



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0109412
(43) 공개일자 2016년09월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B22F 9/24 (2006.01) *B22F 1/00* (2006.01)

B22F 1/02 (2006.01) *H01M 4/90* (2006.01)

(52) CPC특허분류

B22F 9/24 (2013.01)

B22F 1/0018 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0033757

(22) 출원일자 2015년03월11일

심사청구일자 2015년03월11일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

김동하

서울특별시 마포구 서강로9길 45 (창전동)

이지은

경기도 수원시 팔달구 효원로89번길 25-25, 302호 (교동, 명진아파트)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

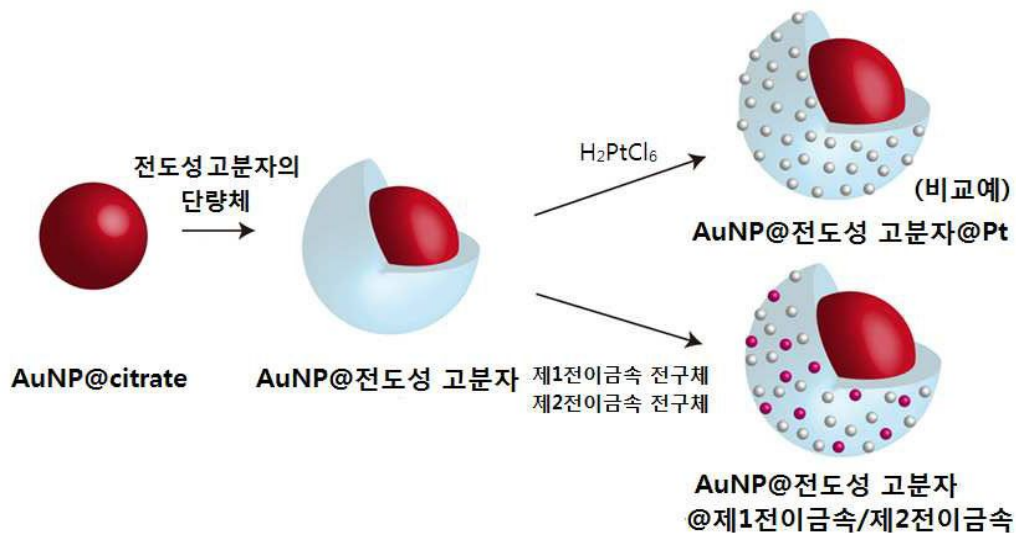
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 코어-셸 복합 나노입자 및 이의 제조 방법

(57) 요약

코어-셸 복합 나노입자, 상기 코어-셸 복합 나노입자의 제조 방법, 및 상기 코어-셸 복합 나노입자를 포함하는 에너지 변환 또는 저장 디바이스용 전극 촉매에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

B22F 1/02 (2013.01)

H01M 4/9016 (2013.01)

B22F 2301/255 (2013.01)

B22F 2304/054 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711015106

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업(학술진흥)-중견연구자지원사업-도약연구지원사업(도전)(융합)

연구과제명 플라스모닉 결합효과 극대화 발현 하이브리드 나노구조체 도출에 의한 광전환 효율 향상

연구

기 여 율 1/1

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2014.05.01 ~ 2017.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

금 전구체 및 환원제를 반응시켜 금 나노입자-함유 용액을 제조하는 단계;

상기 금 나노입자-함유 용액에 전도성 고분자의 단량체를 첨가하여 중합시켜 금 나노입자 코어에 전도성 고분자 쉘을 형성하는 단계; 및

상기 전도성 고분자 쉘에 제 1 전이금속 전구체 및 제 2 전이금속 전구체를 도입하여 제 1 전이금속 입자 및 제 2 전이금속 입자를 형성하는 단계

를 포함하는,

코어-쉘 복합 나노입자의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전도성 고분자는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜), 폴리(3,4-디알킬티오펜), 폴리(3,4-디알콕시티오펜), 폴리(3,4-시클로알킬티오펜), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 코어-쉘 복합 나노입자의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 전이금속 전구체는 Pt, Pd, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속을 포함하는 것인, 코어-쉘 복합 나노입자의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 전이금속 전구체는 Fe, Co, Ni, Cu, Ru, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속을 포함하는 것인, 코어-쉘 복합 나노입자의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 전도성 고분자 쉘의 단량체 대 상기 제 1 전이금속 전구체와 제 2 전이금속 전구체의 합 몰비는 1:0.2 내지 1:1 인 것인, 코어-쉘 복합 나노입자의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 금 나노입자의 크기는 1 nm 내지 100 nm인 것인, 코어-셸 복합 나노입자의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조되며, 금 나노입자 코어 상에 형성된 전도성 고분자 셸, 및 상기 전도성 고분자 셸에 형성된 제 1 전이금속 입자 및 제 2 전이금속 입자를 포함하는, 코어-셸 복합 나노입자.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 제 1 전이금속 입자는 Pt, Pd, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속을 포함하는 것인, 코어-셸 복합 나노입자.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 제 2 전이금속 입자는 Fe, Co, Ni, Cu, Ru, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속을 포함하는 것인, 코어-셸 복합 나노입자.

청구항 10

제 7 항에 따른 코어-셸 복합 나노입자를 포함하는, 에너지 변환 또는 저장 디바이스용 전극 촉매.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 에너지 변환 또는 저장 디바이스용 전극 촉매는 캐소드(cathode)용 촉매인 것인, 에너지 변환 또는 저장 디바이스용 전극 촉매.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 에너지 변환 또는 저장 디바이스용 전극 촉매는 애노드(anode)용 촉매인 것인, 에너지 변환 또는 저장 디바이스용 전극 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 코어-셸 복합 나노입자, 상기 코어-셸 복합 나노입자의 제조 방법, 및 상기 코어-셸 복합 나노입자를 포함하는 에너지 변환 또는 저장 디바이스용 전극 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다기능성 코어-셸 구조의 설계 및 제조는 여러 가지 방법들로 개진되고 있으며, 이러한 구조는 광센싱, 바이오

센싱 광촉매, 전기화학촉매, 발광소재 등에 광범위하게 이용 가능하다. 귀금속인 금 나노입자는 특이적인 표면 플라즈몬 공명 (surface plasmon resonance) 현상을 나타내는데, 상기 표면 플라즈몬 공명 현상은 나노 크기 귀금속 표면 전자의 집단적인 진동 운동이 가지는 고유의 파수벡터와 외부에서 입사하는 빛의 파수벡터가 일치하는 조건에서 공명이 일어남으로써 증폭된 장(field)이 유도되는 현상이며, 이를 이용해 다기능성 코어-셸 구조로 활용 가능하며 향상된 성능은 물론 다양한 분야에 응용 가능하다.

[0003] 연료전지 및 배터리는 화학적 에너지를 전기 에너지로 직접 전환하는 전기화학적 에너지 변환 및 저장 장치이다. 종래의 내연기관에 비해 에너지 전환효율이 높고, 오염물질이 없어 대체 전력으로 주목을 받고 있다. 상기 장점에도 불구하고 높은 제작 단가로 인하여 상용화가 지연되고 있으며, 스택을 대량 생산할 경우 전극 촉매에 대한 비용은 다른 재료들에 비해 높은 비중을 차지하며, 다량의 백금 촉매나 이를 탄소에 담지 시킨 백금 담지 촉매가 사용된다.

[0004] 대한민국 공개특허 제10-2010-0119833호는 열처리를 통해 (i) 전이금속 산화물과 (ii) 전이금속 질화물에서 선택된 물질로 구성된 선구물질을 탄화한 선구물질코어/셸이 촉매의 지지체로 사용되는 것을 특징으로 하는 연료전지용 촉매전극에 대해서 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원은 코어-셸 복합 나노입자, 상기 코어-셸 복합 나노입자의 제조 방법, 및 상기 코어-셸 복합 나노입자를 포함하는 에너지 변환 또는 저장 디바이스용 전극 촉매를 제공하고자 한다.

[0006] 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

[0007] 본원의 제 1 측면은, 금 전구체 및 환원제를 반응시켜 금 나노입자-함유 용액을 제조하는 단계; 상기 금 나노입자-함유 용액에 전도성 고분자의 단량체를 첨가하여 중합시켜 금 나노입자 코어에 전도성 고분자 셸을 형성하는 단계; 및 상기 전도성 고분자 셸에 제 1 전이금속 전구체 및 제 2 전이금속 전구체를 도입하여 제 1 전이금속 입자 및 제 2 전이금속 입자를 형성하는 단계를 포함하는 코어-셸 복합 나노입자의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 방법에 의해 제조되며, 금 나노입자 코어 상에 형성된 전도성 고분자 셸, 및 상기 전도성 고분자 셸에 형성된 제 1 전이금속 입자 및 제 2 전이금속 입자를 포함하는, 코어-셸 복합 나노입자를 제공한다.

[0009] 본원의 제 3 측면은, 제 2 측면에 따른 코어-셸 복합 나노입자를 포함하는, 에너지 변환 또는 저장 디바이스용 전극 촉매를 제공한다.

발명의 효과

[0010] 전술한 과제 해결 수단 중 어느 하나에 의하면, 금 나노입자 코어 상에 형성된 전도성 고분자 셸, 상기 전도성 고분자 셸에 형성된 제 1 전이금속 입자 및 제 2 전이금속 입자를 포함하는, 코어-셸 복합 나노입자를 이용하는 전기화학적 촉매의 고활성 유도 기법을 제시할 수 있다.

[0011] 전술한 과제 해결 수단 중 어느 하나에 의하면, 종래의 백금을 사용하는 코어-셸 나노입자와 비교하여 백금의 사용량을 줄이고, 백금의 일부를 저렴한 전이금속 성분으로 대체하여 합금 나노입자 기반의 에너지 변환 또는 저장 디바이스용 전극 촉매를 합성할 수 있고, 합성된 에너지 디바이스용 전극 촉매의 산화환원반응에 대한 활성은 종래의 전극 촉매와 유사한 수준 또는 그 이상을 나타내는 효과를 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은, 본원의 일 구현예에 있어서, 코어-셸 복합 나노입자의 제조 방법을 나타내는 개략도이다.

도 2a는, 본원의 일 실시예에 있어서, AuNP@PANI의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 2b는, 본원의 일 실시예에 있어서, AuNP@PANI의 자외선/가시광선 흡수 스펙트럼이다.

도 2c는, 본원의 일 실시예에 있어서, AuNP@PANI의 FT-IR 스펙트럼이다.

도 2d 는, 본원의 일 실시예에 있어서, AuNP@PANI의 순환 전류전압(cyclic voltammetry) 곡선 그래프이다.

도 2e는, 본원의 일 실시예에 있어서, AuNP@PANI의 산소 환원 반응에서 선형주사전위법(linear sweep voltammetry) 그래프이다.

도 3a는, 본원의 일 실시예에 있어서, AuNP@PANI@Pt의 자외선/가시광선 흡수 스펙트럼이다.

도 3b는, 본원의 일 실시예에 있어서, AuNP@PANI@Pt의 물 농도 비율에 따른 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.

도 3c는, 본원의 일 실시예에 있어서, AuNP@PANI@Pt의 물 농도 비율에 따른 산소 환원 반응에서 선형주사전위법 그래프이다.

도 4a및 4b는, 본원의 일 실시예에 있어서, AuNP@PANI@Fe의 순환 전류전압 곡선 그래프 및 선형주사전위법이고, 도 4c 및 4d는, 본원의 일 실시예에 있어서, AuNP@PANI@Co의 순환 전류전압 곡선 그래프 및 선형주사전위법이다.

도 4e 및 4f는, 본원의 일 실시예에 있어서, AuNP@PANI@Fe 및 AuNP@PANI@Co의 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.

도 5의 a는, 본원의 일 실시예에 있어서, AuNP@PANI@Pt_xFe_{x-1}의 TEM 이미지이고, 도 5의 b 및 c는 AuNP@PANI@Pt_xFe_{x-1}의 순환 전류전압 곡선 그래프이며 도 5의 d는 선형주사전위법 그래프이다.

도 6의 a는, 본원의 일 실시예에 있어서, AuNP@PANI@Pt_xCo_{x-1}의 TEM 이미지이고, 도 6의 b 및 c는 AuNP@PANI@Pt_xCo_{x-1}의 순환 전류전압 곡선 그래프이며 도 6의 d는 선형주사전위법 그래프이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, AuNP@PANI@Pt 및 AuNP@PANI@PtM의 TEM-EDS 맵핑(mapping) 이미지이다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, AuNP@PANI@Pt 및 AuNP@PANI@PtM의 X-선 회절 패턴 스펙트럼이다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서, AuNP@PANI@Pt 및 AuNP@PANI@PtM의 순환 전류전압 곡선 그래프이다.

도 10은, 본원의 일 실시예에 있어서, 산소 환원 반응에서 다양한 코어-셸 복합 나노입자의 선형주사전위법 그래프이다.

도 11은, 본원의 일 실시예에 있어서, Koutecky-Levich 식에 대한 그래프이다.

도 12는, 본원의 일 실시예에 있어서, 안정성 테스트의 결과를 나타내는 그래프이다.

도 13 은, 본원의 일 실시예에 있어서, 메탄올 산화 반응에서 다양한 코어-셸 복합 나노입자의 순환 전류전압 곡선 그래프이다.

도 14는, 본원의 일 실시예에 있어서, 메탄올 산화 반응에서 코어-셸 나노입자 및 Pt/C의 순환 전류전압 곡선 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 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.
- [0014] 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.
- [0015] 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.
- [0016] 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.

- [0017] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 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.
- [0018] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0019] 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.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, "A@B"의 기재는, "A 코어-B 셸 나노입자"를 의미하며, "A@B@C"의 기재는, "A 코어-B@C 셸 나노입자"를 의미한다. 상기 A 코어-B@C 셸 나노입자는 A를 코어로서 사용하고, C를 포함하는 B, 즉, B@C를 셸로서 사용하는 코어-셸 나노입자를 의미하는 것이다.
- [0022] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0023] 본원의 제 1 측면은, 금 전구체 및 환원제를 반응시켜 금 나노입자-함유 용액을 제조하는 단계; 상기 금 나노입자-함유 용액에 전도성 고분자의 단량체를 첨가하여 중합시켜 금 나노입자 코어에 전도성 고분자 셸을 형성하는 단계; 및 상기 전도성 고분자 셸에 제 1 전이금속 전구체 및 제 2 전이금속 전구체를 도입하여 제 1 전이금속 입자 및 제 2 전이금속 입자를 형성하는 단계를 포함하는, 코어-셸 복합 나노입자의 제조 방법을 제공한다.
- [0024] 본원의 코어-셸 복합 나노입자 금 나노입자@전도성 고분자@제 1 전이금속/제 2 전이금속 구조는 전도성 고분자를 이용하여 종래의 금 나노입자@비전도성 고분자@Pt 구조, 예를 들어, AuNP@PVP-Pt와 비교하여 전기 전도성 가진 고분자를 이용하여 일반 고분자에 비해 우수한 촉매 활성도를 보이며, 금 나노입자@전도성 고분자@Pt 구조와 비교하여 Pt의 일부를 전이금속으로 대체함으로써 상대적으로 저렴한 비용으로 제조할 수 있다.
- [0025] 도 1은, 본원의 일 구현예에 있어서, 코어-셸 복합 나노입자의 제조 방법을 나타내는 개략도이다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코어-셸 복합 나노입자는 금 나노입자의 코어층, 및 제 1 전이금속, 및 제 2 전이금속이 도입된 전도성 고분자의 셸 층을 포함한다. 상기 전도성 고분자 셸은, 예를 들어, 상기 코어의 표면에 형성되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 전이금속 전구체 및 상기 제 2 전이금속 전구체는 서로 상이하다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코어-셸 복합 나노입자의 제조 방법에 의하여 금 나노입자 코어 상에 형성된 전도성 고분자 셸, 상기 전도성 고분자 셸에 형성된 제 1 전이금속 입자 및 제 2 전이금속 입자를 포함하는, 코어-셸 형태의 나노입자를 제조함으로써 코어-셸 복합 나노입자를 이용하는 연료전지의 양극의 연료 산화반응 및 음극의 산소환원반응 뿐만 아니라 금속-공기 전지의 음극의 산소환원반응에 이용되는 전기화학적 전극 촉매로써 활용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 고분자는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜), 폴리(3,4-디알킬티오펜), 폴리(3,4-디알콕시티오펜), 폴리(3,4-시클로알킬티오펜), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 고분자를 이용하여 제 1 전이금속 전구체 및 제 2 전이금속 전구체를 고분자 셸로 용이하게 도입하여 제 1 전이금속 전구체 및 제 2 전이금속 전구체를 형성할 수 있으며, 상대적으로 저렴한 비용으로 백금과 부가 전이금속을 포함한 에너지 변환 또는 저장 디바이스 전극 촉매를 제조할 수 있다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 전이금속 전구체는 Pt, Pd, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 전이금속 전구체는 Fe, Co, Ni, Cu, Ru, 및 이들의 조합들로 이루어지는

군으로부터 선택되는 금속을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 전이금속 전구체 및 제 2 전이금속 전구체를 함께 사용하는 것은 Pt에 비해 상대적으로 저렴한 제 2 전이금속 전구체를 첨가하여 Pt와 같은 제 1 전이금속 전구체의 사용량을 감소시켜 제조 비용을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 우수한 촉매 활성도를 나타낼 수 있다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 고분자 셀의 단량체 대 상기 제 1 전이금속 전구체 및 제 2 전이금속 전구체의 합 몰비는 약 1:0.2 내지 약 1:1인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 전도성 고분자 셀의 단량체 대 상기 제 1 전이금속 전구체 및 제 2 전이금속 전구체의 합 몰비는 약 1:0.2 내지 약 1:1, 약 1:0.3 내지 약 1:1, 약 1:0.4 내지 약 1:1, 약 1:0.5 내지 약 1:1, 약 1:0.6 내지 약 1:1, 약 1:0.7 내지 약 1:1, 약 1:0.8 내지 약 1:1, 또는 약 1:0.9 내지 약 1:1인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 전이금속 전구체 대 제 2 전이금속 전구체의 몰비는 약 1:0.3 내지 약 1:1, 약 1:0.4 내지 약 1:1, 약 1:0.5 내지 약 1:1, 약 1:0.6 내지 약 1:1, 약 1:0.7 내지 약 1:1, 약 1:0.8 내지 약 1:1, 또는 약 1:0.9 내지 약 1:1인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금 나노입자의 크기는 약 1 nm 내지 약 100 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 금 나노입자는 약 1 nm 내지 약 100 nm, 약 5 nm 내지 약 100 nm, 약 10 nm 내지 약 100 nm, 약 20 nm 내지 약 100 nm, 약 30 nm 내지 약 100 nm, 약 40 nm 내지 약 100 nm, 약 50 nm 내지 약 100 nm, 약 60 nm 내지 약 100 nm, 약 70 nm 내지 약 100 nm, 약 80 nm 내지 약 100 nm, 약 90 nm 내지 약 100 nm, 약 1 nm 내지 약 90 nm, 약 1 nm 내지 약 80 nm, 약 1 nm 내지 약 70 nm, 약 1 nm 내지 약 60 nm, 약 1 nm 내지 약 50 nm, 약 1 nm 내지 약 40 nm, 약 1 nm 내지 약 30 nm, 약 1 nm 내지 약 20 nm, 약 1 nm 내지 약 10 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 5 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금 나노입자는 표면 개질된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이러한 표면 개질은 당업계에서 금 나노입자의 표면 개질에 사용되는 물질 및 방법을 특별히 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0038] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 방법에 의해 제조되며, 금 나노입자 코어 상에 형성된 전도성 고분자 셀, 및 상기 전도성 고분자 셀에 형성된 제 1 전이금속 입자 및 제 2 전이금속 입자를 포함하는, 코어-셀 복합 나노입자를 제공한다. 즉, 본원의 제 2 측면에 따른 코어-셀 복합 나노입자는, 금 전구체 및 환원제를 반응시켜 금 나노입자-함유 용액을 제조하는 단계; 상기 금 나노입자-함유 용액에 전도성 고분자의 단량체를 첨가하여 중합시켜 금 나노입자 코어에 전도성 고분자 셀을 형성하는 단계; 및 상기 전도성 고분자 셀에 제 1 전이금속 전구체 및 제 2 전이금속 전구체를 도입하여 제 1 전이금속 입자 및 제 2 전이금속 입자를 형성하는 단계를 포함하는 방법에 의하여 제조된다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전도성 고분자는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜), 폴리(3,4-디알킬티오펜), 폴리(3,4-디알콕시티오펜), 폴리(3,4-시클로알킬티오펜), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 전이금속 입자는 Pt, Pd, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 전이금속 입자는 Fe, Co, Ni, Cu, Ru, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코어-셀 복합 나노입자 제조 시 사용되는 상기 제 1 전이금속 전구체는 Pt, Pd, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코어-셀 복합 나노입자 제조 시 사용되는 상기 제 2 전이금속 전구체는 Fe, Co, Ni, Cu, Ru, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코어-셀 복합 나노입자 제조 시 사용되는 상기 전도성 고분자 셀의 단량체 대

상기 제 1 전이금속 전구체 및 제 2 전이금속 전구체의 합이 몰비는 약 1:0.2 내지 약 1:1인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 전도성 고분자 셀의 단량체 대 상기 제 1 전이금속 전구체 및 제 2 전이금속 전구체의 합이 몰비는 약 1:0.2 내지 약 1:1, 약 1:0.3 내지 약 1:1, 약 1:0.4 내지 약 1:1, 약 1:0.5 내지 약 1:1, 약 1:0.6 내지 약 1:1, 약 1:0.7 내지 약 1:1, 약 1:0.8 내지 약 1:1, 또는 약 1:0.9 내지 약 1:1인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코어-셸 복합 나노입자 제조 시 사용되는 상기 제 1 전이금속 전구체 대 제 2 전이금속 전구체의 몰비는 약 1:0.3 내지 약 1:1, 약 1:0.4 내지 약 1:1, 약 1:0.5 내지 약 1:1, 약 1:0.6 내지 약 1:1, 약 1:0.7 내지 약 1:1, 약 1:0.8 내지 약 1:1, 또는 약 1:0.9 내지 약 1:1인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금 나노입자의 크기는 약 1 nm 내지 약 100 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 금 나노입자는 약 1 nm 내지 약 100 nm, 약 5 nm 내지 약 100 nm, 약 10 nm 내지 약 100 nm, 약 20 nm 내지 약 100 nm, 약 30 nm 내지 약 100 nm, 약 40 nm 내지 약 100 nm, 약 50 nm 내지 약 100 nm, 약 60 nm 내지 약 100 nm, 약 70 nm 내지 약 100 nm, 약 80 nm 내지 약 100 nm, 약 90 nm 내지 약 100 nm, 약 1 nm 내지 약 90 nm, 약 1 nm 내지 약 80 nm, 약 1 nm 내지 약 70 nm, 약 1 nm 내지 약 60 nm, 약 1 nm 내지 약 50 nm, 약 1 nm 내지 약 40 nm, 약 1 nm 내지 약 30 nm, 약 1 nm 내지 약 20 nm, 약 1 nm 내지 약 10 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 5 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코어-셸 복합 나노입자는, 예를 들어, 둥근 입자 형상인 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 2 측면에 따른 코어-셸 복합 나노입자를 포함하는, 에너지 변환 또는 저장 디바이스용 전극 촉매를 제공한다.

[0049] 본원의 제 3 측면은 코어-셸 복합 나노입자를 포함하는 에너지 변환 또는 저장 디바이스용 전극 촉매에 관한 것으로서, 본원의 제 1 측면 또는 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 또는 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었다라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 종래의 백금을 사용하는 코어-셸 복합 나노입자와 비교하여 백금의 사용량을 줄이고, 백금의 일부를 저렴한 전이금속 성분으로 대체하여 합금 나노입자 기반의 에너지 변환 또는 저장 디바이스용 전극 촉매를 합성할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 에너지 변환 또는 저장 디바이스용 전극 촉매는 연료전지용 전극 촉매일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 에너지 디바이스용 전극 촉매는 캐소드 (cathode)용 촉매인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 에너지 디바이스용 전극 촉매는 애노드 (anode)용 촉매인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0054] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

<금 나노입자 제조>

[0055] 금 나노입자-함유 용액을 제조하기 위하여, 증류수 148.5 mL에 0.025 M 금 전구체 (HAuCl_4 , Sigma Aldrich) 1.5 mL를 첨가하고 강하게 교반하면서 130℃까지 가열하였다. 그 후, 0.17 M 시트르산 나트륨 (sodium citrate, Sigma Aldrich) 0.9 mL를 추가로 첨가한 후 교반하면서 20 분간 더 가열하여 최종적으로 약 15 nm 크기의 금 나노입자를 제조하였다.

[0058] <금 나노입자 코어에 전도성 고분자 쉘 합성>

[0059] 상기 제조된 금 나노입자에 40 mM 도데실황산나트륨 (sodium dodecyl sulfate) 및 전도성 고분자의 단량체인 2 mM 아닐린(aniline) 용액을 첨가하고 산성 용매 [10 mM 염화수소 (HCl)] 중에 2 mM 과황산암모늄 (ammonium peroxydisulfate)를 이용하여 계면활성 산화중합법 (surfactant-assisted chemical oxidative polymerization)을 이용하여 폴리아닐린 전도성 고분자 쉘을 합성하였다.

[0060] <AuNP@PANI의 전도성 고분자 쉘에 금속 나노입자 도입>

[0061] 상기 제조된 나노입자를 증류수에 분산시킨 후 폴리아닐린 전도성 고분자 쉘에 제 1 전이금속 입자(Pt) 및 제 2 전이금속 입자 (Fe 및 Co)를 도입하기 위해 우선 전도성 고분자 단량체인 2 mM 아닐린 용액과 제 1 전이금속 전구체 (2 mM 농도 H_2PtCl_6 수용액 사용)의 몰비 (1:0.25, 1: 0.5, 및 1:1)를 조절해 첨가하고 1 시간 초음파 처리 후 24 시간 동안 교반시켰다. 그 후, 0.1 M 수소화붕소나트륨 (sodium borohydride)을 첨가하고 30 분 동안 교반시킨 후 원심분리기를 이용해 원심분리 후 상층액을 버리고 나머지 나노입자들을 증류수에 분산시켜 전도성 고분자 쉘에 제 1 전이금속 입자를 포함한 나노입자를 수득하였다. 각각의 제 1 전이금속 전구체의 몰비에 따른 전기촉매 활성도 및 TEM 이미지를 통해 확인할 수 있었으며, 가장 뛰어났던 전도성 고분자 단량체와 제 1 전이금속 전구체의 몰비 (1:1)를 토대로, 제 1 전이금속 일부를 제 2 전이금속으로 대체하기 위해 제 1 전이금속 전구체 (2 mM 농도 H_2PtCl_6 수용액 사용)와 제 2 전이금속 전구체 (3.6 mM 농도 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 수용액 및 4 mM 농도 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 수용액 각각 사용)를 몰비 (제 1 전이금속 전구체: 제 2 전이금속 전구체의 몰비 = 0.7:0.3)에 따라 넣고 상기와 같은 방법으로 제 1 전이금속 입자 및 제 2 전이금속 입자를 포함한 나노입자를 수득하였다.

[0062] 도 2a 내지 도 2d는 상기 실시예에 따라 제조된 금 나노입자 코어에 전도성 고분자 쉘을 합성한 코어-쉘 복합 나노입자의 결과이며, 도 2a는 실시예에 있어서 합성한 AuNP@PANI의 주사전자현미경 (SEM) 이미지이다. 도 2b는 금 나노입자와 전도성 고분자 쉘이 합성되었을 때의 자외선/가시광선 흡수 스펙트럼이며, 금 나노입자의 특유의 흡수 피크를 500 nm 내지 550 nm 사이에서 관찰할 수 있었다. 또한, 전도성 고분자 쉘이 합성됨에 따라 800 nm에서 전도성 고분자의 흡수 피크를 확인할 수 있었다. 또한 FT-IR 스펙트럼을 통해서 PANI의 고유의 피크를 확인할 수 있었으며, 도 2d 및 도 2e는 AuNP@PANI의 전기촉매 활성도를 확인할 수 있었다. 이후 제 1 전이금속 전구체인 백금을 고분자 쉘에 도입하였으며, 그 결과는 도 3a의 흡광도 피크를 통해서 확인할 수 있었다. 백금의 도입됨에 따라, 흡광도를 측정된 결과를 도 3a에 나타내었다. 백금 전구체와 전도성 고분자의 몰비를 조절해 고분자 쉘에 백금이 도입된 함량에 따라 도 3b의 TEM 이미지를 통해서 확인하였다.

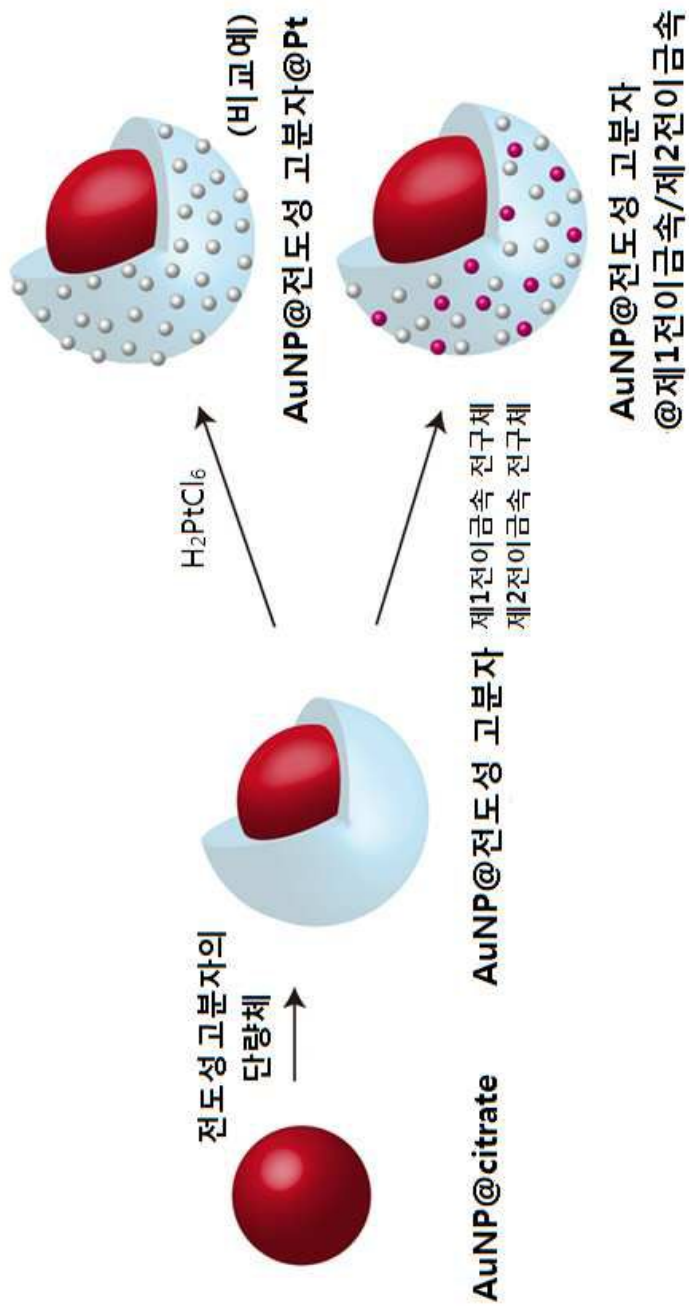
[0063] 상기 제조된 코어-쉘 복합 나노입자의 산소 환원 반응을 알아보기 위해 선형주사전위법(linear sweep voltammetry)을 이용하였다. 선형주사전위법을 이용하기 위해, 3 M KCl(potassium chloride)로 채워진 Ag/AgCl 전극을 기준전극(reference electrode)으로 사용하였고, 백금 호일(Pt foil)을 상대전극(counter electrode)으로 사용하였고, 각각 상이한 백금의 몰비를 가진 나노입자를 3 mm의 직경을 가진 GCE (glassy carbon electrode)에 코팅하여 작업전극(working electrode)으로 이용하는 3 계 전극 셀(three-electrode cell)을 일정전위(potentiostat, EcoChmie, Autolab)와 연결하여 사용하였다. 작업전극으로서 회전원판전극(rotating disk electrode, RDE)을 사용하여 회전 속도에 따른 전류 및 전압을 측정하였다. 전해질은 산소 기체로 포화시킨 0.1 M 과염소산 수용액을 사용하였고, LSV 측정 속도(scan rate)는 20 mV/s 이었다.

[0064] 도 3c는 상기 제조된 코어-쉘 복합 나노입자를 선형주사전위법을 통해 산소 환원 반응을 이용하여 확인할 수 있었다. 가장 우수한 반응 활성도를 가진 몰비를 결정하여 일부 백금을 제 2 전이금속으로 대체하여 전기촉매 활성도를 확인하기 위해 우선 제 2 전이금속만을 이용하여 순환 전압 전류 곡선법(cyclic voltammetry) 및 선형주사전위법을 측정하였다(도 4a 내지 도 4d). 촉매 활성도 정도를 확인한 실험 방법은 상기와 모두 동일하였고, 백금 없이 제 2 전이금속만 있을 경우의 순환 전압 전류 곡선법과 선형주사전위법을 측정한 결과 산소 환원 반응이 나타나지 않았다(도 4a 내지 도 4d). 도 4e 및 도 4f의 TEM 이미지를 통해 각각의 나노입자가 관찰되었다.

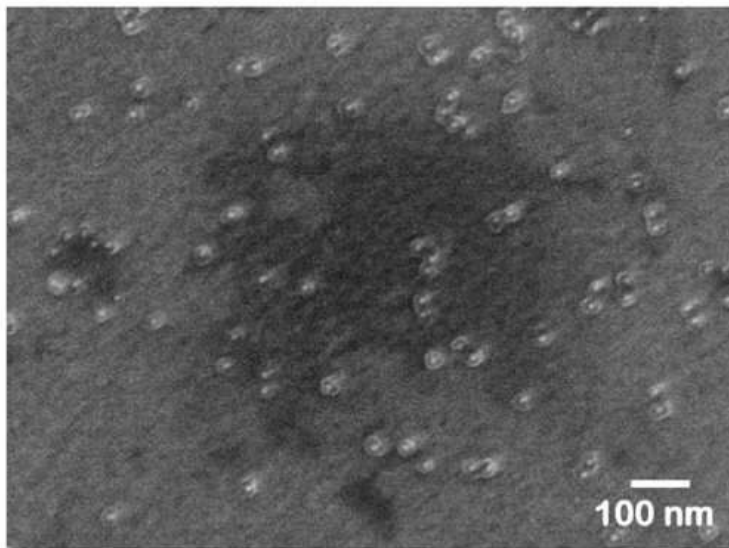
- [0065] 도 5의 a는 AuNP@PANI@Pt_xFe_{x-1}의 TEM 이미지이고, 도 5b 및 도 5c는 AuNP@PANI@Pt_xFe_{x-1}의 순환 전류전압 곡선 그래프이다. 도 6의 a는 AuNP@PANI@Pt_xCo_{x-1}의 TEM 이미지이고, 도 6b 및 도 6c는 AuNP@PANI@Pt_xCo_{x-1}의 순환 전류전압 곡선 그래프이다. 도 5d 및 도 6d는 각각 백금과 제 2 전이금속을 도입시킨 나노입자의 선형주사전위법을 나타내고 있으며, 백금에 제 2 전이금속(Fe, 또는 Co)을 도입시킨 후에도 전기 촉매 활성도와 산소 환원 반응이 일어나고 있음을 나타내고 있다.
- [0066] 도 7은 본 실시예에 있어서 제 2 전이금속(Fe, 또는 Co)을 도입시킨 AuNP@PANI@PtM의 TEM-EDS 맵핑(mapping) 이미지로서, 나노입자에 각각의 원소들이 함유되어 있음을 나타내고 있으며, 전도성 고분자 셀에 도입된 나노입자들의 분포가 잘 되어 있음을 나타내고 있다. 도 8은 본원의 일 실시예에 있어서 AuNP@PANI@PtM의 X-선 회절 패턴 그래프로써, 각각의 원소들의 고유의 회절 패턴을 분석하고 결정성 변화를 관찰하였다.
- [0067] 도 9는 AuNP@PANI@Pt 및 AuNP@PANI@PtM의 순환 전류전압 곡선 그래프를 나타내며, 각각의 나노입자에서 수소의 흡착 및 탈착, 및 산소의 흡착 및 탈착 활성이 나타나고 있음을 알 수 있다. 도 10은 산소 환원 반응에서 다양한 코어-셸 복합 나노입자의 선형주사전위법을 측정하였고, 제 2 전이금속 (Co)이 함유되어 있는 코어-셸 복합 나노입자의 산소 환원 반응활성도가 백금만 함유되어 있는 나노입자의 촉매활성도와 비교할 때, 다른 비교 샘플들보다 우수하게 측정되었다. 도 11은 RDE 실험에서 측정된 전기화학적 산소환원 반응의 전류 밀도의 역수 ($1/j$)를 회전수 제곱근의 역수 ($\omega^{-1/2}$)에 대해 Koutecky-Levich 식으로 계산하여 도식화한 그래프를 나타내고 있다. 기준 전압에서의 전자의 수가 코어-셸 복합 나노입자의 경우 4로 계산됨으로써, 산소가 과산화수소로 환원 및 산소의 환원과 함께 부산물로 생성되는 과산화수소의 환원에 해당하는 반응이 동시에 진행되는 전자 전달 반응이 일어난 것을 의미한다. 도 12는 본 실시예에 따른 코어-셸 복합 나노입자의 안정성 테스트의 결과를 나타내고 있으며, 특정 전압에서 시간에 따른 전류값을 나타내었다. 본 실시예에 따른 코어-셸 복합 나노입자 모두 비교 샘플인 Pt/C보다 우수한 안정성을 가지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0068] 도 13 은 본 실시예에 따른 코어-셸 복합 나노입자가 연료전지의 음극의 촉매뿐만 아니라 양극의 촉매로도 활용 가능함을 나타내기 위하여 메탄올 산화 반응을 실험하였다. 본 실시예에 따른 코어-셸 복합 나노입자의 순환 전류전압을 측정하였다. 전해질로는 비활성 기체로 포화시킨 0.1 M 과염소산 수용액에 1 M 메탄올을 이용하였으며, 순환 전류전압 측정 속도(scan rate)는 50 mV/s로 측정되었다. 상기 결과에 의하여, 백금과 제 2 전이금속을 함유한 코어-셸 복합 나노입자가 메탄올 산화 반응에서 뛰어난 활성도를 가짐을 확인할 수 있었고, 종래의 AuNP@P4VP의 나노입자(도 14)에 비해 뛰어난 메탄올 산화 반응이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 상기 실시예에 따라 제조된 백금 나노입자 및 제 2 전이금속 나노입자가 포함된 코어-셸 플라즈몬 복합 나노입자는 연료전지의 음극 및 양극의 촉매 뿐만 아니라, 금속-공기 전지의 음극 촉매로 충분히 이용될 수 있음을 나타내고 있다.
- [0069] 전술한 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 수도 있다.
- [0070] 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

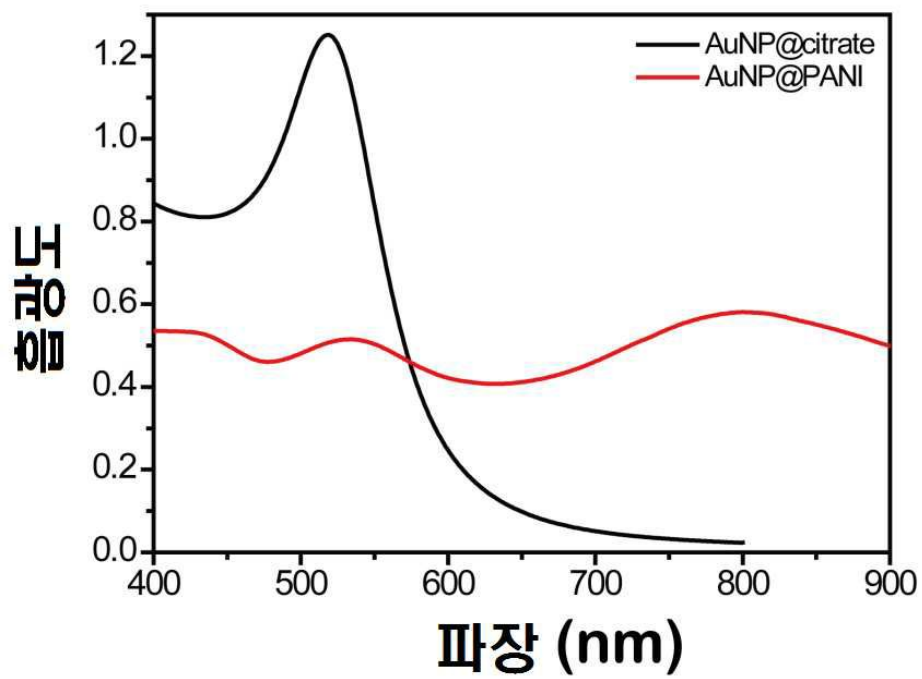
도면1



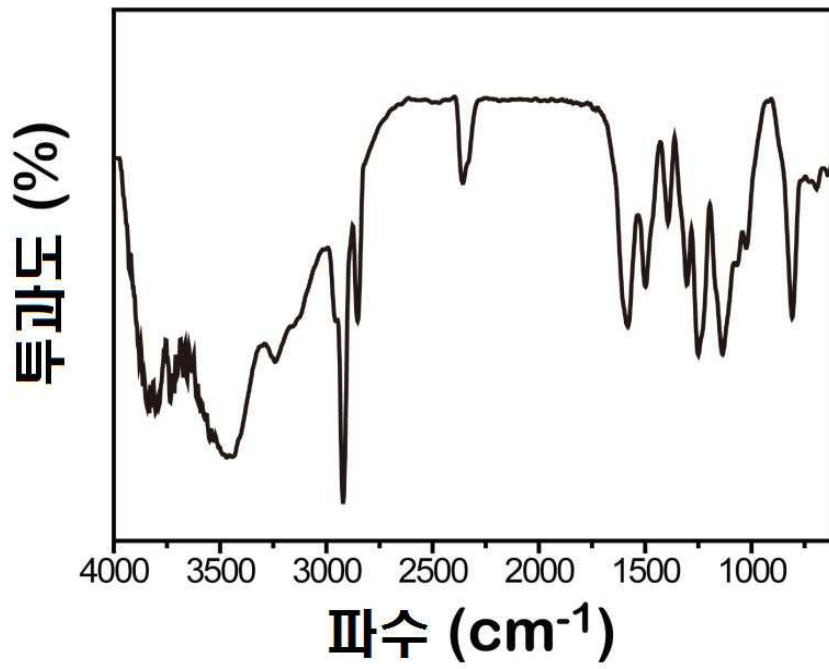
도면2a



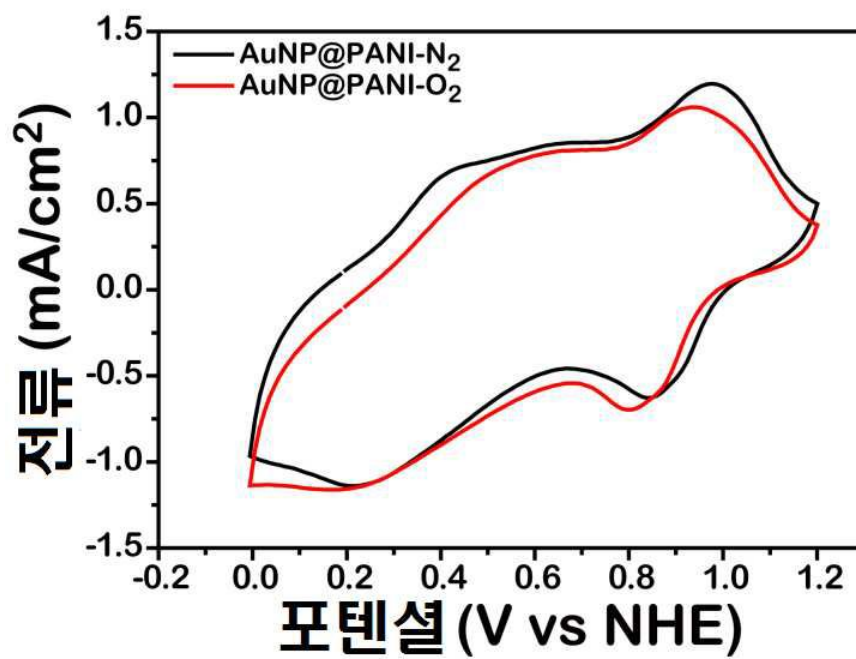
도면2b



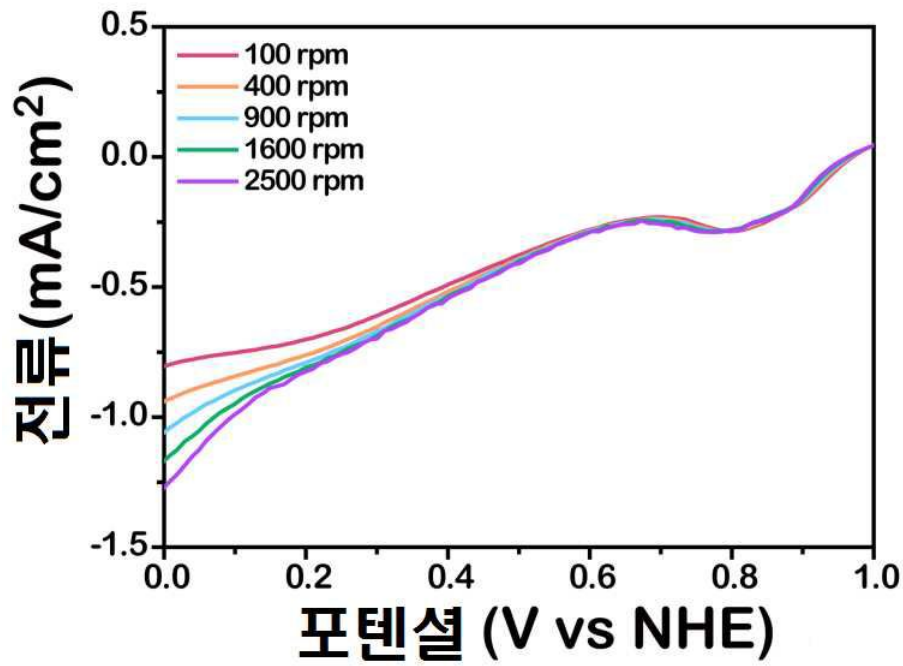
도면2c



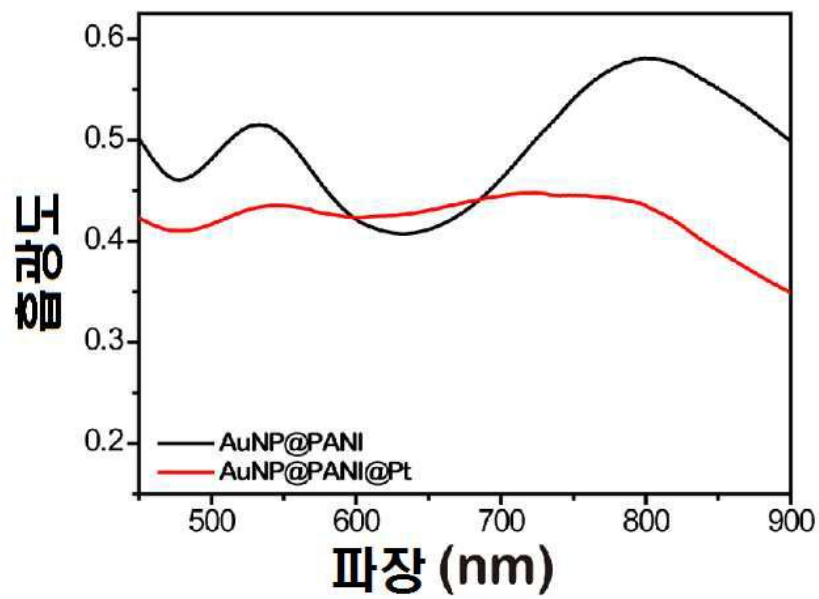
도면2d



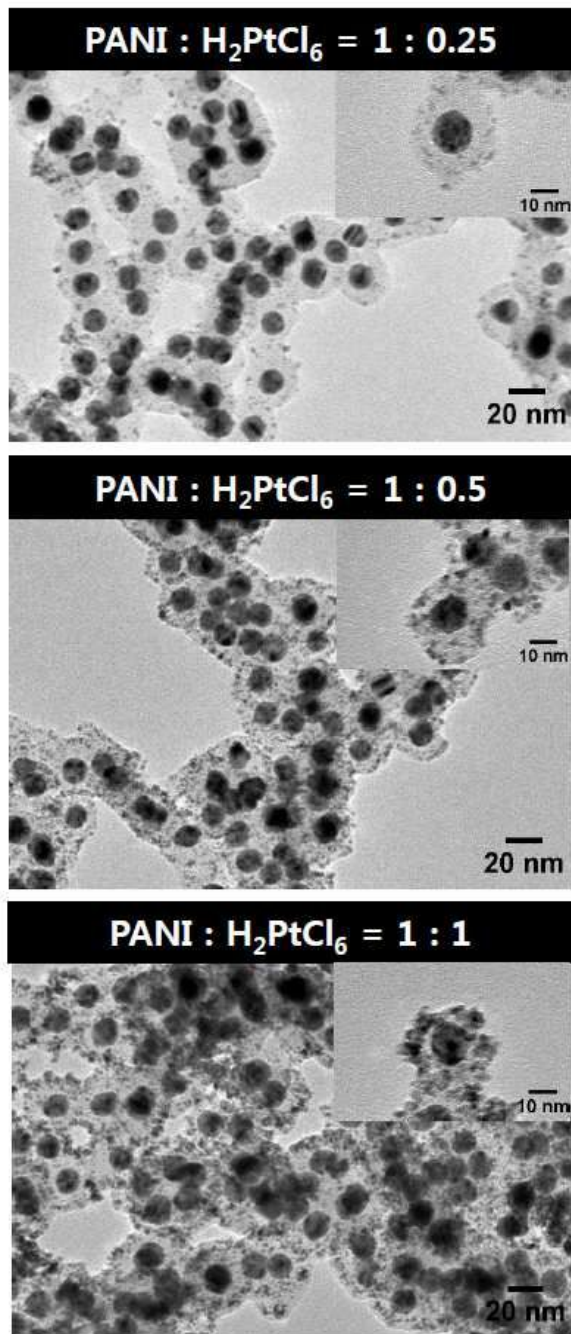
도면2e



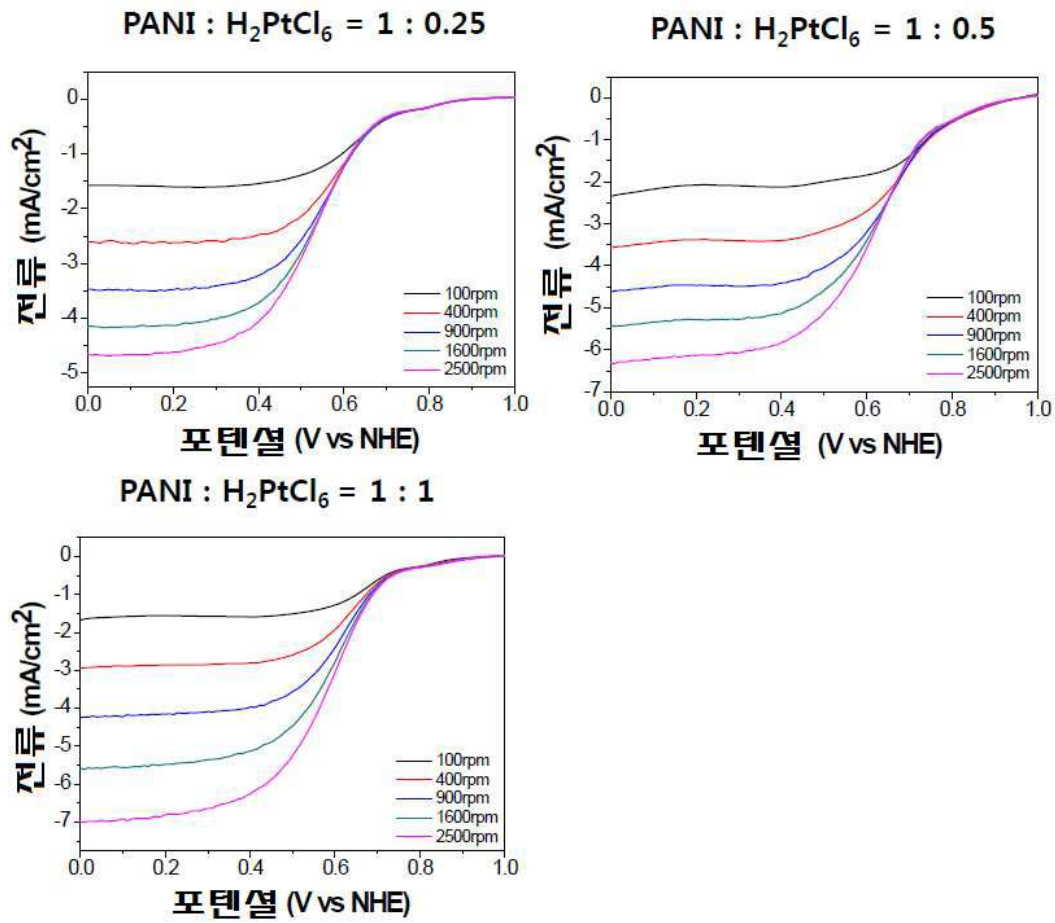
도면3a



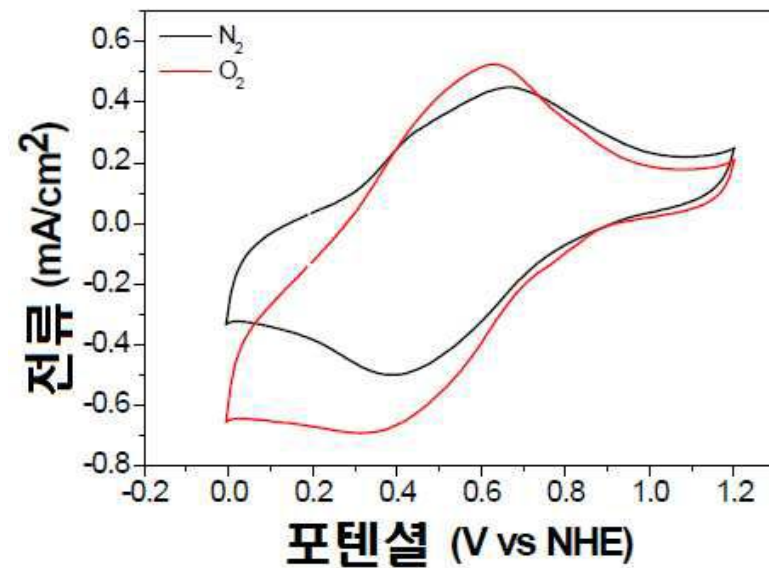
도면3b



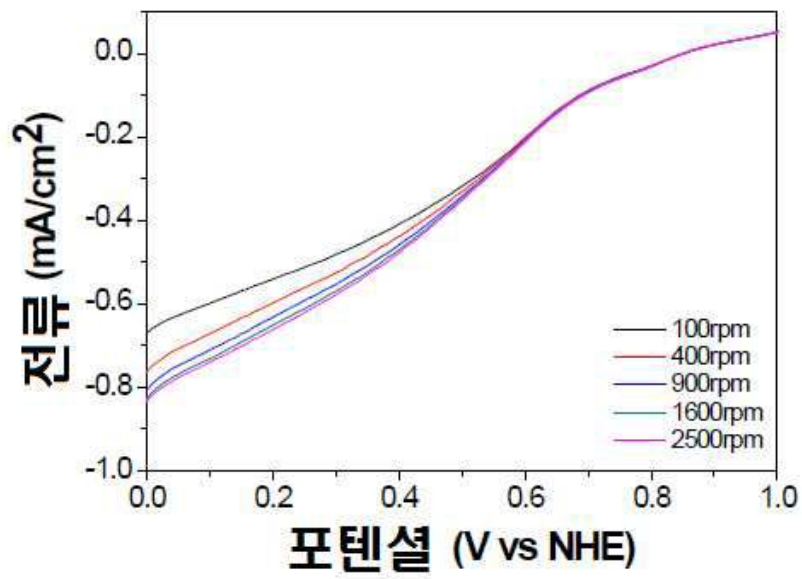
도면3c



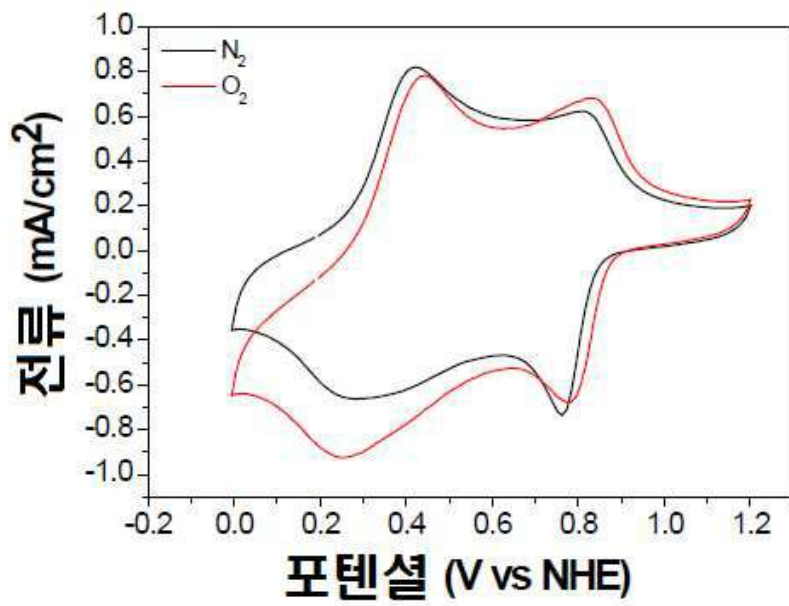
도면4a



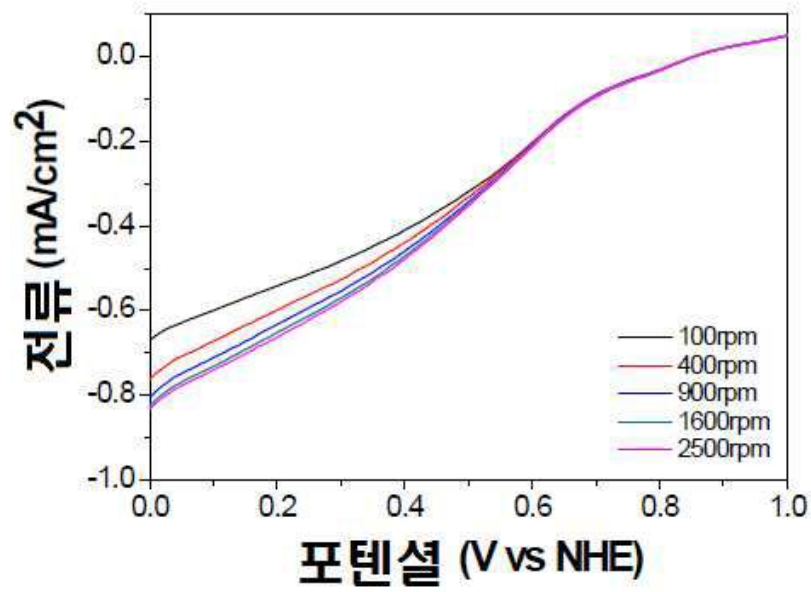
도면4b



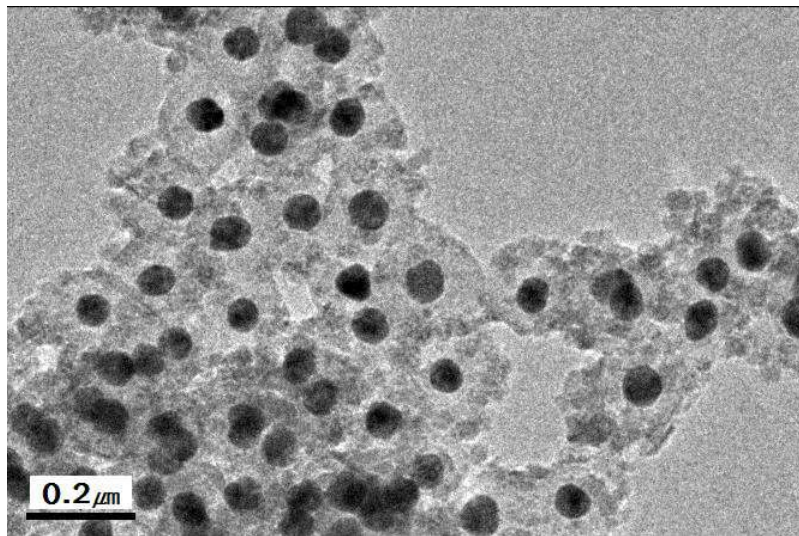
도면4c



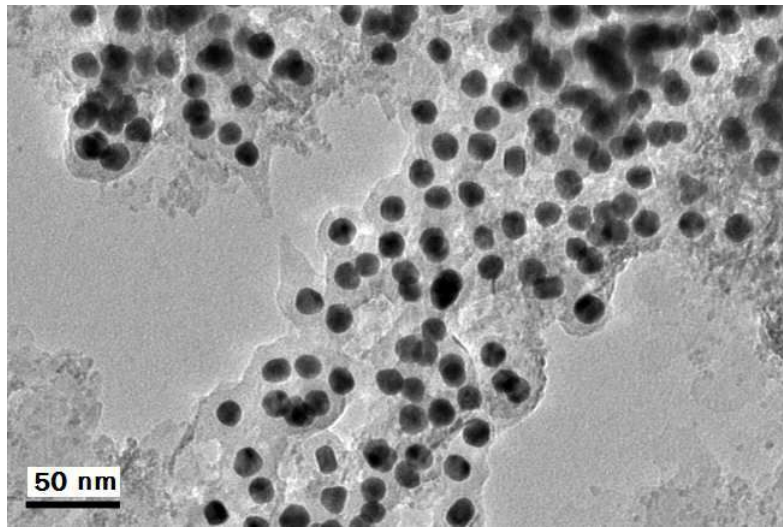
도면4d



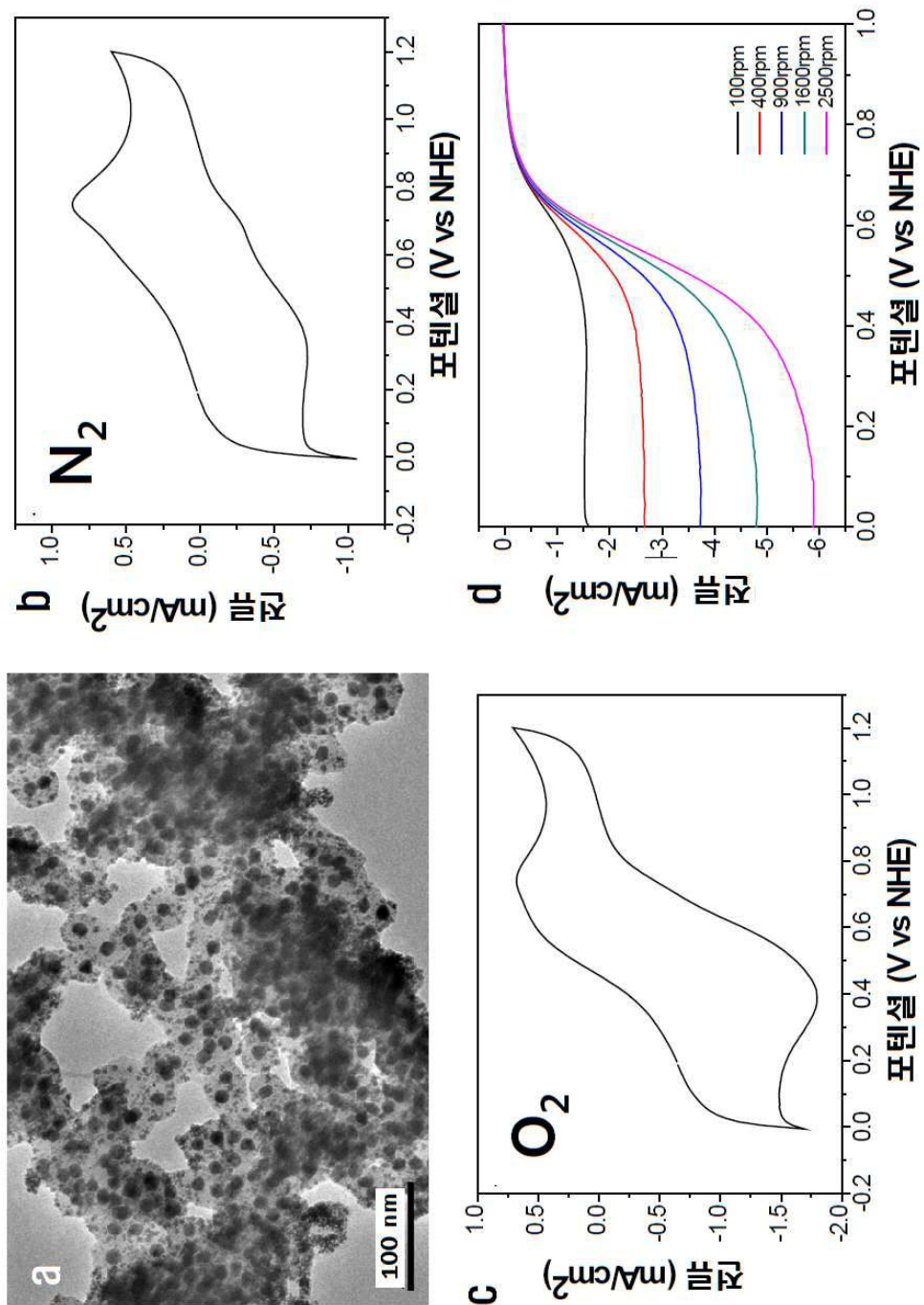
도면4e



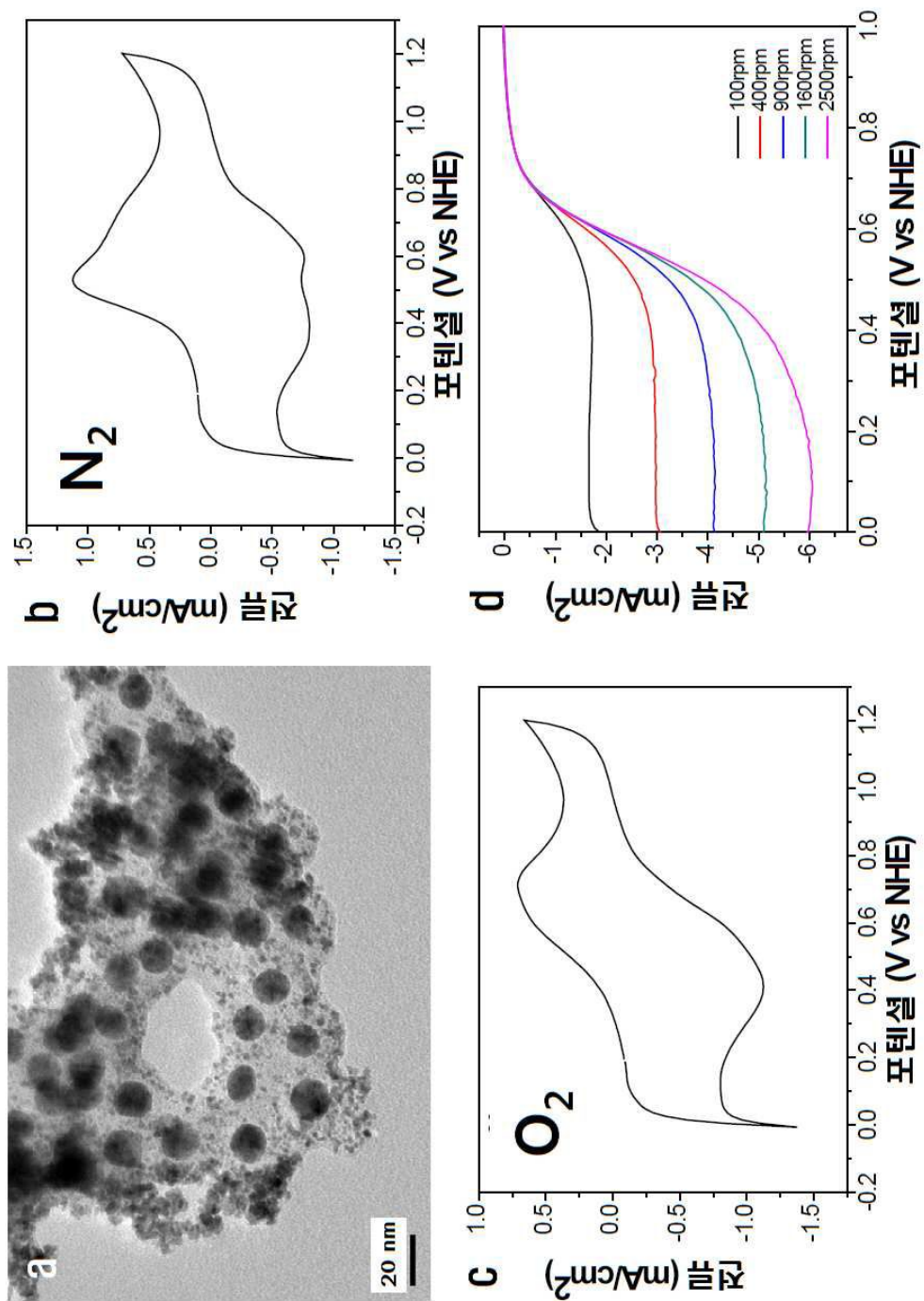
도면4f



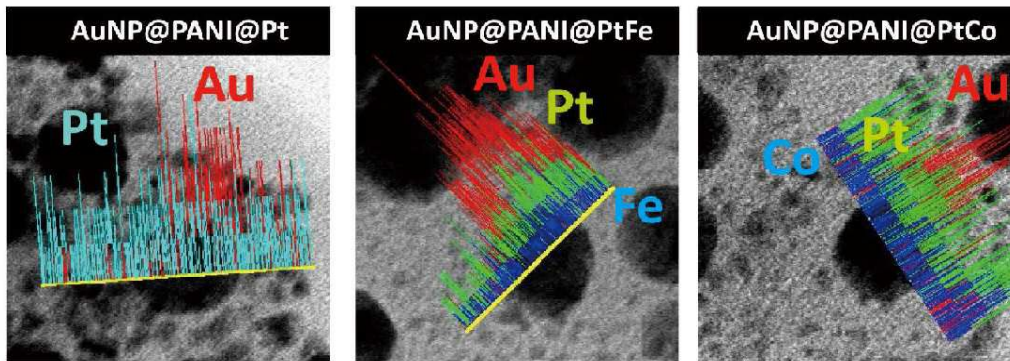
도면5



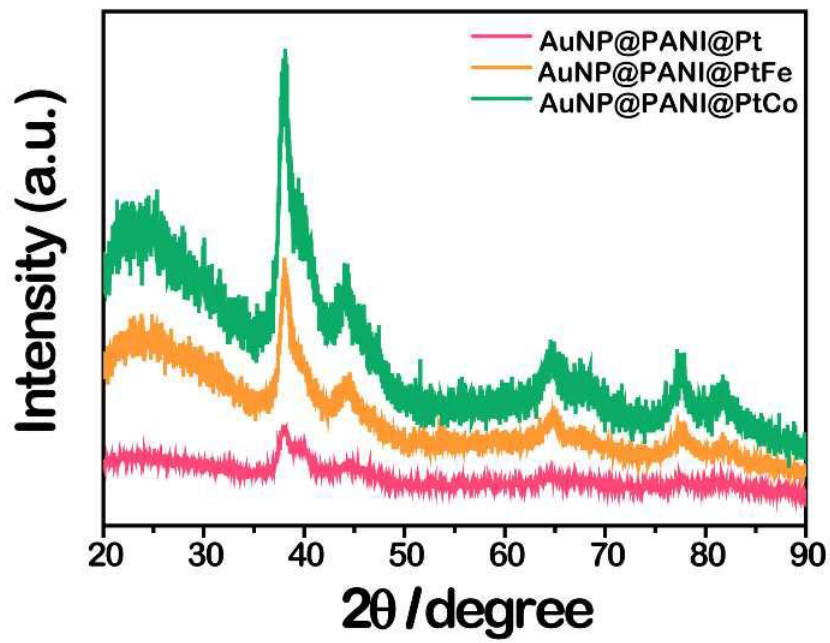
도면6



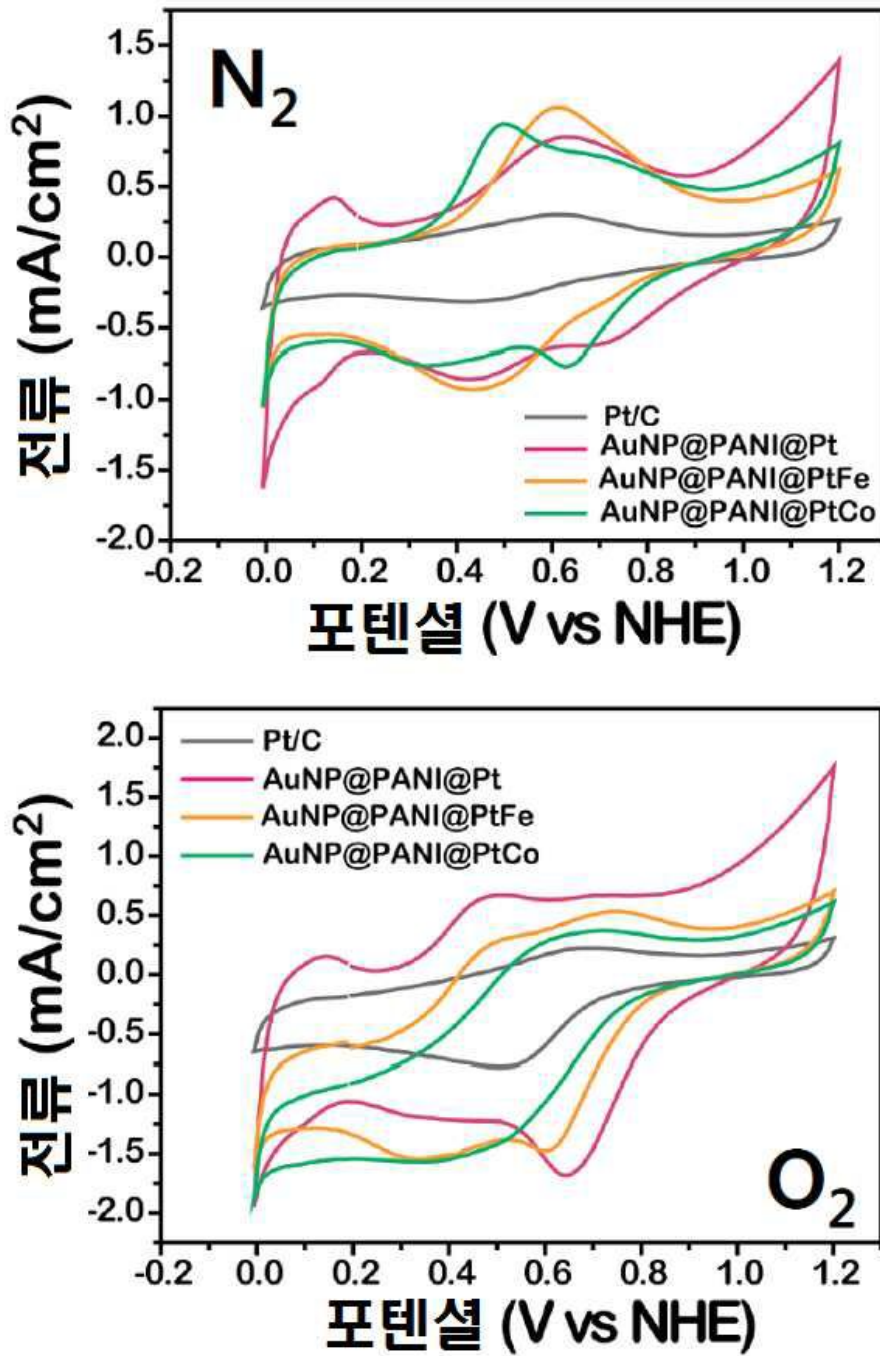
도면7



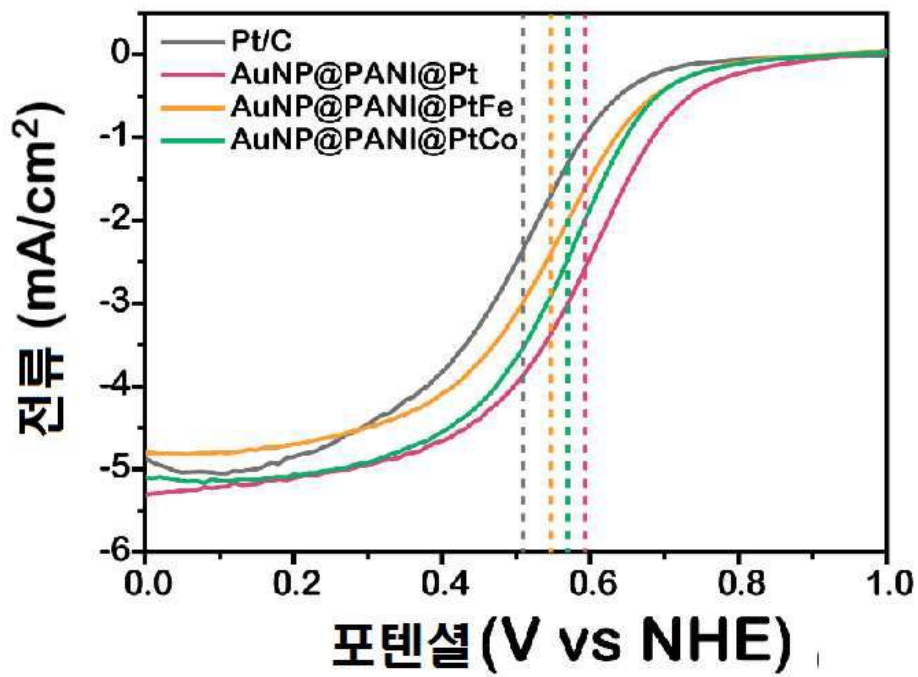
도면8



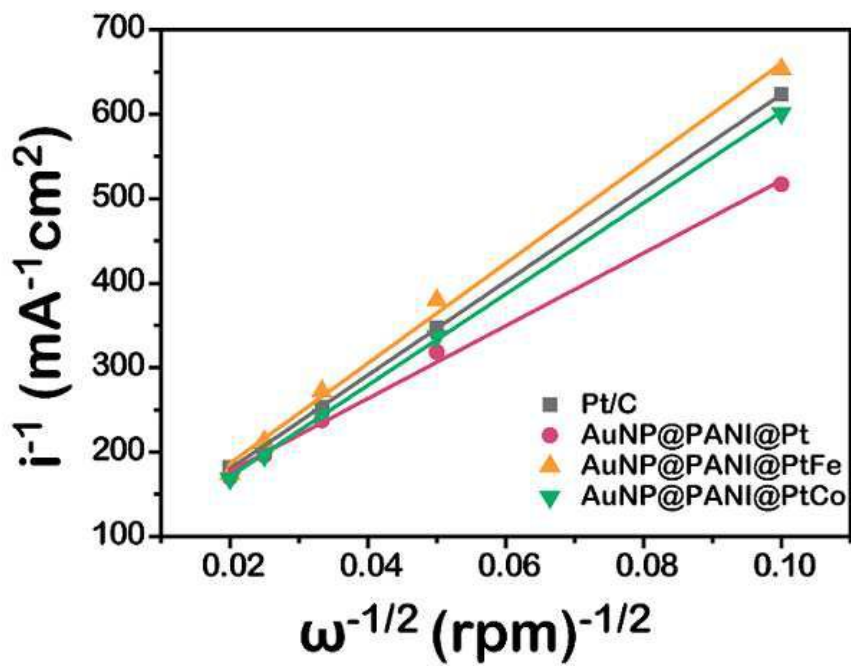
도면9



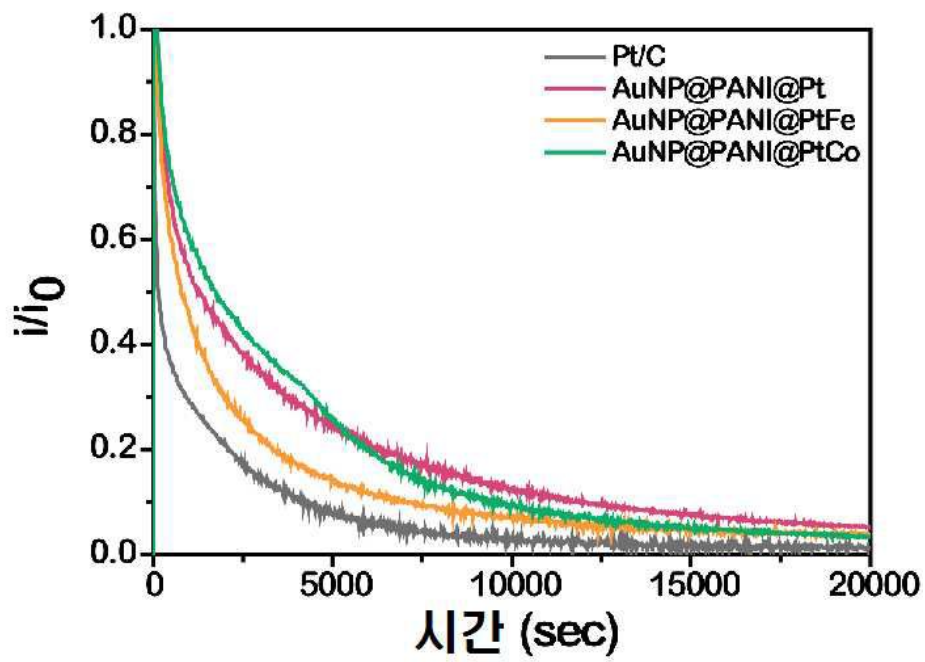
도면10



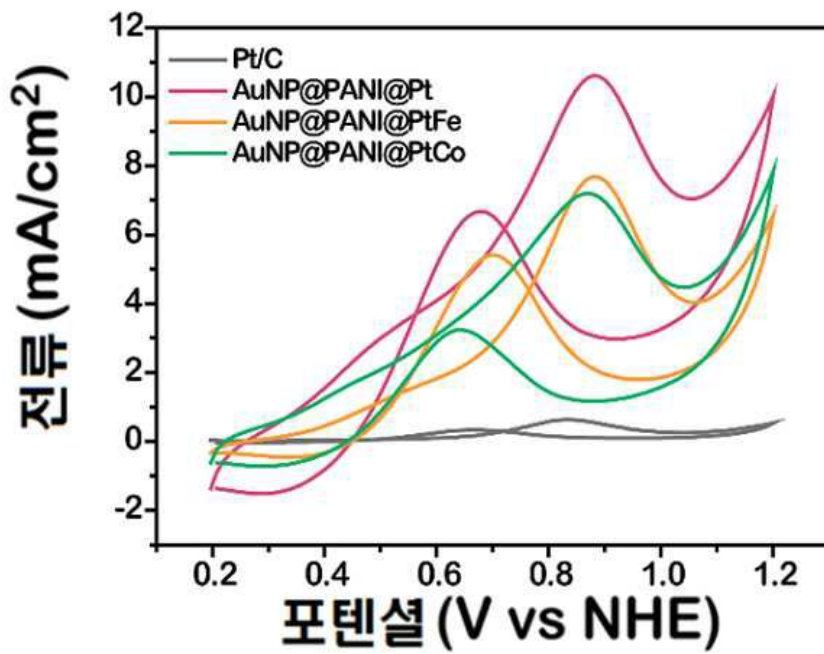
도면11



도면12



도면13



도면14

