.
- [0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 FePt 나노입자의 크기는 약 1 nm 내지 약 10 nm인 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 FePt 나노입자의 크기는 약 1 nm 내지 약 10 nm, 약 1 nm 내지 약 8 nm, 약 1 nm 내지 약 7 nm, 약 1 nm 내지 약 6 nm, 약 1 nm 내지 약 5 nm, 약 1 nm 내지 약 4 nm, 약 1 nm 내지 약 3 nm, 약 1 nm 내지 약 2 nm, 약 2 nm 내지 약 10 nm, 약 3 nm 내지 약 10 nm, 약 4 nm 내지 약 10 nm, 약 5 nm 내지 약 10 nm, 약 6 nm 내지 약 10 nm, 약 7 nm 내지 약 10 nm, 또는 약 8 nm 내지 약 10 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 Pt를 포함하는 셸은 두께 조절이 가능하며, 상기 Pt를 포함하는 셸의 두께는 약 0.1 nm 내지 약 1 nm인 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 Pt를 포함하는 셸의 두께는 약 0.1 nm 내지 약 1 nm, 약 0.1 nm 내지 약 0.8 nm, 약 0.1 nm 내지 약 0.6 nm, 약 0.1 nm 내지 약 0.4 nm, 약 0.1 nm 내지 약 0.2 nm, 약 0.2 nm 내지 약 1 nm, 약 0.4 nm 내지 약 1 nm, 약 0.6 nm 내지 약 1 nm, 또는 약 0.8 nm 내지 약 1 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소 지지체는 카본블랙, 케첸블랙(ketjenblack), 탄소나노튜브, 탄소섬유, 그래핀, 활성탄소, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소 지지체 입자의 크기는 약 20 nm 내지 약 1,000 nm인 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소 지지체의 크기는 약 20 nm 내지 약 1,000 nm, 약 20 nm 내지 약 800 nm, 약 20 nm 내지 약 600 nm, 약 20 nm 내지 약 400 nm, 약 20 nm 내지 약 200 nm, 약 20 nm 내지 약 100 nm, 약 20 nm 내지 약 80 nm, 약 20 nm 내지 약 60 nm, 약 20 nm 내지 약 40 nm, 약 40 nm 내지 약 1,000 nm, 약 60 nm 내지 약 1,000 nm, 약 80 nm 내지 약 1,000 nm, 약 100 nm 내지 약 1,000 nm, 약 200 nm 내지 약 1,000 nm, 약 400 nm 내지 약 1,000 nm, 약 600 nm 내지 약 1,000 nm, 또는 약 800 nm 내지 약 1,000 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 FePt 나노입자-함유 촉매는 메탄올 산화 반응용(methanol oxidation reaction, MOR) 촉매인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 FePt 나노입자-함유 촉매는 크게 개선된 메탄올 산화 반응 활성, 더 큰 전기 화학적 활성 표면적(ECASA), 및 높은 고유 활성도를 나타낼 수 있고, 산처리에 의해 형성된 FePt/Pt 코어-셸 나노입자는 촉매 작용을 위한 최적의 표면 상태를 갖는 것으로 간주된다. 상기 FePt 나노입자-함유 촉매는 조절 가능한 표면-Fe 에칭과, 이에 따라 조절 가능한 Pt를 포함하는 셸 두께는 MOR 전기촉매 작용을 최적화하기 위한 요소가 될 수 있다는 것을 명백히 증명한다. 유사한 접근법이 다양한 Pt-기반 합금 시스템으로 확장될 수 있어, 재생 가능한 전기화학 반응을 개발하는 촉매 거동을 조절할 수 있다.
- [0032] 본원의 제 2 측면은, Fe 전구체 및 Pt 전구체를 다공성 지지체에 로딩하고 어닐링하여 FePt 나노입자를 합성하는 단계; 상기 합성된 FePt 나노입자를 산성 용액을 이용하여 산처리함으로써 FePt를 포함하는 코어 및 Pt를 포함하는 셸을 포함하는 코어-셸 구조의 FePt 나노입자를 형성하는 단계; 및 상기 산처리된 FePt 나노입자와 탄소 지지체를 혼합하고, 알칼리 용액을 이용하여 상기 다공성 지지체를 제거함으로써 상기 탄소 지지체 상에 로딩된 FePt 나노입자를 형성하는 단계를 포함하는, FePt 나노입자-함유 촉매의 제조 방법을 제공한다.
- [0033] 구체적으로, 본원의 일 구현예에 따른 상기 FePt 나노입자-함유 촉매의 제조 방법은, 우선, 금속 전구체가 용매 함침에 의한 모세관 현상을 통해서 다공성 지지체의 기공 내부에 로딩되고, 상기 용매는 증발시킨다. 상기 금속 전구체가 로딩된 다공성 지지체를 가열하여 상기 금속 전구체는 상기 다공성 지지체의 기공 내부에서 환원되고 어닐링되어 상기 다공성 지지체에 내장된(embedded) FePt 나노입자를 수득한다. 상기 수득된 FePt 나노입자는 표면-Fe 에칭에 대해 상이한 산도를 갖는 다양한 산을 이용하여 산처리를 함으로써 디알로잉(dealloying) 수준을 제어한다. 상기 산처리된 FePt 나노입자를 촉매로서 사용하기 위하여, 상기 산처리된 FePt 나노입자를 탄소 지지체-함유 용매에 혼합하여 초음파 처리 후 탄소 지지체 상에 로딩된 FePt-나노입자를 제조한다.

- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용매는 에탄올, 메탄올, 프로판올, 증류수, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링에 의해 상기 FePt 나노입자가 고도로 $L1_0$ -정렬된 면심정방정계(face-centred tetragonal, fct)-FePt 나노입자인 것일 수 있다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링은 약 800℃ 내지 약 1,300℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 어닐링은 약 800℃ 내지 약 1,300℃, 약 800℃ 내지 약 1,200℃, 약 800℃ 내지 약 1,100℃, 약 800℃ 내지 약 1,000℃, 약 800℃ 내지 약 950℃, 약 800℃ 내지 약 900℃, 약 800℃ 내지 약 850℃, 약 850℃ 내지 약 1,300℃, 약 900℃ 내지 약 1,300℃, 약 950℃ 내지 약 1,300℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,300℃, 또는 약 1,200℃ 내지 약 1,300℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0037] 예를 들어, 상기 어닐링 온도가 약 800℃ 보다 낮을 경우, 완전히 정렬된 fct-FePt 나노입자를 제조할 수 없으며, fcc-FePt 나노입자와 함께 혼합된 상태, 즉, 부분적으로 fct-FePt 나노입자가 합성될 수 있고, 상기 어닐링 온도가 약 1,300℃보다 높을 경우, fct-FePt 나노입자가 아닌 fcc-FePt 나노입자가 합성될 수 있다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 지지체는 본 기술분야에 공지된 메조포러스(mesoporous) 실리카 물질을 포함하는 것일 수 있고, 예를 들어, MCM(Mobil's Composition of Matter)-41, MCM-48, MCM-50, SBA-1(University of California at Santa Barbara), SBA-6, SBA-15, 또는 SBA-16를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산성 용액 내을 이용하여 산처리하는 것에 의해 상기 FePt 나노입자의 표면-Fe가 에칭되어 상기 Pt를 포함하는 셸이 형성되는 것일 수 있다. 상기 산처리 동안 상기 표면-Fe 원자가 침출되어 상기 Pt를 포함하는 셸이 형성됨으로써, 상기 FePt 나노입자가 코어-셸 구조를 갖는 것일 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산성 용액은 아세트산(HOAc), 염산(HCl), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 산(acid)을 포함하는 것일 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 FePt 나노입자의 크기는 약 1 nm 내지 약 10 nm인 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 FePt 나노입자의 크기는 약 1 nm 내지 약 10 nm, 약 1 nm 내지 약 8 nm, 약 1 nm 내지 약 7 nm, 약 1 nm 내지 약 6 nm, 약 1 nm 내지 약 5 nm, 약 1 nm 내지 약 4 nm, 약 1 nm 내지 약 3 nm, 약 1 nm 내지 약 2 nm, 약 2 nm 내지 약 10 nm, 약 3 nm 내지 약 10 nm, 약 4 nm 내지 약 10 nm, 약 5 nm 내지 약 10 nm, 약 6 nm 내지 약 10 nm, 약 7 nm 내지 약 10 nm, 또는 약 8 nm 내지 약 10 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산성 용액의 종류에 따라 상기 Pt를 포함하는 셸의 두께가 조절되는 것이며, 상기 Pt를 포함하는 셸의 두께는 약 0.1 nm 내지 약 1 nm인 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 Pt를 포함하는 셸의 두께는 약 0.1 nm 내지 약 1 nm, 약 0.1 nm 내지 약 0.8 nm, 약 0.1 nm 내지 약 0.6 nm, 약 0.1 nm 내지 약 0.4 nm, 약 0.1 nm 내지 약 0.2 nm, 약 0.2 nm 내지 약 1 nm, 약 0.4 nm 내지 약 1 nm, 약 0.6 nm 내지 약 1 nm, 또는 약 0.8 nm 내지 약 1 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소 지지체는 카본블랙, 케첸블랙(ketjenblack), 탄소나노튜브, 탄소섬유, 그래핀, 활성탄소, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소 지지체 입자의 크기는 약 20 nm 내지 약 1,000 nm인 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소 지지체의 크기는 약 20 nm 내지 약 1,000 nm, 약 20 nm 내지 약 800 nm, 약 20 nm 내지 약 600 nm, 약 20 nm 내지 약 400 nm, 약 20 nm 내지 약 200 nm, 약 20 nm 내지 약 100 nm, 약 20 nm 내지 약 80 nm, 약 20 nm 내지 약 60 nm, 약 20 nm 내지 약 40 nm, 약 40 nm 내지 약 1,000 nm, 약 60 nm 내지 약 1,000 nm, 약 80 nm 내지 약 1,000 nm, 약 100 nm 내지 약 1,000 nm, 약 200 nm 내지 약 1,000 nm, 약 400 nm 내지 약 1,000 nm, 약 600 nm 내지 약 1,000 nm, 또는 약 800 nm 내지 약 1,000 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소 지지체 상에 로딩된 FePt 나노입자를 형성한 후, 알칼리 용액을 첨가하여 상기 다공성 지지체를 제거하는 것을 추가 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 알칼리 용액은 NaOH, LiOH, NaOH, KOH, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 FePt 나노입자-함유 촉매는 메탄올 산화 반응용(methanol oxidation reaction, MOR) 촉매인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0048] 본원의 제 3 측면은, Fe 전구체 및 Pt 전구체를 다공성 지지체에 로딩하고 어닐링하여 FePt 나노입자를 합성하는 단계; 상기 합성된 FePt 나노입자를 탄소 지지체와 혼합한 후, HF를 이용하여 산처리함으로써, 상기 탄소 지지체 상에 로딩되고, FePt를 포함하는 코어 및 Pt를 포함하는 셸을 포함하는 코어-셸 구조의 FePt 나노입자를 형성하는 단계를 포함하며, 상기 HF는 상기 FePt 나노입자의 산처리 및 상기 다공성 지지체를 제거하는 것인, FePt 나노입자-함유 촉매의 제조 방법을 제공한다. 본원의 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었다라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0049] 구체적으로, 본원의 일 구현예에 따른 상기 HF를 이용한 FePt 나노입자-함유 촉매의 제조 방법은, 금속 전구체가 다공성 지지체의 기공 내부에 용매 함침에 의한 모세관 현상을 통해서 로딩되고, 상기 용매는 증발시킨다. 상기 금속 전구체가 로딩된 다공성 지지체를 가열하여 상기 금속 전구체는 상기 다공성 지지체의 기공 내부에서 환원되고 어닐링되어 상기 다공성 지지체에 내장된(embedded) FePt 나노입자를 합성한다. 상기 수득된 FePt 나노입자를 탄소 지지체와 혼합하여 초음파 처리한 후, HF-함유 용액을 첨가하여 산처리하는 것과 동시에 상기 다공성 지지체를 제거하여 탄소 지지체 상에 로딩된 FePt-나노입자를 제조한다.
- [0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 HF를 이용한 FePt 나노입자-함유 촉매의 제조 방법은, 상기 HF를 이용하여 산처리함으로써 산처리와 동시에 상기 다공성 지지체를 제거할 수 있어, 제조 공정이 줄어드는 장점이 있다.
- [0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링에 의해 상기 FePt 나노입자가 고도로 $L1_0$ -정렬된 면심정방정계(face-centred tetragonal, fct)-FePt 나노입자인 것일 수 있다.
- [0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링은 약 800℃ 내지 약 1,300℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 어닐링은 약 800℃ 내지 약 1,300℃, 약 800℃ 내지 약 1,200℃, 약 800℃ 내지 약 1,100℃, 약 800℃ 내지 약 1,000℃, 약 800℃ 내지 약 950℃, 약 800℃ 내지 약 900℃, 약 800℃ 내지 약 850℃, 약 850℃ 내지 약 1,300℃, 약 900℃ 내지 약 1,300℃, 약 950℃ 내지 약 1,300℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,300℃, 또는 약 1,200℃ 내지 약 1,300℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0053] 예를 들어, 상기 어닐링 온도가 약 800℃보다 낮을 경우, 완전히 정렬된 fct-FePt 나노입자를 제조할 수 없으며, fcc-FePt 나노입자와 함께 혼합된 상태, 즉, 부분적으로 fct-FePt 나노입자가 합성될 수 있고, 상기 어닐링 온도가 약 1,300℃보다 높을 경우, fct-FePt 나노입자가 아닌 fcc-FePt 나노입자가 합성될 수 있다.
- [0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 지지체는 본 기술분야에 공지된 메조포러스(mesoporous) 실리카 물질을 포함하는 것일 수 있고, 예를 들어, MCM(Mobil's Composition of Matter)-41, MCM-48, MCM-50, SBA-1(University of California at Santa Barbara), SBA-6, SBA-15, 또는 SBA-16를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 HF를 이용하여 산처리하는 것에 의해 상기 FePt 나노입자의 표면-Fe가 에칭되어 상기 Pt를 포함하는 셸이 형성되는 것일 수 있다. 상기 산처리 동안 상기 표면-Fe 원자가 침출되어 상기 Pt를 포함하는 셸이 형성됨으로써, 상기 FePt 나노입자가 코어-셸 구조를 갖는 것일 수 있다.
- [0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 FePt 나노입자의 크기는 약 1 nm 내지 약 10 nm인 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 FePt 나노입자의 크기는 약 1 nm 내지 약 10 nm, 약 1 nm 내지 약 8 nm, 약 1 nm 내지 약 7 nm, 약 1 nm 내지 약 6 nm, 약 1 nm 내지 약 5 nm, 약 1 nm 내지 약 4 nm, 약 1 nm 내지 약 3 nm, 약 1 nm 내지 약 2 nm, 약 2 nm 내지 약 10 nm, 약 3 nm 내지 약 10 nm, 약 4 nm 내지 약 10 nm, 약 5 nm 내지 약 10 nm, 약 6 nm 내지 약 10 nm, 약 7 nm 내지 약 10 nm, 또는 약 8 nm 내지 약 10 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 Pt를 포함하는 셸의 두께는 약 0.1 nm 내지 약 1 nm인 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 Pt를 포함하는 셸의 두께는 약 0.1 nm 내지 약 1 nm, 약 0.1 nm 내지 약 0.8 nm, 약 0.1 nm 내지 약 0.6 nm, 약 0.1 nm 내지 약 0.4 nm, 약 0.1 nm 내지 약 0.2 nm, 약 0.2 nm 내지 약 1 nm, 약 0.4 nm 내지

약 1 nm, 약 0.6 nm 내지 약 1 nm, 또는 약 0.8 nm 내지 약 1 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소 지지체는 카본블랙, 케첸블랙(ketjenblack), 탄소나노튜브, 탄소섬유, 그래핀, 활성탄소, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있다.

[0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소 지지체 입자의 크기는 약 20 nm 내지 약 1,000 nm인 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소 지지체의 크기는 약 20 nm 내지 약 1,000 nm, 약 20 nm 내지 약 800 nm, 약 20 nm 내지 약 600 nm, 약 20 nm 내지 약 400 nm, 약 20 nm 내지 약 200 nm, 약 20 nm 내지 약 100 nm, 약 20 nm 내지 약 80 nm, 약 20 nm 내지 약 60 nm, 약 20 nm 내지 약 40 nm, 약 40 nm 내지 약 1,000 nm, 약 60 nm 내지 약 1,000 nm, 약 80 nm 내지 약 1,000 nm, 약 100 nm 내지 약 1,000 nm, 약 200 nm 내지 약 1,000 nm, 약 400 nm 내지 약 1,000 nm, 약 600 nm 내지 약 1,000 nm, 또는 약 800 nm 내지 약 1,000 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 HF를 이용하여 제조된 FePt 나노입자-함유 촉매는 메탄올 산화 반응용(methanol oxidation reaction, MOR) 촉매인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0062] [실시예]

[0063] <물질>

[0064] $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Aldrich), $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ACS reagent, $\geq 37.50\%$ Pt basis, Sigma-Aldrich), 테트라에틸 오소실리케이트[tetraethyl orthosilicate(TEOS)](98%, Sigma-Aldrich), 세틸트리메틸암모늄 브로마이드[cetyltrimethylammonium bromide(CTAB)](98%, Sigma), 1-헥사데칸티올[1-hexadecanethiol(HDT)]($\geq 95\%$, Aldrich), 올레인산[oleic acid(OA), 90%, Aldrich], 아세트산(HOAc)(99%, Jinchemical Co., Ltd.), 염산(HCl)(35.0%, Jinchemical Co., Ltd.), 불산(HF)(48.0~51.0%, J. T. Baker), 카본 블랙(Vulcan carbon XC-72, Johnson Matthey), 상용 Pt/C(20 wt%Pt, Johnson Matthey), 나피온(nafion)(저지방족 알코올 및 물의 혼합물 중 5 wt%, 물 45 wt%를 함유함, Aldrich), 및 상용 공급원으로부터 구입한 모든 다른 시약들은 추가로 정제하지 않고 사용되었다.

[0066] <fct-FePt NPs@MCM-41의 합성>

[0067] 본 실시예에서, 메탄올(50 mL)에 ~60 nm MCM-41(1.00 g)을 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.291 g, 0.720 mmol) 및 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.373 g, 0.720 mmol) MCM-41(0.100 g)과 함께 침지시켜 1 시간 동안 초음파 처리하였다. 이후 80°C에서 증발 및 건조시켜 메탄올을 제거하였고, 상기 생성된 분말을 분쇄하고 0.200 g을 채취하여 튜브 퍼니스(tube furnace)에서 열처리하였다. 상기 샘플을 15 분 동안 1,000°C에 도달할 때까지 $400 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 의 H_2 흐름에서 가열하였고, 또 다른 2 시간 동안 상기 온도에서 계속해서 가열하였다. 냉각 후, 상기 물질을 수득하였다. 본원은 각각 800°C 및 900°C에서 상기 유사 실험을 수행하였다.

[0069] <fct-FePt NPs@MCM-41의 산처리>

[0070] 본 실시예는 fct-FePt NPs@MCM-41의 산처리를 위하여, 99% HOAc(10 mL) 또는 35% HCl(aq)(10 mL)에서 fct-FePt NPs@MCM-41(0.100 g)를 1 시간 동안 초음파 처리한 다음, 70°C(HOAc 처리된 것) 또는 실온(HCl 처리된 것)에서 11 시간 동안 격렬한 교반시켰다. 원심분리에 의해 결과물인 HOAc-처리된 또는 HCl-처리된 fct-FePt NPs@MCM-41을 수득하였고, 증류수 및 에탄올로 완전히 세척하였다.

[0072] <fct-FePt NPs/C 촉매의 제조>

[0073] 산처리되지 않은, HOAc-처리된, 및 HCl-처리된 fct-FePt NPs/C 촉매를 제조하기 위하여, 본 실시예는 산처리되지 않은, HOAc-처리된, 및 HCl-처리된 fct-FePt NPs@MCM-41 각각에 탄소 지지체(Vulcan carbon XC-72)를 2.4:1의 중량비로 에탄올(20 mL)에 혼합한 다음, 1 시간 동안 초음파 처리하였다. 원심분리하여 상기 혼합물 파우더

를 수득한 후, 초음파 처리하에서 상기 혼합물에 0.5 M NaOH 용액(50 mL)을 첨가하였고 3 시간 동안 초음파 처리하였다. 원심분리하여 탄소-지지된 촉매를 수득하였고, 증류수 및 에탄올로 완전히 세척하였다. HF-처리된 fct-FePt NPs/C 촉매를 제조하기 위하여, 상기 fct-FePt NPs@MCM-41와 상기 탄소 지지체(Vulcan carbon XC-72)를 2.4:1의 중량비로 에탄올(20 mL)에 혼합하여 1 시간 동안 초음파 처리하였다. 그 후, 2% HF 에탄올 용액(20 mL)을 초음파 처리하에서 상기 혼합물에 첨가하여 1 시간 동안 계속해서 초음파 처리하였다. 원심분리하여 탄소-지지된 촉매를 수득하였고, 증류수 및 에탄올로 완전히 세척하였다.

[0075] <물리화학적 특성 분석>

[0076] fct-FePt NPs는 X-선 회절(XRD, Rigaku Miniflex II (4.5 kW) 회절계, 30 kV 및 15 mA에서 Cu-K α 방사선 사용), 전자 프로브 콜렉터(electron probe corrector) 및 에너지 분산 X-선 분광기(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)가 장착된 제한시야 전자회절(selected area electron diffraction, SAED) 패턴 및 광학/고분해능 투과전자현미경(bright field/high-angle annular dark field scanning TEM, BF/HAADF-STEM)(JEOL ARM-200CF operated at 200 kV)을 포함하는 투과전자현미경(TEM, JEOL JEM-2100F operated at 200 KV)에 의해 분석되었다.

[0077] TEM 및 STEM 분석을 위한 샘플은 각각 300 메쉬 탄소 지지체 구리 그리드(Ted Pella, Inc.) 및 비정질 실리콘 TEM 윈도우 그리드(SPI Supplies, US100-A05Q33A, 멤브레인 두께 5 nm) 상에 에탄올 또는 헥산에 희석된 샘플을 떨어뜨림으로써 제조되었다. 자기적 특성은 초전도양자간섭소자(superconducting quantum interference device, SQUID)(Quantum Design PPMS EverCool-II)를 이용하여 측정되었다. 상기 NPs는 젤라틴 캡슐(Quantum Design, P125E)에서 수집되었고 자력계(magnetometer)로 삽입되었다. 이력 곡선(hysteresis loop)은 +6에서 -6 T까지 다양한 자기장에서 300 K에서 수득되었다. 열무게(thermogravimetric) 분석(TGA, TA instruments TA-Q50)은 30°C min⁻¹의 가열 속도에서 상기 샘플을 가열하고, 추가로 2 시간 30 분 동안 900°C에서 계속해서 가열함으로써, 질소 분위기하에서 30°C에서 900°C까지 열적 분석을 수행하였다. 상기 촉매에서 Fe/Pt/탄소 비율은 유도결합 플라즈마 질량분석기(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)(Agilent Technologies, Agilent 7700)를 이용하여 측정되었다.

[0079] <전기화학적 특성 분석>

[0080] 전기화학적 측정은 CHI-600E 정전위기(potentiostat)를 이용하여 수행되었다. 모든 촉매들은 물과 나피온(nafion)(5%)(1:0.01 부피비)을 함유하는 혼합물에 분산시켜 1.4 mg/mL 잉크를 제조하였다. 5 μ L의 촉매 잉크는 유리질 탄소 전극 상에 떨어뜨리고 상온 조건에서 건조시켰다. 상기 모든 촉매의 Pt 로딩은 20 μ g^{Pt}/cm²가 되도록 계산되었다. Ag/AgCl 전극 및 Pt 와이어는 각각 기준 전극 및 상대 전극으로서 사용되었다. 본 실시예에서 인가된 전위는 측정되었고, 가역적 수소 전극(reversible hydrogen electrode, RHE)으로 변환되었다. 전기화학적 실험 전에, 상기 촉매 표면은 순환전압전류(cyclic voltammetry, CV) curve가 일정해질 때까지 -0.21와 1.0 V 사이에서 50 mV s⁻¹의 스캔 속도로 스위프(sweep)함으로써 상온에서 Ar-포화된 0.1 M HClO₄ 상에서 세척되었다. 상기 CV는 상온에서 Ar-포화된 0.1 M HClO₄로부터 수득되었다. 메탄올 산화 반응(methanol oxidation reaction, MOR)은 상온에서 Ar-포화된 0.1 M HClO₄ 및 1.0 M 메탄올에서 수행되었다. 상기 CV 스캔은 -0.21와 1.0 V(vs Ag/AgCl) 사이에서 50 mV s⁻¹의 스캔 속도로 수행되었다.

[0082] <결과 및 토의>

[0083] 본 발명자들의 종래 연구에서, 본 발명자들은 비교적 온화한 조건하에서(800°C에서 5 분 동안) 폼드 실리카(fumed silica)에서 단층 또는 소수 층 탄소 셸로 캡슐화된 초소형(대부분 2-3 nm) L1₀-정렬된 fct-FePt NP를 합성했다. 그러나, 상기 생성된 탄소-코팅된 fct-FePt NP는 촉매로서 직접 적용될 수 없다. 그러므로, 본 발명자들은 동일한 조건하에서 최종 화학기상증착(chemical vapor deposition, CVD) 공정 없이 합성을 수행함으로써, 흑연질 탄소 셸 없이 fct-FePt NPs를 합성하는 것을 시도했다. 그러나, 상기 FePt NPs는 부분적으로 fct-정렬된 구조만 나타냈다. 흑연질 탄소 셸의 형성은 코어 FePt NPs의 fcc-fct 변환을 명백히 용이하게 한다.

그러므로, 본 발명자들은 어닐링 시간을 2 시간으로 및 온도를 1,000℃로 증가시켜 상기 FePt 구조에서 fct 정렬을 향상시켰다. 상기 접근은 고도로 $L1_0$ -정렬된 fct-FePt NPs를 발생시켰다; 그러나, 상기 수득된 FePt NPs의 크기 분포가 매우 넓어(2-20 nm, 도 2a 참조), 전기촉매를 포함하는 다양한 적용 분야에서 사용하기에 부적합하다. 또한, 상기 샘플은 XRD에 의해 특징지어진 것처럼(도 2b), Pt_2Si 물질을 포함했는데, 이는 폼드 실리카가 고온의 Pt를 갖는 반응에서 적합한 지지체가 아니라는 것을 나타낸다.

[0084] 본 실시예에서는, ~60 nm의 크기 및 2.7 nm의 평균 기공 크기를 갖는 MCM-41은 fct-FePt NPs의 합성을 위한 지지체로서 선택되었다. 본 발명자들은 MCM-41과 같은 메조포러스(mesoporous) 다공성 지지체의 한정된 NP 성장 조건이 상기 기공 내부의 좁은 크기 분포를 갖는 fct-FePt NPs의 합성을 가능하게 할 것으로 예상했다. 이는, 본 발명자들의 종래 보고에서 MCM-41 및 SBA-15의 메조포러스 내부에 균일한 크기의 FeCo/흑연질 탄소 코어/셸 NPs의 합성을 이미 검증했기 때문이다. 추가로, MCM-41은 고온에서 안정하므로, 그러므로 Pt_2Si 의 형성을 방지할 것으로 예상했다. 상기 메조포러스 MCM-41은 변형된 스토버 공정(modified Stober process)을 통해 제조되었다(도 3). 1:1 몰비의 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 및 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 금속 전구체(1.44 mmol)는, MCM-41(1.00 g)의 기공 내부에 메타올 용액에서 합침에 의한 모세관 현상을 통해서 로딩되었으며, 후에 메탄올이 증발되었다. 상기 금속 전구체-로딩된 MCM-41은 H_2 하에서 1,000℃로 2 시간 동안 가열되었을 때, 상기 금속 전구체는 MCM-41의 기공 내부에서 환원되고 어닐링되어 MCM-41에 내장된(embedded) $L1_0$ -정렬된 fct-FePt NP를 수득하였다(fct-FePt NPs@MCM-41).

[0085] 도 4a는 상기 MCM-41의 내부에 형성된 4.1 ± 0.6 nm fct-FePt NPs의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다. 상기 NPs의 평균 크기는 ~500 잘-분산된 fct-FePt NPs에 대한 TEM에 의해 측정되었고, 이러한 NPs는 상기 fct-FePt NPs@MCM-41을 헥사데칸티올(hexadecanethiol, HDT) 및 올레인산(oleic acid, OA)으로 기능화시킨 다음 NaOH로 처리하여 수득되었다(도 5a 참조). 도 4b에서 상기 잘-분산된 fct-FePt NPs의 TEM 이미지는 매우 균일한 크기의 NPs를 명확하게 나타낸다. 그러므로, 본 발명자들은 NPs의 이동을 제한하여 소결로 인한 NP 성장을 억제함으로써 균일한 fct-FePt NP를 생성할 수 있는 MCM-41의 사용을 통해 NP의 좁은 크기 분포가 달성되었다고 결론내렸다. 특히, 상기 NPs의 크기는 MCM-41의 기공 크기를 초과하고, 이는 상기 NPs가 상기 기공 크기보다 커짐에 따라 상기 기공 벽이 변형되었음을 의미한다. 상기 FePt NPs의 fct 구조는 상기 fct-FePt의 특유의 (001) 및 (110) 반사 각각으로부터 회절 링(ring) 및 피크를 명확하게 나타낸 제한시야 전자회절(selected-area electron diffraction, SAED, 도 4c) 및 분말 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD, 도 4d) 패턴에 의해 확인되었다. 상기 XRD 패턴 $c=3.71$ Å 및 $a=3.85$ Å으로부터의 상기 격자 상수는 c/a 비율이 0.963인 것으로부터 계산되었다. 상기 비율은 잘 일치하고, 심지어 상기 FePt NPs의 완전히 $L1_0$ -정렬된 fct 구조를 명확하게 나타내는 fct-FePt에 대해 예상했던 것(0.964)보다 더 작았다. Debye-Scherrer 방정식을 사용하여 XRD 스펙트럼의 (111) 반사 피크를 기준으로 계산한 상기 NP 크기는 4.2 nm이며, 이는 FePt NPs의 평균 직경(4.1 nm)과 잘 일치하고, 각각의 FePt NPs의 단결정 및 구형 특성을 나타낸다.

[0086] 완전히 $L1_0$ -정렬된 fct 구조는 자기(magnetic) 측정에 의해 추가로 뒷받침된다. 상온에서 주로 초상자성(superparamagnetic)인 fcc(face centered cubic)-FePt NPs와 달리, ~3 nm보다 큰 크기를 갖는 fct-FePt NPs(초상자성 한계)는 화학적으로 정렬된 fct 구조에서 Fe와 Pt 원자 사이의 강한 d -전자 상호 작용 때문에 강한 강자성을 띤다. 300 k에서 fct-FePt NPs로 기록된 자기 이력 곡선(magnetic hysteresis loop)(도 4e)은 강자성을 나타내고, NPs의 보자력(coercivity)은 2.0 kOe에 이른다. 상기 2.0 kOe의 보자력은 초상자성 한계에 가까운 작은 NP 크기를 고려할 때 적절하게 높다. 상기 fct-FePt의 강자성 거동은 항전기장(coercive field) 및 포화 자화(magnetization)를 감소시키는 화학적 정렬 매개변수(parameter)의 현저한 감소 때문에 3 nm 이하로 약화될 수 있다. 낮은 자성 직각도(magnetic squareness)는 강자성 fct-FePt NP의 임의의 배향 및/또는 NP 크기의 작은 변화와 관련이 있다. 특히, 낮은 자기장에서는 꼬임이 관찰되지 않았고, 이는 자기적으로 부드러운 제 2 상(secondary phase)이 없음을 나타낸다. 이러한 관찰을 기반으로, 본원에 따른 FePt NP의 자기적 특성은 대부분 완전히 $L1_0$ -정렬된 fct 구조에서 비롯된 것이다.

[0087] 본 발명자들은 처음에 MCM-41에서 fct-FePt를 1,000℃ 보다 낮은 온도에서 2 시간 동안 어닐링함으로써 합성하는 것을 시도했다. 그러나 800℃에서 합성된 FePt NPs는, XRD 패턴(도 6a)에서 (001) 및 (110) 반사에 상응하는 상대적으로 약한 특유의 초격자(superlattice) 피크에 의해 나타낸 것처럼, 부분적으로 fct-정렬된 채로 남아 있다. 상기 XRD 데이터로부터의 상기 c/a 비율은 0.970($c=3.77$ Å 및 $a=3.89$ Å)로 계산되었고, 이는 완전히 정렬된 fct-FePt에 대해 예상되는 비율과 약간 상이하다. 상기 어닐링 온도가 900℃로 증가되었을 때, 상기

fct-FePt의 특성은 여전히 완전히 달성되지 않았다($c=3.74$ Å, $a=3.87$ Å, 및 c/a 비율=0.966(도 6a)). 본 발명자들은, 최종적으로 1,000°C에서 NPs를 합성함으로써 FePt의 고도로 fct-정렬된 구조를 달성했다. 상기 FePt (111)의 XRD 피크는 NPs가 더 높은 어닐링 온도에서 합성될 때(도 6a) 더 높은 2θ 각도로 또한 상당히 이동되었으며, 더 높은 온도에서 합성된 FePt NPs에서 훨씬 더 고도로 fct-정렬됨을 명확하게 확인하였다. 상기 FePt NPs의 800°C 및 900°C에서 평균 직경은 도 6b 및 도 6c에서 각각 TEM 이미지로부터 측정된 것처럼, 각각 3.2 ± 0.3 nm 및 3.5 ± 0.4 nm였다. 그러나, 상기 XRD 패턴의 (111) 반사에 기초하여 결정된 크기는(800°C 및 900°C 각각에서 수득된 상기 NPs에 대해 각각 2.5 nm 및 2.8 nm) 상기 TEM 이미지로부터 측정된 것보다 현저히 작다; 이러한 불일치는 상기 (111) 반사가 fcc-FePt 및 fct-FePt로부터 두 개의 (111) 반사가 중복되는 단일 넓은 피크로서 관찰되는, 부분적으로 정렬된 fct-FePt에 기인한다.

[0088] 본 발명자들은 표면-Fe 에칭에 대해 상이한 산도를 갖는 여러 산을 사용하여 상기 fct-FePt NPs의 디알로잉(dealloying) 수준을 제어하는 것을 시도하였다. 본 발명자들은 상기 fct-FePt @ MCM-41을 99% 아세트산(HOAc) 또는 35% HCl로 1 시간 동안 초음파 처리하고, 추가로 11 시간 동안 격렬히 교반시켜 처리하였다. 상기 산-처리된 fct-FePt NPs는 도 7a 및 도 7b 각각에서 HOAc-처리 및 HCl-처리된 fct-FePt NPs@MCM-41의 TEM 이미지, 및 도 8에서 그들에 상응하는 잘-분산된 NPs에 나타난 바와 같이, 모폴로지의 변화 또는 검출 가능한 크기의 감소를 나타내지 않았다. 대조적으로, 800°C 및 900°C에서 합성된 상기 부분적으로 fct-정렬된 FePt NPs가 35% HCl로 처리되었을 때, 해당 TEM 이미지에 나타난 바와 같이(도 9), 상기 NPs는 변형 및 응집되었다. 상기 부분적으로 fct-정렬된 FePt NPs는 강산처리를 통하여 Fe-침출 후 구조를 유지하려고 하는 것처럼 보인다.

[0089] 상기 fct-FePt NPs의 금속 조성은 에너지-분산형 X-선 분광법(EDX)(도 10 참조) 및 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS)에 의해 측정되었다; 그 결과는 상기 표 1에 열거되어 있다. 상기 fct-FePt NPs의 원소 Fe/Pt 비율은 47/53에서 HOAc 및 HCl 처리 후에 각각 37/63 및 30/70까지 현저히 감소하였다. 상기 EDX 및 ICP-MS로부터 수득된 상기 Fe/Pt 비율은 매우 유사하였다. L₁₀-정렬된 fct-FePt NPs는 0.5 M HNO₃에 현탁될 때 또는 0.5 M H₂SO₄ 및 0.1 M HClO₄ 용액에서 전위 사이클링되는 경우 Fe/Pt 조성에서 매우 작은 변화를 보이는 것으로 알려져 있음에도 불구하고, 본원의 디알로잉 조건은 산(acid)이 Fe 및 Pt 원자가 교대로 존재하는 ab면(fct 구조의 c-면에 직교)을 통해 작은 fct-FePt NP에 침투하기에 충분히 강해야 한다. Fe의 화학적 에칭으로 인한 Fe/Pt 비율의 감소에도 불구하고, 상기 FePt NP의 fct 구조는 HOAc 또는 HCl 처리 후에 보존되었고, 이는 산처리된 fct-FePt NP의 XRD 패턴에 나타난 바와 같이 특유의 (100) 및 (110) 피크를 갖는다(도 7c). 상기 격자 상수는 또한 정확히 유지되었다. 상기 결과는 산처리가 표면 Fe를 에칭하여 안정한 FePt/Pt 코어/셸 NPs를 형성한다는 사실에 의해 설명된다(하기 참조).

[0090] 상기 fct-FePt NPs의 결정 구조는 수차-보정 주사투과전자현미경(aberration-corrected scanning transmission electron microscopy, STEM)에 의해 특징지어졌다. 평면에 c-축이 있는 단일 fct-FePt NP의 광학 현미경(bright-field, BF) STEM 이미지(도 11a)는 c-축을 따라 교대로 나타나는 Fe 및 Pt 초격자 구조를 명확하게 보여준다. (001) 반사에 해당하는 상기 관찰된 격자 간격은 상기 XRD 패턴으로부터 계산된 격자 상수와 잘 일치하는 3.71 Å로 추정된다. 도 11b에서, 고분해능 암시야(high-angle annular dark field, HAADF) STEM 이미지의 가장 밝은(Pt에 대한 높은 Z 콘트라스트) 및 약하게 밝은(Fe에 대한 낮은 Z 콘트라스트) 지점은 또한 fct-FePt NP 내 Fe/Pt 정렬을 명확하게 나타낸다. HAADF-STEM 이미지(도 12)의 <001> 방향을 따른 강도 프로파일(profile)은 상기 fct-FePt NP에서의 상기 Fe/Pt 정렬을 추가 확인한다. 그들의 ab면 상에 놓인 상기 HOAc-처리 및 HCl-처리된 fct-FePt NPs의 BF-STEM(도 11e 및 11i) 및 HAADF-STEM(도 11f 및 11j) 이미지는 fct-FePt의 격자 주변[(111) 및 (200) 반사에 대해 각각 d 간격=2.20 Å 및 1.93 Å]을 또한 나타낸다.

[0091] 단면 구성 라인 프로파일(line profile)(도 11c, 11g, 및 11k) 및 원소 맵핑 이미지(도 11d, 11h, 및 11l)는 3개의 상이한 fct-FePt NP의 조성 구조를 나타낸 것이다. 산처리되지 않은 FePt NP의 Fe/Pt 비율은 1 보다 약간 작고, 산화에 대한 Fe의 안정성 보다 Pt의 안정성이 우수하다는 점을 고려해 볼 때, NP의 표면은 대부분 매우 얇은 Pt 층(약 1~2 원자 층)으로 구성된다. 상기 결론은 HAADF-STEM 이미지(도 11b)에서 NP 표면에서 하나 또는 두 개의 높은-Z-콘트라스트 층 및 단면 조성 라인 프로파일(도 11c)에서 Fe 보다 약간 더 높은 표면-Pt 조성에 의해 지지된다.

[0092] [표 1]

fct-FePt NP 샘플		산처리되지 않은 경우	HOAc-처리	HCl-처리	HF-처리
EDX	Fe : Pt 원자비	46.9 : 53.1	37.0 : 63.0	30.2 : 69.8	33.4 : 66.6
Fct-FePt NP/C 샘플		산처리되지 않은 경우	HOAc-처리	HCl-처리	HF-처리
ICP-MS	Fe : Pt 원자비	46.3 : 53.7	36.8 : 63.2	31.7 : 68.3	33.9 : 66.1
	Fe : Pt 중량비	19.6 : 80.4	14.5 : 85.5	11.9 : 88.1	12.8 : 87.2
	Fe/Pt/Fe+Pt wt%	5.0/20.5/25.5	3.4/20.1/23.5	2.7/20.0/22.7	2.9/19.8/22.7
TGA	Fe+Pt wt%	26.0	23.5	23.2	22.7

[0093]

[0094]

상기 조성 라인 스캔 및 맵핑 이미지는 HOAc-처리 및 HCl-처리된 fct-FePt NP가 각각 ~0.8 nm(약 3~4 원자 층) 및 ~1.0 nm(약 4~5 원자 층)의 표면-Pt 층을 가는 것으로 나타내고, 이는 표면-Fe 원자 침출되어 산처리 동안 Pt 층을 형성하는 것을 나타낸다.

[0095]

상이한 Pt-셸 두께를 갖는 상기 fct-FePt NPs의 전기촉매적 특성을 조사하기 위해, 탄소 지지체(fct-FePt NP/C) 상에 침적된 산처리되지 않은 경우, HOAc-처리, 및 HCl-처리된 fct-FePt NP를 제조하였다. 도 1의 루트 1(route 1)에 나타난 바와 같이, 본 발명자들은 각각의 해당 fct-FePt@MCM-41을 탄소(Vulcan carbon XC-72)와 2.4:1의 중량비로 혼합하고 0.5 M NaOH 용액으로 MCM-41을 제거함으로써 샘플들을 제조하였다. 도 13a는 산처리되지 않은 fct-FePt NP/C의 TEM 이미지를 나타낸 것이다. 상기 fct-FePt NPs는 일부 영역에서 다수의 NPs의 응집이 나타났음에도 불구하고, 주로 탄소 상에 잘-분산된다. 본 발명자들은 상기 응집이 탄소의 소수성 때문에 수성 매질에서 fct-FePt@MCM-41과 탄소가 불균일하게 혼합되어, 결국 탄소 지지체 상에 NPs의 불균일한 침적을 야기한다고 결론지었다. 도 13a의 삽도에 나타난 바와 같이, 본 발명자들은 NP가 실리카 제거를 위한 기본 처리 동안 손상되지 않았음을 관찰했다. 도 14a 및 14b(ESM에서)에 각각 나타난 바와 같이, 상기 HOAc-처리 및 HCl-처리된 fct-FePt NP/C 샘플은 또한 유사한 NP 분산 거동을 나타내었다.

[0096]

산-처리된 fct-FePt NP/C의 제조 단계를 단순화하기 위해, 도 1의 루트 2(route 2)에 나타난 바와 같이, 산처리 산처리가 제거 둘 다를 위해서 HF 용액을 사용하는 1 단계 합성 방법을 개발하였다. 본원은 초음파 처리하에서 에탄올(20 mL)에서 fct-FePt NPs@MCM-41과 탄소의 균질 혼합물에 2% HF 에탄올 용액(20 mL)을 첨가했다. 상기 fct-FePt NPs와 MCM-41의 표면 Fe는 HF에 의해 동시에 에칭되었고, 상기 HF-처리된 fct-FePt NPs는 탄소 지지체에 동시에 침적되었다. 놀랍게도, 도 13b의 HF-처리된 fct-FePt NP/C의 TEM 이미지에 나타난 바와 같이, 상기 HF-처리된 fct-FePt NP는 탄소 상에 매우 잘 분산되어 있다.

[0097]

본원은 HDT 및 OA로 기능화한 후에 상기 HF-처리된 fct-FePt NP를 추가 특성화하였다. 도 15a에서 상기 잘-분산된 HF-처리된 fct-FePt NP의 TEM 이미지는 상기 NPs의 크기 및 모폴로지가 상기 HF 처리 동안 유지되었음을 명확하게 보여준다(도 5b 참조). 상기 HF-처리된 fct-FePt NP의 Fe/Pt 비율은, EDS와 ICP-MS에 의해 측정된 바와 같이(표 1), 33/67인 것으로 나타났고, 이는 HOAc-처리된 및 HCl-처리된 fct-FePt NP의 대략 중간 값이다. 따라서, 본 발명자들은 상기 HF-처리된 fct-FePt NP가 0.8 nm(3~4 원자 층)과 1.0 nm(4~5 원자 층) 사이의 크기 범위의 Pt 셸을 가질 것으로 예상했다. c-축 평면 내에 위치하는 단일 HF-처리된 fct-FePt NP의 BF-STEM 및 HAADF-STEM 이미지(각각 도 15c 및 15d)는 상기 NP의 fct-FePt 코어/Pt 셸 구조(약 4 원자 층)를 명확하게 나타낸다. fct-FePt의 (001) 및 (110) 반사에 각각 대응하는 3.71 Å 및 2.73 Å의 격자 간격이, 상기 fct-FePt 코어에서 관찰된다(도 15d의 주황색 점선 내부). 상기 Pt 셸에 대한 2.27 Å의 격자 간격(도 15d의 주황색 점선 바깥쪽)은 상기 fcc-Pt의 (111) 반사와 잘 일치한다. 단면 구성 라인 프로파일(도 15e) 및 원소 맵핑 이미지(도 15f)는 상기 NP의 fct-FePt 코어/Pt 셸 구조를 추가적으로 뒷받침한다. 상기 이미지(도 15g)에서 화살표로 나타난 세 방향에 따른 HAADF-STEM 강도 프로파일은, 또한 상기 구조를 나타낸다. fct-FePt의 <001> 방향에 따른 프로파일은 약 4 원자 층의 특징적인 금속 간 화합물 fct-FePt 코어 및 Pt 셸을 나타낸다. fct-FePt의 <110> 방향 및 fcc-Pt의 <111> 방향에 따른 프로파일은 대응하는 Pt 평면 사이에 규칙적인 d 간격을 나타낸다. 상기 HF-처리된 fct-FePt NPs의 fct 구조는 또한 SAED(도 15b) 및 XRD(도 15h)에 의해 특성화되었다.

[0098]

ICP-MS 및 TGA(도 16)에 의해 측정된, 상기 촉매에 대한 탄소 지지체 상에 로딩된 금속의 중량%(wt%)는 표 1에 나타내었다. TGA로부터 수득된 상기 금속의 wt%는 ICP-MS로부터 Fe 및 Pt의 총 wt%와 잘 일치한다. 모든 상기 탄소-지지된 촉매는 ~20 wt%의 유사한 Pt 로딩을 포함하는 것으로 밝혀졌다.

[0099]

우리는 산처리되지 않은 경우, HOAc-처리, 및 HCl-처리된 fct-FePt NP/C 촉매(도 1의 루트 1) 및 HF-처리된

fct-FePt NP/C 촉매(도 1의 루트 2)의 전기촉매 활성 및 안정성을 특성화하였고, 상업용 Pt/C 촉매(Pt 20wt%, Johnson Matthey)를 사용하여 수득한 결과와 비교하였다. 상기 시험을 수행하기 위하여, 본 발명자들은 각각의 촉매를 증류수, 이소프로필 알코올, 및 5% 나피온의 혼합물에 현탁시킨 다음 상기 현탁액을 유리 탄소 전극에 증착하였다. 도 17a는 상기 촉매의 순환전압전류 곡선(cyclic voltammogram, CV)을 나타낸 것이고, 이는 Ar-포화된 0.1 M HClO₄ 용액에 침지된 전극을 100 mVs⁻¹의 스캔 속도로 측정된 것이다. 상기 CV의 수소 흡착 및 탈착 곡선으로부터, 상기 산처리되지 않은 경우, HOAc-처리, HCl-처리 및 HF-처리된 fct-FePt NP/C와 상업용 Pt/C의 전기화학적 활성 표면적(ECASA)은 각각 14.31, 19.02, 19.21, 35.35, 및 47.17 m²g⁻¹로 추정되었다. 상기 산처리되지 않은 fct-FePt NP/C와 비교하여, 상기 HOAc-처리 및 HCl-처리된 촉매는 보다 더 큰 ECASA를 나타낸다. 상기 결과는 상기 NP 상에 Pt 셸의 형성을 유도하는, 상기 fct-FePt NP의 표면으로부터 Fe 침출의 발생을 뒷받침한다. HF-처리된 fct-FePt NP/C의 ECASA는 HOAc-처리 및 HCl-처리된 샘플의 ECASA 보다 거의 두 배 더 크다. 상기 결과는 TEM 이미지(도 13 및 14)에서 나타낸 것처럼, 산처리되지 않은 경우, HOAc-처리 및 HCl-처리된 것과 비교하여 탄소 지지체 상에 HF-처리된 fct-FePt NP의 균일한 분산에 의해 설명된다. NP 로딩과 함께 입자 응집의 증가는 Pt의 활성 표면적을 전반적으로 감소시키는 것으로 알려져 있다. 특히, HF-처리를 통한 1 단계 합성 방법은 제조 시 효율적일 뿐만 아니라 고품질 촉매의 제조에도 유용하다. 상기 테스트된 샘플 중 상업용 Pt/C 촉매에서 관찰된 가장 높은 ECASA는 작은 크기(2~3 nm)와 탄소 지지체 상의 Pt NPs의 균일한 분산에 기인한다(도 18).

[0100] 도 17b 및 17c는 50 mVs⁻¹의 스캔 속도로 수집된 1.0 M 메탄올을 함유하는 Ar-포화된 0.1 M HClO₄ 용액에서 촉매의 CV를 나타낸 것이다. 상기 촉매의 고유 및 질량 활성도는 피크의 최대 전류를 수집한 후 Pt ECASA 및 Pt 질량에 대해 각각 MOR 전류 밀도를 각각 표준화함으로써 특성화되었다. 상기 산처리되지 않은 경우, HOAc-처리, HCl-처리 및 HF-처리된 fct-FePt NP/C, 및 상업용 Pt/C 촉매의 특정 활성은 각각 4.40, 4.62, 4.89, 4.00, 및 1.32 mAcm⁻²이었다(도 17d). 루트 1에 따라 제조된 상기 샘플 중에서, 상기 HCl-처리된 fct-FePt NP/C 촉매는 가장 높은 고유 활성도를 나타내고, 이어서 HOAc-처리된 fct-FePt NP/C 촉매이다; 상기 산처리되지 않은 샘플은 가장 낮은 활성도를 나타낸다. 상기 활성도의 변화는 미미했지만, 상기 순서는 반복 검증(replication)에 의해 확인되었다. 이 결과는 ~1 nm Pt 셸(HCl-처리된 샘플)을 갖는 fct-FePt NP가 ~0.8 nm(HOAc-처리된 샘플) 및 심지어 더 얇은(산처리되지 않은 샘플) Pt 셸 보다 MOR쪽으로 전기촉매적으로 더 활성임을 나타낸다(도 17e).

[0101] 상기 Pt-기반 합금 NP의 표면-Pt 상태는 전기촉매적 활성을 향상시키는 제어 인자로 나타났다. ~0.6 nm의 Pt 셸(약 3 원자 층)을 갖는 fct-FePt NP는 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)의 최적 값과 매우 유사한 표면-Pt 변형을 갖는 것으로 보고되었다. 1 nm FePt 셸을 갖는 Au NP는 MOR에 대해 최적의 셸 두께를 갖는 것으로 입증되었다. Pt가 풍부한 표면을 갖는 나노 다공성 FePt 합금은 Pt/C 촉매와 비교하여 MOR에 대한 촉매 활성 및 내구성이 크게 향상된 것으로 보고되었다. 그러나, 고성능 전기촉매를 위한 FePt NPs의 표면-Pt 상태를 제어하는 것의 중요성에도 불구하고, 상기 종래 문헌은 FePt NPs의 Pt-셸 두께를 제어함으로써 표면-Pt를 최적화하는 노력의 중요성을 개시하지 않는다. 완전히 L₁₀-정렬된 fct-FePt NP의 전기촉매적 성능은 NP의 디얼로잉(dealloying) 수준을 제어함으로써 개선될 수 있으며, 이로써 MOR에 대한 최상의 표면-Pt 상태를 달성하기 위한 최적의 Pt-셸 두께를 갖는 fct-FePt NP를 형성한다. 본원의 결과를 바탕으로, ~1.0 nm Pt 셸을 갖는 상기 fct-FePt NP(4~5 원자 층)는 ~0.8 nm를 갖는 NP(3~4 원자 층) 및 심지어 더 얇은 Pt 셸(1~2 원자 층)과 비교하여 MOR에 대해 더 유리한 표면-Pt 상태를 갖는 것이 더 그럴듯할 수 있다. 최근, 높은-지수 측면(high-index facet)을 갖는 Pt 나노프레임은 우수한 전기촉매적 성능을 나타내는 것으로 보고되었다. 그러나, 상기 높은-지수 측면은 무작위로 형성되고 본원의 구형 NP에 대해 거의 특징 지어지지 않는다. 그러므로, 상기 높은-지수 측면은 본원에서 전기촉매 활성에 대한 조절 인자가 아닐 수도 있다.

[0102] 그러나, ~0.9 nm Pt 셸/C를 갖는 HF-처리된 fct-FePt NP(도 1의 루트 2로부터의 샘플)는 루트 1로부터의 샘플에 비해 낮은 고유 활성도를 나타냈다. 상기 결과는 MOR의 속도-결정 단계인 CO 산화가 단리된(isolated) Pt NP의 표면에서와 비교하여 Pt 응집체의 표면에서 강화된다는 사실에 의해 설명된다. 특히, 모든 fct-FePt/C 촉매는 상업용 Pt/C 촉매의 고유 활성도 보다 적어도 3 배 이상의 고유 활성도를 나타낸다. 이것은 Fe와 합금된 Pt-기반 NP가 전자 및 변형 효과를 통한 Pt d-밴드 중심 위치의 이동으로부터 기인하는 개선된 전기촉매 활성을 나타내는 종래 연구와 잘 일치한다.

[0103] 상기 기록된 질량 활성은 HF-처리된 fct-FePt/C(1,435 mA mg^{Pt-1}) > HCl-처리된 fct-FePt/C(939 mA mg^{Pt-1}) >

HOAc-처리된 fct-FePt/C($879 \text{ mA mg}^{\text{Pt-1}}$) > fct-FePt/C($629 \text{ mA mg}^{\text{Pt-1}}$) > 상업용 Pt/C($623 \text{ mA mg}^{\text{Pt-1}}$) 순서로 감소하였다(도 17d). 그보다 약간 낮은 고유 활성에도 불구하고, 상기 HF-처리된 fct-FePt NP/C 촉매는 상기 HOAc-처리 및 상기 HCl-처리된 fct-FePt NP/C 촉매보다 훨씬 더 높은 질량 활성을 나타냈다. 상기 질량 활성은 탄소 지지체 상에 fct-FePt NP의 균일한 로딩 때문에 더 큰 ECASA와 강한 상관관계가 있다. 비슷한 경향이 많은 다른 실험에서 관찰되었다; 예를 들어, 상기 ECASA가 분리된 Pt NP로부터 Pt 응집체로의 Pt 표면 전이로 인해 감소될 때, 질량 활성 또한 감소하지만, 고유 활성은 증가한다. 결국, 상기 HF-처리된 fct-FePt/C는 상업용 Pt/C의 질량 활성보다 2.3 배 큰 질량 활성을 나타내었다.

[0104] 도 17f는 1.0 M 메탄올을 함유하는 Ar-포화된 0.1 M HClO₄ 용액에서 30 분 동안 0.95 V에서 시험된 촉매의 전기 화학적 내구성을 나타낸 것이다. 상기 HF-처리된 fct-FePt/C 촉매의 시간대전류(chronoamperometric) 곡선은 시험 동안 다른 촉매보다 더 느린 전류 감소 및 더 높은 잔류 산화 전류를 나타냈다. 전반적으로, 본원의 결과는 ~1.0 nm Pt 쉘을 갖는 fct-FePt NP가 1.0 nm보다 얇은 Pt 쉘을 갖는 NP보다 MOR에 대해 더 우수한 전기촉매가 될 수 있음을 나타낸다. 또한, HF-처리된 fct-FePt NP/C는 합성의 용이한 방법 및 향상된 활성 및 안정성을 갖는 높은 전기촉매 성능 때문에 확실히 MOR에 대한 효과적인 전기촉매이다.

[0106] <결론>

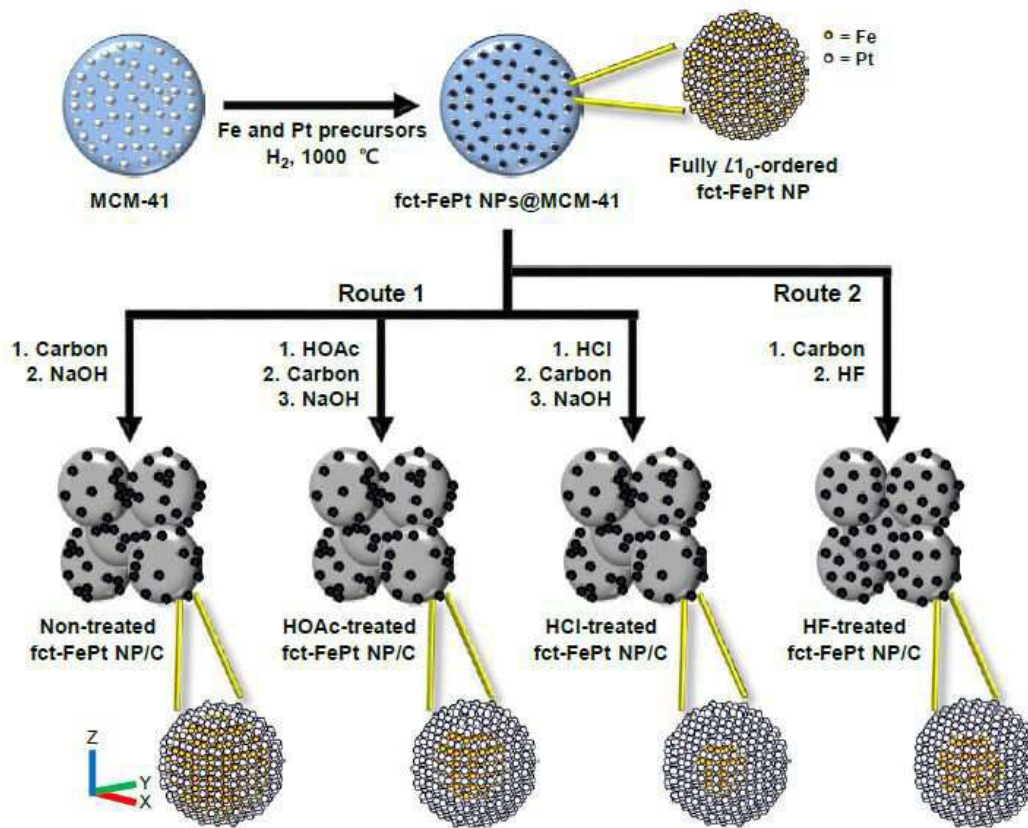
[0107] 본원은 ~60 nm MCM-41(fct-FePt NPs@MCM-41)에 함유된 완전히 L1₀-정렬된 fct-FePt NP의 용이한 합성을 보고했다. fct-FePt NPs@MCM-41을 HOAc 또는 HCl로 처리하고, 산-처리되거나 처리되지 않은 fct-FePt NPs@MCM-41 샘플을 탄소와 혼합한 다음 MCM-41을 NaOH 용액으로 제거하여, 탄소 지지체 상에 침적된 상이한 Pt 쉘 두께를 갖는 fct-FePt NP(fct-FePt NP/C)를 수득하였다. 산-처리된 fct-FePt NP/C를 합성하는 간단한 방법은 표면 Fe의 에칭(Pt 쉘의 형성) 및 MCM-41의 제거를 위한 HF 용액을 사용함으로써 개발되었다. 모든 fct-FePt NP/C 촉매는 상업용 Pt/C 촉매에 비해 크게 개선된 MOR 활성을 나타냈다. 산처리되지 않은 fct-FePt NP/C 촉매와 비교하여, 상기 HOAc-처리 및 상기 HCl-처리된 촉매는 34% 큰 활성표면적(electrochemically active surface area, ECASA)을 나타냈다. 상기 HCl-처리된 fct-FePt NP/C 촉매는 가장 높은 고유 활성을 나타냈다. 약 1.0 nm의 Pt-쉘(4~5 원자 층)을 갖는 HCl-처리된 fct-FePt NPs는 MOR 촉매 작용을 위한 최적의 표면 상태를 갖는 것으로 간주된다. 상기 HF-처리된 fct-FePt NP/C는 다른 산처리된 fct-FePt NP/C 촉매보다 약 2 배 큰 ECASA를 나타내어, 시험된 촉매 중 가장 높은 질량 활성 및 안정성을 나타내었다. 상기 HF-처리된 fct-FePt NP/C의 큰 ECASA는 탄소 지지체 상의 NP의 균일한 분산에 기인하지만, 높은 질량 활성은 표면-Fe 에칭 및 큰 ECASA의 효과에 의해 설명된다. 본원의 연구는 제어 가능한 표면-Fe 에칭을 분명히 나타내고, 그러므로, 제어 가능한 Pt 쉘 두께가 MOR 전기촉매 작용의 최적화를 위한 요소가 될 수 있다. 유사한 접근법이 다양한 Pt-기반 합금 시스템으로 확장될 수 있어, 신흥 재생 가능한 전기화학 반응에 대한 촉매 거동을 조정할 수 있다.

[0109] 진술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

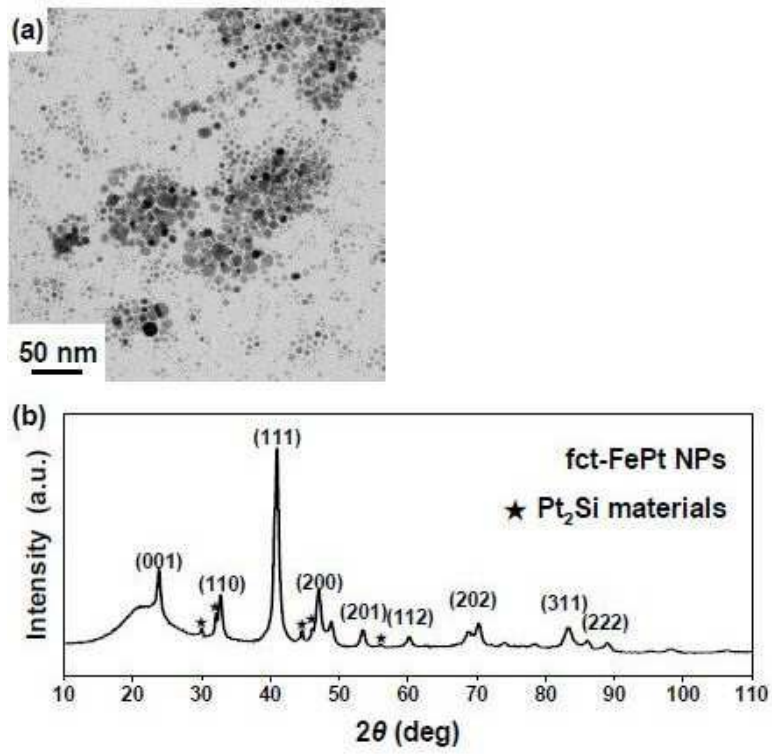
[0110] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

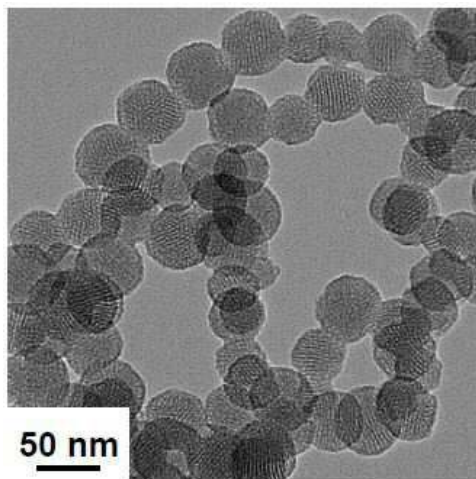
도면1



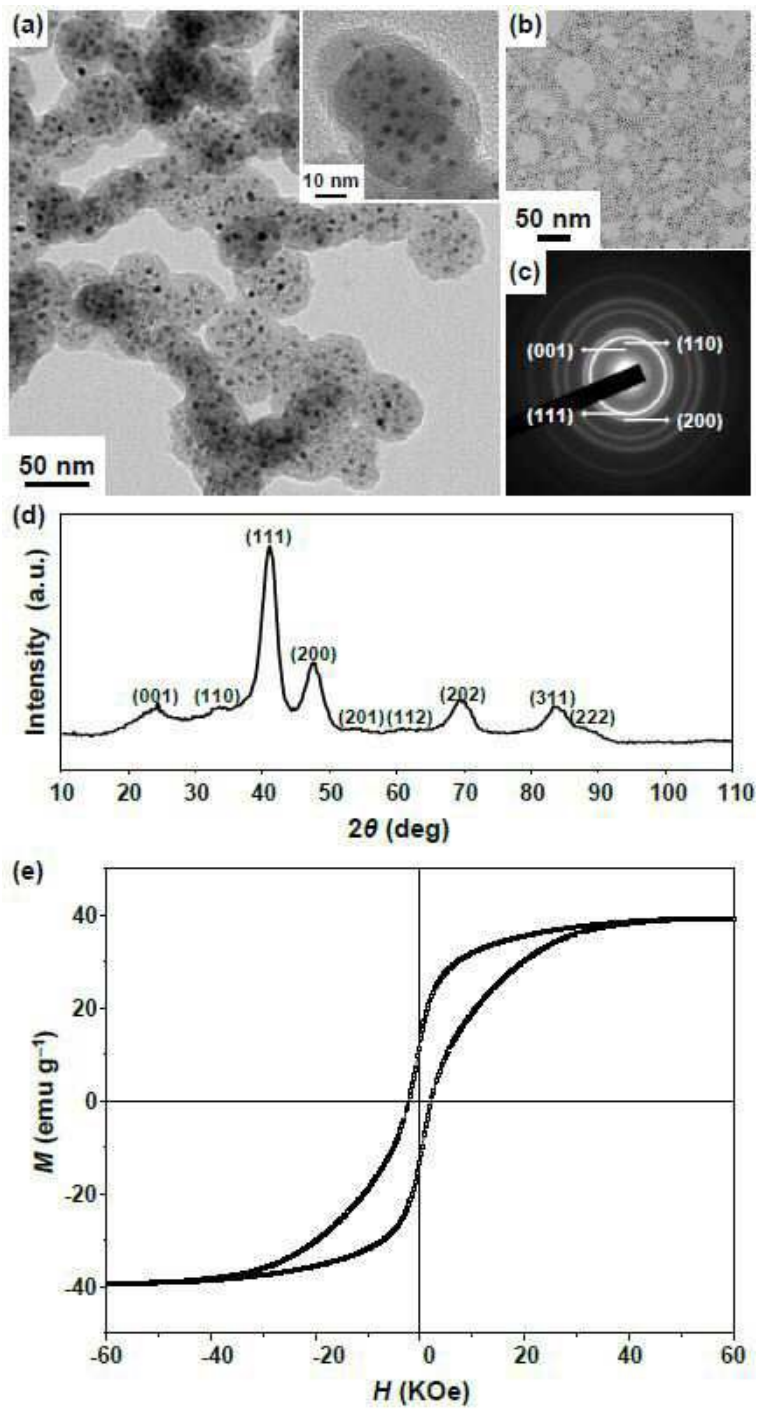
도면2



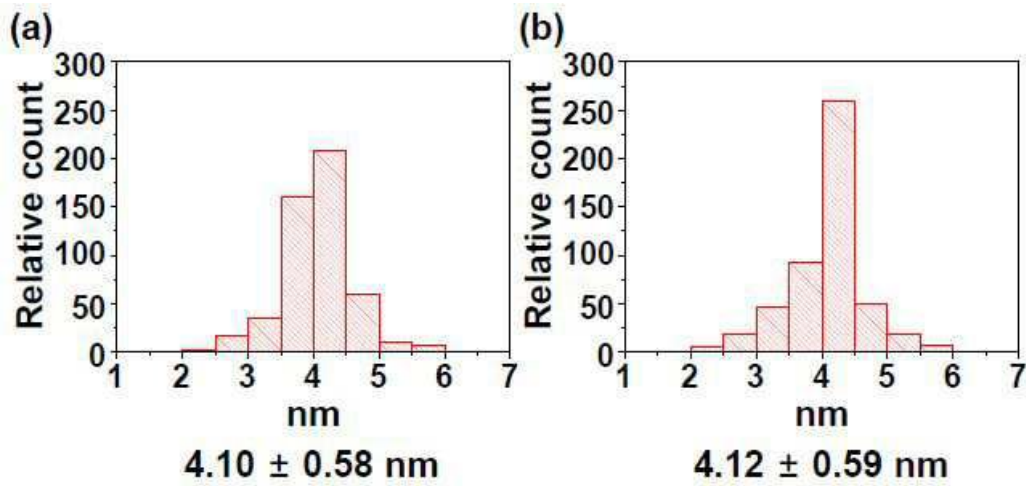
도면3



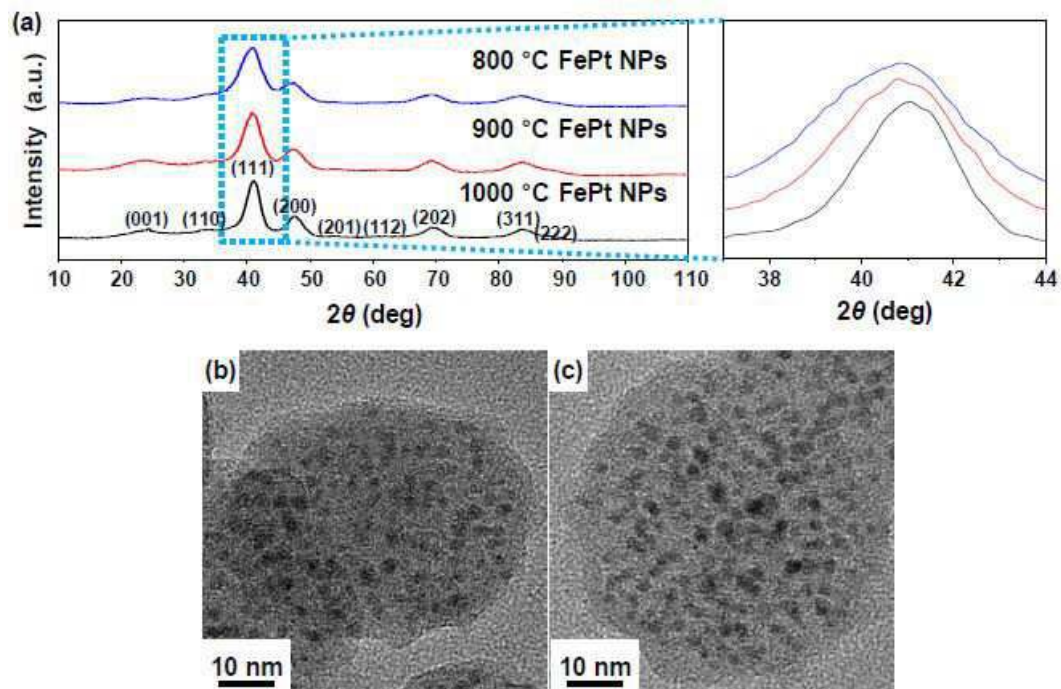
도면4



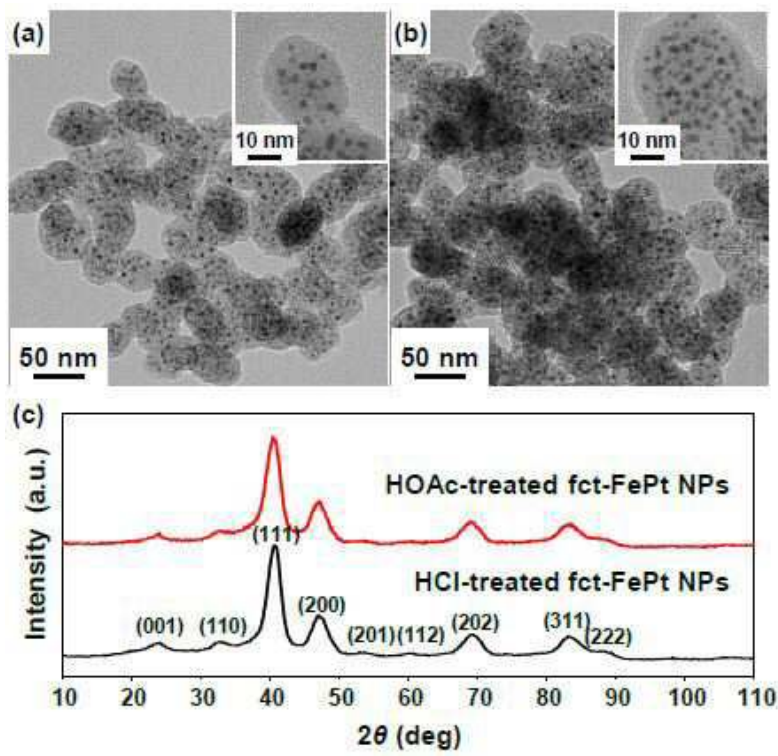
도면5



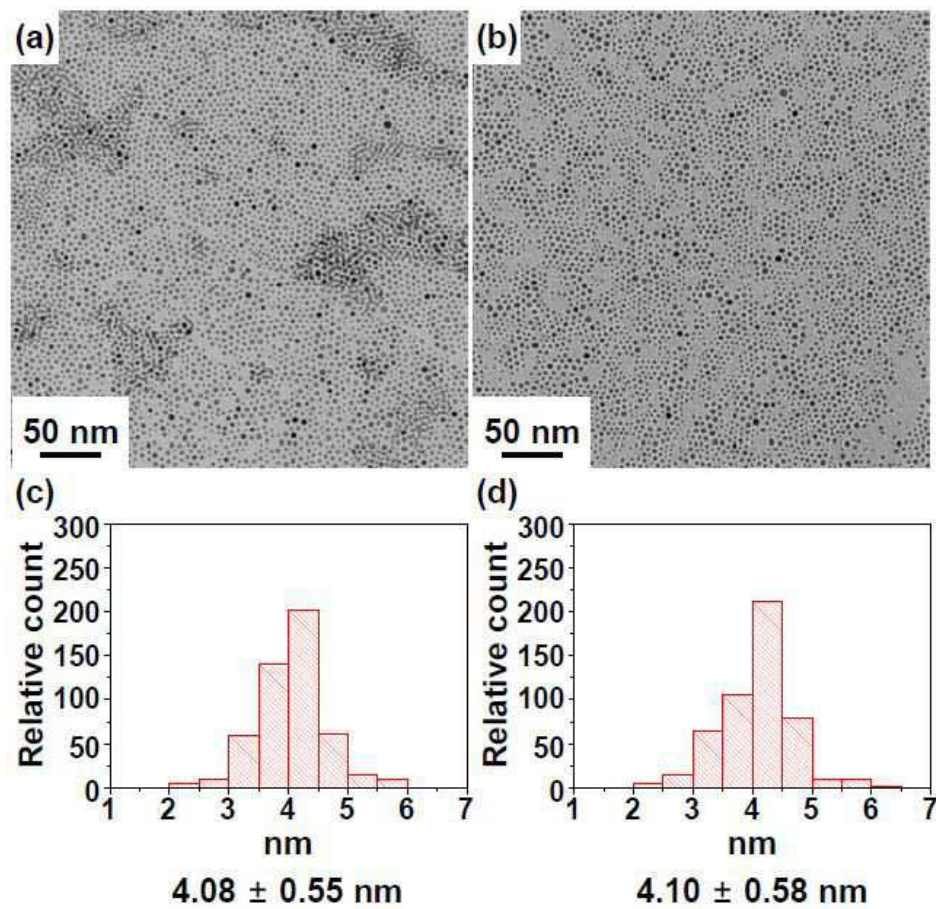
도면6



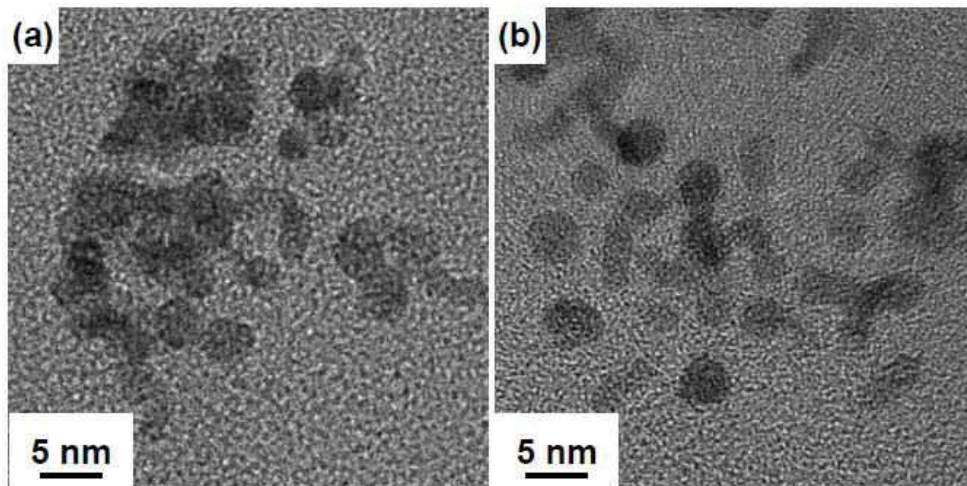
도면7



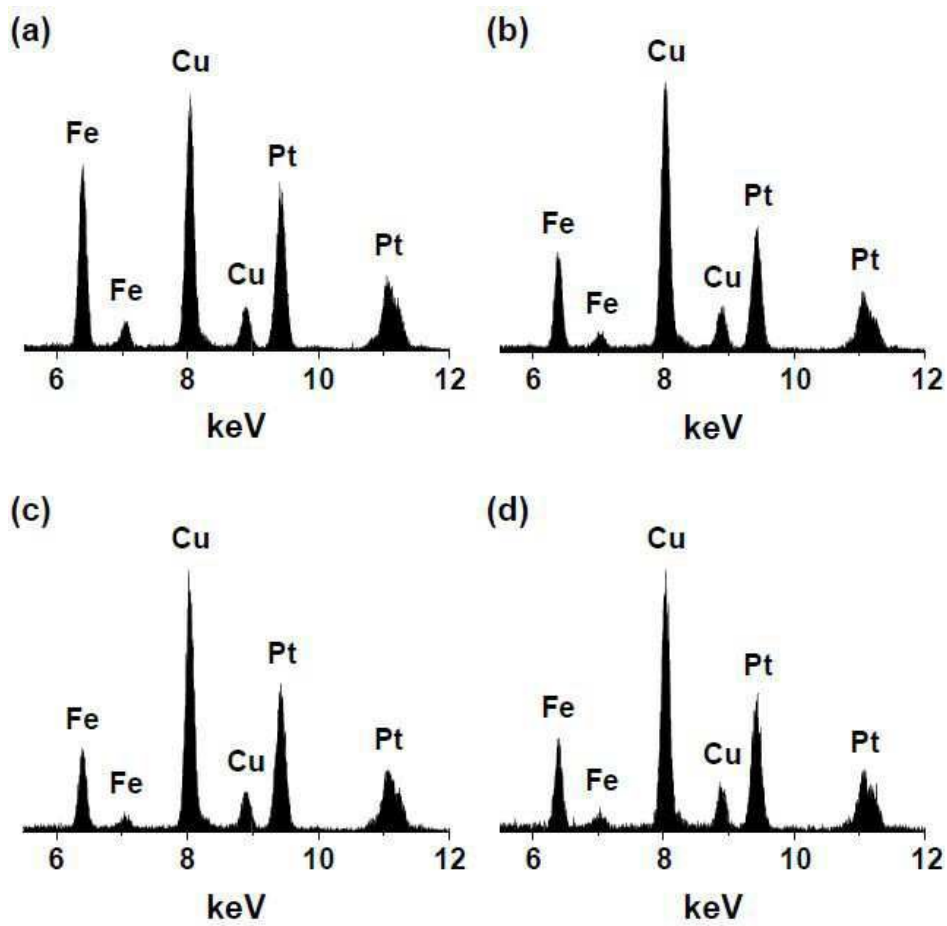
도면8



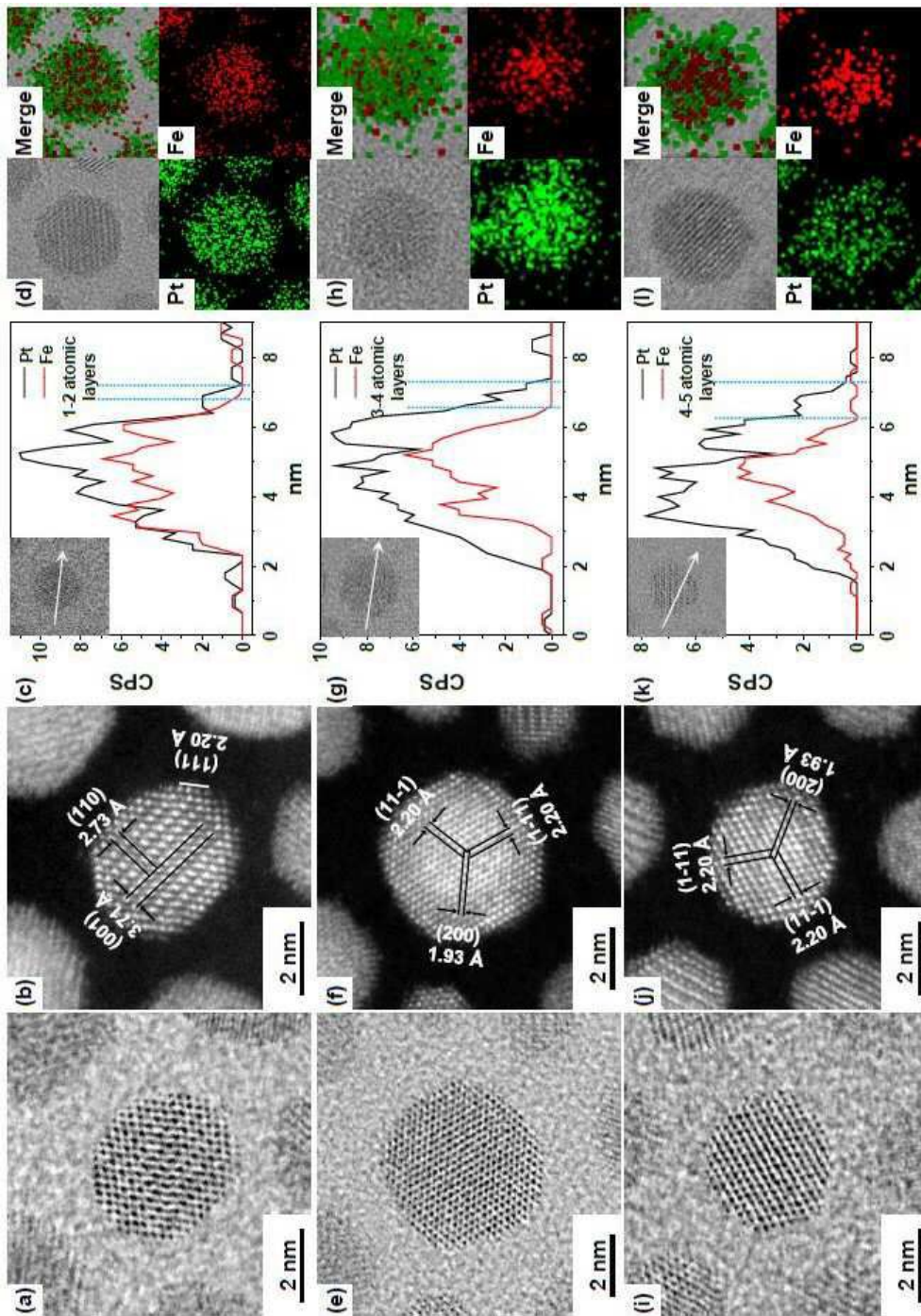
도면9



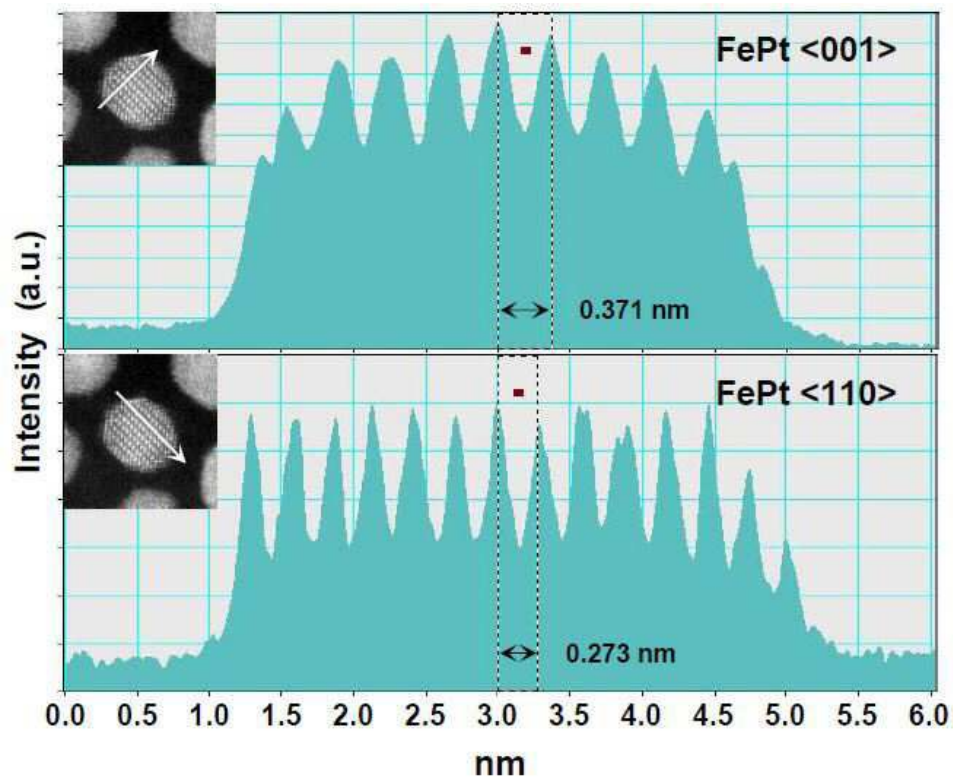
도면10



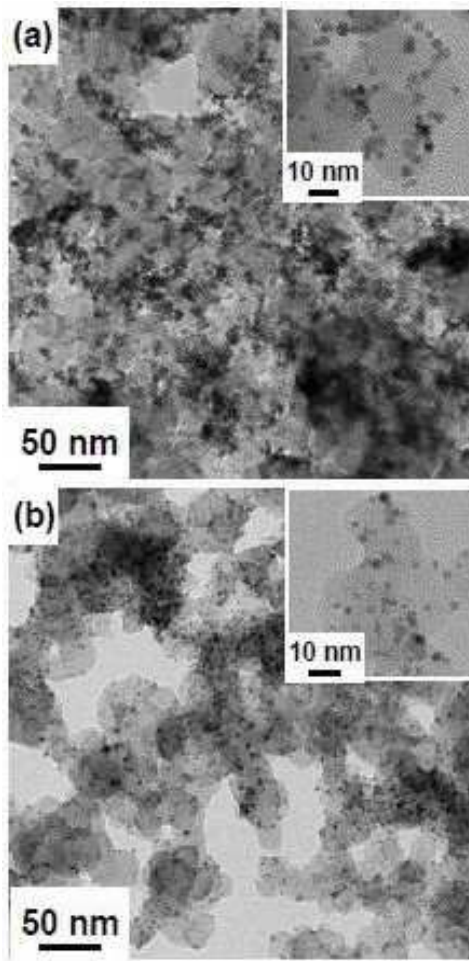
도면11



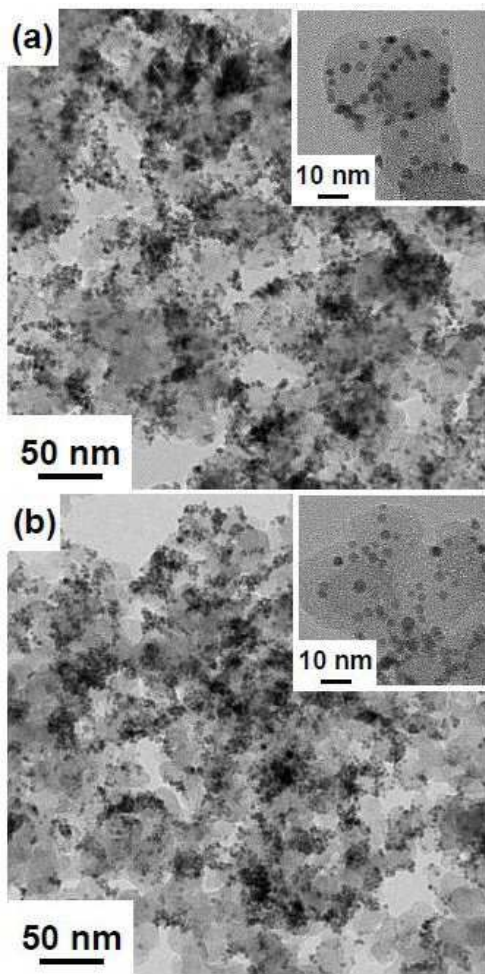
도면12



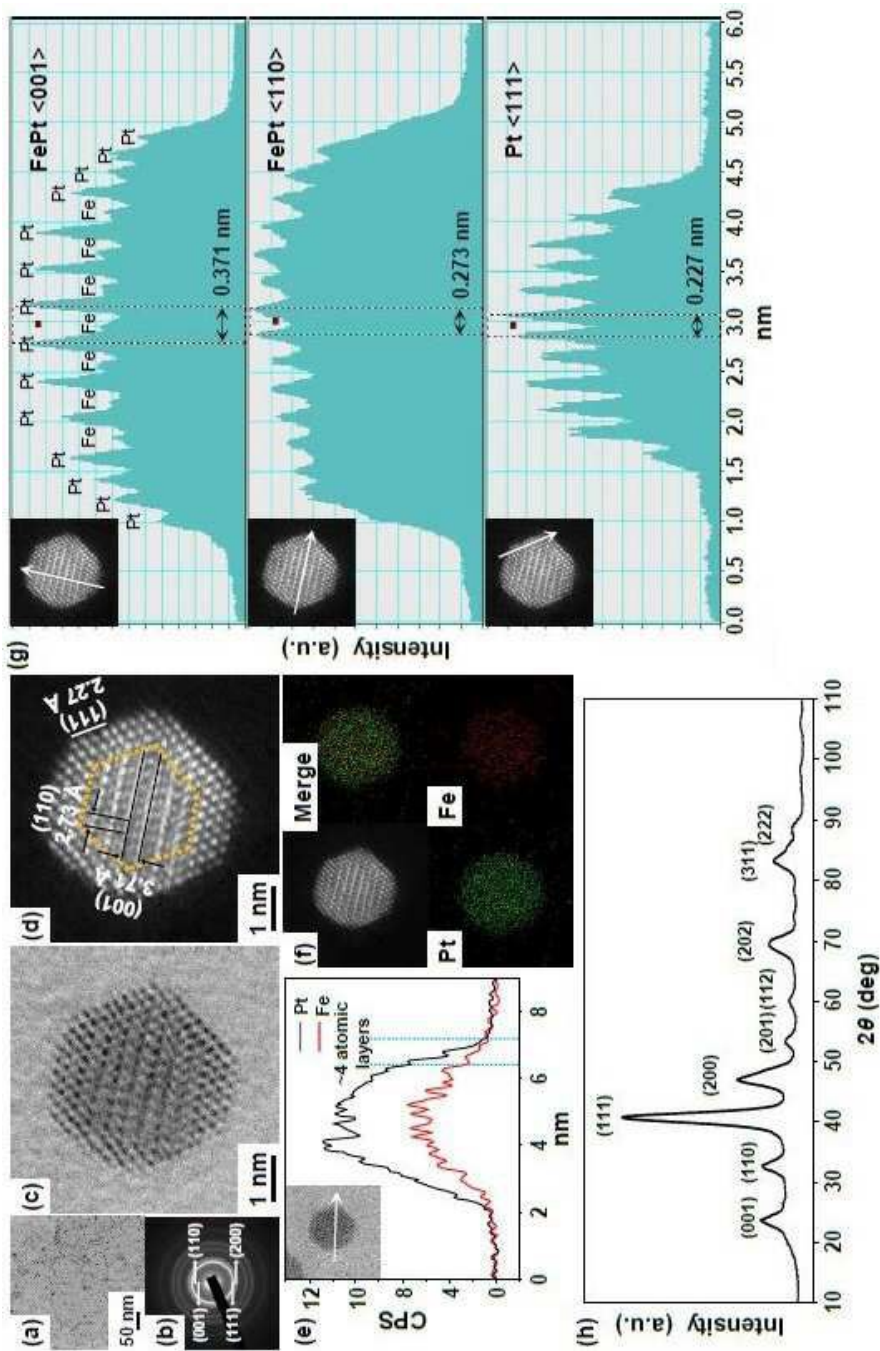
도면13



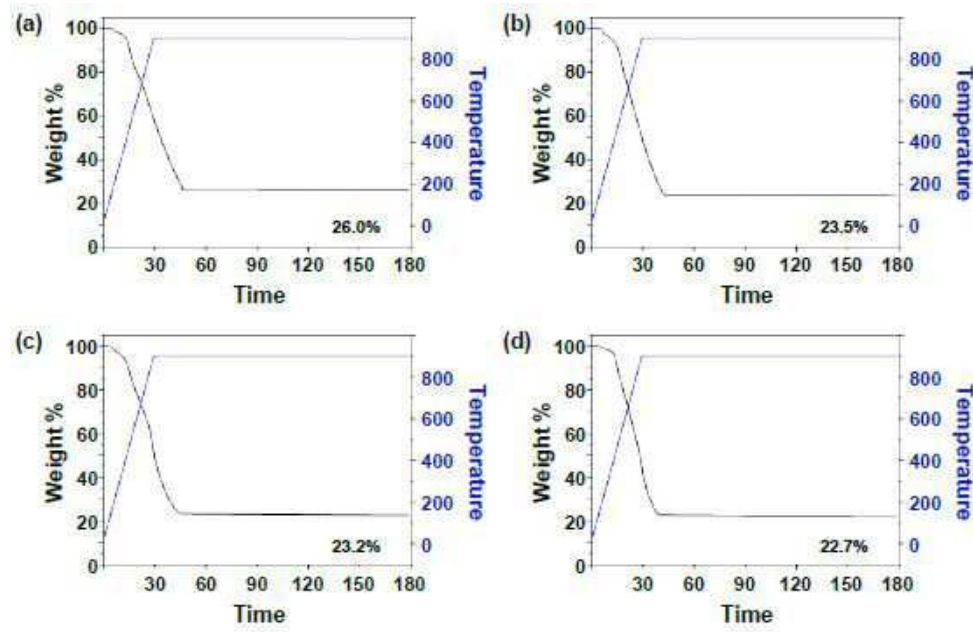
도면14



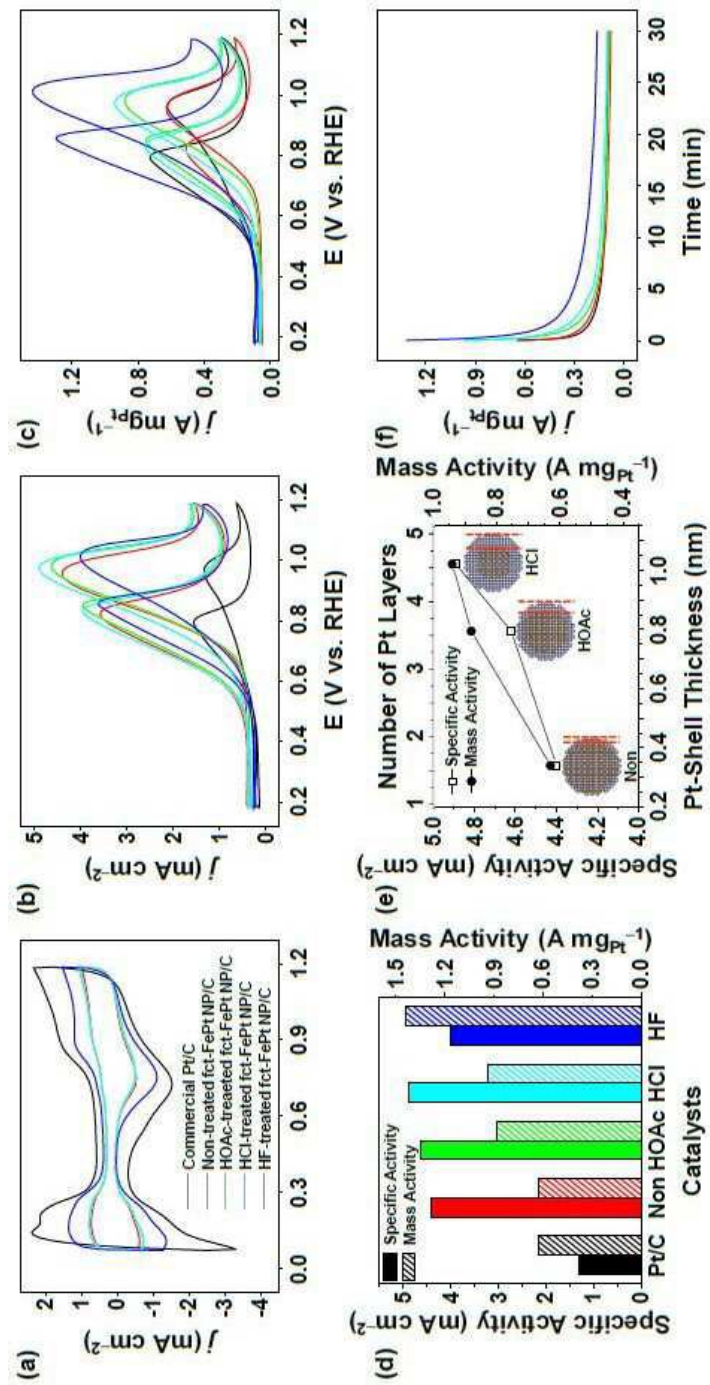
도면15



도면16



도면17



도면18

