

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0078239

(43) 공개일자 2025년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/34 (2006.01) B01J 21/18 (2006.01)

B01J 23/42 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/347 (2013.01)

B01J 21/18 (2024.01)

(21) 출원번호 10-2023-0166134

(22) 출원일자 2023년11월24일

심사청구일자 2023년11월24일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

심준형

서울특별시 강남구 압구정로 151, 79동 103호 (압구정동, 현대아파트)

공현진

서울특별시 동대문구 왕산로 86, 102동 1123호 (용두동, 동대문 푸르지오시티)

(74) 대리인

김중선, 이형석

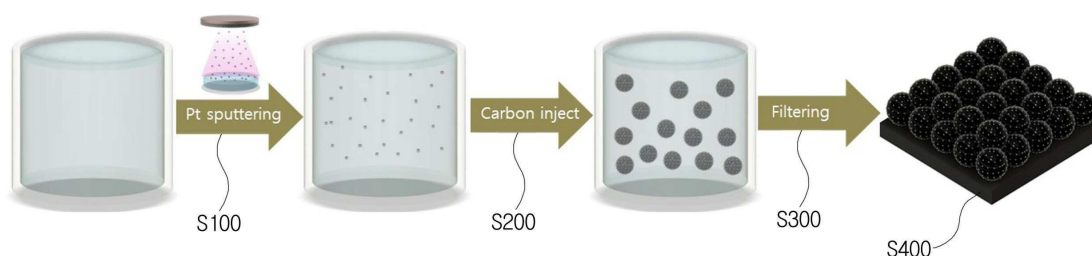
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 액적 스퍼터링을 이용한 탄소 담지 촉매 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 액적 스퍼터링을 이용한 탄소 담지 촉매 제조 방법은 액체 기관 상에 금속 촉매를 타겟으로 스퍼터링하여 금속 촉매 나노 입자가 분산된 액체 기관을 수득하는 단계, 금속 촉매 나노 입자가 분산된 액체 기관에 지지체를 분산시켜 탄소 담지 촉매 슬러리를 수득하는 단계 및, 탄소 담지 촉매 슬러리를 여과시켜 건조하는 단계를 포함할 수 있다. 이에 본 발명은, 액적 스퍼터링을 이용함으로써 탄소에 담지되는 금속 촉매의 크기와 분산도의 조절이 가능하다.

대표도



(52) CPC특허분류

B01J 21/185 (2013.01)

B01J 23/42 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1055001273
과제번호	2020M1A2A2080862
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발
연구과제명	출력변동 대응력을 갖춘 중저온형 수소전용 초고성능 SOFC 셀 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2020.06.30 ~ 2025.01.29

명세서

청구범위

청구항 1

액체 기관 상에 금속 촉매를 타겟으로 스퍼터링하여 금속 촉매 나노 입자가 분산된 액체 기관을 수득하는 단계;
상기 금속 촉매 나노 입자가 분산된 액체 기관에 지지체를 분산시켜 탄소 담지 촉매 슬러리를 수득하는 단계;
및,
상기 탄소 담지 촉매 슬러리를 여과시켜 건조하는 단계;를 포함하는 액적 스퍼터링을 이용한 탄소 담지 촉매 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 액체 기관은,
PEG, EMIM-BF₄, TPA-TFSI, BMIM-PF₆, 6-MTAB, PEEL 및, PEMP 중에서 선택된 하나 이상 혼합된 액체 기관인 것을 특징으로하는 액적 스퍼터링을 이용한 탄소 담지 촉매 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 금속 촉매는,
백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 및, 오스뮴(Os) 중에서 선택된 적어도 하나의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 액적 스퍼터링을 이용한 탄소 담지 촉매 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 지지체는,
카본블랙 및 탄소나노튜브를 포함하는 탄소 지지체인 것을 특징으로 하는 액적 스퍼터링을 이용한 탄소 담지 촉매 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 액체 기관 상에 금속 촉매를 타겟으로 스퍼터링하여 금속 촉매 나노 입자가 분산된 액체 기관을 수득하는 단계에서,
스퍼터링시 플라즈마 출력이 15W 내지 100W인 것을 특징으로 하는 액적 스퍼터링을 이용한 탄소 담지 촉매 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 액체 기관 상에 금속 촉매를 타겟으로 스퍼터링하여 금속 촉매 나노 입자가 분산된 액체 기관을 수득하는 단계에서,

스퍼터링시 아르곤의 분압이 6.4mTorr 내지 30mTorr인 것을 특징으로 하는 액적 스퍼터링을 이용한 탄소 담지 촉매 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 액체 기관 상에 금속 촉매를 타겟으로 스퍼터링하여 금속 촉매 나노 입자가 분산된 액체 기관을 수득하는 단계에서,

스퍼터링시 액체의 온도에 따라 기관의 점도와 표면장력이 달라지는 것을 특징으로 하는 액적 스퍼터링을 이용한 탄소 담지 촉매 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 액적 스퍼터링을 이용한 탄소 담지 촉매 제조 방법에 관한 것으로서, 특히, 액적 스퍼터링을 이용함으로써 탄소에 담지되는 금속 촉매의 크기와 분산도의 조절이 가능한 탄소 담지 촉매 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적인 스퍼터링(Sputtering)은 물리적 기상 증착(PVD)법의 일종으로 플라즈마의 충돌 에너지를 이용해 금속 기관의 표면에서 금속 원자를 떼어내는 기술이다. 즉, 스퍼터링은 음극전압강화로 인해 양이온이 전기장의 힘으로 가속되어 음극과 충돌하게 되고, 충돌에너지가 일정 수준 이상이면 음극 표면에서 원자가 떨어져 나오게 되며 떨어진 원자들은 기관 상단 표면에 고르게 담지된다.

[0003] 이러한, 스퍼터링은 공정이 안정되고 막 두께 제어가 용이하며 대면적 증착, 연속공정 증착이 가능하다는 장점이 있다. 또한, 스퍼터링 물질을 다양하게 사용할 수 있으며, 특히 금속, 합금, 산화물 등 여러 물질을 증착시킬 수 있다는 장점이 있다.

[0004] 하지만, 스퍼터링은 기관에 담지될 때 겉표면에만 담지되고 기공 속 깊이까지는 침투하지 못한다는 단점이 있다.

[0005] 또한 스퍼터링 공정으로 분말(powder) 담지 촉매 제작 시 촉매 입자의 분산도를 제어하지 못한다는 단점이 존재한다.

[0006] 그리고, 화학 기상 증착법(CVD, Chemical Vapor Deposition) 종류 중 하나인 폴리올법은 촉매입자 크기의 통제가 용이하고 표면활성제나 안정제 없이도 촉매 입자들의 배열을 일정하게 하는 장점이 있으나, 이러한 폴리올법은 전구체의 사용으로 인해 추가적인 전구체 제조 공정과 전구체 처리시 환경 오염 문제가 발생한다는 단점이 존재한다.

[0007] 결국, 상업용 탄소 담지 백금(Pt/C) 촉매의 경우 입자 크기가 균일하지 못하고 분산도 역시 고르지 못한 문제점이 있다. 이러한, 촉매 반응은 전기화학반응이기 때문에 표면에서 일어나는 반응으로, 촉매의 높은 비표면적은 매우 중요하며 촉매가 작고 고르게 분산되어야 적은 양의 촉매로 높은 활성을 보일 수 있다.

[0008] 따라서, 높은 촉매 활성을 얻어내기 위해 나노 촉매 입자의 크기 및 분산도를 조절하는 기술 확보는 매우 중요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 액적 스퍼터링을 이용함으로써 탄소에 담지되는 금속 촉매의 크기와 분산도의 조절이 가능한 탄소 담지 촉매 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 액적 스퍼터링을 이용한 탄소 담지 촉매 제조 방법은 액체 기관 상에 금속 촉매를 타겟으로 스퍼터링하여 금속 촉매 나노 입자가 분산된 액체 기관을 수득하는 단계; 상기 금속 촉매 나노 입자가 분산된 액체 기관에 지지체를 분산시켜 탄소 담지 촉매 슬러리를 수득하는 단계; 및, 상기 탄소 담지 촉매 슬러리를 여과시켜 건조하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0011] 또한, 상기 액체 기관은, PEG, EMIM-BF₄, TPA-TFSI, BMIM-PF₆, 6-MTAB, PEEL 및, PEMP 중에서 선택된 하나 이상 혼합된 액체 기관일 수 있다.
- [0012] 또한, 상기 금속 촉매는, 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 및, 오스뮴(Os) 중에서 선택된 적어도 하나의 금속을 포함할 수 있다.
- [0013] 또한, 상기 지지체는, 카본블랙 및 탄소나노튜브를 포함하는 탄소 지지체일 수 있다.
- [0014] 또한, 상기 액체 기관 상에 금속 촉매를 타겟으로 스퍼터링하여 금속 촉매 나노 입자가 분산된 액체 기관을 수득하는 단계에서, 스퍼터링시 플라즈마 출력이 15W 내지 100W일 수 있다.
- [0015] 또한, 상기 액체 기관 상에 금속 촉매를 타겟으로 스퍼터링하여 금속 촉매 나노 입자가 분산된 액체 기관을 수득하는 단계에서, 스퍼터링시 아르곤의 분압이 6.4mTorr 내지 30mTorr일 수 있다.
- [0016] 또한, 상기 액체 기관 상에 금속 촉매를 타겟으로 스퍼터링하여 금속 촉매 나노 입자가 분산된 액체 기관을 수득하는 단계에서, 스퍼터링시 액체의 온도에 따라 기관의 점도와 표면장력이 달라질 수 있다.

발명의 효과

- [0017] 상기와 같은 본 발명에 따른 액적 스퍼터링을 이용한 탄소 담지 촉매 제조 방법은 액적 스퍼터링을 이용함으로써 탄소에 담지되는 금속 촉매의 크기와 분산도의 조절이 가능한 효과를 가진다.
- [0018] 더불어, 액적 스퍼터링은 귀금속 촉매를 탄소 표면에 작고 고르게 분산시킬 수 있기 때문에 최소한의 귀금속 사용으로 최고의 성능을 발휘할 수 있으므로 비용 절감의 효과를 가진다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 액적 스퍼터링을 이용한 탄소 담지 촉매 제조 방법을 설명하기 위한 공정 순서도를 나타내는 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 액적 스퍼터링 방법을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 3는 본 발명의 일 실시예에 따른 액적 스퍼터링을 이용한 탄소 담지 촉매 제조 방법에 의해 제조된 나노 입자(Pt/C)를 나타내는 모식도이다.
- 도 4는 일반적인 스퍼터링을 이용한 탄소 담지 촉매 제조 방법과 액적 스퍼터링을 이용한 탄소 담지 촉매 제조 방법에 의해 제조된 나노 입자를 비교하기 위한 도면이다.
- 도 5 및 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 액적 스퍼터링의 시간에 따른 나노 입자를 비교하기 위한 도면이다.
- 도 7 및 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 액적 스퍼터링의 플라즈마 출력에 따른 나노 입자를 비교하기 위한 도면이다.
- 도 9 및 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 액적 스퍼터링의 아르곤(Ar) 분압에 따른 나노 입자를 비교하기 위한 도면이다.
- 도 11 및 도 12는 본 발명의 최적의 실시예에 따른 액적 스퍼터링을 이용한 탄소 담지 촉매 제조 방법에 의해 제조된 나노 입자를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하에서 본 발명의 기술적 사상을 명확히 하기 위하여 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세하게 설명하도록 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성요소에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 도면들 중 실질적으로 동일한 기능구성을 갖는 구성요소들에 대하여는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 동일한 참조번호 및 부호들을 부여하였다. 설명의 편의를 위하여 필요한 경우에는 장치와 방법을 함께 서술하도록 한다.
- [0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 액적 스퍼터링을 이용한 탄소 담지 촉매 제조 방법을 설명하기 위한 공정 순서도를 나타내는 도면이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 액적 스퍼터링 방법을 설명하기 위한 도면이고, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 액적 스퍼터링을 이용한 탄소 담지 촉매 제조 방법에 의해 제조된 나노 입자(Pt/C)를 나타내는 모식도이다.
- [0022] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 액적 스퍼터링을 이용한 탄소 담지 촉매 제조 방법은 액체 기관 상에 금속 촉매를 타겟으로 스퍼터링하여 금속 촉매 나노 입자가 분산된 액체 기관을 수득할 수 있다(S100).
- [0023] 여기서, 액체 기관은 진공 상태에서 증발하지 않는 비휘발성으로, 증기압이 낮은(즉, 0에 가까운) 액체로 이루어진 고분자 용액, 이온성 액체 또는 고분자 용액과 이온성 액체가 혼합된 액체 기관일 수 있다. 바람직하게는 PEG, EMIM-BF₄, TPA-TFSI, BMIM-PF₆, 6-MTAB, PEEL 및, PEMP 중에서 선택된 하나 이상 혼합된 액체 기관일 수 있다. 더욱 바람직하게, 액체 기관은 PEG 일 수 있다.
- [0024] 실시 예에서, PEG를 투명한 유리 디쉬에 넣어 금속 촉매를 타겟으로 장착되어 있는 챔버에 반입하여 스퍼터링을 진행할 수 있다.
- [0025] 또한, 금속 촉매는 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 및, 오스뮴(Os) 중에서 선택된 적어도 하나의 금속을 포함할 수 있다. 바람직하게, 금속 촉매는 백금(Pt) 일 수 있다.
- [0026] 구체적으로, 스퍼터링시 금속 촉매의 나노 입자가 액체 기관의 표면에 떨어지고, 액체 분자들이 금속 촉매의 나노 입자를 감싸서 입자 크기(particle size)가 증가하는 현상을 막고 안정화를 시킬 수 있다.
- [0027] 또한, 도 3을 참조하면, 스퍼터링시 액체 기관을 사용함으로써, 금속 촉매의 분산도(loading)를 늘리거나 줄일 수 있고, 금속 촉매의 입자 크기를 조절할 수 있다.
- [0028] 실시 예에서, 스퍼터링 조건으로, 금속 촉매의 스퍼터링 시간에 따라 금속 촉매의 분산도가 달라지며, 플라즈마의 출력과 아르곤의 분압을 조절하여 금속 촉매의 입자 크기를 조절할 수 있다. 이는, 진공 상태를 유지할수 있는 챔버를 이용하여 진공 조건하에서 진행될 수 있다.
- [0029] 이때, 스퍼터링 시 플라즈마 출력이 15W 내지 100W일 수 있다.
- [0030] 여기서, 플라즈마 출력이 15W 미만인 경우, 플라즈마 생성 자체가 되지 않기 때문에 본 발명의 스퍼터링 공법의 적용이 어렵다는 문제가 발생할 수 있다.
- [0031] 플라즈마 출력이 100W 초과할 경우, 안정적으로 플라즈마를 형성할 수 없는 문제가 발생할 수 있다.
- [0032] 플라즈마 전력이 감소하면 금속 촉매의 입자 크기가 감소할 수 있다.
- [0033] 이때, 스퍼터링 시 아르곤의 분압이 6.4mTorr 내지 30mTorr일 수 있다.
- [0034] 상기 스퍼터링 시 아르곤의 분압이 6.4mTorr 내지 30mTorr의 범위 외의 분압일 경우 안정적인 본 발명의 스퍼터링 공법의 적용이 어렵다는 문제가 발생할 수 있다.
- [0035] 아르곤의 분압이 감소하면 금속 촉매의 입자 크기가 감소할 수 있다.
- [0036] 금속 촉매의 입자 크기는 플라즈마 대조군에 비해 3배 더 크게 변하는 것으로 관찰되었다.
- [0037] 실시 예에서, 최적의 성능(PPD: 727mW/cm²)은 6.8mmTorr의 아르곤 분압에 의해 달성될 수 있다.
- [0038] 이때, 스퍼터링시 액체의 온도에 따라 기관의 점도와 표면장력이 달라질 수 있다. 이는 금속 촉매 나노 입자 크기의 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 스퍼터링시 기관인 PEG의 온도가 높아질수록 금속 나노 입자의 평균 입자 사이즈가 증가할 수 있다.

- [0039] 이후, 금속 나노 입자가 분산된 액체 기판에 지지체를 분산시켜 탄소 담지 촉매 슬러리를 수득할 수 있다(S200).
- [0040] 여기서, 지지체는 카본 블랙(Carbon black) 및 탄소나노튜브(CNT, Carbon nanotube)를 포함하는 탄소 지지체일 수 있다. 한편, 지지체는 분산된 금속 촉매를 담지하여 탄소 담지 촉매로 제조될 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.
- [0041] 실시 예에서, 금속 나노 입자가 분산된 액체 기판에 카본을 분산시켜 탄소 담지 촉매 슬러리를 수득할 수 있다.
- [0042] 이때, 금속 나노 입자가 분산된 액체 기판과 지지체를 잘 분산되도록 교반한다. 교반 시간과 세기는 교반기에 따라 다르며 열이 발생하지 않도록 잘 조절하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 초음파 교반기를 이용하여 1 내지 2시간 동안 교반할 수 있다.
- [0043] 그리고, 탄소 담지 촉매 슬러리를 여과시켜 건조할 수 있다(S300).
- [0044] 이때, 1 μ m 내지 3 μ m의 다공성(porosity)을 갖는 여과지를 사용하여 탄소 담지 촉매 슬러리에 용매를 넣어 여과시켜 건조할 수 있다. 여기서, 용매는 탈이온수(DI Water), 메탄올, 에탄올, n-프로필알콜, 이소프로필알콜(IPA), n-부틸알콜, sec-부틸알콜, t-부틸알콜 또는 이소부틸알콜; 1,6-헥산디올(1,6-hexanediol), 1,2-헥산디올(1,2-hexanediol), 에틸렌글리콜(Ethylene glycol), 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,2,4-부탄트리올, 1,5-펜탄디올, 1,2,6-헥산트리올, 트리메탄올프로판, 헥실렌글리콜, 글리세롤(glycerol), 아세톤, 메틸에틸케톤, 디아세톤알콜; 에틸아세테이트, 에틸 락테이트 등의 에스테르; 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌글리콜 메틸 에테르, 디에틸렌글리콜 에틸 에테르, 디에틸렌글리콜 모노부틸 에테르(diethylene glycol monobutyl ether), 디에틸렌글리콜 디에틸렌 에테르(diethylene glycol diethyl ether), 트리에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 트리에틸렌글리콜 모노에틸 에테르; 디메틸 술폰사이드, 테트라메틸렌술폰, 티오글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0045] 한편, 건조 시간과 온도는 용매에 따라 다르며, 진공상태에서 건조하는 것이 산소와의 반응이 일어나지 않기에 바람직하다. 예를 들어, 진공분위기 하의 50 내지 100 온도의 오븐에서 6 내지 24시간 건조할 수 있다.
- [0046] 이로써, 균일하게 분산된 탄소 담지 촉매를 수득할 수 있다(S400).
- [0047] 이와 같이, 제조된 촉매는 연료전지에 적용되어 연료전지의 성능을 향상시킬 수 있게 된다. 상술한 과정을 통하여 제조된 탄소 담지 촉매 나노 입자는, 특히 고분자 전해질 연료전지(PEMFC) 또는 프로톤 세라믹 연료전지(PCFC) 등에 활용가치가 높다.
- [0049] 실시예 : Pt/C 촉매의 제조
- [0050] PEG 60g을 투명한 유리 디쉬에 넣고 백금(Pt) 타겟이 장착되어 있는 스퍼터링 챔버에 반입하였다.
- [0051] 그 이후 펌프를 통해 스퍼터링 챔버 내부 환경을 고진공으로 한시간 정도 설정하였다. 그리고, 10분 정도 선(先)-스퍼터닝(pre-sputtering)을 진행한 뒤 PEG에 백금(Pt) 타겟으로 스퍼터링을 진행한다.
- [0052] 이 때, 도 5와 같이, 스퍼터링 시간을 조절하여 백금(Pt) 분산도를 조절하였으며, 도 7과 도 9와 같이 플라즈마 출력과 아르곤 분압을 조절하여 백금(Pt) 입자 크기를 조절하였다.
- [0053] 그 후, 탄소(C)를 넣어 교반하였다. 이때, 탄소(C) 상에 백금(Pt)이 고르게 분산될 수 있도록 1-2hours 정도 초음파 교반기를 사용하여 교반하였다.
- [0054] 그리고, 1 μ m 내지 3 μ m의 여과지를 사용하여 탄소 담지 백금 촉매 슬러리를 여과하였다. 이때, 용매는 에탄올을 사용하였다.
- [0055] 이후, 여과된 탄소 담지 백금 촉매 슬러리를 건조하여 탄소 담지 백금 촉매를 수득하였다.
- [0057] 비교예 : 상용 Pt/C 촉매

- [0058] 실시예와 달리 일반적인 스퍼터링을 이용하여 제조된 상용 40중량% Pt/C 촉매를 사용하였다.
- [0060] 도 4는 일반적인 스퍼터링을 이용한 탄소 담지 촉매 제조 방법과 액적 스퍼터링을 이용한 탄소 담지 촉매 제조 방법에 의해 제조된 나노 입자를 비교하기 위한 도면이다.
- [0061] 도 4를 참조하면, (a)는 비교예와 실시예의 입자 크기를 비교한 그래프를 나타낸다. 촉매의 모폴로지(morphology)를 주사전자현미경(SEM) 분석을 통해 비교해본 결과, 비교예의 경우 면적당 밀도가 실시예에 대비하여 현저하게 떨어지는 것을 확인하였다.
- [0062] 더욱 정확하게 투과전자현미경(TEM) 분석을 통해 백금 담지량을 비교하였다.
- [0063] (b)와 (c)를 참조하면, 액적 스퍼터링을 이용하여 제조된 실시예의 경우 백금(Pt) 나노 입자가 작고 균일한 크기로 담지된 것을 확인할 수 있었다.
- [0064] 하지만, 비교예의 경우 3-4nm정도 입자 크기의 백금(Pt)이 담지되어 있고, 0.6nm정도의 표준편차를 갖고 있었다.
- [0065] 결국, 실시예의 경우는 입자 크기가 2nm정도로 작고 표준편차 역시 0.3nm로 비교예에 대비해서 절반 정도의 수준으로 백금(Pt) 나노 입자가 균일하게 담지된다는 것을 확인하였다.
- [0066] 도 5 및 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 액적 스퍼터링의 시간에 따른 나노 입자를 비교하기 위한 도면이다. 구체적으로, 도 5는 스퍼터링 시간을 120min, 225min, 300min, 500min으로 하여 각각 Pt/C를 제작했을 때의 TEM 이미지를 도시한 것이다. 또한, 도 6은 도 5의 TEM 이미지를 분석 및 전기화학 분석을 한 데이터를 그래프로 도시한 것이다.
- [0067] 실험 결과, 백금(Pt) 촉매로 PEG 용액 35g에 500분(min)까지 스퍼터링한 결과 안정적인 백금 촉매 나노 입자가 유지되었다.
- [0068] 도 5(a)는 액적 스퍼터링의 시간이 120분으로 진행하였을 때, 백금(Pt) 촉매로 PEG 용액 13.4중량%의 나노 입자 크기가 $1.7 \pm 0.28\text{nm}$ 임을 나타낸다.
- [0069] 도 5(b)는 액적 스퍼터링의 시간이 225분으로 진행하였을 때, 백금(Pt) 촉매로 PEG 용액 21.6중량%의 나노 입자 크기가 $1.8 \pm 0.22\text{nm}$ 임을 나타낸다.
- [0070] 도 5(c)는 액적 스퍼터링의 시간이 300분으로 진행하였을 때, 백금(Pt) 촉매로 PEG 용액 25.2중량%의 나노 입자 크기가 $1.85 \pm 0.34\text{nm}$ 임을 나타낸다.
- [0071] 도 5(d)는 액적 스퍼터링의 시간이 500분으로 진행하였을 때, 백금(Pt) 촉매로 PEG 용액 32.0중량%의 나노 입자 크기가 $1.82 \pm 0.40\text{nm}$ 임을 나타낸다.
- [0072] 도 6을 참조하면, 도 6(a)는 탄소 담지 백금(Pt) 촉매의 분산도를 나타낸다.
- [0073] 도 6(b)는 탄소 담지 백금(Pt) 촉매의 나노 입자 크기를 나타낸다.
- [0074] 도 6(c)는 탄소 담지 백금(Pt) 촉매의 밀도(Density)를 나타낸다.
- [0075] 도 6(d)는 탄소 담지 백금(Pt) 촉매의 I-V-P 커브를 나타낸다. 도 5와 도 6을 참조하면, 백금 로딩이 시간이 증가함에 따라 일정한 비율로 증가하는 경향으로부터, 백금(Pt) 중량%는 스퍼터링 시간의 함수로서 증가하는 경향을 나타낼 수 있다. 그러나 입자 크기(particle size)는 1.7nm 내지 1.8nm 정도의 크기로 일정하게 유지되는 것을 확인하였다. 특히, 도 5(a)를 참조하면, 입자의 평균 크기는 1.7nm이지만 입자의 크기 분포를 보면 1nm보다 작은 sub-nano 크기의 입자까지도 담지되어 있는것을 확인할 수 있다.
- [0076] 한편, 스퍼터링 시간의 범위의 제한이 없으나 촉매/액체 기관 속의 금속 촉매 입자의 농도가 높을 수록 촉매 나노 입자의 크기가 안정적으로 유지되기 어렵다.
- [0077] 또한, 도 6(d)의 결과로부터, Fuel cell single cell을 제작해서 성능 측정을 해본 결과 300min 에서 최적의 성능을 보인 것을 확인할 수 있다. 이는 단순히 촉매 입자가 뿔뿔하게 담지되는 것보다는 적절한 수준의 밀도로 담지되는 것이 좋다는 것을 의미한다고 볼 수 있다.
- [0078] 도 7 및 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 액적 스퍼터링의 플라즈마 출력에 따른 나노 입자를 비교하기 위한

도면이다.

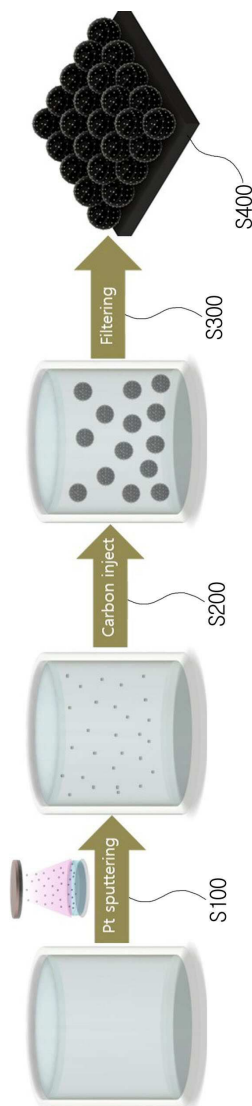
- [0079] 도 7을 참조하면, 실시예에 따른 백금/탄소(Pt/C) 촉매의 모폴로지(morphology)를 확인할 수 있다. 즉, 샘플을 투과전자현미경(TEM)으로 촉매의 나노 입자 크기를 분석하였다.
- [0080] 도 7(a)는 플라즈마 출력이 100W인 경우, 나노 입자 크기가 $2.91 \pm 0.54 \text{ nm}$ 임을 나타낸다.
- [0081] 도 7(b)는 플라즈마 출력이 30W인 경우, 나노 입자 크기가 $1.85 \pm 0.34 \text{ nm}$ 임을 나타낸다.
- [0082] 도 7(c)는 플라즈마 출력이 15W인 경우, 나노 입자 크기가 $1.76 \pm 0.26 \text{ nm}$ 임을 나타낸다.
- [0083] 도 7(d)의 그래프를 통해, 플라즈마 출력 대비 나노 입자 크기를 비교할 수 있다.
- [0084] 도 8을 참조하면, I-V-P 그래프에서 가장 높은 성능을 나타내는 PPD(Peak Power Density)를 보았을 때, 15 W일 경우 800 mW/cm^2 이하의 값을 가지며, 30 W일 경우 700 mW/cm^2 이하의 값을 가지며, 100 W일 경우 600 mW/cm^2 이하의 값을 가지는 것을 알 수 있다. 즉, 도 8을 통해 single cell로 제작해 측정해봤을 때, 플라즈마 출력이 15W일 경우 가장 높은 peak power density 값을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0085] 도 9 및 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 액적 스퍼터링의 아르곤(Ar) 분압에 따른 나노 입자를 비교하기 위한 도면이다.
- [0086] 도 9를 참조하면, 실시예에 따른 백금/탄소(Pt/C) 촉매의 모폴로지(morphology)를 확인할 수 있다. 즉, 샘플을 투과전자현미경(TEM)으로 촉매의 나노 입자 크기를 분석하였다.
- [0087] 도 9(a)는 아르곤 분압이 25mTorr인 경우, 나노 입자 크기가 $2.1 \pm 0.40 \text{ nm}$ 임을 나타낸다.
- [0088] 도 9(b)는 아르곤 분압이 15mTorr인 경우, 나노 입자 크기가 $1.85 \pm 0.34 \text{ nm}$ 임을 나타낸다.
- [0089] 도 9(c)는 아르곤 분압이 6.8mTorr인 경우, 나노 입자 크기가 $1.46 \pm 0.26 \text{ nm}$ 임을 나타낸다.
- [0090] 도 9(d)의 그래프를 통해, 아르곤 분압 대비 나노 입자 크기를 비교할 수 있다. 구체적으로, 아르곤 분압이 작아질수록 나노 입자 사이즈 역시 감소하는 경향을 나타낸 것을 확인할 수 있다.
- [0091] 금속 촉매의 입자 크기는 플라즈마 출력 대조군에 비해 3배 더 크게 변하는 것으로 관찰되었다.
- [0092] 도 10을 참조하면, I-V-P 그래프에서 가장 높은 성능을 나타내는 PPD(Peak Power Density)를 보았을 때, 아르곤 분압이 25mTorr일 경우 700 mW/cm^2 이하의 값을 가지며, 15mTorr일 경우 600 mW/cm^2 이하의 값을 가지며, 6.8mTorr일 경우 727 mW/cm^2 이하의 값을 가지는 것을 알 수 있다. 즉, 도 10을 통해 single cell 성능 측정 결과, 나노 입자의 크기가 가장 작았던 6.8mTorr에서 가장 높은 peak power density 값을 가진 것을 확인할 수 있다.
- [0093] 실험 결과, 최적의 성능(PPD: 727 mW/cm^2)은 6.8mmTorr의 아르곤 분압에 의해 달성될 수 있음을 알 수 있다.
- [0094] 도 11 및 도 12는 본 발명의 최적의 실시예에 따른 액적 스퍼터링을 이용한 탄소 담지 촉매 제조 방법에 의해 제조된 나노 입자를 나타내는 도면이다.
- [0095] 액적 스퍼터링 조건으로, 아르곤 분압 6.4mTorr 및 10W의 플라즈마 전력으로 작동되며 스퍼터링 지속 시간은 300분(min)으로 설정하였다.
- [0096] 상술한 조건으로 제조된 실시예의 백금/탄소(Pt/C) 촉매의 모폴로지(morphology)를 확인할 수 있다.
- [0097] 도 11을 참조하면, 백금(Pt) 나노 입자 크기는 $1.41 \pm 0.24 \text{ nm}$ 임을 알 수 있다.
- [0098] 또한, 도 12를 참조하면, I-V-P 그래프에서 가장 높은 성능을 나타내는 PPD(Peak Power Density)를 보았을 때 853.34 mW/cm^2 나타내었다.
- [0099] 즉, 비교예의 약 600mW의 출력에 비해 성능이 40% 이상 향상되었음을 확인하였다.
- [0100] 상기와 같은 본 발명에 따른 액적 스퍼터링을 이용한 탄소 담지 촉매 제조 방법은 액적 스퍼터링을 이용함으로써 탄소에 담지되는 금속 촉매의 크기와 분산도의 조절이 가능한 효과를 가진다.
- [0101] 더불어, 액적 스퍼터링은 귀금속 촉매를 탄소 표면에 작고 고르게 분산시킬 수 있기 때문에 최소한의 귀금속 사용으로 최고의 성능을 발휘할 수 있으므로 비용 절감의 효과를 가진다.

[0102]

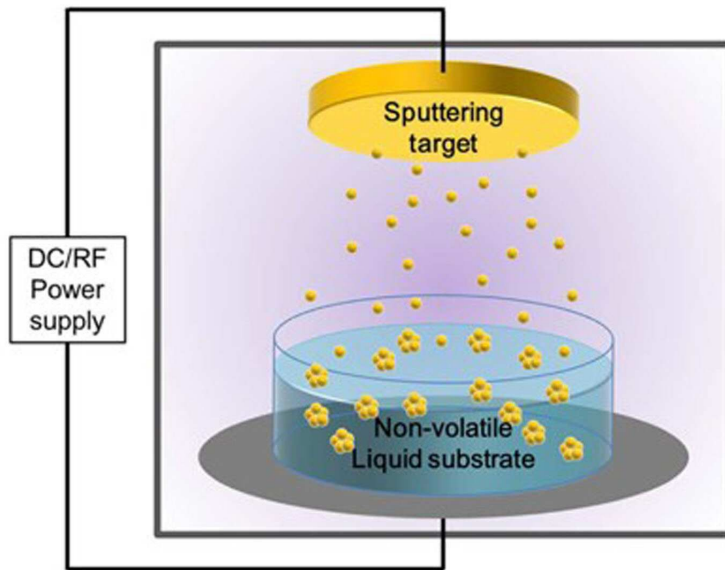
지금까지 본 발명에 대하여 도면에 도시된 바람직한 실시예들을 중심으로 상세히 살펴보았다. 이러한 실시예들은 이 발명을 한정하려는 것이 아니라 예시적인 것에 불과하며, 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 전술한 설명이 아니라 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해서 정해져야 할 것이다. 비록 본 명세서에 특정한 용어들이 사용되었으나 이는 단지 본 발명의 개념을 설명하기 위한 목적에서 사용된 것이지 의미한정이나 특허청구범위에 기재된 본 발명의 범위를 제한하기 위하여 사용된 것은 아니다. 본 발명의 각 단계는 반드시 기재된 순서대로 수행되어야 할 필요는 없고, 병렬적, 선택적 또는 개별적으로 수행될 수 있다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 특허청구범위에서 청구하는 본 발명의 본질적인 기술사상에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형 형태 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 균등물은 현재 공지된 균등물뿐만 아니라 장래에 개발될 균등물 즉 구조와 무관하게 동일한 기능을 수행하도록 발명된 모든 구성요소를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면

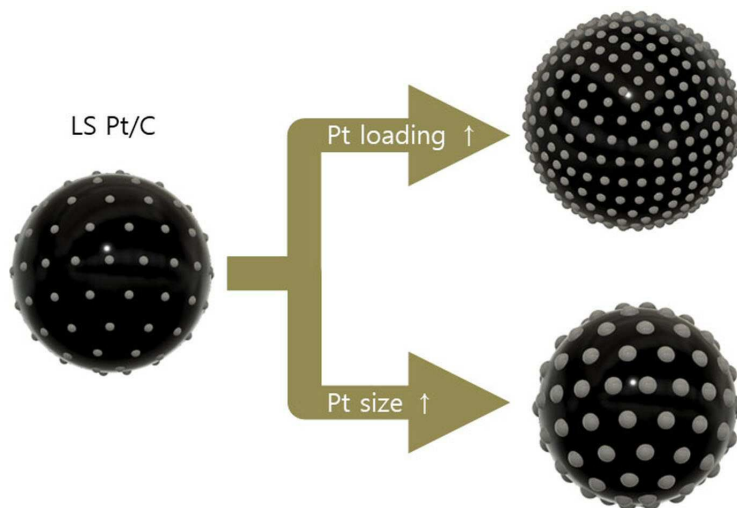
도면1



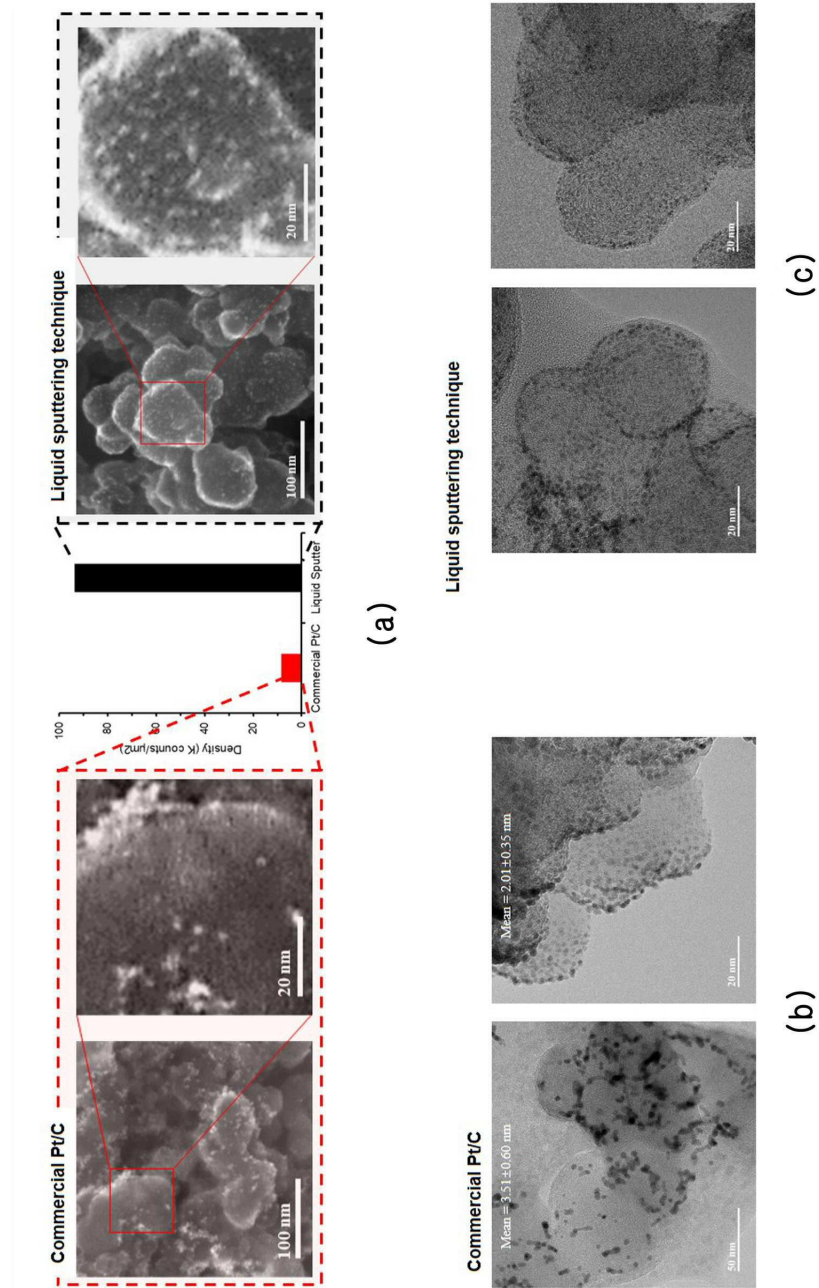
도면2



도면3

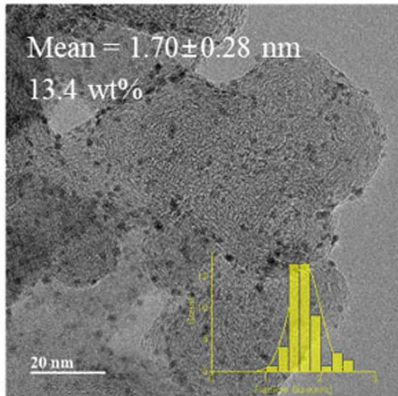


도면4



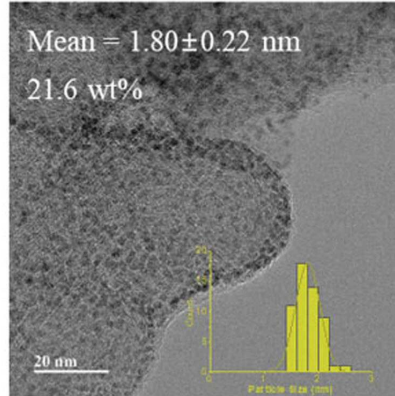
도면5

120 min



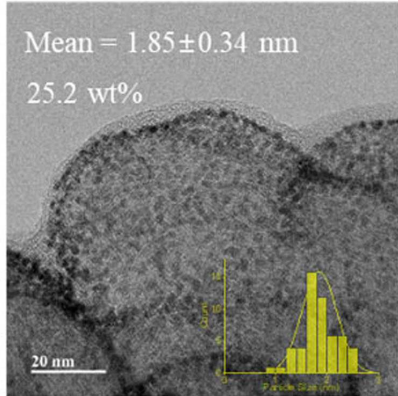
(a)

225 min



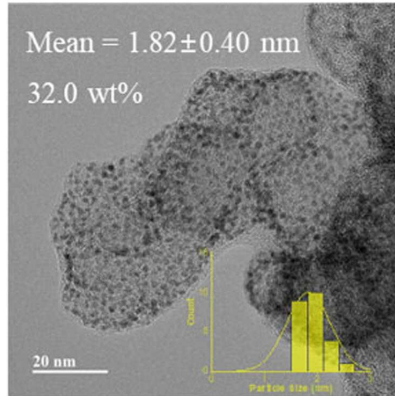
(b)

300 min



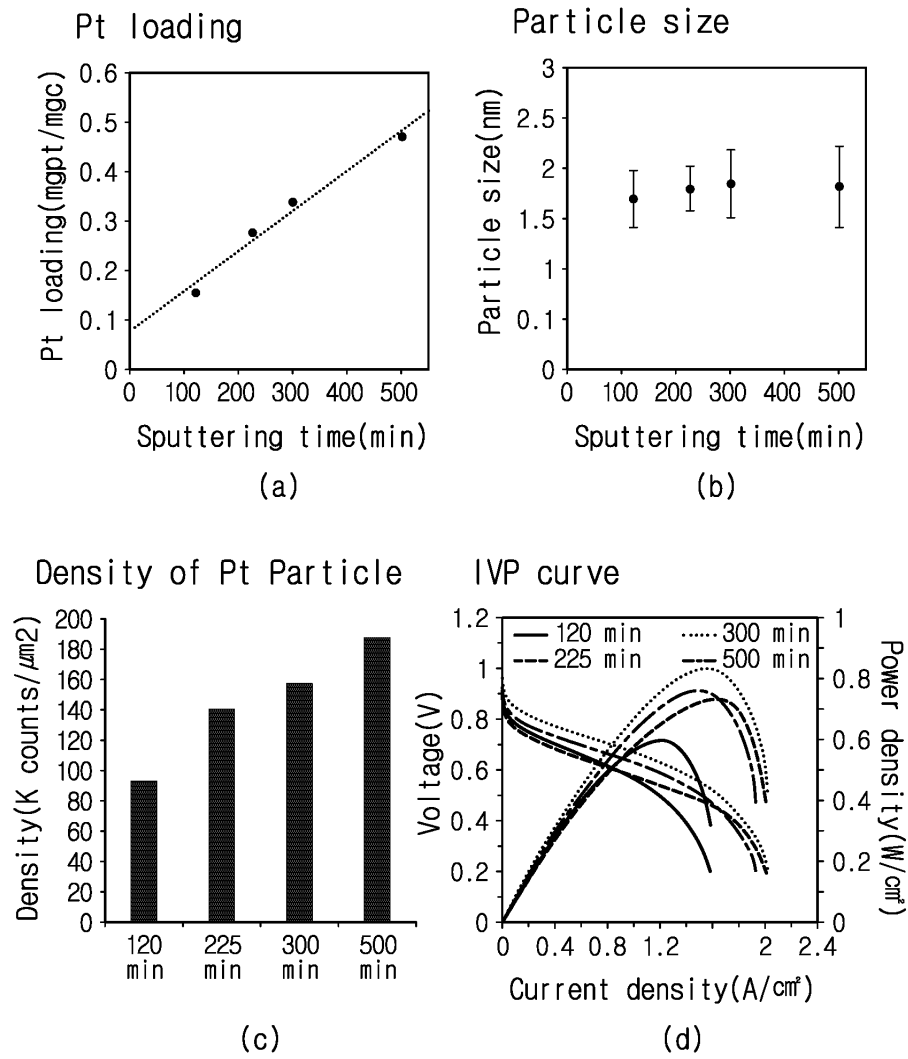
(c)

500 min

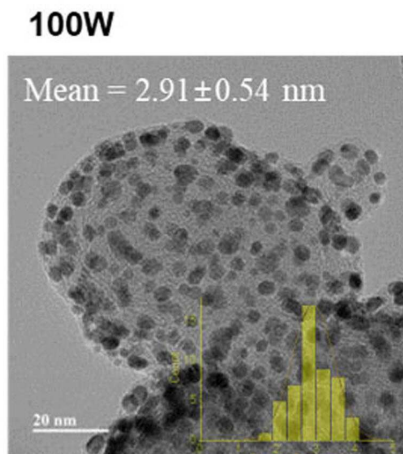


(d)

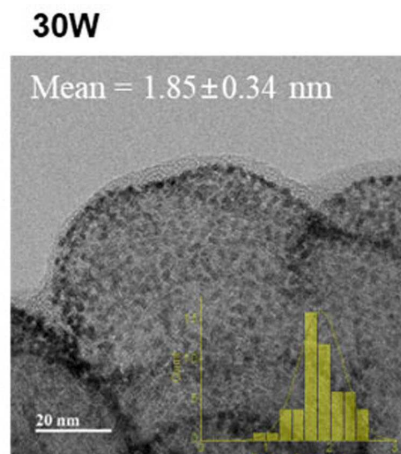
도면6



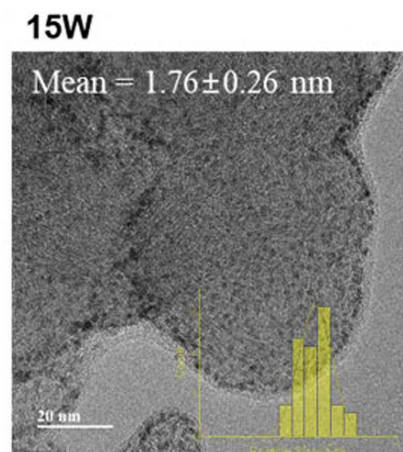
도면7



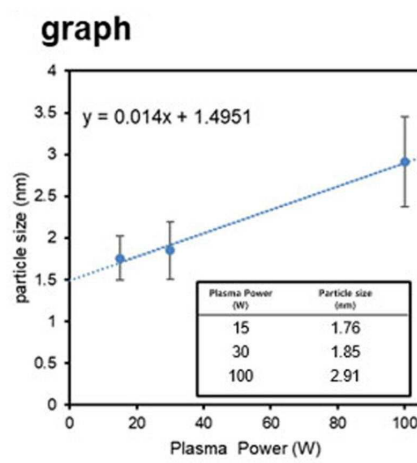
(a)



(b)

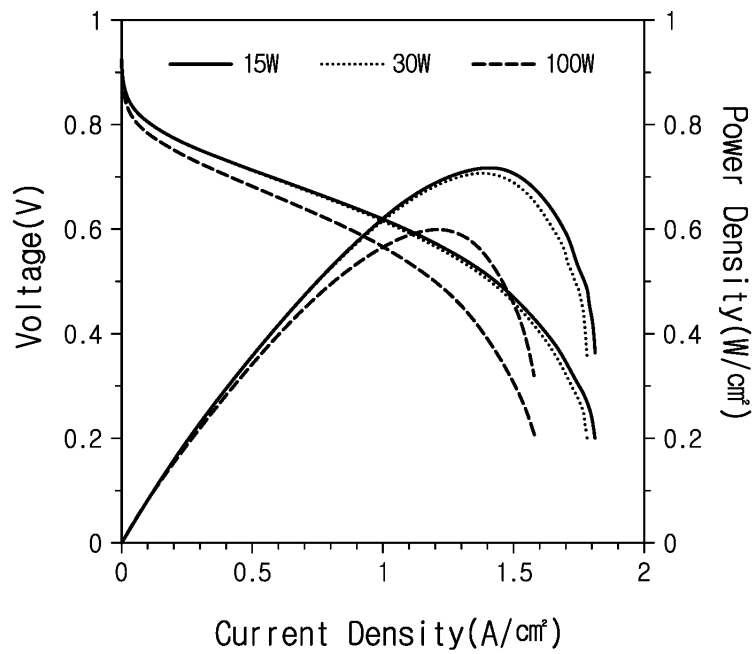


(c)

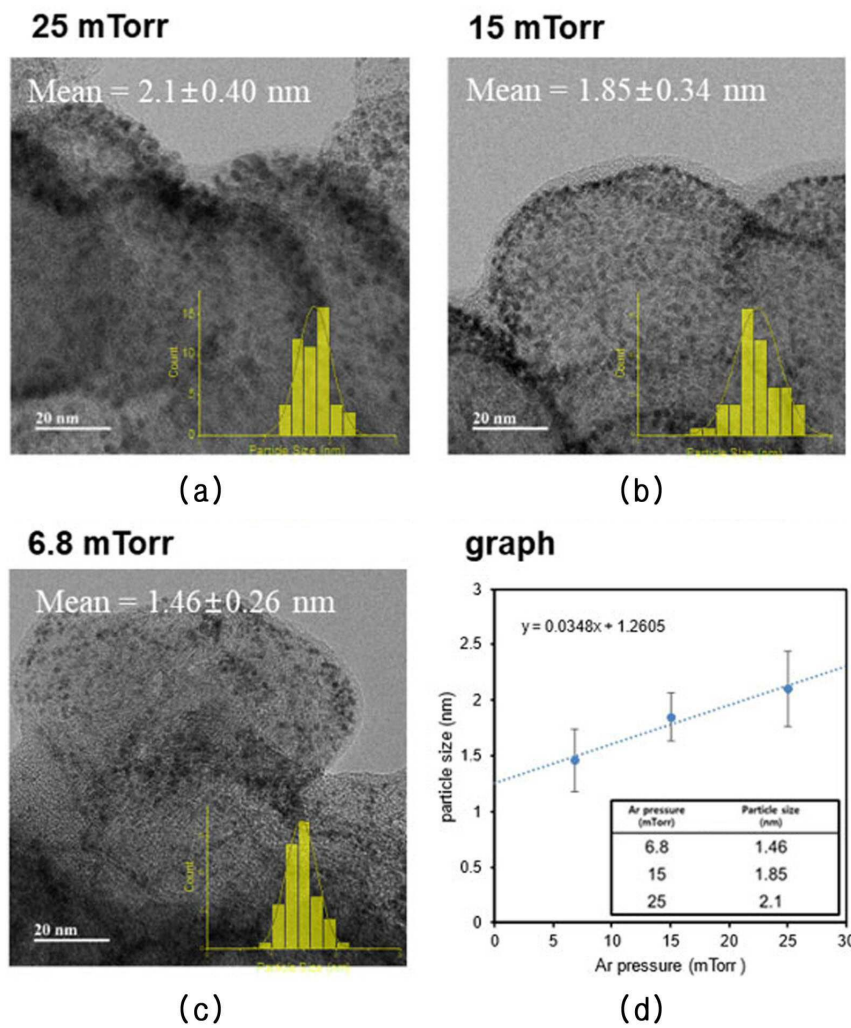


(d)

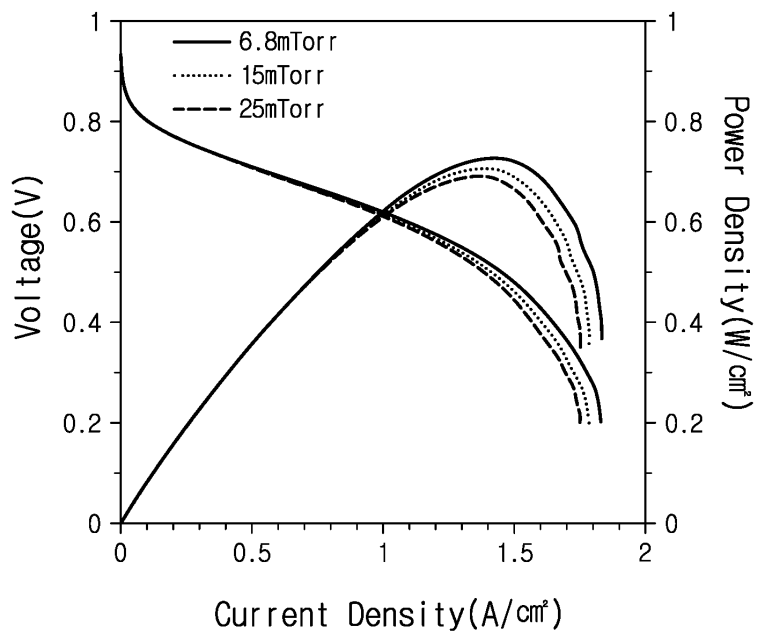
도면8



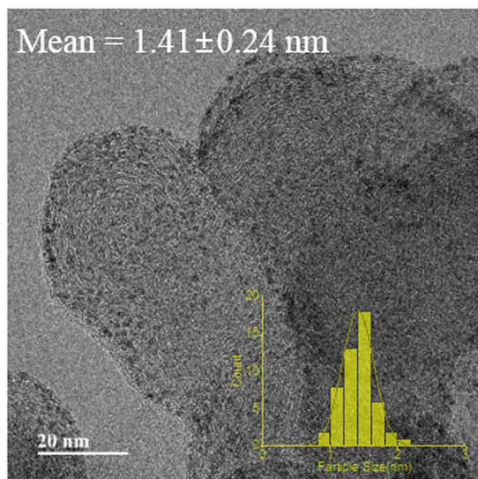
도면9



도면10



도면11



도면12

