

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0145973
(43) 공개일자 2022년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/02 (2006.01) B01J 21/18 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01) B01J 23/44 (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) B01J 23/50 (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01) B01J 23/745 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01) B01J 35/00 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/0203 (2013.01)
B01J 21/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0052208

(22) 출원일자 2021년04월22일

심사청구일자 2021년04월22일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

권오중

인천광역시 연수구 컨벤시아대로274번길 55, 210
4동 2301호

이도현

인천광역시 연수구 샘말로 105-7, 202호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

차준용

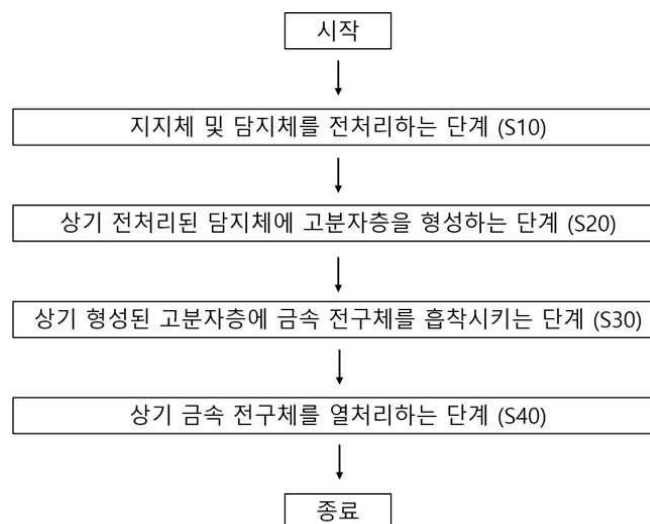
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 지지체 위 고분자층 형성을 이용한 탄소겔질을 가진 금속 나노입자의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고분자층과 금속 전구체를 이용한 탄소겔질을 포함하는 금속 나노입자의 제조방법 및 상기 제조방법에 의해 제조된 탄소겔질을 포함하는 금속 나노입자에 관한 것으로서, 직접적인 열환원 공정을 통해 금속 전구체의 환원과 탄소겔질의 형성을 동시에 일어나도록 할 수 있으므로 겔질이 균일한 두께의 탄소겔질을 제조할 수 있고 이로 인해 나노입자의 응집 및 전이금속의 용출을 효과적으로 막을 수 있다. 이는 기존에 나뉘어있던 나노입자의 형성과 탄소겔질의 형성을 일원화시켜 공정을 단순히 합과 동시에 형성된 탄소겔질이 나노입자의 안정성을 높여 촉매로서 높은 내구성을 확보할 수 있도록 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/42 (2013.01)
B01J 23/44 (2013.01)
B01J 23/462 (2013.01)
B01J 23/468 (2013.01)
B01J 23/50 (2013.01)
B01J 23/72 (2013.01)
B01J 23/755 (2013.01)
B01J 35/0086 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)

(72) 발명자

김영광

인천광역시 계양구 주부토로363번길 28, 201동 410호

트영 띠옸 썩

인천광역시 연수구 아카데미로 119 인천대학교 생활원 B동 902호

후인 티 빛 옹옥

인천광역시 연수구 아카데미로 119 인천대학교 생활원

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711130705
과제번호	2021R1A2C2003397
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	전기화학 반응을 위한 금속 나노 입자의 탄소 캡슐화
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인천대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

지지체 또는 담지체를 전처리하는 단계;

상기 전처리된 지지체 또는 담지체에 고분자층을 형성하는 단계;

상기 고분자층에 금속 전구체를 흡착시키는 단계; 및

상기 흡착된 금속 전구체를 열처리하는 단계를 포함하는 탄소겔질을 가진 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 지지체 또는 담지체는 탄소나노구(Carbon nanosphere), 탄소나노섬유(Carbon nanofiber; CNF), 탄소나노튜브(Carbon nanotube), 그래핀(Graphene), 금속 폼(metal foam), 금속 나노 입자, 나노선(nanofiber) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 탄소겔질을 가진 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 지지체 또는 담지체 중 탄소를 기반으로 하는 지지체 또는 담지체의 전처리는 질산, 염산, 황산 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것으로 처리하는 것인 탄소겔질을 가진 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 고분자층은 단량체를 중합시켜 형성시키는 것이고,

상기 단량체는 아닐린, 2-플루오로아닐린, 도파민, 글루코즈, 아세틸렌 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 탄소겔질을 가진 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속 전구체는 백금 금속 염, 은 금속 염, 팔라듐 금속 염, 루테튬 금속 염, 이리듐 금속 염, 구리 금속 염, 니켈 금속 염, 철 금속 염, 코발트 금속 염, 금 금속 염 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 탄소겔질을 가진 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 백금 금속 염은 육염화백금산(IV), 염화백금칼륨(II), 이염화백금(II), 사염화백금(IV), 백금(II) 아세틸 아세토네이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 탄소겔질을 가진 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 팔라듐 금속 염은 사염화팔라듐산 칼륨, 초산팔라듐(II), 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 탄소겔질을 가진 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 루테튬 금속 염은 삼염화루테튬(III), 루테튬 삼질산염(III) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 탄소껍질을 가진 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 이리듐 금속 염은 염화이리듐(I), 이염화이리듐(II), 삼염화이리듐(III) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 탄소껍질을 가진 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 구리 금속 염은 황산구리, 아세트산구리(I), 구리(II) 아세틸아세토네이트, 이염화구리(II) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 탄소껍질을 가진 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 11

제5항에 있어서,

상기 니켈 금속 염은 니켈 질산염(II), 이염화니켈(II), 황산니켈(II) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 탄소껍질을 가진 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 12

제5항에 있어서,

상기 철 금속 염은 철(II) 아세테이트(Fe(II) acetate), 철(III) 아세테이트(Fe(III) acetate), 철(II) 아세틸아세테이트(Fe(II) acetylacetonate), 철(III) 아세틸아세테이트(Fe(III) acetylacetonate) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 탄소껍질을 가진 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 13

제5항에 있어서,

상기 코발트 금속 염은 코발트(II) 아세테이트(cobalt(II) acetate), 코발트(II) 아세틸아세테이트(cobalt(II) acetylacetonate), 코발트(III) 아세틸아세테이트(cobalt(III) acetylacetonate) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 탄소껍질을 가진 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 14

제5항에 있어서,

상기 은 금속 염은 은(I) 질산염, 은(I) 아세틸아세토네이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 탄소껍질을 가진 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 15

제5항에 있어서,

상기 금 금속 염은 삼염화금(III), 사염화금수소산, 금(III) 질산염 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 탄소껍질을 가진 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 열처리 온도 범위가 180~1500℃, 승온속도 0.1~100℃/min의 조건으로 처리되는 것인 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 열처리하는 아르곤(Ar), 질소(N₂), 수소(H₂) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 분위기에서 처리되고, 산소(O₂)는 포함되지 않는 것인 탄소겟질을 가진 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 18

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 것으로서, 탄소겟질을 포함하는 것인 금속 촉매.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 금속 촉매는 두 가지 이상으로 이루어진 합금 촉매를 포함하는 금속 촉매.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 고분자층 형성과 이를 이용한 탄소겟질을 가진 금속 나노입자 제조방법 및 상기 제조방법에 의해 합성된 탄소겟질을 갖는 금속 나노입자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속 나노입자는 같은 부피의 금속보다 더 큰 표면적을 가지며 일반 금속 상태일 때와는 다른 촉매특성을 보여준다. 이런 금속 나노입자는 연료전지, 수전해, 배터리, 태양전지 등 여러 분야에서 사용되고 있으며 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 대표적인 적용 분야인 연료전지는 수소의 산화반응과 산소의 환원반응을 통한 전자이동을 이용하여 전기를 생산하는 기술로 친환경적이고 소음이 적은 기술이다. 특히 고분자 전해질막 연료전지는 저온 구동이 가능하고 높은 에너지 밀도를 가진다는 특징 때문에 휴대기기와 차량에 사용될 수 있는 가능성을 보여주고 있으며, 실제로 친환경 자동차 제작에 성공하여 이미 상용화하는 과정에 있다. 연료전지가 저온에서 구동하기 위해서는 낮은 온도에서도 반응이 자발적으로 일어나야 하는데 그러기 위해서는 촉매가 필요하다. 촉매의 표면적은 활성으로 직결되며, 이를 위해 크기가 작은 금속 나노입자가 촉매로 사용되고 있다.

[0003] 연료전지 구동 중 촉매는 가혹 조건에 노출되게 되며, 따라서 나노입자들이 용출되어 근처의 나노입자에 다시 재환원되거나 Ostwald ripening으로 인하여 나노입자끼리 뭉치는 현상이 발생하여 나노입자의 크기가 커진다. 이는 표면적의 감소를 야기하여 활성감소를 일으킨다. 특히, 나노입자의 크기가 작을수록 표면에너지가 크기 때문에 촉매의 표면적 감소가 더 심하게 일어나는데, 이런 문제를 방지하기 위해 여러 가지 방법들이 제시되어 왔으며 그 중 하나는 이중원소 겹질을 형성하는 것이다. 대표적으로 탄소겟질을 나노입자에 적용하는 방법이 있다. 이 방법은 많은 연구에서 증명된 방법으로, 탄소겟질이 나노입자를 물리적으로 감싸고 있는 형태로 존재하여, 연료전지 구동 중 탄소겟질이 중심에 있는 금속입자의 용출이나 금속입자 간의 뭉침을 막아준다.

[0004] 탄소겟질 형성에 대한 선행 연구들은 모두 복잡한 공정을 통해 이중원소 겹질을 형성하고 있다. 대표적으로 i) 나노입자를 합성한 후 그 위에 ii) 고분자층을 형성하고 iii) 열처리를 통해 탄화시키는 과정을 통하는 방법이 있다. 이런 방법은 여러 단계의 공정이 필요하고 복잡할 뿐만 아니라 나노입자 위 고분자의 코팅이 고르게 일어나지 않기 때문에 실제로 적용하기에는 많은 어려움이 존재한다. 또한 탄소 겹질 형성 시, 높은 열처리 온도로 인하여 먼저 합성된 나노입자들끼리 뭉치거나 균일하게 담지되어 있지 않는 경우도 존재한다.

선행기술문헌**특허문헌**

[0005] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1828175호

비특허문헌

- [0006] (비특허문헌 0001) M. Karuppannan, Y. Kim, S. Gok, E. Lee, J. Y. Hwang, J.-H. Jang, Y.-H. Cho, T. Lim, Y.-E. Sung, O. J. Kwon, Energy Environ. Sci., 2019, 12, 2820-2829.
- (비특허문헌 0002) D. Y. Chung, S. W. Jun, G. Yoon, S. G. Kwon, D. Y. Shin, P. Seo, J. M. Yoo, H. Shin, Y.-H. Chung, H. Kim, B. S. Mun, K.-S. Lee, N.-S. Lee, S. J. Yoo, D.-H. Lim, K. Kang, Y.-E. Sung, T. Hyeon, J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 15478-15485

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 구체적인 목적은 아래와 같다.
- [0008] 본 발명은 공정을 간단히 하면서도 쉽게 탄소겉질에 감싸인 금속 나노입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0009] 또한, 본 발명은 상기 제조 방법에 의하여 제조된, 얇은 두께의 탄소겉질로 덮인 금속 나노입자를 균일하게 합성하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 보다 분명해질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 일 실시예 따른 금속 나노입자의 제조방법은 담지체 또는 지지체 위에 고분자층을 형성하는 단계, 형성된 고분자층에 금속 전구체를 흡착하는 단계, 형성된 고분자층과 흡착된 금속 전구체를 열처리하는 단계를 포함한다.
- [0012] 상기 담지체 또는 지지체는 탄소나노구(Carbon nanosphere), 탄소나노섬유(Carbon nanofiber; CNF), 탄소나노튜브(Carbon nanotube), 그래핀(Graphene) 등 탄소 지지체와 기타 금속 폼(metal foam), 금속 나노 입자 및 나노선(nanofiber) 등 그 물질에 제한을 받지 않고 넓은 표면적을 가진 다양한 물질 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0013] 상기 고분자층은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아닐린, 아세틸렌, 폴리에틸렌, 폴리에스테르, 나일론, 폴리카보네이트, 폴리비닐리덴, 폴리아크릴산, 셀룰로오스, 폴리아크릴, 폴리우레탄, 폴리테트라플로로에틸렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0014] 상기 금속 전구체는 백금 금속 염, 팔라듐 금속 염, 루테튬 금속 염, 이리듐 금속 염, 금 금속 염, 은 금속 염, 구리 금속 염, 니켈 금속 염, 철 금속 염, 코발트 금속 염 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0015] 상기 백금 금속 염은 육염화백금산(IV), 염화백금칼륨(II), 이염화백금(II), 사염화백금(IV), 백금(II) 아세틸아세토네이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0016] 상기 팔라듐 금속 염은 육염화팔라듐산, 사염화팔라듐산 칼륨, 초산팔라듐(II), 팔라듐(II) 아세틸아세토네이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0017] 상기 철 금속 염은 철(II) 아세테이트, 철(III) 아세테이트, 철(II) 아세틸아세테이트, 철(III) 아세틸아세테이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0018] 상기 은 금속 염은 은(I) 질산염, 은(I) 아세틸아세토네이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0019] 상기 코발트 금속 염은 코발트(II) 아세테이트, 코발트(II) 아세틸아세테이트, 코발트(III) 아세틸아세테이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0020] 상기 금 금속 염은 삼염화금(III), 사염화금수소산, 금(III) 질산염 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0021] 상기 구리 금속 염은 황산구리, 아세트산구리(I), 구리(II) 아세틸아세토네이트, 이염화구리(II) 및 이들의 조

합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

- [0022] 상기 니켈 금속 염은 니켈 질산염(II), 이염화니켈(II), 황산니켈(II) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0023] 상기 이리듐 금속 염은 염화이리듐(I), 이염화이리듐(II), 삼염화이리듐(III) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0024] 상기 루테튬 금속 염은 삼염화루테튬(III), 루테튬 삼질산염(III) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0025] 상기 두 가지 이상의 금속 염들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0026] 상기 열처리하는 온도가 180~1500℃, 승온속도 0.1~100℃/min의 조건으로 처리될 수 있다.
- [0027] 상기 열처리하는 아르곤(Ar), 질소(N₂), 수소(H₂) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 분위기에서 처리될 수 있고, 산소(O₂)는 포함되지 않을 수 있다.
- [0028] 본 발명의 다른 실시예에 따른 금속 촉매는 상기 금속 나노입자의 제조방법으로 제조된 것으로서, 탄소겔질을 포함한다.
- [0029] 상기 금속 촉매는 두 가지 이상으로 이루어진 합금 촉매를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0030] 탄소겔질을 가진 금속 나노입자 합성 시 나노입자의 형성과정과 탄소겔질의 형성과정이 분리되어 있는 방법 및 백금-아닐린 금속 착물을 이용하여 백금에만 한정되는 기본 방법과 달리, 본 발명은 고분자 위 금속 전구체를 흡착시키고 열처리하는 공정만을 통해 탄소겔질 형성과 다양한 금속 나노입자 합성을 동시에 진행할 수 있다는 특징이 있다. 또한, 이 과정에서 환원제나 계면활성제 등이 추가로 필요하지 않기 때문에 환원제나 계면활성제의 제거 과정이나 분리 과정 같은 불필요한 과정이 생략될 수 있다.
- [0031] 또한 각각의 나노입자가 탄소겔질로 싸여 있기 때문에, 합성 시 발생하는 나노입자의 겹침이나 뭉침 현상이 줄어들고 나노입자가 균일하게 담지체 위에 담지될 수 있다. 추가적으로 탄소겔질은 연료전지 등의 구동 시 발생하는 나노입자의 뭉침현상 및 금속의 용출을 막아주어 높은 안정성 및 내구성을 확보하게 한다.
- [0032] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 다양한 담지체 위 고분자층 형성을 이용하여 탄소겔질을 갖는 금속 나노입자 형성방법을 간략하게 나타낸 흐름도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 실시예에 따라 제조된, 탄소겔질을 포함하는 금속 나노입자의 TEM image를 나타낸 도이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 실시예에 따라 제조된, 탄소겔질을 포함하는 백금 나노입자의 순환 전압 전류법 측정 결과와 산소환원반응을 보기 위한 선형 훔음 전압 전류법 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 실시예에 따라 제조된, 탄소겔질을 포함하는 백금-철 합금 나노입자의 순환 전압 전류법 측정 결과와 산소환원반응을 보기 위한 선형 훔음 전압 전류법 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 실시예에 따라 제조된, 탄소겔질을 포함하는 니켈 나노입자와 탄소담지체 위에 담지된 상용 니켈 나노입자의 우레아(urea) 산화반응에 대하여 순환 전압 전류법 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 실시예에 따라 제조된, 탄소겔질을 포함하는 이리듐/탄소나노섬유(carbon nanofiber, CNF) 나노입자의 산소발생반응을 보기 위한 선형 훔음 전압 전류법 결과와 10 mA cm⁻²에서의 과전압을 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 본 발명에 따른 실시예에 따라 제조된, 탄소겔질을 포함하는 이리듐/티타늄 폼(Ir@CS/Ti form) 촉매의

XRD 결과와 산소발생반응을 보기 위한 선형 홀름 전압 전류법 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 자료들과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [0035] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0036] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분 및 반응 조건을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치 범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.
- [0038] 본 발명은 지지체 또는 담지체를 전처리하는 단계(S10), 상기 전처리된 지지체 또는 담지체에 고분자층을 형성하는 단계(S20) 및 상기 형성된 고분자층에 금속 전구체를 흡착시키는 단계(S30), 상기 금속 전구체를 열처리하는 단계(S40)를 포함한다.
- [0039] **상기 지지체 및 담지체를 전처리하는 단계(S10)**는 담지체가 탄소를 기반으로 할 경우 고분자층이 탄소 담지체에 잘 흡착시키기 위하여 산을 전처리하는 단계이다. 담지체가 금속일 경우 별도의 전처리는 필요하지 않다.
- [0040] 탄소 담지체는 고분자층이 잘 형성될 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 본 발명에 따른 탄소담지체는 탄소나노구(Carbon nanosphere), 탄소나노섬유(Carbon nanofiber; CNF), 탄소나노튜브(Carbon nanotube), 그래핀(Graphene) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0041] 본 발명에 따른 탄소 담지체를 산처리하기 위한 산은 질산, 염산, 황산 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것으로 처리될 수 있으며, 바람직하게는 질산일 수 있다.
- [0042] 본 발명에 따른 산처리는 탄소 담지체를 하루(24시간)동안 산용액으로 전처리할 수 있다. 또한, 바람직하게는 전처리한 탄소담지체를 산용액으로 5일 동안 재처리할 수 있다. 이 때, 재처리하는 산용액은 전처리한 산용액과 동일하거나 다를 수 있고, 바람직하게는 전처리한 산용액과 동일할 수 있다. 그 후, 재처리한 탄소 담지체를 증류수로 씻어준 후 건조시킬 수 있다.
- [0044] **상기 전처리된 담지체에 고분자층을 형성하는 단계(S20)**는 본 발명에 따라 전처리 및 재처리를 거친 탄소 담지체에 고분자층을 형성하는 단계이다.
- [0045] 본 발명에 따른 고분자층은 단량체의 중합을 통해 고분자를 형성하는 단계로 바람직하게는 아닐린 단량체와 산화제인 과황산암모늄의 혼합을 통해 형성할 수 있다. 아닐린 단량체를 희석된 염산용액에 탄소 담지체와 함께 넣고 분산시킨 후 산화제를 넣어 중합시킨다.
- [0046] 본 발명에 따른 아닐린 단량체는 아미노기(amine group)를 가지는 벤젠 고리(benzene ring)를 가진 물질을 의미하며, 경우에 따라 아닐린에 벤젠 고리 또는 알킬 사슬(alkyl chain)이 추가된 물질을 사용할 수도 있다. 또한, 본 발명은 탄소접질을 가진 금속 촉매를 합성하기 위한 것으로 아닐린 단량체를 대표적으로 예시하고 있지만, 아닐린 단량체 외에 피롤(pyrrole), 싸이오펜(thiophene)과 같은 고분자의 단량체들이 상기 아닐린 단량체의 대체 물질이 될 수 있다. 즉, 본 발명에서 고분자층은 아닐린 단량체 외에 질소(N)를 포함하는 단량체이면 제한 없이 사용될 수 있다.
- [0047] 또한, 본 발명의 일 실시형태에 따르면 상기 단량체의 중합을 통해 반드시 고분자층을 형성하는 것을 특징으로

한다.

- [0048] 상기 고분자층은 본 발명의 일 실시형태에서 금속 나노입자 표면에 탄소겉질을 형성하기 위한 탄소의 소스이며, 동시에 질소(N) 도핑의 소스로서 기능하는 특징이 있다.
- [0049] 이와 같이 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 고분자층이 탄소 겉질을 형성하기 위한 소스로 제공되기 때문에, 종래와 같이 금속-아닐린 복합체를 형성할 필요가 없어 백금과 같이 제한된 금속만이 가능한 종래 기술과는 달리 모든 금속 염에 적용이 가능한 장점이 있다.
- [0050] 또한, 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 고분자층이 금속 나노입자 표면에 탄소겉질을 형성하기 위한 탄소의 소스로 작용하기 때문에, 종래 기술과 같이 아닐린 모노머와 백금 금속의 복합체의 열처리에 의한 탄소겉질 형성 메카니즘과는 차이가 있다.
- [0052] **상기 형성된 고분자층에 금속 전구체를 흡착시키는 단계(S30)**는 본 발명에 따라 금속 나노입자의 소스가 될 금속 전구체를 고분자층 위에 흡착하는 단계이다.
- [0053] 본 발명에 따른 금속 전구체는 금속 이온이 열환원되어 촉매로 활용할 수 있는 금속으로서 임의의 금속 전구체를 단독으로 또는 2종 이상의 서로 다른 금속 전구체를 조합하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 전구체는 Pt, Pd, Ru, Ir, Ag, Au, Ni, Co 및 Fe 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 금속염, 바람직하게는 Pt 또는 Ir을 포함하는 금속, 예를 들어, 육염화백금산, 염화 이리듐 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있고, 더욱 더 바람직하게는 백금을 포함하는 금속, 예를 들어, 육염화백금산일 수 있다.
- [0055] **상기 금속 전구체를 열처리하는 단계(S40)**는 본 발명에 따라 흡착된 금속 전구체를 열처리하여 금속 나노입자가 형성됨과 동시에 탄소 겉질이 형성되는 단계이다.
- [0056] 본 발명에 따른 열처리는 온도가 180~1500℃, 승온 속도 0.1~100℃/min의 조건으로 처리될 수 있다. 승온 온도가 0.1℃/min 미만이면 공정 시간이 너무 길어지는 단점이 있고, 100℃/min를 초과하면 금속 전구체의 환원이 불균형해질 수 있다는 단점이 있다.
- [0057] 또한, 본 발명에 따른 열처리는 상기 온도 및 승온 속도 조건과 함께 아르곤(Ar), 질소(N₂), 수소(H₂) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 기체 분위기에서 이루어질 수 있다. 이 때, 상기 기체 분위기에서 산소(O₂)는 포함되지 않을 수 있다. 본 발명에 따른 열처리 중 기체 분위기에서 산소를 포함하지 않아야 탄소겉질이 산화되어 이산화탄소로 날아가는 현상이 일어나지 않는 특징이 있다. 바람직하게는 본 발명에 따른 열처리는 수소 기체 분위기에서 이뤄질 수 있다.
- [0058] 본 발명의 특징은 상기 열처리 공정 조건에 따른 직접적인 열환원 공정을 통해 추가의 환원제나 계면활성제 없이 금속 나노입자를 곧바로 제조할 수 있다는 것에 있다. 또한, 본 발명에 따른 열처리 공정 조건을 통해 탄소 겉질을 동시에 제조할 수 있으므로 공정의 효율을 높일 수 있을 뿐 아니라, 겉질이 균일한 탄소겉질을 제조할 수 있으므로, 합성시 금속 나노입자의 응집(agglomeration) 현상 및 연료전지 구동 시 금속입자의 용출을 효율적으로 막을 수 있어 촉매로서 우수한 내구성을 확보할 수 있다.
- [0060] 이하 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0062] **실시예**
- [0063] (S10) 1M 질산(HNO₃) 용액에서 탄소 담지체로 탄소나노섬유(Carbon nanofiber; CNF)를 24시간 동안 전처리 하였다. 그 후, 전처리한 탄소나노섬유를 85℃ 13M 질산용액으로 5일 동안 재처리 하였다. 그 다음 증류수로 씻어준 후 건조하였다.
- [0064] (S20) 상기 전처리 및 재처리를 거친 탄소나노섬유 300mg 또는 2.5 cm X 2.5 cm로 자른 티타늄 폼을 1M HCl 30 mL에 넣고 30분간 초음파를 조사한다. 이후 아닐린 단량체 52 μL, 2-플루오로아닐린 109 μL를 넣고 5분간 초

음파를 조사한 후, 과황산암모늄 0.8g을 넣고 24시간 동안 교반한다. 그 다음 증류수로 세척한 후 건조하였다. 이로써, 상기 탄소나노섬유 또는 티타늄 폼 상에는 고분자층이 형성된다.

- [0065] (S30) 상기 고분자층을 포함하는 탄소나노섬유 100mg 또는 티타늄 폼에 염화백금산(IV) 53mg를 100mL에 넣고 30분간 초음파를 조사하여 분산하였다. 이후 70 °C의 열을 가하며 건조하였다.
- [0066] 상기 과정을 팔라듐, 이리듐, 니켈, 루테튬, 및 백금-철 합금 나노입자를 형성하는 과정에도 똑같이 적용하였다.
- [0067] 상기 고분자층을 포함하는 탄소나노섬유 100mg에 옥염화팔라듐산 칼륨(IV) 50mg를 100mL에 넣고 30분간 초음파를 조사하여 분산하였다. 이후 70 °C의 열을 가하며 건조하였다.
- [0068] 상기 고분자층을 포함하는 탄소나노섬유 100mg 또는 2.5 cm X 2.5 cm 크기의 티타늄 폼에 염화이리듐(III) 31mg를 100mL에 넣고 30분간 초음파를 조사하여 분산하였다. 이후 70 °C의 열을 가하며 건조하였다.
- [0069] 상기 고분자층을 포함하는 탄소나노섬유 100mg에 아세트산니켈(III) 98mg를 100mL에 넣고 30분간 초음파를 조사하여 분산하였다. 이후 70 °C의 열을 가하며 건조하였다.
- [0070] 상기 고분자층을 포함하는 탄소나노섬유 100mg에 삼염화루테튬(III) 22mg를 100mL에 넣고 30분간 초음파를 조사하여 분산하였다. 이후 70 °C의 열을 가하며 건조하였다.
- [0071] 상기 고분자층을 포함하는 탄소나노섬유 100mg에 염화백금산(IV) 53mg과 아세트산철 62.3mg를 100mL에 넣고 30분간 초음파를 조사하여 분산하였다. 이후 70 °C의 열을 가하며 건조하였다.
- [0072] (S40) 상기 금속염들이 흡착된 탄소나노섬유 또는 티타늄폼을 N₂ 분위기에서 3°C/min로 900°C까지 승온시킨 다음, 900°C에서 1시간 동안 열처리하였다.

[0074] 실험예 1 - 탄소겔질을 포함하는 금속 나노입자 확인

- [0075] - TEM image : 도 2에 나타난 바와 같이, TEM 이미지 관찰 결과, 탄소나노섬유 담지체 위에 고르게 분포한 탄소 겔질 및 이를 포함하는 백금 나노입자, 팔라듐 나노입자, 이리듐 나노입자, 니켈 나노입자, 루테튬 나노입자, 백금-철 합금 나노입자를 확인할 수 있었다.
- [0076] 상기 탄소겔질은 상기 백금 나노입자, 팔라듐 나노입자, 이리듐 나노입자, 니켈 나노입자, 루테튬 나노입자, 백금-철 합금 나노입자 표면을 둘러싸면서 형성된다.

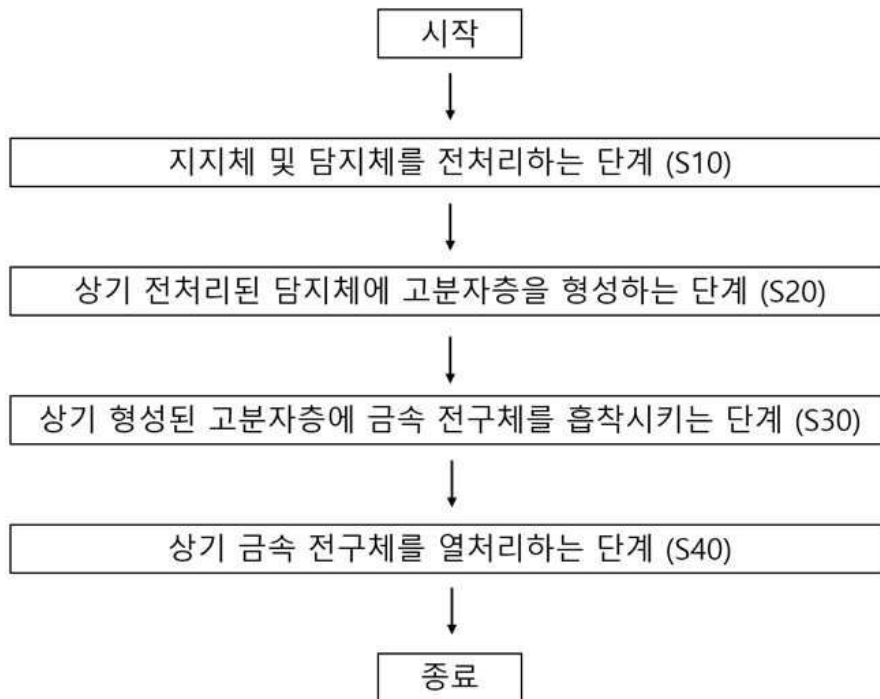
[0078] 실험예 2 - 탄소겔질을 포함하는 금속 나노입자의 전기화학 특성 분석

- [0079] (1) 전극 형성
- [0080] 전기화학 특성 분석은 삼전극 시스템으로 진행하였다. 구체적으로, 작업전극으로 Glassy Carbon Electrode(GCE; 0.196 cm²), 상대전극으로 Graphite Rod, 기준전극으로 Ag/AgCl 전극을 사용하였다. 탄소겔질을 포함하는 금속 나노입자(백금, 이리듐, 니켈, 백금-철 합금), 내피온(Nafion), 에탄올(EtOH)를 섞고 30분간 초음파를 조사하여, 촉매 잉크 슬러리(ink slurry)를 준비하였다. 작업전극(GCE) 위에 만들어진 촉매 잉크 슬러리(ink slurry)를 올린 후 건조하였다.
- [0081] (2) 백금, 백금-철 합금 나노입자의 산소환원반응 확인
- [0082] 순환 전압 전류법(Cyclic voltammetry; CV)는 0.1M HClO₄ 지지 전해질 용액 내에서 0.05 V (vs. RHE)와 1.0 V (vs. RHE) 사이에서 20 mV/s의 주사 속도로 측정하였고, 선형 훔음 전압 전류법(Linear sweep voltammetry; LVS)는 같은 용액 내에서 0.05 V → 1.05 V (vs. RHE)로 10 mV/s의 주사속도로 측정하였다.
- [0083] 도 3에 나타난 바와 같이, 탄소겔질을 포함하는 백금 나노입자의 순환 전압 전류법(Cyclic voltammetry; CV)을 분석한 결과, 상용 Pt/C 촉매와 같이 수소 탈, 흡착과 OH⁻ 이온 탈, 흡착에 해당하는 전류가 관측되었다.

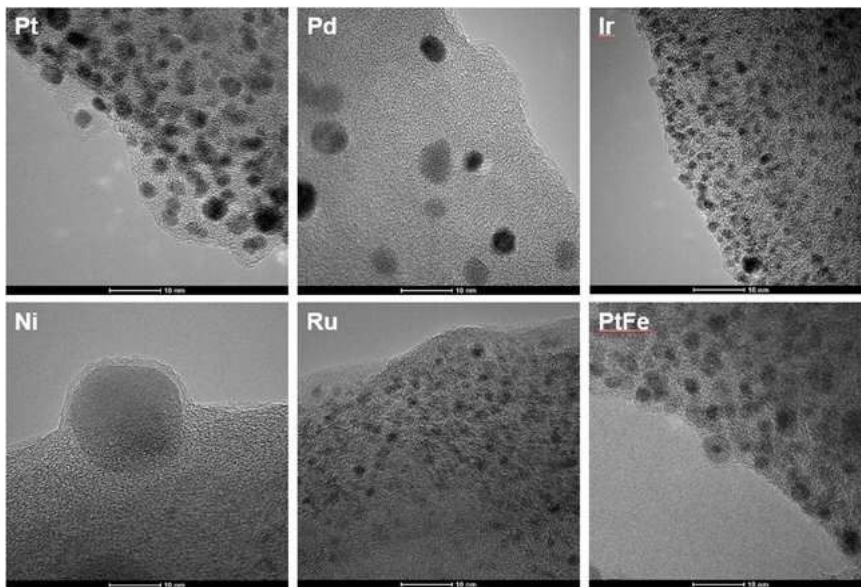
- [0084] 또한, 선형 훑음 전압 전류법(Linear sweep voltammetry; LVS)을 분석한 결과, 산소 환원 반응에 대하여 Pt/C와 비슷한 반파전위(half wave potential)를 보이며 탄소겔질이 있음에도 백금과 동일한 활성을 보여주었다.
- [0085] 도 4에 나타난 바와 같이, 탄소겔질을 포함하는 백금-철 나노입자의 순환 전압 전류법(Cyclic voltammetry; CV)을 분석한 결과, 상용 Pt/C 촉매와 같이 수소 탈, 흡착과 OH⁻ 이온 탈, 흡착에 해당하는 전류가 관측되었음을 확인했다.
- [0086] 또한, 선형 훑음 전압 전류법(Linear sweep voltammetry; LVS)을 분석한 결과, 환원전류에 해당하는 전류가 측정되었음을 확인했고, 상용 Pt/C의 반파전위와 비교하여 백금-철 나노입자의 반파전위가 더 양극전위에 존재하고 있음을 확인했다. 이는 백금이 철과의 합금형태로 존재하여 산소환원반응 촉매로서 더 높은 활성을 보이고 있음을 나타낸다.
- [0087] (3) 니켈 나노입자의 요소산화반응 확인
- [0088] 순환 전압 전류법(Cyclic voltammetry; CV) 결과는 1M KOH 지지전해질 용액 내에서 1.0 V (vs. RHE)와 1.6 V (vs. RHE) 사이에서 100 mV/s의 주사 속도로 측정하였다.
- [0089] 도 5에 나타난 바와 같이, 탄소겔질을 포함하는 니켈 나노입자의 순환 전압 전류법(Cyclic voltammetry; CV)을 분석한 결과, 요소가 산화될 때 발생하는 최대 전류가 요소 1M 기준, 상용 Ni/C는 12 mA/cm² 인데 반해 탄소겔질을 포함한 니켈 나노입자의 최대전류는 20 mA/cm²로 더 높은 요소산화전류를 보여주었다. 이는 탄소겔질이 존재함에도 Ni 활성이 그대로 유지됨을 나타내고 있다.
- [0090] (4) 이리듐 나노입자의 산소발생반응 확인
- [0091] 선형 훑음 전압 전류법(Linear sweep voltammetry; LVS) 결과는 0.1M HClO₄ 지지전해질 용액 내에서 1.2 V → 2.0 V (vs. RHE)로 5 mV/s의 주사속도로 측정하였다.
- [0092] 도 6에 나타난 바와 같이, 선형 훑음 전압 전류법(Linear sweep voltammetry; LVS)을 분석한 결과, 탄소겔질을 포함하는 이리듐 나노입자의 산소의 산화전류가 확인됐고 10 mA/cm²에서의 과전압이 370.15 mV인 것을 확인했다. 이는 탄소겔질을 포함하는 이리듐 나노입자가 상용 산화이리듐 촉매와 비슷한 산소발생반응 활성을 갖는 것을 보여준다.
- [0094] **실험예 3 - 티타늄 폼 위 탄소겔질을 포함하는 이리듐 나노입자 확인 및 전기화학 특성 분석**
- [0095] - XRD 분석: 도 7에 나타난 바와 같이, XRD 분석 결과, 티타늄 폼 위에 이리듐 나노입자가 형성된 것을 확인했다.
- [0096] - 전기화학 특성 분석: 기존 티타늄 폼의 경우 산소발생반응을 위한 촉매활성이 없어서 전류가 0에 가까운 것에 반해, 탄소겔질이 포함된 이리듐 나노입자가 담지된 촉매의 경우 산소발생반응에 해당하는 산화전류가 발생하고 10 mA/cm²에서의 과전압이 257.45 mV인 것을 확인했다. 이를 통해 티타늄 폼 위에 이리듐이 흡착된 것을 간접적으로 확인했다.
- [0098] 이상에서 설명한 본 발명은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위내에서 여러 가지 치환, 변경이 가능하므로 전술한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

도면

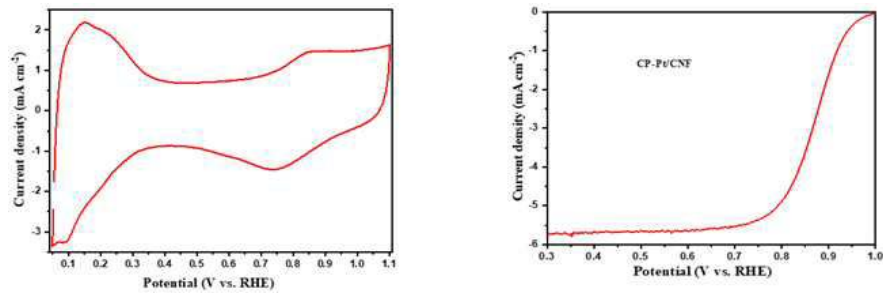
도면1



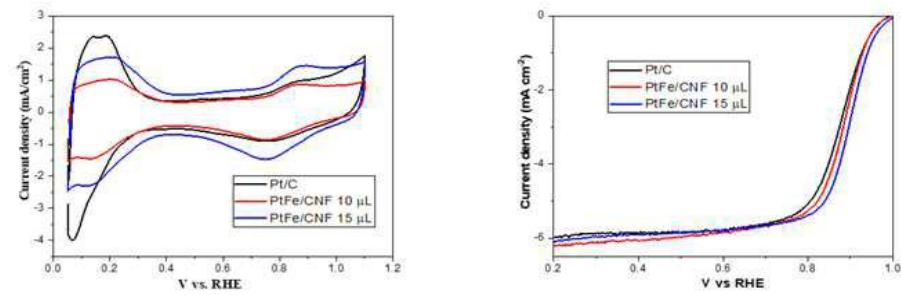
도면2



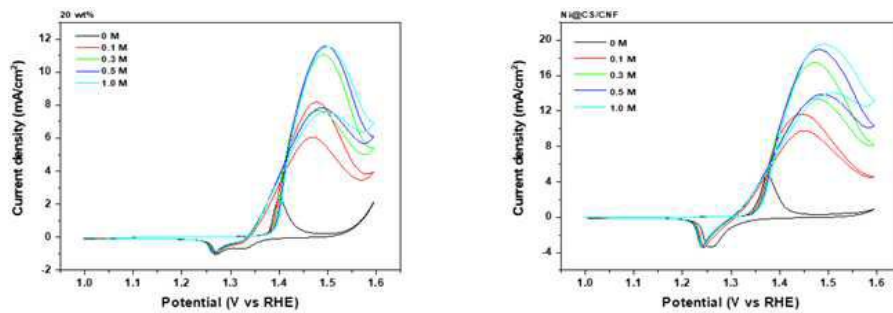
도면3



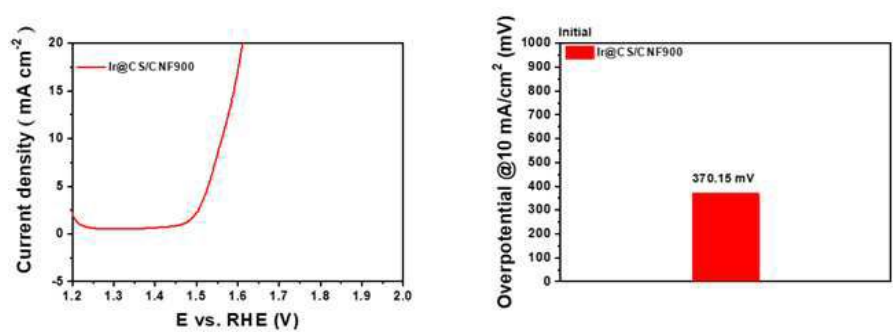
도면4



도면5



도면6



도면7

