(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0041842
(43) 공개일자 2012년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) *B22F 9/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0103197
(22) 출원일자 2010년10월22일
심사청구일자 2010년10월22일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
윤중열
경상남도 창원시 성산구 외리로34번길 13, 한림푸르지오아파트 101동 102호 (성주동)
양상선
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 7, KIM M아파트 401 (가음동)
이혜문
경상남도 창원시 성산구 원이대로 449, 120동 506호 (반림동, 노블파크아파트)
(74) 대리인
안승태

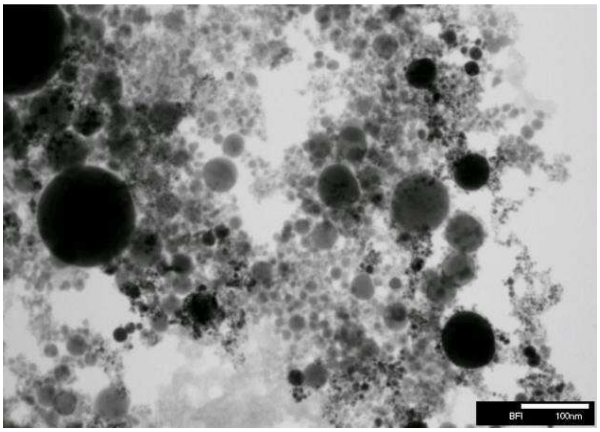
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **하이브리드 형태의 나노 복합 분말의 제조방법 및 그에 따른 나노 복합 분말**

(57) 요 약

단일 또는 합금상 분말의 표면에 이종 금속 분말이 결합된 하이브리드 형태의 나노 복합 분말을 제조하는 방법 및 그 방법에 의해 제조된 하이브리드 형태의 나노 복합 분말을 제공한다. 그 제조방법은 전기 폭발법에 의해 1종의 금속 와이어를 이용하여 분말 콜로이드를 제조한 다음, 이어서 분말 콜로이드 내에서 이종(異種)의 금속 와이어를 전기 폭발시킴으로써, 상기 1종의 금속 와이어에 의하여 제조된 나노 금속 분말 표면에 상기 이종의 금속 와이어에 의해 제조된 나노 금속 분말을 부착시킨다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	100373221-55590
부처명	지식경제부
연구사업명	소재원천기술개발사업
연구과제명	하이브리드 나노 촉매 직접 코팅 소재 기술
주관기관	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간	2010.06.01 ~ 2011.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

전기 폭발법에 의해 1종의 금속 와이어를 이용하여 분말 콜로이드를 제조한 다음, 이어서 상기 분말 콜로이드 내에서 이종(異種)의 금속 와이어를 전기 폭발시킴으로써, 상기 1종의 금속 와이어에 의하여 제조된 나노 금속 분말 표면에 상기 이종의 금속 와이어에 의해 제조된 나노 금속 분말을 부착시키는 것을 특징으로 하는 하이브리드 형태의 나노 복합 분말의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전기 폭발법은 액중 전기폭발법인 것을 특징으로 하는 하이브리드 형태의 나노 복합 분말의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 1종의 금속 와이어 및 상기 이종의 금속 와이어의 직경은 0.05?3㎜인 것을 특징으로 하는 하이브리드 형태의 나노 복합 분말의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 1종의 금속 와이어는 철계 또는 니켈계 금속 와이어이고, 상기 이종의 금속 와이어는 백금족 와이어인 것을 특징으로 하는 하이브리드 형태의 나노 복합 분말의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 1종의 금속 와이어는 백금족 와이어이고, 상기 이종의 금속 와이어는 철계 또는 니켈계 금속 와이어인 것을 특징으로 하는 하이브리드 형태의 나노 복합 분말의 제조방법.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 철계 또는 니켈계 금속의 조성은 순철, 철-크롬계, 철-니켈계, 순니켈, 니켈-크롬계 중에 선택된 어느 하나를 주성분으로 하고, 상기 백금족은 백금, 팔라듐, 백금-팔라듐 중에 선택된 어느 하나를 주성분으로 하는 것을 특징으로 하는 하이브리드 형태의 나노 복합 분말의 제조방법.

청구항 7

제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 백금족 와이어를 전기 폭발하여 제조된 백금족 분말의 크기는 0.5?300㎚이며, 상기 철계 또는 니켈계 금속 와이어를 전기 폭발하여 제조된 철계 또는 니켈계 금속 분말의 크기는 0.5?10,000㎚인 것을 특징으로 하는 하이브리드 형태의 나노 복합 분말의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 전기 폭발 후 백금족 콜로이드의 농도는 0.01?15wt% 이며, 상기 백금족 콜로이드 내에서 전체 나노 복합 분말 콜로이드의 농도는 0.02?60wt% 인 것을 특징으로 하는 하이브리드 형태의 나노 복합 분말의 제조 방법.

청구항 9

제1항의 제조 방법에 의해 제조되는 하이브리드 형태의 나노 복합 분말.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나노 복합 분말의 제조방법 및 그에 따른 나노 복합 분말에 관한 것으로, 보다 상세하게는 2종 이상

의 금속 와이어의 전기 폭발 순서를 제어하여, 하이브리드 형태의 나노 복합 분말을 제조하는 방법 및 그 방법에 의해 제조된 나노 복합 분말에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 극미세 분말인 나노분말은 미세화(약 100㎚ 이하)에 따른 표면적의 증가로 인하여 기존의 재료에서는 얻을 수 없는 전자기적, 기계적 및 촉매 특성을 갖는다. 이에 따라 촉매, 필터, 자성 부품, 열전 센서 및 초고강도의 부품 등에 적용할 수 있는 차세대의 기능성 소재로서 산업 전반에 걸쳐 새로운 수요를 창출할 것으로 기대된다.

[0003] 이러한 나노분말을 제조하는 방법은 다양한 관점에서 알려져 있지만, 그 중에서도 펄스파워를 이용한 전기 폭발법에 의한 금속 나노분말을 제조하는 기술이 활발하게 연구되고 있다. 전기 폭발법에 의한 금속 나노분말 제조방법은 산업적인 응용 측면에서 매우 중요한 의의를 가지며, 경제적으로도 다른 제조방법에 비해 유리하다.

[0004] 종래의 펄스파워를 이용한 전기 폭발법은 기중(氣中) 전기폭발법과 액중(液中) 전기 폭발법으로 발전되어 왔다. 이와 같은 전기 폭발법은 챔버 내부에 피딩된 금속 와이어에 펄스파워를 가하여 상기 와이어를 폭발시켜 증기화한 다음, 이를 분위기 가스 또는 액체에서 냉각 및 응축시켜 나노분말을 제조하는 것이다.

[0005] 이러한 전기 폭발법에 의해 합금 나노분말을 제조하는 장치는, 한국등록특허 제0394390호의 "전기 폭발법에 의한 금속 나노분말 제조방법 및 장치", 한국등록특허 제0446956호의 "나노분말 제조용 전기폭발 장비의 피딩장치" 및 한국등록특허 제0407160호의 "나노분말 제조장치" 등이 있다. 또한, 상기한 전기 폭발법을 이용한 합금 나노분말의 제조방법으로는, 한국등록특허 제0551547호에 "복수개의 와이어를 동시 투입하는 전기 폭발법에 의한 금속, 합금 또는 세라믹 나노분말 제조방법" 및 한국등록특허 제0753240호에 "합금 나노분말의 제조방법"등이 개시되어 있다.

[0006] 상기의 한국등록특허 제0551547호에서는 복수개의 와이어를 동시에 공급하고, 인접하는 거리를 제어하여 대략 100㎚나 그 이하의 입자 크기를 갖는 합금 나노분말의 제조 방법이 개시되어 있으나, 아직 실용화 수준에 이르지 못하고 있다. 또한, 상기의 한국등록특허 제0753240호에서는 금속선 또는 합금선에 하나 이상의 서로 다른 이종 금속을 전기 도금, 무전해 도금 또는 기타의 방법으로 코팅한 선을 사용하여 제조하는 합금 나노분말의 제조 방법이 개시되어 있다.

[0007] 그러나 이들 한국등록특허 제0551547호 및 한국등록특허 제0753240호에 개시된 합금 나노분말의 제조 방법은 고전압 및 고전류를 가하여 인접한 금속 사이 또는 금속 사이의 계면에서 일어나는 용융, 방전, 기화의 일련 과정을 거쳐 제조되기 때문에, 합금상 형태의 나노분말만 제조가 가능하며, 합금상 표면에 이종 금속이 결합되는 하이브리드 형태의 분말을 제조하는 것은 곤란하다는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서 본 발명이 해결하려는 과제는 단일 또는 합금상 분말의 표면에 이종 금속 분말이 결합된 하이브리드 형태의 나노 복합 분말을 제조하는 방법 및 그 방법에 의해 제조된 하이브리드 형태의 나노 복합 분말을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 하이브리드 형태의 나노 복합 분말의 제조 방법은, 전기 폭발법에 의해 1종의 금속 와이어를 이용하여 분말 콜로이드를 제조한 다음, 이어서 상기 분말 콜로이드 내에서 이종(異種)의 금속 와이어를 전기 폭발시킴으로써, 상기 1종의 금속 와이어에 의하여 제조된 나노 금속 분말 표면에 상기 이종의 금속 와이어에 의해 제조된 나노 금속 분말을 부착시킨다. 이때, 상기 전기 폭발법은 액중 전기폭발법이고, 상기 1종의 금속 와이어 및 상기 이종의 금속 와이어의 직경은 0.05?3㎜이 바람직하다.

[0010] 본 발명에 있어서, 상기 1종의 금속 와이어는 철계 또는 니켈계 금속 와이어이고, 상기 이종의 금속 와이어는 백금족 와이어이고, 상기 1종의 금속 와이어는 백금족 와이어이고, 상기 이종의 금속 와이어는 철계 또는 니켈계 금속 와이어일 수 있다. 또한, 상기 철계 또는 니켈계 금속의 조성은 순철, 철-크롬계, 철-니켈계, 순니켈, 니켈-크롬계 중에 선택된 어느 하나를 주성분으로 하고, 상기 백금족은 백금, 팔라듐, 백금-팔라듐 중에 선택된 어느 하나를 주성분으로 할 수 있다.

[0011] 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 상기 백금족 와이어를 전기 폭발하여 제조된 백금족 분말의 크기는 0.5?300nm이며, 상기 철계 또는 니켈계 금속 와이어를 전기 폭발하여 제조된 철계 또는 니켈계 금속 분말의 크기는 0.5?10,000nm일 수 있다. 또한, 상기 전기 폭발 후 백금족 콜로이드의 농도는 0.01?15wt% 이며, 나노 복합 분말 콜로이드의 농도는 0.02?60wt% 일 수 있다.

[0012] 상기 다른 과제를 해결하기 위한 본 발명의 하이브리드 형태의 나노 복합 분말은 상기한 제조방법에 의해 제조된다.

발명의 효과

[0013] 본 발명의 하이브리드 형태의 나노 복합 분말의 제조방법 및 그에 따른 나노 복합 분말에 의하면, 2종 이상의 금속 와이어의 전기 폭발 순서를 제어함으로써, 단일 또는 합금상 분말 표면에 이종 금속 분말이 결합된 하이브리드 형태의 나노 복합 분말을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명에 따른 나노 크기의 Pt-Fe계 복합 분말의 투과전자현미경 사진이다.

도 2는 본 발명에 따른 나노 크기의 Pt-Fe계 복합 분말의 EDS 성분 분석을 통한 원소별 분포를 나타내는 사진이다.

도 3은 본 발명에 따른 마이크로 크기의 Pt-Fe계 복합 분말의 주사전자현미경 사진이다.

도 4는 본 발명에 따른 마이크로 크기의 Pt-Fe계 복합 분말의 EDS 성분 분석을 통한 원소별 분포를 나타내는 사진이다.

도 5는 도 3에 도시된 분말 전체의 EDS 성분 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따른 마이크로 크기의 Pt-Fe계 복합 분말의 XRD 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시예들은 상세히 설명한다. 다음에서 설명되는 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술되는 실시예들에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예들은 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다.

[0016] 본 발명의 실시예에서는 2종 이상의 금속와이어의 전기 폭발 순서를 조절하여, 단일 또는 합금상 분말 표면에 이종 금속 분말이 결합되는 하이브리드 형태의 나노 복합 분말을 제조하는 방법을 제시할 것이다. 여기서, 하이브리드 형태란 한 개의 금속 입자 표면에 다른 금속 입자가 붙어 있는 형태를 말한다. 본 발명은 일반적으로 비교적 큰 분말에 작은 분말이 결합되는 형태라면, 그 용도 및 필요에 따라 여러 종류의 금속계에 적용 가능하다. 단, 이하의 실시예에서는 설명의 편의를 위하여 Pt-Fe계 합금을 이용하여 상세하게 설명하기로 한다.

[0017] 일반적으로 백금족의 경우는 수 나노에서 수십 나노 크기의 매우 작은 분말로 제조되고, 철계 또는 니켈계 분말의 경우는 수 나노에서 수백 나노 크기로 백금족에 비하여 상대적으로 큰 분말로 제조된다. 따라서 본 발명은 일반적으로 비교적 큰 분말에 작은 분말이 결합되는 형태라면, 그 용도 및 필요에 따라 여러 종류의 금속계에 적용 가능하다. 예를 들어, 그 용도를 자동차나 선박용 배기가스 후처리 장치에 사용되는 촉매로 사용한다면, 철계 또는 니켈계 분말은 순수 니켈 또는 니켈-크롬계 합금, 순수 철, 철-크롬계 또는 철-니켈계 합금 중에 선택된 어느 하나를 이용하여 제조할 수 있다.

[0018] 본 발명은 1종의 금속 와이어를 이용하여 분말 콜로이드를 제조한 다음에, 이종(異種)의 금속 와이어를 상기 분말 콜로이드 내에서 전기 폭발하여 분말 표면에 다른 조성을 갖는 나노 분말을 결합시키는 하이브리드 형태의 나노 복합 분말을 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0019] 구체적으로 살펴보면, 먼저 백금족 와이어를 에탄올 용액 내에서 전기 폭발하여 백금 콜로이드를 제조한다. 여기서 사용되는 전기폭발 장치는 금속 와이어를 펄스파워로 폭발시켜 증기화한 다음, 이를 분위기 가스로 냉각 또는 응축시키는 기중 전기폭발장치와 액체에서 냉각 또는 응축시키는 액중 전기폭발장치를 모두 사용할 수 있다. 그러나 액중 전기폭발법을 이용하는 것이 더 바람직하다.

[0020] 이때, 백금족 와이어의 직경은 0.05?3㎜ 정도가 적당하다. 또한, 백금족 와이어는 백금, 팔라듐 등의 단일 원소이거나 백금-팔라듐의 합금이어도 좋다. 콜로이드 제조에 필요한 유기 용매로는 에탄올, 아세톤, 증류수 등이 사용되며, 전기 폭발 횟수는 1?20리터 용기를 사용할 경우, 10?10,000회 정도가 적당하다. 상기한 전기 폭발에 의해 제조된 백금족 나노 분말의 크기는 0.5?300㎚이며, 백금족 나노 분말이 포함된 백금족 콜로이드의 농도는 0.01?15wt%이다.

[0021] 이어서, 이렇게 제조된 백금족 나노분말이 포함된 콜로이드 내에 철계 또는 니켈계 합금 와이어의 전기 폭발을 수행한다. 이때, 철계 또는 니켈계 와이어의 직경은 0.05?3㎜ 정도가 적당하며, 철계 또는 니켈계 와이어는 순철이거나 철-크롬계, 철-니켈계 등의 합금이어도 좋다. 또한, 전기 폭발 횟수는 1?20리터 용기를 사용할 경우, 10?10,000회 정도가 적당하다. 이러한 전기 폭발에 의해 제조된 철계 또는 니켈계 금속 분말의 크기는 0.5?10,000㎚이며, 백금 콜로이드 내에서 전체 나노 복합 분말 콜로이드의 농도는 0.02?60wt%이다.

[0022] 전기 폭발의 순서는 백금족 와이어를 전기 폭발한 다음에 철계 또는 니켈계 와이어를 전기 폭발하여도 좋고, 철계 또는 니켈계 와이어를 전기 폭발한 다음에 백금족 와이어를 전기 폭발하여도 상관없다. 이 중에서 본 발명이 제시하는 하나의 사례인 실시예에 의하면, 백금족 와이어를 전기 폭발하여 제조된 백금 콜로이드 내에서, 다시 철계 또는 니켈계 와이어를 전기 폭발함으로써, 철계 또는 니켈계 합금 분말 표면에 백금족 나노 분말이 결합된 하이브리드 형태의 나노 복합 분말을 제조할 수 있다.

[0023] (실시예)

[0024] 도 1은 본 발명의 실시예에 의한 2L 전기 폭발 용기에서, 0.1㎜ 직경의 백금 와이어를 에탄올 용매 내에서 300회 동안 전기 폭발하여 1.3wt% 농도를 갖는 백금 콜로이드를 제조한 다음에, 백금 콜로이드 내에서 전체 나노 복합 분말 콜로이드 농도를 1.4wt%가 되도록, 0.1㎜ 직경의 Fe-Cr-Al 합금 와이어를 50회 동안 전기 폭발하여 제조한 하이브리드 형태의 나노 복합 분말의 투과전자현미경(TEM) 사진이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 크기가 약 100㎚ 이하의 미세한 구형 분말이 제조되었다.

[0025] 도 2는 도 1의 나노 복합 분말의 EDS 성분분석을 통한 각 원소의 분포를 매핑(mapping)한 사진이다. 구체적으로, 첫 번째 사진은 제조된 나노 복합 분말의 TEM 사진이고, 두 번째 사진은 Pt 분말을 매핑한 사진이고, 세 번째 사진은 Fe 분말을 매핑한 사진이고, 네 번째 사진은 Cr 분말을 매핑한 사진이며, 다섯 번째 사진은 Al 분말을 매핑한 사진이다. 도 2를 참조하면, Fe-Cr-Al의 표면 전체에 걸쳐 Pt 분말이 분포되어 있다는 것을 확인할 수 있었다. 이로부터 Fe-Cr-Al 표면에 백금 나노 입자가 물리적으로 결합되어 있는 것을 알 수 있었다.

[0026] 도 3은 본 발명의 실시예에 의한 2L 전기 폭발 용기에서, 0.1㎜ 직경의 백금 와이어를 에탄올 용매 내에서 300회 동안 전기 폭발하여 1.3wt% 농도를 갖는 백금 콜로이드를 제조한 다음에, 백금 콜로이드 내에서 전체 나노 복합 분말 콜로이드 농도를 1.8wt%가 되도록, 0.1㎜ 직경의 Fe-Cr-Al 합금 와이어를 300회 동안 전기 폭발하여 제조한 하이브리드 형태의 복합 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 도 3에서는 전기 폭발 횟수가 증가함에 따라 나노합금 입자의 응집이 발생하여 그 크기가 약 70㎛ 이하의 구형 합금 입자가 제조되었음을 알 수 있었다.

[0027] 도 4는 도 3의 복합 분말의 EDS 성분분석을 통한 각 원소의 분포를 매핑한 사진이다. 구체적으로, 첫 번째 사진은 제조된 나노 복합 분말의 SEM 사진이고, 두 번째 사진은 Pt 분말을 매핑한 사진이고, 세 번째 사진은 Fe 분말을 매핑한 사진이고, 네 번째 사진은 Cr 분말을 매핑한 사진이며, 다섯 번째 사진은 Al 분말을 매핑한 사진이다. 도 4에 도시된 바와 같이, Fe-Cr-Al의 표면 전체에 걸쳐 Pt가 존재하는 것을 알 수 있으며, 이로부터 Fe-Cr-Al 표면에 백금 나노 입자가 물리적으로 결합되어 있다는 것을 확인할 수 있었다.

[0028] 도 5는 도 3에 도시된 분말 전체의 EDS 성분 분석 결과를 나타내는 그래프이다. 도 5를 참조하면, EDS 성분 분석 결과 Fe, Cr, Al 및 Pt가 검출되고 있는 것으로부터, Fe-Cr-Al의 표면에 Pt 입자가 존재하는 것을 알 수 있었다.

[0029] 도 6은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 나노 복합 분말의 XRD 분석 결과를 나타내는 그래프이다. 여기서, ● 표시는 Pt를 나타내고, ■ 표시는 FeCrAl을 나타내며, □는 Fe를 나타낸다. 도 6의 XRD 분석 결과, 제조된 나노 합금 분말에는 Pt 분말이 검출되었고, 이로부터 Fe-Cr-Al 합금 와이어의 전기 폭발시 생성된 Fe-Cr-Al분말과 Fe 분말에 Pt 분말이 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

[0030] 상술한 바와 같이, 본 발명의 나노 복합 분말의 제조방법에 의하면, 철계 합금 분말 표면에 백금족 나노 분말이 결합된 하이브리드 형태의 나노 복합 분말을 제조 할 수 있다. 이렇게 제조된 백금-철계 나노 복합 분말은 제조

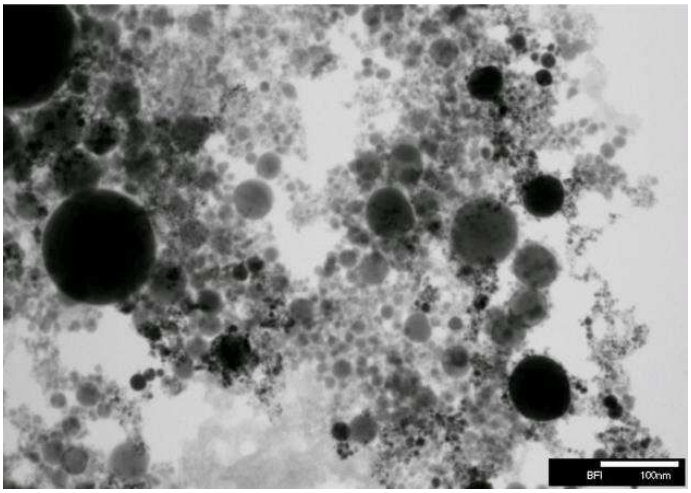
원가가 저렴하고, 수십 나노 크기로 제조할 수 있어 배기가스 후처리용 촉매 담체로 적용할 수 있었다.

[0031] 나아가, 1종의 금속 와이어를 이용하여 분말 콜로이드를 제조한 다음에, 이종(異種)의 금속 와이어를 상기 분말 콜로이드 내에서 전기 폭발함으로써, 분말 표면에 다른 조성을 갖는 나노 분말을 결합시키는 하이브리드 형태의 나노 복합 분말을 제조할 수 있다. 이는 본 발명의 실시예에서 설명한 Pt-(Fe계 또는 Ni계) 나노 복합 분말 외에도 일반적으로 비교적 큰 분말에 작은 분말이 결합되는 형태라면, 그 용도 및 필요에 따라 여러 종류의 금속계에 적용 가능하다.

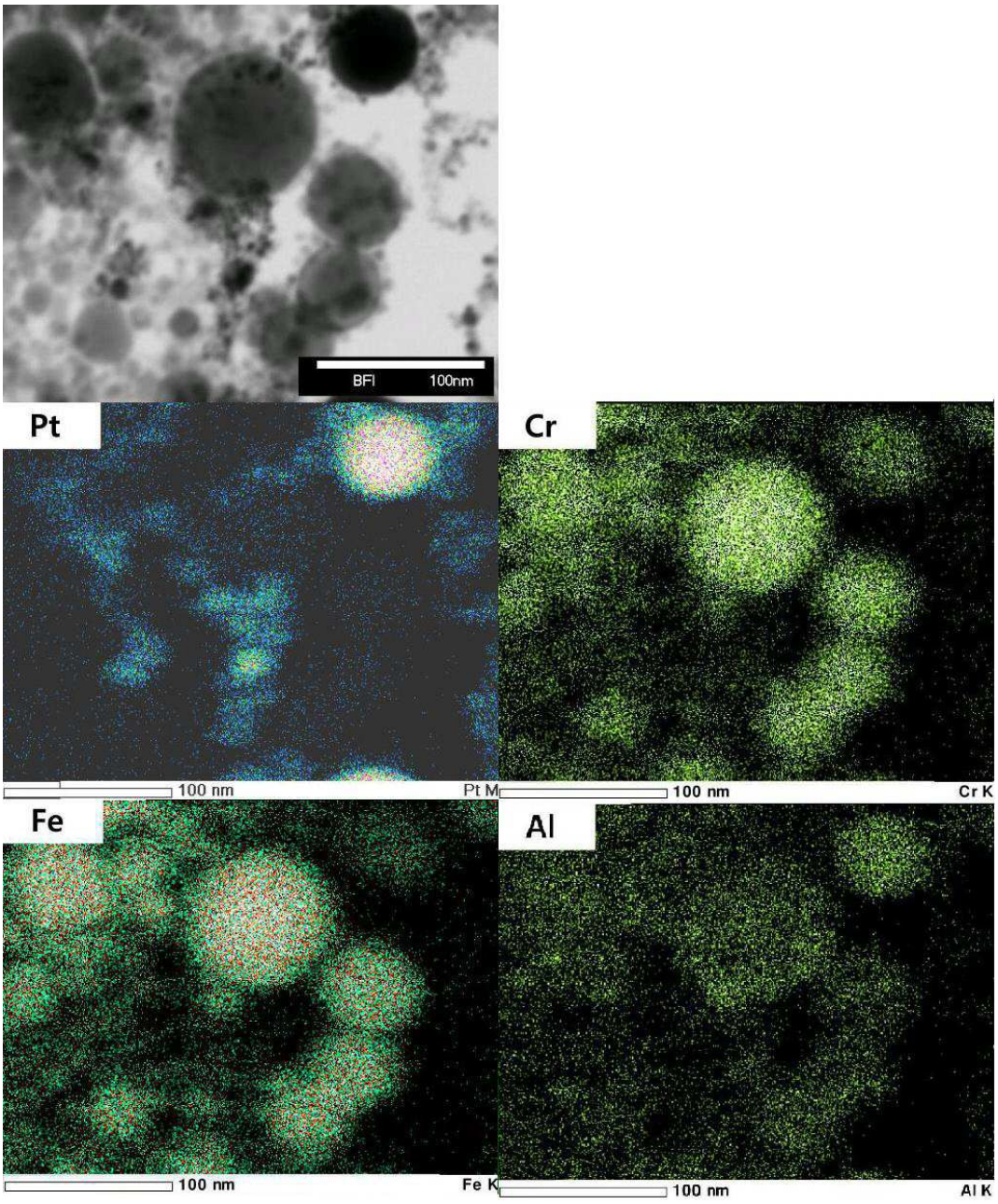
[0032] 이상, 본 발명은 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형이 가능하다.

도면

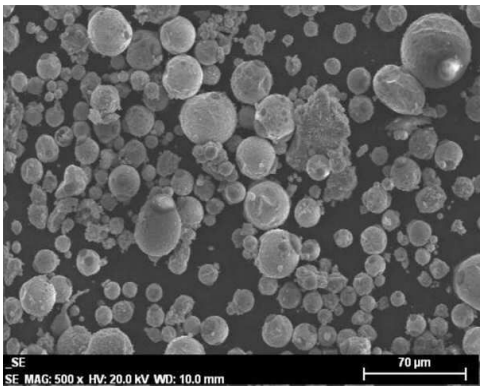
도면1



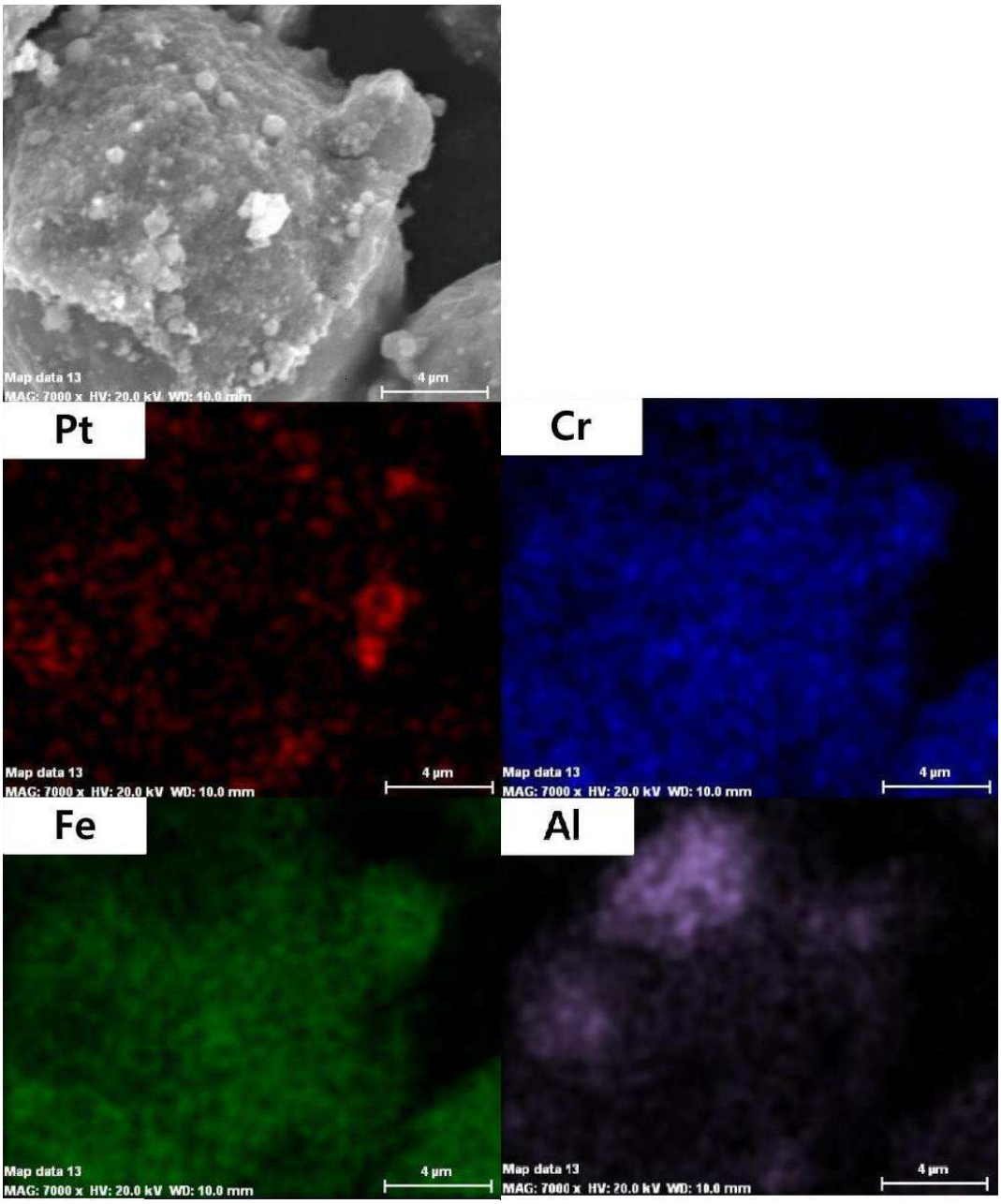
도면2


BFI 100nm
Pt
100 nm
Pt M
Cr
100 nm
Cr K
Fe
100 nm
Fe K
Al
100 nm
Al K

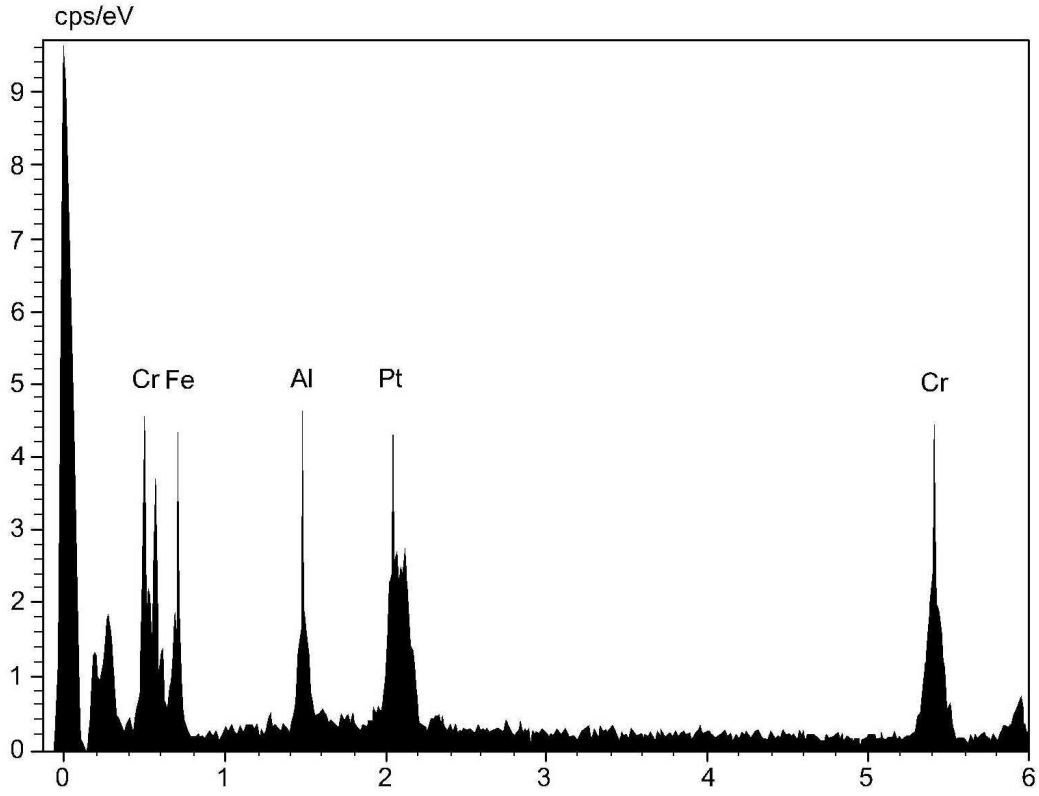
도면3


SE
SE MAG: 500 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
70 µm

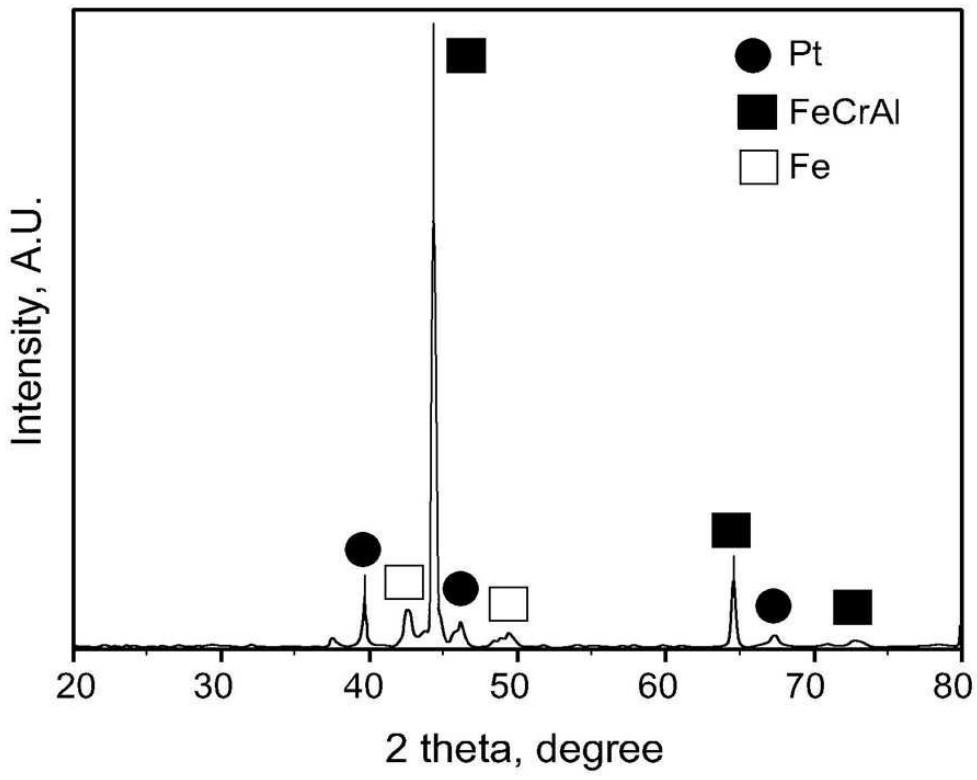
도면4


Map data 13
MAG: 7000 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
4 μm
Pt
Map data 13
MAG: 7000 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
4 μm
Cr
Map data 13
MAG: 7000 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
4 μm
Fe
Map data 13
MAG: 7000 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
4 μm
Al
Map data 13
MAG: 7000 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
4 μm

도면5


cps/eV
Cr Fe
Al
Pt
Cr
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9

도면6


Pt
FeCrAl
Fe
Intensity, A.U.
20
30
40
50
60
70
80
2 theta, degree