(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0047761
(43) 공개일자 2024년04월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 9/08 (2006.01) *B22F 1/0545* (2022.01)
B22F 9/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B22F 9/082 (2013.01)
B22F 1/0545 (2023.08)
(21) 출원번호 10-2022-0127198
(22) 출원일자 2022년10월05일
심사청구일자 2022년10월05일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
유태경
서울특별시 마포구 독막로42길 2, 107동 1202호(염리동, 마포자이)
김우식
경기도 수원시 영통구 영통로 460, 305동 1803호 (영통동, 대우아파트)
강평페이
경기도 용인시 기흥구 서그내로53번길 3-15, C동 203호
(74) 대리인
특허법인 천지

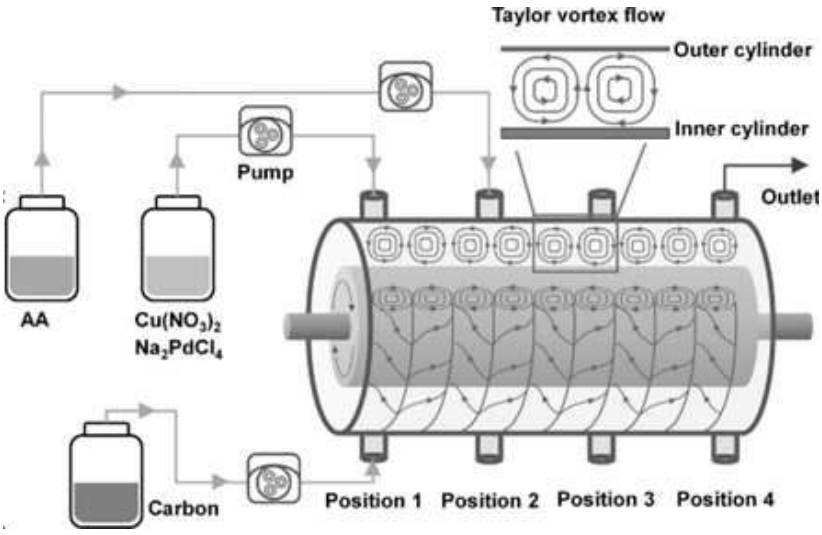
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **분산된 금속 나노 입자의 제조 방법 및 이에 의해 합성된 금속 나노 입자**

(57) 요 약

본 발명은 분산된 금속 나노 입자 합성방법 및 이에 의해 합성된 나노 입자에 관한 것으로서, 구체적으로 테일러 와류 흐름(Taylor Vortex Flow)을 이용하여 안정제를 사용하지 않더라도 효과적으로 분산된 금속 나노 입자를 합성하는 방법 및 잘 분산된 나노 입자에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B22F 9/10 (2013.01)
B22F 2009/0824 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711128916
과제번호 2021R1A5A6002853
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 ERC
연구과제명 결정 기능화 공정기술 센터
기 여 율 1/2
과제수행기관명 경희대학교(국제캠퍼스)
연구기간 2021.03.01 ~ 2024.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711106476
과제번호 2020R1A2C1003885
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 수용액상에서 산화아연과 금속 양이온의 반응을 이용한 아연기반 유무기 나노구조체의 새로운 제조공정 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 경희대학교(국제캠퍼스)
연구기간 2020.03.01 ~ 2025.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

연속식 쿠에트-테일러 반응기(Continuous Couette-Taylor reactor)에서 형성되는 테일러 와류 흐름(Taylor Vortex Flow)하에 금속 전구체와 지지체를 반응시키는 단계를 포함하는, 지지체에 분산된 금속 나노 입자의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 테일러 와류 흐름이 금속 나노 입자의 합성에서 안정제를 대체하고, 상기 지지체 위에 나노 입자를 분산시키는 것인, 지지체에 분산된 금속 나노 입자의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 연속식 쿠에트-테일러 반응기의 회전속도, 평균체류시간(Mean residence time) 또는 반응물의 농도 조절을 통해 상기 금속 나노 입자의 크기 또는 분산도를 조절하는, 지지체에 분산된 금속 나노 입자의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 금속 나노 입자는 2 이상의 금속을 포함하고 상기 2 이상의 금속 간의 몰 비를 조정함으로써 상기 금속 나노 입자의 기능성, 크기 또는 분산도를 조절하는, 지지체에 분산된 금속 나노 입자의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 금속 나노 입자는 1종 또는 2종 이상의 전이 금속을 포함하는 것인, 지지체에 분산된 금속 나노 입자의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 금속 나노 입자는 하기 화학식 1로 표시되는 것인, 지지체에 분산된 금속 나노 입자의 제조 방법:

[화학식 1]

A_xB_y

상기 화학식 1에서 A는 제1 전이금속이고 B는 제2 전이금속이며; 여기서 상기 제1 전이금속과 제2 전이금속은 서로 상이하고, x는 A의 몰 비이고 y는 B의 몰 비이며, 각각 독립적으로 1 내지 99의 범위이며 x+y = 100다.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 지지체는 탄소계 지지체, 금속 산화물 지지체, 고분자 지지체 및 제올라이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종인, 지지체에 분산된 금속 나노 입자의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 분산된 금속 나노 입자 제조방법에 의해 제조된, 지지체에 분산된 금속 나노 입자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유체의 흐름 특성을 이용하여 나노 입자의 분산도를 향상시킬 수 있는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 나노 입자는 높은 비표면적, 우수한 전기적 성능, 쉽게 조정할 수 있는 광학적 특성과 같은 우수한 전기물리적 특성으로 인해 전자, 생물학, 에너지, 의약, 촉매 및 환경의 많은 산업 분야에서 큰 주목을 받고 있다. 예를 들어, 촉매입자의 표면적은 나노 입자의 분산도 및 크기에 직접적으로 의존하기 때문에 용액에서 잘 분산된 나노 입자를 합성하는 것은 촉매 분야에서 매우 중요하다. 또한 나노 입자는 높은 표면 에너지로 인해 쉽게 응집되는 특성이 있다.

[0003] 이러한 나노 입자의 특성은 나노 입자가 작을수록 더 응집이 잘 일어나며, 응집 특성으로 인해 나노 입자 본래의 특성을 현저히 저하시켜 응용분야를 제한하는 문제가 있다. 따라서 나노 입자가 응집되지 않도록 분산시키는 것은 합성에서 매우 중요하다.

[0004] 나노 입자의 응집문제를 해결하기 위해 종래 기술은 분산된 나노 입자를 합성하는 과정에서 많은 양의 계면활성제, 안정제 및 첨가제를 사용하였다. 그러나 과량의 계면활성제는 나노 입자에 강하게 결합하여 두꺼운 유기층을 형성하여 나노 입자의 활성 부위를 차단하는 문제가 있다.

[0005] 따라서 안정제와 같은 첨가제를 대체하면서 나노 입자가 잘 분산되도록 하는 새로운 나노 입자 합성법 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기 문제를 해결하기 위해 본 발명의 목적은 안정제를 사용하지 않고도 분산성이 우수한 금속 나노 입자를 합성하는 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 분산성을 위한 안정제를 사용하지 않아 입자의 활성 표면적이 넓고, 부피 대비 활성 면적 비가 높으며 분산성이 우수한 금속 나노 입자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 연속식 쿠에트-테일러 반응기(Continuous Couette-Taylor reactor)에서 형성되는 테일러 와류 흐름(Taylor Vortex Flow)하에 금속 전구체와 지지체를 반응시키는 단계를 포함하는, 지지체에 분산된 금속 나노 입자의 제조 방법을 제공한다.

[0009] 상기 테일러 와류 흐름은 금속 나노 입자의 합성에서 안정제를 대체하고, 상기 지지체 위에 나노 입자를 분산시키는 것일 수 있다.

[0010] 상기 연속식 쿠에트-테일러 반응기의 회전속도, 평균체류시간 또는 반응물의 농도 조절을 통해 상기 금속 나노 입자의 크기 또는 분산도를 조절할 수 있다.

[0011] 상기 금속 나노 입자는 2 이상의 금속을 포함하고 상기 2 이상의 금속 간의 몰 비를 조정함으로써 상기 금속 나노 입자의 기능성, 크기 또는 분산도를 조절할 수 있다.

[0012] 상기 금속 나노 입자는 1종 또는 2종 이상의 전이 금속을 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 상기 금속 나노 입자는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0014] [화학식 1]

[0015] A_xB_y

[0016] 상기 화학식 1에서 A는 제1 전이금속이고 B는 제2 전이금속이며; 여기서 상기 제1 전이금속과 제2 전이금속은 서로 상이하고, x는 A의 몰 비이고 y는 B의 몰 비이며, 각각 독립적으로 1 내지 99의 범위이며 x+y = 100일 수 있다.

[0017] 상기 지지체는 탄소계 지지체, 금속 산화물 지지체, 고분자 지지체 및 제올라이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종일 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 앞서 기재한 바와 같은 분산된 금속 나노 입자 제조방법에 의해 제조된, 지지체에 분산된 금속 나노 입자가 제공된다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 일 측면에 따른 분산된 금속 나노 입자 합성방법은 테일러 와류 흐름이라는 강하고 규칙적인 흐름을 이용하여 일반적으로는 분산이 어려운 금속 나노 입자를 잘 분산된 형태로 제조할 수 있다. 또한 안정제를 사용하지 않으면서도 분산도가 우수하고 크기가 작은 금속 나노 입자를 대량으로 제조할 수 있다. 이는 다양한 금속 촉매를 필요로 하는 유기화학 산업 분야 및 광학 나노 입자를 사용하는 센서 산업에서 폭 넓게 활용될 수 있다.

[0020] 본 발명의 다른 일 측면에 따른 분산된 금속 나노 입자는 높은 표면적을 갖는 작은 나노 입자임에도 불구하고 분산성이 우수하며, 합성 과정에서 안정제가 사용되지 않아 종래 나노 입자에 비하여 활성 면적이 높은 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 연속식 쿠에트-테일러 반응기(Continuous Couette-Taylor reactor, 이하 연속식 CT반응기라고도 한다.)를 이용하여 안정제 없는 PdCu/C 금속 촉매를 제조하는 공정을 간략히 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 비교예의 MT 반응기와 이를 통해 형성되는 와류를 간략하게 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예인 연속식 CT 반응기에서 합성된 PdCu/C 조성비에 따른 TEM 이미지(a~e) 및 $Pd_{41}Cu_{59}/C$의 HRTEM 이미지(f)를 나타낸 것이다.

도 4는 연속식 CT 반응기에서 합성된 (a) $Pd_{36}Cu_{64}/C$, (b) $Pd_{41}Cu_{59}/C$, (c) $Pd_{55}Cu_{45}/C$, (d) $Pd_{69}Cu_{31}/C$, (e) Pd/C의 크기 분포 및 (f)PdCu/C 나노 입자의 크기 변화를 나타낸 것이다.

도 5는 PdCu/C 조성비에 따른 분말 X선 회절(XRD) 스펙트럼(a) 및 $Pd_{41}Cu_{59}/C$과 상업용 Pd/C의 X선 광전자 분광법(XPS) 스펙트럼(b)을 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 실시예인 각 회전속도 (a) 100 rpm, (b) 300 rpm, (c) 500 rpm, (d) 800 rpm, (e) 1200 rpm에 따라 연속식 CT 반응기에서 제조된 PdCu/C의 TEM 이미지 및 PdCu/C의 크기 변화를 나타낸 것이다. (a-e 순서대로, $Pd_{40}Cu_{60}/C$-100, $Pd_{43}Cu_{57}/C$-300, $Pd_{39}Cu_{61}/C$-500, $Pd_{43}Cu_{57}/C$-800, 및 $Pd_{41}Cu_{59}/C$-1200이며, (e)는 도 3의 (b)와 동일하다.)

도 7은 본 발명의 비교예인 $Pd_{43}Cu_{57}/C$-MT의 TEM 이미지(a, b) 및 $Pd_{42}Cu_{58}/C$-PVP의 TEM 이미지와 크기 분포(c, d)를 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 비교예인 $Pd_{43}Cu_{57}/C$-MT의 XRD 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 9는 $Pd_{41}Cu_{59}/C$의 Dark-field TEM(a) 와 EDS 이미지(b - e)를 나타낸 것이다.

도 10은 $Pd_{41}Cu_{59}/C$의 TGA 그래프를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 도면을 참고하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0023] 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.

[0024] 따라서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 각 구성을 보다 상세히 설명하나, 이는 하나의 예시에 불과할 뿐, 본 발명의 권리범위가 다음 내용에 의해 제한되지 아니한다.

[0025] 이하에서는, 본 발명의 구성을 보다 상세히 설명한다.

[0026] 본 발명의 일 측면에 따르면 연속식 쿠에트-테일러 반응기(Continuous Couette-Taylor reactor)에서 형성되는

테일러 와류 흐름(Taylor Vortex Flow)하에 금속 전구체와 지지체를 반응시키는 단계를 포함하는, 지지체에 분산된 금속 나노 입자의 제조 방법이 제공된다.

[0027] 본 발명의 일 측면에 따른 분산된 금속 나노 입자 합성방법은 테일러 와류 흐름(Taylor Vortex Flow)를 이용하는 것을 특징으로 한다. 즉 테일러 와류 흐름이라는 유체의 운동을 이용하여 안정제를 사용하지 않더라도 나노 입자의 응집이 크게 억제되어 유체 내에서 용이하게 분산시킬 수 있다. 또한 상기 유체의 운동을 조절하여 원하는 분산도와 크기의 나노 입자 구현이 가능하다.

[0028] 상기 나노 입자는 용액 내로 유입된 전구체가 환원/산화반응과 같은 화학반응에 의해 합성된 나노 입자일 수 있으며, 금속, 금속 합금 (예를 들어 이원 금속, 삼원 금속 등), 산화물, 수산화물, 및 황화물 등의 나노 입자를 포함한다.

[0029] 상기 금속 나노 입자는 1종 또는 2종 이상의 전이 금속을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 나노 입자는 합성된 금속 나노 입자로서 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 루테늄(Ru), 금(Au), 은(Ag), 로듐(Rh), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 철(Fe), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 망간(Mn), 갈륨(Ga), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 오스뮴(Os) 및 이리듐(Ir)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 금속을 포함하는 금속 또는 금속 합금(예를 들어 이원 금속, 삼원 금속 등)의 나노 입자일 수 있으며, 또는 상기 전술한 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속을 포함하는 산화물 (예를 들어 NiO 등), 수산화물 (예를 들어 $NiFe(OH)_2$ 등), 황화물 (예를 들어 CuS 등) 등일 수 있다.

[0030] 상기 금속 나노 입자는 촉매일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 제조 방법에 의해 금속 나노 입자는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다:

[0032] [화학식 1]

[0033] A_xB_y

[0034] 상기 화학식 1에서 A 는 제1 전이금속이고 B 는 제2 전이금속이며; 여기서 상기 제1 전이금속과 제2 전이금속은 서로 상이하고, 각각 독립적으로 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 코발트(Co), 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu), 망간(Mn), 또는 이들의 혼합물에서 선택되고; x는 A의 몰 비이고 y는 B의 몰 비이며, 각각 독립적으로 1 내지 99의 범위이며 x+y = 100다.

[0035] 구체적으로, 상기 제1 전이금속은 귀금속일 수 있으며, 더 구체적으로 상기 A는 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 예를 들어 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 또는 금(Au)일 수 있다.

[0036] 구체적으로, 상기 제2 전이금속은 귀금속이 아닌 전이금속일 수 있으며, 더 구체적으로 코발트(Co), 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu), 망간(Mn), 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 예를 들어 니켈(Ni) 또는 구리(Cu)일 수 있다.

[0037] 구체적으로, 상기 x는 70 이하, 예를 들어 60 이하, 또는 50 이하, 또는 40 이하일 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 x와 y는 x 가 y에 비해 더 작은 수일 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 금속 나노 입자는 입자 크기가 0.5 내지 10 nm, 예를 들어 1 내지 7 nm, 1 내지 5 nm, 또는 1.5 내지 4 nm 일 수 있다. 본 발명의 제조 방법에 의하면 입자 크기가 작고 지지체에 효과적으로 잘 분산된 금속 나노 입자를 얻을 수 있다.

[0040] 상기 금속 나노 입자를 형성하기 위한 상기 금속 전구체는 제조하고자 하는 나노 입자의 금속 종류에 따라 다양한 종류의 화합물을 선택하여 사용할 수 있다.

[0041] 예를 들어, 상기 금속 전구체는 팔라듐 전구체의 구체적인 예인, 팔라듐(II) 브롬화물(Palladium(II) bromide), 팔라듐(II) 황산염(Palladium(II) sulfate), 팔라듐(II) 요오드화물(Palladium(II) iodide), 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트(Palladium(II) acetylacetonate), 팔라듐(II) 질산염 탈수화물(Palladium(II) nitrate dehydrate), 팔라듐(II) 염화물(Palladium(II) chloride), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate), 칼륨 헥사클로로팔라데이트(IV)(Potassium hexachloropalladate(IV)), 칼륨 테트라클로로팔라데이트(II)(Potassium tetrachloropalladate(II)), 암모늄 헥사클로로팔라데이트(IV)(Ammonium hexachloropalladate(IV)), 테트라클로로팔라데이트(II) 나트륨(Sodium hexachloropalladate(II)) 등에서 선

택될 수 있는 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[0042] 또한, 구리 전구체의 구체적인 예인, 황산구리(II)(Copper(II) sulfate), 아세트산구리(II)(Copper(II) acetate), 불화구리(II)(Copper(II) fluoride), 브롬화구리(II)(Copper(II) bromide), 아세틸아세토네이트 구리(II)(Copper(II) acetylacetonate), 염화구리(II)(Copper(II) chloride), 구리(II) 질산염 삼수화물(Copper(II) Nitrate Trihydrate) 등에서 선택될 수 있는 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[0043] 또한, 니켈 전구체의 구체적인 예인, $NiCl_2 \cdot xH_2O$, $(CH_3COO)_2Ni \cdot xH_2O$, 니켈(II) 아세틸아세토네이트, 니켈(II) 카보네이트 히드록사이드, 니켈(II) 히드록사이드, $Ni(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, $NiSO_4 \cdot xH_2O$, NiI_2, NiF_2 등에서 선택될 수 있는 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[0044] 또한, 이리듐 전구체의 구체적인 예인, $IrCl_3$, $IrCl_3 \cdot xH_2O$, $IrCl_4$, $IrBr_3$, $IrBr_4$, IrI_4, 암모늄 헥사클로로이리데이트(III), 암모늄 헥사클로로이리데이트(IV), 칼륨 헥사클로로이리데이트(III), 칼륨 헥사클로로이리데이트(IV), 나트륨 헥사클로로이리데이트(III), 나트륨 헥사클로로이리데이트(IV) 등에서 선택될 수 있는 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[0045] 또한, 금 전구체의 구체적인 예인, $HAuCl_4 \cdot xH_2O$, $Au(OH)_3$, $AuCl_3$, AuCN 등에서 선택될 수 있는 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[0046] 또한, 철 전구체의 구체적인 예인, $(CH_3COO)_2Fe$, 철(III) 아세틸아세토네이트, 철(III), $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $FeCl_2$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_2$, FeC_2O_2, $FeSO_4$, FeI_2, FeF_2 등에서 선택될 수 있는 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[0047] 또한, 코발트 전구체의 구체적인 예인, 산화코발트(cobalt(Ⅱ) oxide), CoO, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CoSO_4$ 등에서 선택될 수 있는 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[0048] 또한, 백금 전구체의 구체적인 예인, H_2PtCl_6, H_2PtCl_4, K_2PtCl_6, K_2PtCl_4, $PtCl_2(NH_3)_4$ 등에서 선택될 수 있는 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[0049] 또한, 제조되는 금속 나노 입자에 포함되는 금속의 종류에 따라 루테늄(Ru) 전구체, 로듐(Rh) 전구체, 티타늄(Ti) 전구체, 크롬(Cr) 전구체, 망간(Mn) 전구체, 갈륨(Ga) 전구체, 지르코늄(Zr) 전구체, 하프늄(Hf) 전구체, 또는 오스뮴(Os) 전구체를 포함할 수 있으며, 상기 예시는 이에 한정되는 것은 아니며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 금속 전구체의 사용이 가능하다.

[0051] 또한, 상기 지지체는 탄소계 지지체, 금속 산화물계 지지체, 고분자 지지체 및 제올라이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종일 수 있다.

[0052] 구체적으로, 상기 탄소계 지지체는 그래핀(Graphene), 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide), 환원 그래핀 옥사이드(reduced-Graphene Oxide, rGO), 흑연(Graphite), 수퍼피(super P), 탄소 나노 튜브(Carbon Nano Tube, CNT), 탄소 나노 막대(Carbon Nanorod), 탄소 나노 플레이트(Carbon Nanoplate), 탄소나노혼(carbonnano horn), 탄소 섬유(Carbon fiber), 탄소시트(carbon sheet), 카본 블랙(Carbon Black), 활성탄(activated carbon), 케첸블랙(Ketjen Black), 아세틸렌 블랙(acetylene black), 탄소구체(carbon sphere), 탄소리본(carbon ribbon), 풀러렌(fullerene) 등에서 선택되는 적어도 1종일 수 있으나, 특별히 이들에 제한되는 것은 아니다.

[0053] 구체적으로, 상기 금속 산화물계 지지체는 다공성 금속 산화물계 지지체, 예를 들어 지르코니아, 알루미나, 티타니아, 실리카 세리아 등일 수 있으나, 특별히 이들에 제한되는 것은 아니다.

[0054] 구체적으로, 상기 고분자 지지체는 전도성 고분자 지지체, 예를 들어 폴리아닐린계, 폴리피롤계, 폴리티오펜계 등에서 선택되는 적어도 1종일 수 있으나, 특별히 이들에 제한되는 것은 아니다.

[0055] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 지지체는 표면 개질되지 않은 탄소계 지지체, 예를 들어 표면 개질되지 않은 카본 블랙일 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 테일러 와류 흐름이 금속 나노 입자의 합성에서 안정제를 대체하고, 상기 지지체 위에 나노 입자를 분산시키는 것일 수 있다. 반응 초기에 지지체를 포함하면, 상기 금속 전구체가 지지체에 부착된 상태로 반응이 진행되어, 유동에서 벗어난 후에도 금속 나노 입자가 분산된 상태가 유지될 수

있다. 상기 안정제는 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리에틸렌이민(Polyethylneimine, PEI), 세트리모늄브로마이드(Cetrimonium bromide, CTAB), 폴리에틸렌글리콜(Polyethylene glycol, PEG) 등에서 선택될 수 있다.

[0057] 도 1은 연속식 쿠에트-테일러 반응기(Continuous Couette-Taylor reactor) 내의 유체의 흐름을 간략하게 나타낸 것이다. 테일러 와류 흐름이란 주기적인 토로이드 원형 흐름(periodic toroidal circular flow)의 고유한 유체 운동으로써, 동축의 두 실린더 사이에서 실린더의 회전속도(rpm) 차이가 임계 속도 이상일 때 형성될 수 있다. 도 1을 참조하면, 구체적으로 테일러 와류 흐름은 도 1에서 나타내고 있는 쿠에트-테일러 반응기(Couette-Taylor reactor) 내부에서 형성될 수 있으며, 상기 반응기에서 외부 실린더는 고정되고, 내부 실린더를 임계속도 이상으로 회전시킬 때 상기 반응기 내부에는 테일러 와류 흐름이 형성된다. 테일러 와류 흐름은 난류(turbulent flow)로서, Taylor 수(Ta)가 임계값을 초과할 때 발생하며 구체적으로 Ta/Tac가 1 이상일 때 형성되어 유체 내에서의 나노 입자 합성과 합성된 나노 입자를 효과적으로 분산시킬 수 있다. 이때 Ta는 하기 수학식 1을 통하여 구할 수 있으며, Tac는 하기 수학식 2 및 수학식 3을 이용하여 구할 수 있다.

수학식 1

$$Ta = \omega_i^2 r_i (r_o - r_i)^3 / \nu^2$$

[0058]

수학식 2

$$Ta_c(Re_z \neq 0) = Ta_{c0} + 26.5 * Re_z^2$$

[0059]

수학식 3

$$Re_z = V_z d/\nu = Qd/A\nu = Q/\pi(r_i + r_o)\nu$$

[0060]

[0061] 상기 수학식 1 내지 3에서 ω_i는 반응기 내부 실린더의 각속도, V_z는 유체의 축방향 속도, d는 내부 실리더와 외부실린더의 간격 거리, υ는 유체의 동점도, Q는 유속, A는 채널의 단면적이다.

[0062] 종래의 분산된 나노 입자 제조 방법은 회분식 반응기로 교반(agitation)을 진행하여 나노 입자로 분산시키는 방법이 사용되었다. 하지만 회분식 반응기에서의 교반은 높은 회전속도에도 불구하고 입자의 분산효과가 미미하여 나노 입자 제조에 어려움이 있다. 그러나, 본 발명의 분산방법의 경우 테일러 와류 흐름이 형성될 수 있는 연속식 쿠에트-테일러 반응기(Continuous Couette-Taylor reactor)를 사용하여 형성되는 나노 입자가 효과적으로 분산되어 활성 면적이 높은 분산된 나노 입자 합성이 용이하다. 또한, 연속식 반응기를 이용하여 생산효율 향상은 물론, 비교적 낮은 회전속도(rpm)을 이용하여도 쉽게 분산된 나노 입자 합성이 가능한 효과가 있다.

[0063] 나노 입자의 합성은 수용액 상태에서 진행되는 것이 일반적이며, 테일러 와류 흐름이 형성되기 위해서는 상기 수학식 1 내지 3에서와 같이 유체 동점도가 하나의 인자로 포함되므로, 테일러 와류 흐름은 유체 동점도가 낮은 기체보다는 액체 흐름인 경우가 바람직하다.

[0064] 테일러 와류 흐름이 형성된 액체 내로 나노 입자의 전구체가 유입되어 테일러 와류 흐름이 형성된 액체 내에서 나노 입자가 형성될 수 있으며, 이때 화학반응이 진행되는 유체의 흐름으로 인하여 분산성이 우수한 나노 입자가 형성될 수 있다.

[0065] 나노 입자가 합성되는 화학반응이 진행되는 유체의 테일러 와류 흐름을 조절하여 형성되는 나노 입자 크기 및

나노 입자의 분산도가 달라질 수 있으며, 따라서 테일러 와류 흐름을 조절하여 형성되는 나노 입자 크기 및 나노 입자의 분산도를 조절할 수 있다.

[0066] 테일러 와류 흐름을 조절하는 구체적인 방법으로, 연속식 쿠에트-테일러 반응기의 회전 속도(Rotation speed, rpm)를 임계속도 이상으로 하여 테일러 와류 흐름을 형성하고, 임계속도 이상에서 회전속도 조절을 통하여 형성되는 나노 입자의 크기 및 분산도를 조절할 수 있다. 도 6은 본 발명의 실시예인 각 회전속도 (a) 100, (b) 300, (c) 500, (d) 800, (e) 1200 rpm에 따라 연속식 CT 반응기에서 제조된 PdCu/C의 TEM 이미지 및 PdCu/C의 크기 변화를 나타낸 것이다. 도 6을 참조하면, 나노 입자 크기는 회전 속도가 100rpm에서 1200rpm으로 증가함에 따라 5.2nm에서 2.9nm로 감소하였다. 회전속도가 상승함에 따라 나노 입자의 크기가 줄어들며, 나노 입자가 효과적으로 분산되는 것을 확인할 수 있다. 이를 통하여 회전속도 조절만을 통하여도 나노 입자의 분산도 조절이 가능함을 알 수 있다.

[0067] 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 연속식 쿠에트-테일러 반응기의 회전속도는 1 내지 1,600 rpm, 예를 들어 50 내지 1,600 rpm, 100 내지 1,500 rpm, 400 내지 1,500 rpm, 600 내지 1,400 rpm, 또는 800 내지 1,300 rpm 일 수 있다. 상기 회전속도가 상승함에 따라 나노 입자의 크기가 줄어들고 나노 입자가 효과적으로 분산될 수 있다. 상기 회전속도가 1 rpm 미만일 경우 반응이 원활하게 진행되지 않을 수 있고 상기 회전속도가 1,600 rpm 초과일 경우 회전 에너지 소모에 따라 제조 경제적으로 효율적이지 못할 수 있다.

[0068] 형성되는 나노 입자의 분산도 및 나노 입자 크기를 조절하는 방법으로 테일러 와류 흐름의 조절 이외에도, 나노 입자가 형성되고 테일러 와류 흐름이 형성된 유체 내 평균체류시간(Mean residence time)을 조절하는 방법이 있다. 구체적인 예로서, 나노 입자가 형성되는 연속식 쿠에트-테일러 반응기 내부에서의 나노 입자의 평균체류시간(Mean residence time)을 조절하여 나노 입자의 분산도 및 나노 입자 크기를 조절할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 평균체류시간은 1분 내지 1시간, 예를 들어 1분 내지 30분 또는 1분 내지 10분일 수 있다.

[0069] 이는 테일러 와류가 형성되는 연속식 반응기의 특성으로 인한 것으로서, 나노 입자의 반응기 내 평균체류시간이 증가할수록 반응기 내 반응물(전구체)의 농도가 감소하고, 이는 반응기 내의 과포화도를 감소시켜 나노 입자 크기는 커지면서 입자의 개수는 감소하는 것으로 해석할 수 있다.

[0070] 본 발명의 분산된 금속 나노 입자 합성방법은 보다 구체적으로 연속식 쿠에트-테일러 반응기(Continuous Couette-Taylor reactor)에 2종 이상의 나노 입자 금속 전구체와 지지체를 투입하는 단계; 상기 연속식 쿠에트-테일러 반응기는 테일러 와류 흐름을 형성하며, 상기 반응기 내에서 상기 2종 이상의 나노 입자 금속 전구체가 반응하여 나노 입자를 형성하는 단계 및 상기 나노 입자가 상기 테일러 와류 흐름에 의해 분산도가 증가하는 단계를 포함할 수 있다.

[0071] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 나노 입자 금속 전구체의 반응 단계 후에 상기 반응물에 환원제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 환원제로는 아스코르브산, 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 하이드라진(N_2H_4), 소듐 하이드로포스페이트, 글루코스, 탄닌산, 디메틸포름아미드, 테트라부틸암모늄 보로하이드라이드, 소듐보로하이드라이드($NaBH_4$) 및 리튬보로하이드라이드($LiBH_4$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0072] 연속식 쿠에트-테일러 반응기 내부로 2종 이상의 나노 입자 전구체와 지지체가 투입되면, 테일러 와류 흐름이 형성된 연속식 쿠에트 테일러 반응기 내부에서 상기 전구체가 서로 환원반응 등의 화학반응을 하여 나노 입자를 형성하며, 반응기 내부의 강하고 규칙적인 테일러 와류 흐름으로 인해 나노 입자 간의 응집을 해소하여 분산된 나노 입자가 용이하게 형성될 수 있다. 상기 반응기 내부에서 형성된 나노 입자는 본래 높은 표면적으로 인해 응집되기 쉬우나, 반응기 내부의 테일러 와류 흐름과 지지체에 부착된 상태로 반응을 진행시킴으로써 안정제 없이도 분산성이 높은 나노 입자 제조가 가능하다.

[0073] 상기 연속식 쿠에트-테일러 반응기의 온도는 반응에 사용되는 용매의 어는점 이상 끓는점 이하에서 동작이 가능하다. 예를 들어, 물을 사용하는 반응기에서는 0℃ 이상 내지 100℃ 미만일 수 있다.

[0074] 나노 입자를 형성하는 과정에서 연속식 쿠에트-테일러 반응기를 통해 테일러 와류 흐름이 적용되는 분야는 특별히 제한되지 않으며, 신규 금속 나노 입자를 제조하는 공정 또는 나노 입자의 대량 공정 등 폭넓게 적용될 수 있다. 특히 정전기적 인력 등에 의해서 나노 입자의 응집(aggregation) 현상이 쉽게 일어나 안정제가 과량으로 사용될 수밖에 없었던 분야에서 특히 본 발명의 제조방법이 효과적으로 적용될 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 합성 후 뭉침(응집) 현상이 심한 대표적인 물질인 구리-팔라듐(CuPd) 합금 나노 입자를 예로 들어 분산성 및

나노 입자크기에 대하여 측정하였으나, 본 발명의 분산된 나노 입자 합성방법이 CuPd 나노 입자에 한정되어 적용되는 것은 아니다.

[0075] 반응물의 농도 조절을 통해 상기 금속 나노 입자의 크기 또는 분산도를 조절할 수 있다. 상기 반응물이란 금속 전구체, 첨가제, 예를 들어 L-아스코르브산일 수 있다.

[0076] 상기 금속 나노 입자의 Pd와 Cu의 전구체 농도를 변화시켜 다양한 Pd/Cu 조성비 (몰 비)를 갖는 PdCu/C 촉매를 제조하여 나노 입자의 분산도 및 크기를 제어할 수 있다. Pd와 Cu 전구체의 몰비가 1:2에서 2:3, 1:1 및 2:1로 변경되었을 때, 합성된 PdCu/C의 Pd/Cu 몰비는 각각 36:64에서 41:59, 55:45 및 69:31로 조절되었다.

[0077] 도 3은 본 발명의 실시예인 연속식 CT 반응기에서 합성된 PdCu/C 조성비에 따른 TEM 이미지 (a) $Pd_{36}Cu_{64}$/C, (b) $Pd_{41}Cu_{59}$/C, (c) $Pd_{55}Cu_{45}$/C, (d) $Pd_{69}Cu_{31}$/C, (e) Pd/C 및 $Pd_{41}Cu_{59}$/C의 HRTEM 이미지(f)를 나타낸 것이다. 도 4는 연속식 CT 반응기에서 합성된 (a) $Pd_{36}Cu_{64}$/C, (b) $Pd_{41}Cu_{59}$/C, (c) $Pd_{55}Cu_{45}$/C, (d) $Pd_{69}Cu_{31}$/C, (e) Pd/C의 크기 분포 및 (f)PdCu/C 나노 입자의 크기 변화를 나타낸 것이다.

[0078] 상기 도 3의 TEM 이미지는 모든 나노 입자가 탄소 입자의 표면에 잘 분산되어 있음을 보여준다. 나노 입자의 크기는 Pd의 함량이 36에서 100으로 증가함에 따라 2.5nm에서 6.5nm로 증가하였다(도 4) 또한, HRTEM 분석은 나노 입자가 높은 결정성을 갖는 단결정 구조를 갖는다는 것을 보여준다.

[0079] 상기 팔라듐(Pd)의 몰 비는 20 내지 70 (구리(Cu) 몰비와 팔라듐(Pd) 몰비의 합계량 100일 때)일 수 있고, 바람직하게는 팔라듐(Pd)의 몰 비는 20 내지 60일 수 있고, 더 바람직하게는 30 내지 50 (구리(Cu) 몰비와 팔라듐(Pd) 몰비의 합계량 100일 때 일 수 있다.

[0080] 본 발명의 또 다른 일 측면에 따른 분산된 나노 입자는 상기 본 발명의 나노 입자 합성방법을 통해 합성된 것으로서, 나노 입자를 합성하는 과정에서 분산성 향상을 위한 안정제가 사용되지 않으므로, 순도가 높고 활성면적이 넓은 특징이 있다.

[0081] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명하나, 이는 하나의 예시에 불과할 뿐, 본 발명의 권리범위가 다음 내용에 의해 제한되지 아니한다.

[0083] **[실시예 : 테일러-볼텍스 흐름을 이용한 CuPd 합금 나노 입자의 제조]**

[0084] 종래 다량의 안정제를 통하여만 나노입자 생성이 가능한 대표적 물질인 CuPd 합금 나노 입자를 제조하기 위하여, 테트라클로로팔라데이트(II) 나트륨(Na_2PdCl_4, 99%) 및 구리(II) 질산염 삼수화물($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, 99%), L-아스코르브산 (L-ascorbic acid) 및 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP, MW=10,000), 황산(H_2SO_4, 98%), 포름산(HCOOH, 96%), 에틸알코올(99.5%), 나피온 117 함유 용액(5%), 및 상업용 Pd/C(10중량% Pd)를 Sigma Aldrich 社에서 구입하여 추가 정제 없이 사용하였다. Vulcan XC-72 (카본 블랙)는 Macklin에서 구입했다.

[0085] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 CuPd 합금 나노입자를 제조하는 공정을 간략히 나타낸 것이다. 도 1을 참조하면, 연속식 쿠에트-테일러 반응기(이하 'CT 반응기'라 한다)는 한쪽 끝에 Na_2PdCl_4, $Cu(NO_3)_2$, L-아스코르브산 및 지지체 공급 용액을 위한 입구 포트가 있고 다른 쪽 끝에는 생성물 현탁액을 위한 하나의 출구 포트가 있다. 본 실시예에서 사용된 CT 반응기의 치수는 내·외 실린더의 길이와 직경, 두 실린더 사이의 간격, 내부 반응기 부피 등은 하기 표 1과 같다.

표 1

[0087]

파라미터	치수
외부 실린더 반경(r_o)	20.78 mm
내부 실린더 반경(r_i)	20.00 mm
내부 실린더 길이(L)	120 mm
간격 크기(d)	0.78 mm
내부 반응기 부피(V)	12.2 mL

[0088] 본 실시예에서는 CuPd 합금 나노 입자의 합성을 위해 초기에 CT 반응기를 초기에 증류수로 채웠다. 이어서, 탄소 입자의 현탁액과 Na_2PdCl_4 및 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$의 시약 혼합 용액을 위치 1의 CT 반응기에 개별적으로 주입하였다. 시약 혼합물 용액 유속 및 탄소 입자 현탁액은 각각 2.8 mL/min 및 1.3 mL/min이었다. 이어서, L-아스코르브산 용액(130 mM)을 3.0 mL/min의 유속으로 CT 반응기의 위치 2에 주입하였다. 따라서, CT 반응기의 평균 체류 시간(MRT)은 2분이었다. CT 반응기의 반응 온도는 80℃로 고정하였다. 내부 실린더는 100 내지 1,200 rpm의 범위에서 회전되었다. CuPd 합금 나노 입자를 포함하는 샘플 현탁액은 정상상태를 달성하기 위해 최소 10회 MRT 후에 출구 포트를 통해 수득하였다. 수득된 CuPd 합금 나노 입자 생성물을 원심분리하고 물로 여러 번 세척하였다. 그 다음 합성된 나노 입자를 진공 오븐에서 25℃에서 밤새 건조시켰다.

[0090] **[비교예 : MT 반응기를 이용한 CuPd 나노 입자 제조]**

[0091] 도 2는 MT 반응기와 이를 통해 형성되는 와류를 간략하게 나타낸 것으로, MT 반응기(mixing tank reactor)를 사용하여 2.8 mL의 Na_2PdCl_4 (2.4 mM), 2.8 mL의 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (3.6 mM), 및 2.6 mL의 탄소 현탁액 (5.0 mg/mL)을 MT 반응기 (20 mL)에 첨가하고, 오일 배쓰에서 80℃에서 5분 동안 교반 하에 예열하였다. 이어서, 4.0 mL의 L-아스코르브산(130 mM)을 3,000 rpm의 교반 속도로 용액에 빠르게 주입하였다. 동일한 온도에서 2분간 반응시킨 후, 생성물을 원심분리하고 물로 여러 번 세척하였다. 분말 샘플을 25℃의 진공 오븐에서 하룻밤 동안 건조시켰다.

[0093] **[실험예 : 반응기 종류 및 파라미터 변화에 따른 생성된 CuPd 합금 나노 입자 특성 분석]**

[0094] 상기 본 발명의 일 실시예와 비교예 방법을 통해 생성된 CuPd 합금 나노 입자의 나노 입자 크기를 측정하여 비교하였다(실시예의 나노 입자 크기는 도 4, 비교예($Pd_{43}Cu_{57}$/C-MT)의 나노 입자 크기는 도 7에 나타내었다).

[0095] 투과 전자 현미경(TEM) 및 고해상도 TEM(HRTEM) 이미지는 200kV에서 작동하는 JEM-2100F 현미경(JEOL, 일본)을 사용하여 얻었고 에너지 분산 분광법(EDS) 요소 매핑 데이터는 Oxford INCA를 사용하여 얻었다.

[0096] 샘플의 X선 분말 회절(XRD) 패턴은 35kV 및 35mA에서 D-MAX/A 회절계(Rigaku, Japan)를 사용하여 얻었다. X선 광전자 분광법(XPS) 측정은 단색 Al Kα X선을 사용하여 PHI 5000 VersaProbe(Ulvac-PHI)로 수행되었다. 유도결합 플라즈마 질량 분석기(ICP-MS, Leeman, USA)를 사용하여 샘플의 원소 조성을 특성화했다.

[0097] 열중량 분석기(TGA, Q5000 IR)를 사용하여 카본 블랙에 대한 PdCu 나노 입자의 로딩 용량 8%를 확인했다.

[0099] **[실험예 1-1 : 실시예의 조성비 조절에 따른 CuPd 합금 나노 입자 특성 비교]**

[0100] 상기 실시예의 연속 CT 반응기의 이용하여 CuPd 합금 나노 입자 합성 과정에서 금속 전구체 농도를 변화시켜 다양한 Pd/Cu 원자비를 갖는 PdCu/C 촉매를 제조하였다. 도 3 및 도 4에 따르면, 연속식 CT 반응기에서 합성된 (a) $Pd_{36}Cu_{64}$/C, (b) $Pd_{41}Cu_{59}$/C, (c) $Pd_{55}Cu_{45}$/C, (d) $Pd_{69}Cu_{31}$/C의 크기를 나타내었는데, Pd의 몰 비가 증가할수록 나노 입자의 크기가 증가하였다.

[0102] **[실험예 1-2 : 실시예의 회전 속도 조절에 따른 CuPd 합금 나노 입자 특성 비교]**

[0103] 상기 실시예의 연속 CT 반응기의 이용하여 CuPd 합금 나노 입자 합성 과정에서 내부 실린더의 회전 속도를 100 rpm에서 1200 rpm으로 조절하여 다양한 유동 영역을 생성하였다. 실시예의 회전속도 변화에 따른 나노 입자 크기에 대하여 도 6에 나타냈다.

[0104] 100 rpm의 낮은 회전속도로 합성된 나노 입자는 응집체의 형성을 보여주었다. 그럼에도 불구하고, 더 높은 회전속도로 합성된 나노 입자는 탄소 표면에 잘 분산되어 있었다. 나노 입자 크기는 회전 속도가 100rpm에서 1200rpm으로 증가함에 따라 5.2nm에서 2.9nm로 감소하였다. 유체 운동에 대한 나노입자 크기의 의존성은 핵 생성 촉진 때문으로 빠른 반응 시스템에서 겉보기 반응속도는 일반적으로 반응물의 마이크로믹싱(micromixing)에 의해 결정된다. 따라서 회전에 의한 마이크로믹싱이 증가함에 따라 반응기의 과포화도가 높아져 핵생성율이 높아지고 입자크기가 작아졌다. 따라서 나노 입자의 크기는 CT 반응기의 회전속도가 증가함에 따라 감소한다.

[0106] **[비교예 1-1 : MT 반응기에서 합성된 PdCu 나노입자 특성]**

[0107] 도 1과 도 2를 참조하면, 규칙적인 흐름의 테일러 와류 흐름(TVF)이 형성되는 실시예의 CT 반응기(도 1)와 달리, 비교예의 MT 반응기의 난류 와류 (Turbulent eddy flow)는 무작위로 생성된다(도 2)

[0108] 도 7의 (a), (b)에 따른 TEM 이미지에 나타난 바와 같이, MT 반응기에서 합성된 PdCu 나노입자(ICP-MS 분석 후 $Pd_{43}Cu_{57}$/C-MT로 명명됨)는 3,000 rpm의 높은 교반 속도에서도 탄소 입자의 표면에 심각하게 응집되었다. 이러한 결과는 CT 반응기에서 합성된 나노 입자와 상이하였다.

[0109] 도 8에 따르면, $Pd_{43}Cu_{57}$/C-MT의 XRD 스펙트럼을 통해 합금이 잘 형성되지 않음을 확인할 수 있다.

[0110] 따라서, MT 반응기에서 지지체를 포함하여 반응을 진행시키더라도, CT 반응기에서의 결과와 다름을 확인할 수 있고, 이를 통해 주기적이고 균일한 테일러 와류 흐름(TVF)의 특성이 중요성을 나타낸다.

[0112] **[비교예 1-2 : PVP를 포함하여 합성된 PdCu 나노 입자 특성]**

[0113] 안정제가 없는 PdCu / C (1200 rpm의 회전 속도)에 대해 동일한 합성 조건인 CT 반응기에서 안정제로서의 PVP를 포함하는 PdCu / C 입자를 제조하였다. 이 합성에서, $Pd_{42}Cu_{58}$ 나노 입자가 탄소 입자 상에 잘 분산되어 있고 $Pd_{42}Cu_{58}$/C-PVP의 평균 입자 크기는 3.6 nm였다(도 7의 (c), (d) 참조).

[0115] 테일러 와류 흐름(Taylor Vortex Flow)은 위의 실험 결과로부터 주기적인 유동 패턴으로부터 유래된 균일한 유체 전단 및 효과적인 미세 혼합으로 인해 탄소에 잘 분산된 안정제 없는 나노 입자에서 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있다. 테일러 와류 흐름의 강한 토로이드 원형 운동은 반응의 증진을 위한 효과적인 마이크로 믹싱을 제공했으며, 따라서 높은 과포화도에서 높은 핵을 유도했다. 그래서 CT 반응기 회전 속도가 증가함에 따라 나노 입자 크기가 현저히 감소하였다. 또한, 테일러 와류 흐름의 균일한 유체 전단은 용액 중의 나노 입자의 응집을 효과적으로 방지하여 탄소 입자에 나노 입자가 잘 분산되도록 한다.

[0116] 또한, 안정제가 포함되는 경우에는 PVP-금속 전구체 복합체의 형성으로 인한 느린 환원 속도가 나노 입자의 크기를 증가시킨다.

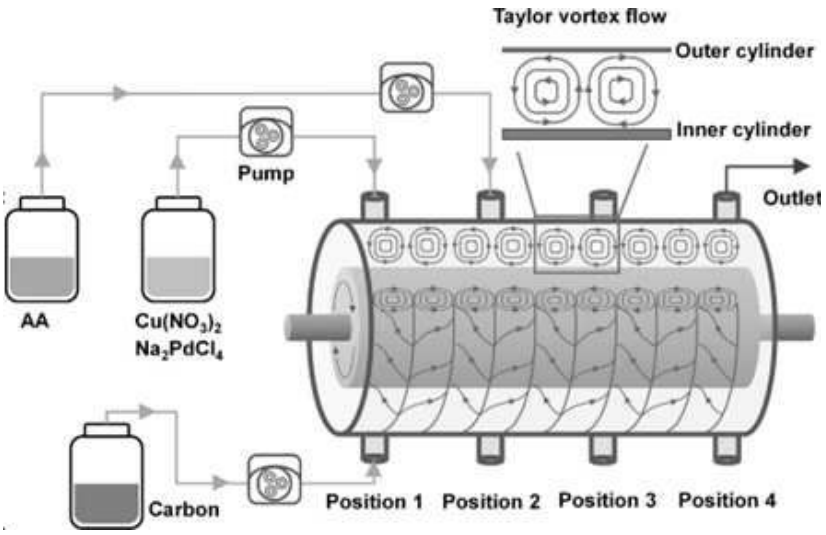
[0117] 즉, CT 반응기의 테일러 와류 흐름(TVF)을 사용하여 탄소 지지형 안정제가 없는 PdCu 금속 나노 입자에 대한 새로운 합성 방법을 제시한다. CT 반응기는 테일러 와류 흐름의 강한 혼합으로 인해 PdCu 금속 나노 입자를 제조하는데 유리하다. 또한, 안정제가 없는 나노 입자는 테일러 와류 흐름의 균일하고 주기적인 전단 필드에 의해 효과적으로 잘 분산된다. 대조적으로, turbulent eddy flow(TEF)의 랜덤 패턴으로 인해, 이러한 나노입자는 3,000 rpm의 높은 교반 속도에서도 종래의 MT 반응기에서 달성하기가 어려웠다.

[0119] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만, 상기한 실시예는 본 발명의 특정한 일예로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명의 권리범위는 후술할 청구범위에서

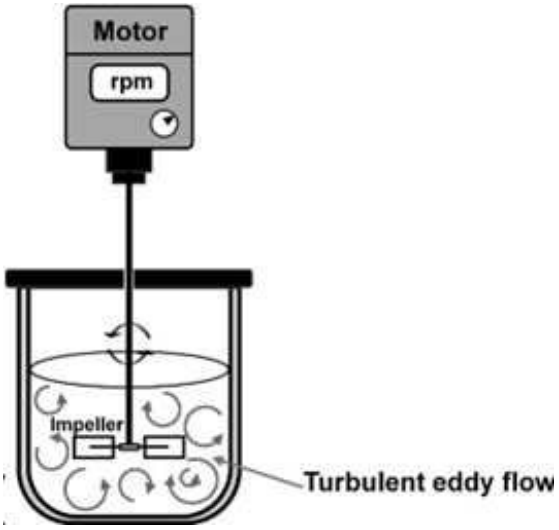
정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

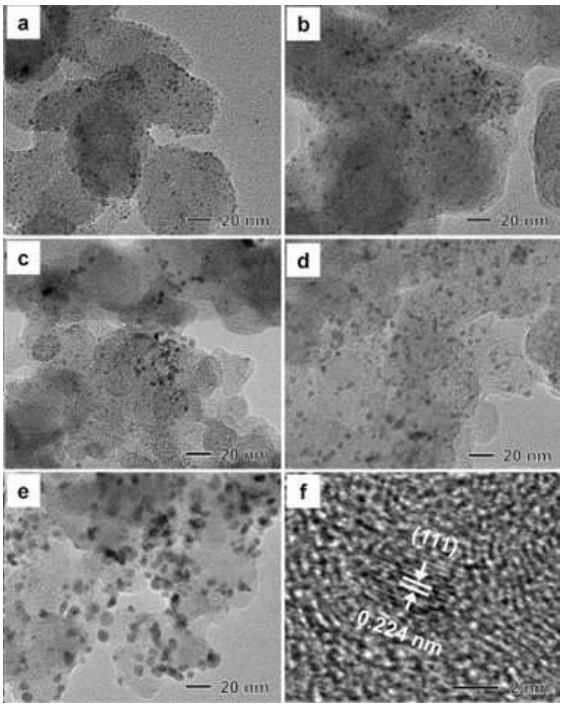
도면1



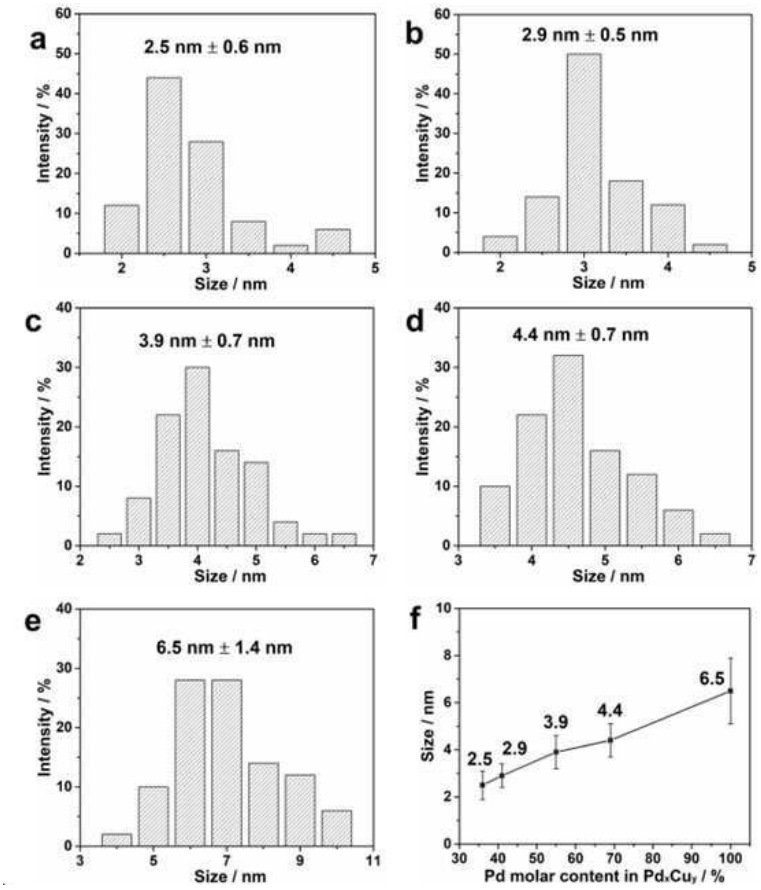
도면2



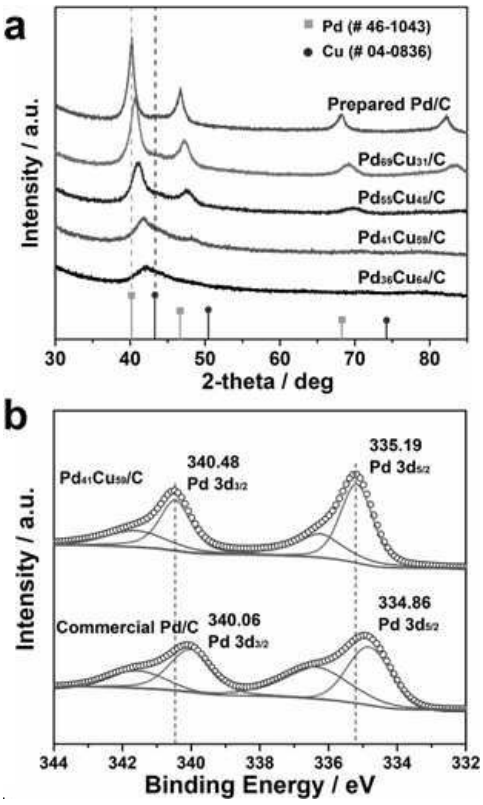
도면3


a
b
c
d
e
f
20 nm
20 nm
20 nm
20 nm
20 nm
(111)
0.224 nm

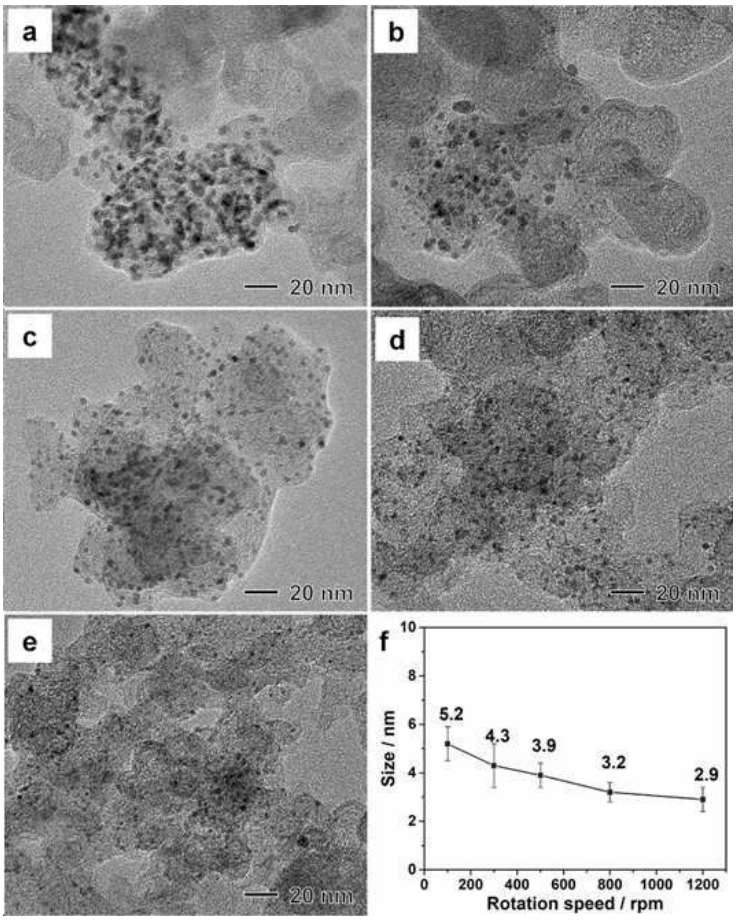
도면4


a
2.5 nm ± 0.6 nm
b
2.9 nm ± 0.5 nm
c
3.9 nm ± 0.7 nm
d
4.4 nm ± 0.7 nm
e
6.5 nm ± 1.4 nm
f
Intensity / %
Size / nm
Size / nm
Pd molar content in PdxCuy / %
2.5
2.9
3.9
4.4
6.5

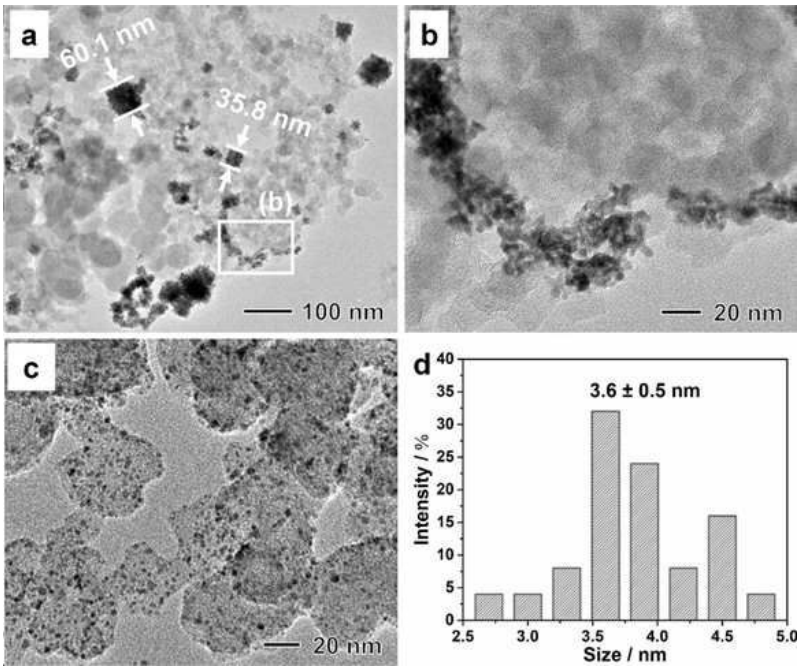
도면5


a
Pd (# 46-1043)
Cu (# 04-0836)
Prepared Pd/C
Pd69Cu31/C
Pd55Cu45/C
Pd41Cu59/C
Pd36Cu64/C
Intensity / a.u.
30
40
50
60
70
80
2-theta / deg
b
Pd41Cu59/C
340.48
Pd 3d3/2
335.19
Pd 3d5/2
Commercial Pd/C
340.06
Pd 3d3/2
334.86
Pd 3d5/2
Intensity / a.u.
344
342
340
338
336
334
332
Binding Energy / eV

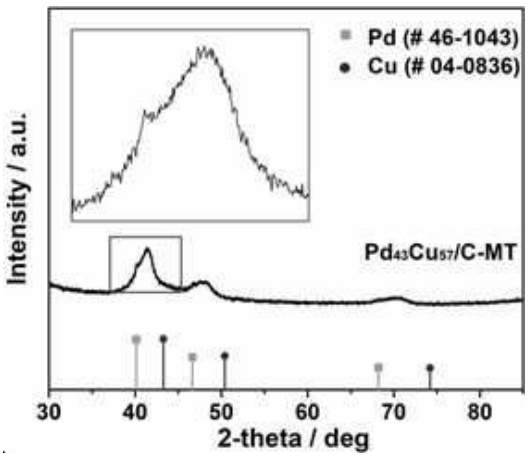
도면6


a
20 nm
b
20 nm
c
20 nm
d
20 nm
e
20 nm
f
5.2
4.3
3.9
3.2
2.9
Size / nm
0
2
4
6
8
10
0
200
400
600
800
1000
1200
Rotation speed / rpm

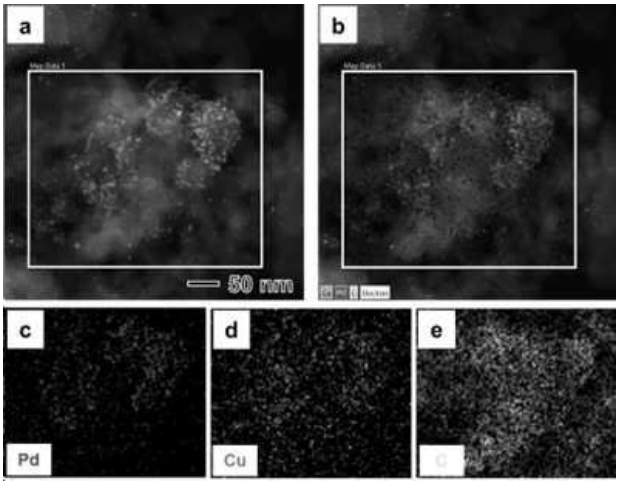
도면7


a
60.1 nm
35.8 nm
(b)
100 nm
b
20 nm
c
20 nm
d
3.6 ± 0.5 nm
Intensity / %
Size / nm

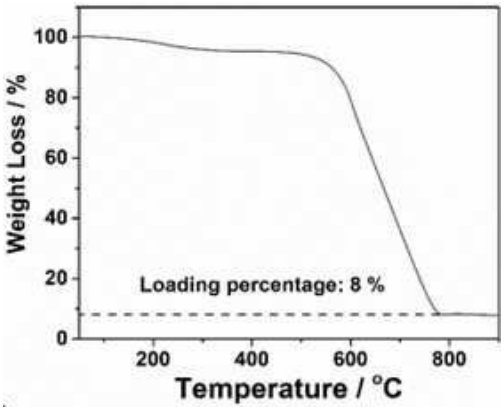
도면8


Pd (# 46-1043)
Cu (# 04-0836)
Intensity / a.u.
Pd43Cu57/C-MT
2-theta / deg

도면9


a
50 nm
b
c
Pd
d
Cu
e

도면10


100
80
60
40
20
0
Weight Loss / %
Loading percentage: 8 %
200
400
600
800
Temperature / °C