



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월07일
 (11) 등록번호 10-1446318
 (24) 등록일자 2014년09월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B82B 1/00 (2006.01) C23C 14/24 (2006.01)
 H01M 4/90 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0054309
 (22) 출원일자 2012년05월22일
 심사청구일자 2012년05월22일
 (65) 공개번호 10-2013-0130470
 (43) 공개일자 2013년12월02일
 (56) 선행기술조사문헌
 Esmailifar, A. et al. Energy. 2010, Vol. 35,
 pp. 3941-3957*
 Kou, R. et al. Journal of the American
 Chemical Society. 2011, Vol. 13, pp.
 2541-2547*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국생산기술연구원
 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89
 (72) 발명자
 최한신
 인천 연수구 갯벌로 156, 123동 402호 (송도동,
 송도웰카운티1단지아파트)
 주혜숙
 서울 강남구 양재대로55길 10, 101동 1513호 (일
 원동, 수서1단지에스에이치빌)
 한철웅
 충남 천안시 서북구 성환읍 울금1길 221-34, 106
 동 705호 (두진그린힐아파트)
 (74) 대리인
 특허법인명인

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 이진홍

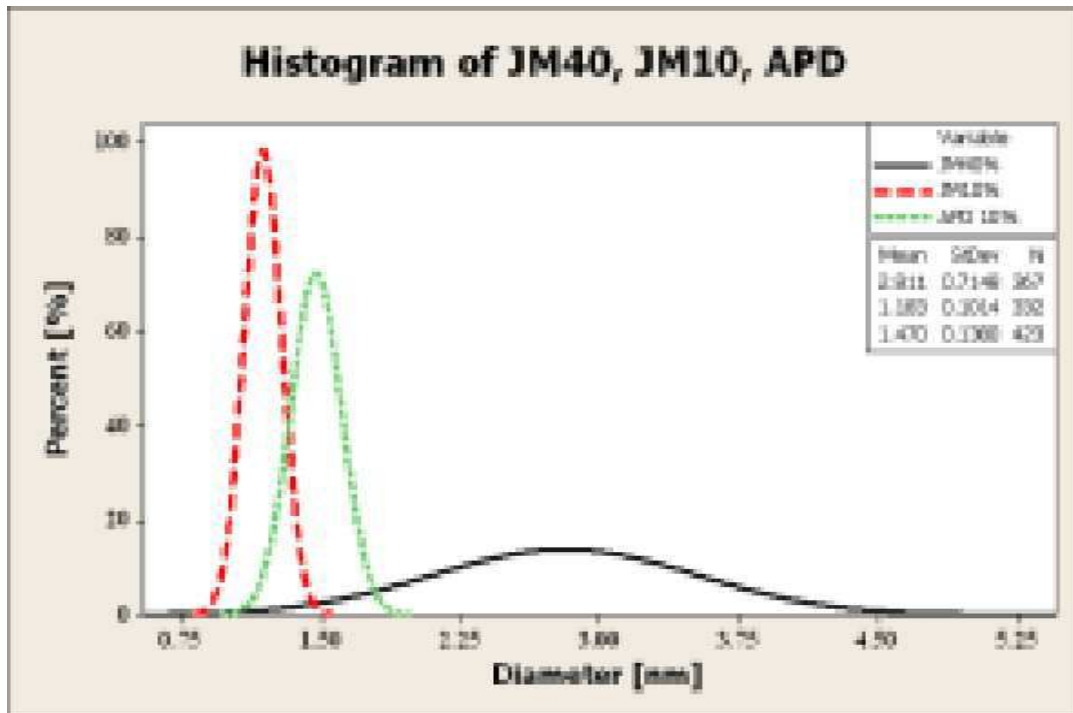
(54) 발명의 명칭 **고기능성 복합 나노입자 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 나노입자로 이루어지는 지지체와, 물리기상증착 공정을 통해 기화된 후 지지체 입자 표면에서 응축되는 제1상 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 고기능성 복합 나노입자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

이러한 본 발명에 의하면, 습식공정 대신 물리기상증착 공정을 사용하여 경제성 및 공정 재현성이 높으면서 유해한 화학물질의 배출이 발생하지 않는 친환경적인 복합 나노입자를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1d



특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

나노입자로 이루어지는 지지체;

지지체의 표면적을 넓히기 위해 지지체 입자 표면에 물리기상증착 공정을 통해 증착되는 제2상 나노입자;

제2상 나노입자 부착 지지체 표면에 물리기상증착 공정을 통해 증착되는 제1상 나노입자;

를 포함하며,

상기 지지체는 탄소 입자로 이루어지고,

상기 제2상 소재는 전도성 세라믹 소재로 이루어지며, 기화된 전도성 세라믹 소재가 탄소 입자 표면에서 나노입자로 응축되어 전도성 세라믹 소재/C 구조를 형성하고,

상기 제1상 소재는 백금으로 이루어지고, 기화된 백금이 전도성 세라믹 소재/C 표면에서 나노입자로 응축되어 Pt-전도성 세라믹 소재/C 구조의 연료전지용 촉매를 형성하는 것을 특징으로 하는 복합 나노입자.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 전도성 세라믹 소재 중 인듐-주석 산화물인 것을 특징으로 하는 복합 나노입자.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

제2상 소재를 물리기상증착 공정을 통해 기화시키는 단계;

나노입자로 이루어지는 지지체 표면에서 기화된 제2상 소재가 나노입자로 응축되어 제2상 나노입자 부착 지지체가 형성되는 단계;

제1상 소재를 물리기상증착 공정을 통해 기화시키는 단계;

기화된 제1상 소재가 제2상 나노입자 부착 지지체 표면에서 나노입자로 응축되는 단계;

를 포함하며,

상기 지지체는 탄소 입자로 이루어지고,

상기 제2상 소재는 전도성 세라믹 소재로 이루어지며, 기화된 전도성 세라믹 소재가 탄소 입자 표면에서 나노입자로 응축되어 전도성 세라믹 소재/C 구조의 지지체를 형성하고;

상기 제1상 소재는 백금 소재로 이루어지고, 기화된 백금이 전도성 세라믹 소재/C 지지체 표면에서 나노 입자로 응축되어 Pt-전도성 세라믹 소재/C 구조의 연료전지용 촉매를 형성하는 것을 특징으로 하는 복합 나노입자 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고기능성 복합 나노입자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 물리기상 증착 공정을 통해 제1상 소재를 나노 지지체 표면에서 응축시키는 방식으로 제조되는 고기능성 복합 나노입자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 나노입자는 소위 크기 효과(size effects)에 의해서 전혀 새로운 물성이 나타나게 되며, 이를 공학적인 측면과 산업적인 측면에서 응용하고자 하는 연구개발활동이 활발히 진행되고 있다. 기존의 나노입자는 순물질이나 합금 나노입자에 대한 현상적인 연구가 주를 이루었으나, 복합구조의 나노입자(nano-attached particles)를 통해서 다양한 산업 니즈에 대응하는 신소재를 개발할 필요성이 제기되고 있다.

- [0003] 기존의 나노입자가 주로 복잡한 다단계 습식공정을 기초로 제조되고 있어서, 경제성이나 공정의 재현성이 상대적으로 낮고, 공정과정에서 유해한 화학물질의 배출이 발생하는 문제점이 있었다. 따라서, 경제적이면서도 친환경적인 제조방법에 따른 복합 나노입자의 제조방법에 대한 기술 개발이 요구되고 있다.
- [0004] 이러한 나노입자에 대한 기술은 주로 촉매용 나노입자, 연마상, 그리고 희토류 형광물질 등에 적용이 가능하다.
- [0005] 촉매 소재의 경우 다양한 산업에서 적용된다. 대표적으로 연료전지에 사용되는 백금 촉매를 예로 들 수 있다. 고분자 연료전지는 기본적으로 수소 산화반응과 산소 환원반응이 백금을 촉매로 발생하게 되며, 촉매반응 자체와 촉매반응 속도 및 촉매의 안정성이 MEA 및 스택의 성능을 결정짓게 되므로 연료전지의 성능, 경제성과 내구성이 백금에 크게 의존한다고 볼 수 있다. 현재까지 백금 촉매에 관해 상당한 기술적 발전이 이루어져 왔지만 여전히 산업화에 있어 해결되어야 할 문제점이 많이 있는데, 특히 백금 사용량 저감을 통한 경제성 확보, 고밀도 출력을 통한 경박단소화 및 사용과정에서의 내구성이 동시에 만족될 수 있는 기술 개발이 절실하다.
- [0006] 백금 사용량 저감을 위한 백금 촉매 관련연구는 백금의 촉매반응 특성과 사용 중 백금촉매의 열화기구에 기초하고 있다. 즉, 촉매반응을 더욱 활성화하거나 비 백금계 원소를 이용하여 촉매반응을 구현하는 방법, 그리고 열화현상을 억제하는 방법이 백금의 사용량을 저감하는 근간이 된다. 촉매반응 활성을 높이기 위해서는 입자 미세화와 입도분포 제어기술을 향상시킬 필요가 있다. 종래의 침전환원법에 의한 Pt/C 나노촉매의 경우, 탄소(carbon black) 표면 내 백금의 함량이 증가함에 따라서 백금의 평균 입도가 커지고 입도 분포가 넓어지면서, 백금의 장입량 증가에 따른 ESA 증가가 효과적이지 못하다는 문제가 있다. 이는 백금 장입량의 증가에 따른 나노입자의 입도와 입도 분포 제어가 효과적이지 못하다는 것을 나타낸다.
- [0007] 백금의 열화반응은 백금 자체의 열화와 지지체의 열화가 원인이 된다. 고분자 전해질 연료전지의 경우, 강한 산성, 높은 전류와 전압구배, 산화성 분위기 등 백금의 용해가 발생할 수 있는 극심한 환경이 만들어진다. 백금의 열화는 백금의 용해와, 용해된 백금이 다른 백금입자와 성장하거나, 혹은 전극과 고분자 전해질 계면이나 고분자 전해질 내에 백금이 형성되는 백금 손실의 형태를 나타낸다. 또한 천연가스를 개질한 연료를 사용하는 경우, 개질된 연료 내의 일산화탄소가 백금촉매의 피독(CO poisoning)을 유발하면 촉매의 활성이 저하되는 문제가 있다. 즉, 백금은 일산화탄소와 강한 결합을 하는 특성을 가지고 있어서, 연료가스 내 일산화탄소가 함유되는 경우 수소의 산화반응의 촉매효율이 감소하게 된다. 탄소 지지체의 경우, 지지체의 표면에서 발생하는 탄소의 산화반응을 통한 손실은 지지체 표면에 분산-고착된 백금입자의 분리를 유발하게 되고, 지지체로부터 분리된 백금입자는 촉매반응을 유발하지 못하게 되어 실질적으로 백금손실을 유발하게 된다.
- [0008] 백금계 촉매 기술은 백금 사용량 저감 기술과 백금을 전면적으로 대체할 수 있는 비백금계 촉매소재 기술의 개발로 구분할 수 있다. 비백금계 촉매의 경우 대표적으로 Metal (Fe, Co)/N/C 형 촉매소재와 CoWC, MoWC 와 같은 탄화물계 촉매소재가 제시되고 있다. 그러나 전면대체 촉매소재의 경우 현재까지 성능적인 측면에서 백금에 필적한 성과를 나타내지 못하고 있다.
- [0009] 백금 사용량 저감을 위한 촉매 연구는 다양한 공정연구를 통해서 상당한 진전을 이루어 왔다. 촉매반응이 발생하는 위치가 백금촉매의 표면이라는 점에서, 백금 단위 질량당 표면적을 넓히기 위해 입자의 크기를 미세화하여 촉매반응의 표면적을 확대하는 것이 원천적인 접근방법이 된다. 그러나, 내구성 측면에서 입자가 미세화됨에 따라서 입자 성장을 위한 구동력이 증가되고 또한 백금 열화반응 역시 촉진되는 문제점이 있어, 시스템의 신뢰성 측면에서 입자 성장억제 방안과 입도 최적화가 요구된다.
- [0010] 또한 백금-전이금속 나노촉매를 통한 백금의 부분대체 및 촉매 활성향상을 통한 백금 사용량 저감 기술이 개발되고 있다. Ru은 수산화기에 대한 친환성이 높아 일산화탄소를 이산화탄소로 산화하는 특징을 가지고 있어서, 백금의 CO 피독을 억제하기 위해서 Pt-Ru 촉매가 제시되고 있으나, 문제점은 Pt와 Ru이 백금족으로 분리가 용이하지 않다는 점이 재활용 측면에서 물질회수율을 저감하는 문제가 되고 있다.
- [0011] 한편, 백금 사용량 저감을 위한 촉매소재의 연구에서, 백금 촉매의 연구와 함께 지지체(support)의 성능 향상을 위한 연구가 함께 진행되고 있다. 현재 가장 널리 사용되는 촉매 지지체는 탄소(carbon black) 지지체로 사용 중 산화에 의한 열화가 촉매 특성 저하의 주요한 요인 중의 하나이다. 탄소의 산화에 따른 백금입자의 분리는 백금의 전기적인 고립을 유발하게 되어 백금의 사용효율을 떨어뜨리는 원인이 된다. 따라서 탄소의 산화를 억제하는 탄소처리 기술, 탄소나노튜브 혹은 탄소 나노섬유를 지지체로 이용한 나노촉매 기술과, 산화티타늄, 탄화텅스텐, 산화텅스텐 등과 같은 비 탄소계 지지체를 이용하는 기술이 연구되고 있으나, 아직까지 상기 문제점을 완전히 해소할 수 있는 기술이 개발되지 못하고 있는 실정이다.

- [0012] 또한 나노입자 기술은 반도체 집적회로 제조의 필수적 공정인 CMP 공정(화학-기계 연마공정; chemical-mechanical planarization)에 적용될 수 있다. 반도체 집적회로 제조 공정에서 배선소재의 변화에 따라 최적의 연마상이 요구되는데, 이러한 CMP 공정용 연마상에는 화학적 안정성과 마모특성이 우수한 나노입자가 요구된다.
- [0013] CMP 공정에서 기계적인 연마를 담당하는 연마상은 연마 대상소재에 따라서 달라지며, 연마상의 입도와 형상에 따라서 연마속도와 연마면의 표면 특성이 달라진다. 종래에는 주로 습식공정에 의해서 연마상의 입도와 형상을 제어하는 기술이 제시되고 있으나, 연마 대상소재 및 연마공정 특성에 따라서 상이한 소재를 다른 공정으로 생산해야되는 한계가 있다.
- [0014] 아울러, 나노입자 기술은 희토류 형광물질에 적용될 수 있다.
- [0015] 형광물질 등의 원료로 사용되는 희토류 소재는 자원의 희소성과 특정 국가에 공급이 지나치게 편중되어 있어, 희토류 사용을 저감시킬 수 있는 기술 개발이 필요하다. 특히, 희토류 형광물질의 경우 고용체에 습식공정기술을 적용하여 부착하는 방법이 종래에 일반적으로 적용되고 있으나, 친환경적인 공정을 통해 지지체의 표면에 원하는 희토류 나노입자를 부착하고 이를 고용처리할 수 있는 공정기술의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명은 상기와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 경제성 및 공정 재현성이 높으면서 유효한 화학물질의 배출이 발생하지 않는 친환경적인 방법으로 제조되는 고기능성 복합 나노입자 및 그 제조방법을 제공함에 그 목적이 있다.
- [0017] 또한 본 발명은, 촉매용 나노입자, CMP 공정용 연마상 및 희토류 형광물질 등에 적용 가능한 고기능성 복합 나노입자 및 그 제조방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.
- [0018] 또한 본 발명은, 종래의 백금-탄소 복합소재에 비해 촉매특성이 개선되고, 우수한 내구성을 가지는 복합 나노구조의 촉매소재와 이를 합성할 수 있는 공정기술을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.
- [0019] 또한 본 발명은, 연마 대상소재에 관계없이 연마상의 입도와 형상을 용이하게 제어할 수 있는 CMP 공정용 연마상 소재 및 그 제조방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.
- [0020] 아울러, 본 발명은 친환경적인 공정을 통해 지지체의 표면에 원하는 희토류 나노입자를 부착하여 고용처리할 수 있는 희토류 형광물질 소재 및 그 제조방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0021] 상기와 같은 목적을 해결하기 위한 본 발명에 따른 고기능성 복합 나노입자는, 나노입자로 이루어지는 지지체와; 물리기상증착 공정을 통해 기화된 후 지지체 입자 표면에서 응축되는 제1상 나노입자;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 여기서, 상기 제1상은 백금 소재로 이루어지고, 지지체는 탄소 입자로 이루어지며, PT/C 구조의 연료전지용 촉매를 형성하도록 구성될 수 있다.
- [0023] 또한 상기 지지체는 탄소 입자로 이루어지고, 상기 제1상 소재는 탄화 텅스텐 소재로 이루어지며, WC/C 구조의 CMP 공정용 연마상을 형성하도록 구성될 수 있다.
- [0024] 또한 상기 지지체는 탄소 입자로 이루어지고, 상기 제1상 소재는 텅스텐 소재로 이루어지며, 기화된 텅스텐이 탄소 입자 표면에서 나노 입자로 응축되어 W/C 구조를 형성하고, 환원분위기에서 열처리를 통해서 상기 W/C 입자를 침탄시켜서 WC/C 구조의 CMP 공정용 연마상을 형성하도록 구성될 수 있다.
- [0025] 또한 상기 지지체는 산화텅스텐 입자로 이루어지고, 상기 제1상 소재는 희토류 금속 소재로 이루어지며, 희토류

/산화텅스텐 구조의 희토류 형광물질을 형성하도록 구성될 수 있다.

- [0026] 또한 상기 지지체는 NdFeB 분말 입자로 이루어지고, 상기 제1상 소재는 Dy 소재로 이루어지며, Dy/NdFeB 구조의 희토자석용 분말을 형성하도록 구성될 수도 있다.
- [0027] 아울러, 본 발명에 따른 고기능성 복합 나노입자는, 나노입자로 이루어지는 지지체; 지지체의 표면적을 넓히기 위해 지지체 입자 표면에 물리기상증착 공정을 통해 증착되는 제2상 나노입자; 제2상 나노입자 부착 지지체 표면에 물리기상증착 공정을 통해 증착되는 제1상 나노입자;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 여기서, 상기 지지체는 탄소 입자로 이루어지고, 상기 제2상 소재는 전도성 세라믹 소재로 이루어지며, 기화된 전도성 세라믹 소재가 탄소 입자 표면에서 나노입자로 응축되어 ITO/C 구조를 형성하고, 상기 제1상 소재는 백금으로 이루어지고, 기화된 백금이 ITO/C 표면에서 나노입자로 응축되어 Pt-ITO/C 구조의 연료전지용 촉매를 형성하도록 구성될 수 있다.
- [0029] 상기 전도성 세라믹 소재 중 인듐-주석 산화물인 것이 바람직하다.
- [0030] 또한 본 발명에 따른 고기능성 복합 나노입자 제조방법은, 제1상 소재를 물리기상증착 공정을 통해 기화시키는 단계; 나노입자로 이루어지는 지지체 표면에서 기화된 제1상 소재가 나노 입자로 응축되는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0031] 여기서, 상기 지지체는 탄소 입자로 이루어지고, 상기 제1상 소재는 백금 소재로 이루어지며, 기화된 백금이 탄소 입자 표면에서 나노 입자로 응축되어 Pt/C 구조의 연료전지용 촉매를 형성하도록 구성될 수 있다.
- [0032] 또한 기화된 백금이 탄소 입자 표면에서 나노 입자로 응축되는 과정에서 탄소 입자들이 균일하게 교반되는 것이 바람직하다.
- [0033] 그리고 상기 물리기상증착 공정은 스퍼터링, 레이저, 전자빔, 아크 중 어느 하나의 기화 공정으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0034] 한편, 상기 Pt/C 연료전지 촉매를 형성하기 위해, 물리기상증착 공정에 투입되는 백금의 담지량은 1 ~ 10 wt% 범위로 설정되는 것이 바람직하다.
- [0035] 그리고 상기 Pt/C 연료전지 촉매를 형성하기 위해, 물리기상증착 공정에 투입되는 백금의 담지량은 1 ~ 7 wt% 범위로 설정되는 것이 더욱 바람직하다.
- [0036] 또한 상기 지지체는 탄소 입자로 이루어지고, 상기 제1상 소재는 탄화 텅스텐 소재로 이루어지며, 기화된 탄화 텅스텐이 탄소 입자 표면에서 나노입자로 응축되어 WC/C 구조의 CMP 공정용 연마상을 형성하도록 구성될 수 있다.
- [0037] 그리고 본 발명에 따른 고기능성 복합 나노입자 제조방법은, 제2상 소재를 물리기상증착 공정을 통해 기화시키는 단계; 나노입자로 이루어지는 지지체 표면에서 기화된 제2상 소재가 나노입자로 응축되어 제2상 나노입자 부착 지지체가 형성되는 단계; 제1상 소재를 물리기상증착 공정을 통해 기화시키는 단계; 기화된 제1상 소재가 제2상 나노입자 부착 지지체 표면에서 나노입자로 응축되는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0038] 여기서, 상기 지지체는 탄소 입자로 이루어지고, 상기 제2상 소재는 전도성 세라믹 소재로 이루어지며, 기화된 전도성 세라믹 소재가 탄소 입자 표면에서 나노입자로 응축되어 ITO/C 구조의 지지체를 형성하고, 상기 제1상 소재는 백금 소재로 이루어지고, 기화된 백금이 ITO/C 지지체 표면에서 나노 입자로 응축되어 Pt-ITO/C 구조의 연료전지용 촉매를 형성하도록 구성될 수 있다.

발명의 효과

- [0039] 상기와 같은 구성을 가지는 본 발명에 따른 고기능성 복합 나노입자 및 그 제조방법에 의하면, 습식공정 대신 물리기상증착 공정을 사용하여 경제성 및 공정 재현성이 높으면서 유해한 화학물질의 배출이 발생하지 않는 친환경적인 복합 나노입자를 제조할 수 있다.
- [0040] 또한 본 발명에 따르면, 종래의 백금-탄소 복합소재에 비해 촉매특성이 개선되고, 우수한 내구성을 가지는 복합 나노구조의 촉매소재를 제조할 수 있다.
- [0041] 또한 본 발명에 따르면, 연마 대상소재에 관계없이 연마상의 입도와 형상을 용이하게 제어할 수 있는 CMP 공정

용 연마상 소재를 제조할 수 있다.

[0042] 또한 본 발명에 따르면, 친환경적인 공정을 통해 지지체의 표면에 원하는 희토류 나노입자를 부착하여 고용처리할 수 있는 희토류 형광물질 소재를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1a는 본 발명의 물리기상증착 공정기술을 통해 합성된 백금-탄소 나노촉매를 나타내는 사진.
 도 1b 및 도 1c는 종래기술에 따른 방식으로 합성된 J&M 10 wt% 및 40 wt%의 백금-탄소 나노촉매를 나타내는 사진.
 도 1d 및 도 1e는 상기 도 1a 내지 도 1c에 도시된 백금-탄소 나노촉매의 입자 분포와 백금 나노입자의 수밀도를 나타내는 그래프.
 도 2는 상기 도 1a의 Pt/C 나노촉매와 도 1b 및 도 1c의 상용 J&M Pt/C 나노촉매 사이의 전기화학 특성 평가를 실시한 결과를 나타내는 그래프.
 도 3a는 탄소 입자의 표면에 백금 나노입자가 적층된 복합 나노입자의 구조와, 탄소 입자의 표면에 1차적으로 제 2상 나노입자가 적층되어 표면적을 넓힌 후 백금 나노입자가 적층된 복합 나노입자의 구조를 나타내는 개략도.
 도 3b 내지 도 3d는 인듐-주석 산화물이 탄소 지지체의 표면에 적층된 구조를 나타내는 TEM 및 STEM 실험 사진과 EDS 분석결과를 나타내는 그래프.
 도 4a 및 도 4b는 제 2상으로 전도성 세라믹 소재를 적용하여 제조된 Pt-ITO/C 복합촉매의 TEM 및 STEM 실험 사진과 EDS 분석결과를 나타내는 그래프.
 도 5a 및 도 5b는 탄소 지지체의 표면에 텅스텐을 적층한 구조를 나타내는 TEM 및 STEM 실험 사진.
 도 6은 텅스텐 입자가 증착된 탄소 지지체에 대해 침탄 처리를 수행하여, 탄소 지지체 표면에 탄화 텅스텐 나노입자가 형성된 구조를 나타내는 STEM 실험 사진.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 고기능성 복합 나노입자 및 그 제조방법에 대한 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다.

[0045] 본 발명에 따른 고기능성 복합 나노입자는 종래의 습식 공정 대신 친환경적인 물리기상증착 공정기술을 이용하여 제조된다.

[0046] 물리기상증착 공정기술은 다양한 열원을 통해서 코팅하고자 하는 소재를 기화하고, 이를 응축하는 과정에서 나노입자 혹은 박막을 형성하거나, 저온 플라즈마를 이용한 스퍼터링 현상을 이용하여 나노입자 혹은 박막을 합성할 수 있다. 물리기상증착 기술은 상 변화의 과정을 이용하므로 습식공정이나 화학기상증착 공정기술과 달리 공정과정에서 유해한 물질의 발생을 근원적으로 차단할 수 있어 환경친화적인 기술이라 할 수 있다.

[0047] 특히, 본 발명에 따른 고기능성 복합 나노입자는 물리기상증착 공정기술을 이용하여 제조되는 촉매용 나노입자, CMP 공정용 연마상 및 희토류 형광물질 등에 적용될 수 있다. 이하에서는 본 발명에 따른 고기능성 복합 나노입자의 구체적인 실시예를 살펴본다.

실시예 1

[0048] 우선, 본 발명은 물리기상증착 공정기술을 이용하여 제조되는 촉매용 나노입자에 적용될 수 있고, 그 중에서도 연료전지에 사용되는 백금 촉매에 적용될 수 있다.

[0049] 백금 사용량 저감을 위한 연료전지용 백금 촉매 기술에서는 입자 미세화 및 입도분포 제어기술이 가장 중요하다. 즉, 촉매 반응이 발생하는 위치가 백금 촉매의 표면이라는 점에서, 백금 단위 질량당 표면적을 넓히기 위해 입자의 크기를 미세화하여 촉매 반응의 표면적을 확대하는 것이 중요하고, 또한 입자 미세화에 따른 백

금 열화 반응을 억제하기 위해 입자 성장억제 방안과 입도 최적화가 요구된다.

- [0050] 따라서 본 발명에서는 물리기상증착 공정기술을 이용하여 백금-탄소의 나노촉매를 합성하게 되는데, 구체적으로는 아크 플라즈마에 의해 백금이 기화되고, 기상 백금이 탄소의 표면에서 응축되는 과정에서 나노입자가 형성되도록 구성된다. 이러한 본 발명에 의하면, 기존의 박막 적층과 달리 분말 입자의 표면에 적층이 이루어지므로, 모재 분말이 균일하게 교반되는 것이 바람직하다.
- [0051] 도 1a 내지 도 1e에는 본 발명의 물리기상증착 공정기술을 통해 합성된 백금-탄소 나노촉매와 종래기술에 따라 합성된 백금-탄소 나노촉매의 비교 결과가 도시되어 있다. 본 발명의 물리기상증착 공정기술에는 스퍼터링, 레이저, 전자빔, 아크 등 고밀도 에너지를 이용하는 다양한 기화 공정이 가능하지만, 본 실시예에서는 아크 플라즈마를 이용한 증착 공정기술을 적용하여 합성된 백금-탄소 나노촉매의 특성을 나타낸다. 백금 전극에 대해 펄스 아크를 발생시키면 백금의 기화가 발생하고, 기화된 백금이 교반되는 탄소의 표면에서 나노입자의 형태로 증착된다.
- [0052] 도 1a 및 도 1d에 제시된 아크 플라즈마 Pt/C 나노촉매에는 백금의 담지량이 5 wt%이면서 평균 입도가 1.5nm인 백금 입자가 균일하게 형성되어 있다. 또한 도 1e를 참조하면, 탄소 입자 표면에 증착되어 있는 백금 나노입자의 수밀도를 측정 한 결과, 1,600nm² 면적당 백금 입자의 평균 수가 75개 정도로 높게 나타났다. 도 1b 내지 도 1e에 도시된 바와 같이, 상용 나노촉매인 J&M 백금 나노촉매의 경우, 백금 담지량이 10 wt%인 경우 백금 나노입자의 입도가 작고 입도 분포가 좁은 특징을 나타내지만 백금 입자의 수밀도가 매우 낮게 나타나고, 40 wt% 백금을 담지한 촉매의 경우에는 백금 입자의 성장과 응집이 관찰된다. 따라서, 아크 플라즈마 공정을 통해서 합성된 Pt/C 나노촉매에서, 좁은 입도 분포와 높은 수밀도를 가지는 미세한 백금 나노입자가 효과적으로 합성될 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0053] 도 2는 상기 도 1a의 Pt/C 나노촉매와 도 1b 및 도 1c의 상용 J&M Pt/C 나노촉매 사이의 전기화학 특성 평가를 실시한 결과를 나타낸다. 촉매 특성 평가는 사이클릭 볼타메트리(cyclic voltametry) 방법을 이용하여 전기화학 반응 표면적을 측정하고, 이를 상용 촉매인 J&M 사 10 wt% Pt/C 및 40 wt% Pt/C와 비교하였다. C-V를 측정하기 위해 Pt/C 잉크(EOH : Nafion : PtC)를 합성하고, 지름 3mm glassy carbon 모재에 슬러리 30mg을 올려 건조하는 방법으로 전극을 제조하였다.
- [0054] 제조된 촉매 전극은 0.5M H₂SO₄ 용액을 전해질로 하고, 기준 전극으로는 Ag/AgCl, 상대 전극으로 백금을 이용하였다. 분극은 -0.2 ~ 0.8 V 범위에서 전압 분극 속도를 20 mV/s로 싸이클 스캔을 실시하였다. 개방 셀 전위 (Open cell potential)로부터 양극 분극과 음극 분극의 전압 싸이클 과정에서 전극 반응이 발생하게 되며, 양극 분극 과정에서 수소 탈착 반응 및 백금 산화 반응이 발생하고, 음극 분극 과정에서 백금 환원 반응 및 수소 흡착 반응이 발생한다. 도 2의 결과를 통해, 전기화학 반응 표면적은 아크 플라즈마 증착공정을 통해 합성된 Pt/C 촉매가 상용 촉매에 비해서 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [0055] 이처럼, 물리기상증착 공정을 통해 형성되는 Pt/C 나노촉매는 미세한 나노입자를 균일하게 분산할 수 있어서, 백금 담지량 대비 물리적 표면적과 전기화학 반응 표면적을 넓힐 수 있다. 한편, Pt/C 나노촉매의 촉매 특성은 백금의 담지량에 따라서 증가하게 되지만, 본 발명에서는 백금 담지량이 1 ~ 10 wt% 범위로 설정되는 것이 바람직하고, 1 ~ 7 wt% 범위로 설정되는 것이 더욱 바람직하다.
- [0056] 백금 담지량이 7 wt%를 초과하는 경우에는 증착되는 백금 입자의 수밀도 증가로 인해 백금 입자와 백금 입자 간의 충돌에 의한 응집현상이 발생하게 되고, 또한 10 wt%를 초과하여 백금을 담지하는 경우에는 탄소 표면에 코팅되는 현상이 발생할 수 있는데, 이는 백금의 담지량 대비 반응 표면적이 감소하는 결과를 초래하게 된다. 또한 백금 담지량이 1 wt% 미만인 경우에는 유효 백금 입자가 적어서 촉매 반응 속도의 성능이 저하되거나 반응이 전혀 진행되지 않을 수 있다.

실시예 2

- [0057] 상기 실시예 1에서 제시한 바와 같이, Pt/C 촉매의 촉매 특성을 높이기 위해서는, 탄소의 표면에 백금 입자가

나노입자의 형태로 존재하면서, 동시에 백금의 담지량을 높이는 방법의 개발이 필요하다.

[0058] 이를 위해, 본 실시예 2에서는 백금이 나노입자의 형태로 존재하면서, 동시에 백금의 담지량을 높이는 방법으로 탄소 지지체의 표면적을 확대하는 방법을 적용하였다. 탄소 지지체의 표면적 확대는 2상 나노입자를 적층하는 방법을 적용하였다. 즉, 탄소의 표면에 제 2상의 나노입자를 적층하여 나노입자 부착 탄소 지지체를 합성하면, 2상 나노입자에 의해서 지지체의 표면적이 확대될 수 있다. 여기서, 상기 제 2상의 나노입자 적층은 물리기상 증착 공정을 통해 제 2상을 기화시키고, 기화된 제 2상의 나노입자가 탄소 표면에 적층되는 방식으로 이루어질 수 있다. 그리고, 상기와 같은 공정에 의해 넓어진 표면적을 가지는 나노입자 부착 탄소 지지체에 백금을 아크 플라즈마 증착 공정을 통해서 적층하여 백금의 담지량을 높일 수 있다.

[0059] 도 3a에는 상기 실시예 1과 같이 탄소 입자의 표면에 백금 나노입자가 적층된 복합 나노입자의 구조와, 상기 실시예 2와 같이 탄소 입자의 표면에 1차적으로 제 2상 나노입자가 적층되어 표면적을 넓힌 후, 백금 나노입자가 적층된 복합 나노입자의 구조가 함께 도시되어 있다.

[0060] 도 3a를 참조하면, 상기 실시예 1의 Pt/C 촉매는 탄소 지지체의 표면에 백금 나노입자가 분산 및 고정된 형태로 이루어지게 되어, 부착되는 백금 나노입자의 함량은 탄소 지지체의 표면적에 의존하는 구조를 가진다. 따라서, 백금 입자의 담지량을 높이기 위해, 실시예 2와 같이 탄소 지지체의 물리적인 표면적을 확대하는 방법을 적용하는 것이 바람직하다.

[0061] 한편, 지지체 표면적은 탄소의 형상요인을 변화하는 방법과, 제 2상을 통해 백금 입자의 적층 면적을 확대하는 방법이 있다. 지지체는 나노입자가 부착되는 동시에 전극 내에서 전자의 이동경로 역할을 수행하게 된다. 따라서, 제 2상은 전도성이 높고 부식 저항성이 우수한 소재를 선택할 필요가 있다. 본 발명에서는 제 2상으로 전도성 세라믹 소재를 적용할 수 있다. 그리고 이러한 제 2상의 첨가에 따라, 백금이 물리기상 증착 공정으로 적층되는 경우 지지체의 물리적 표면적이 증가되는 기능과 더불어, 백금의 분산을 향상시키면서 부수적으로 백금의 성장을 물리적인 특성과 화학적인 특성으로 억제하는 기능이 수반된다.

[0062] 도 3b 및 도 3c는 제 2상으로 전도성 세라믹 소재 중 인듐-주석 산화물이 첨가되어, 탄소 지지체의 표면에 제 2상 나노입자를 적층한 실험 사진을 나타내고, 도 3d는 EDS 분석결과를 나타낸다. ITO 나노입자는 아크 펄스의 누적 회수가 증가함에 따라서 입자 수밀도가 증가하는 양상을 나타내며, 탄소 표면에 균일한 입도 분포를 가지고 균일하게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0063] 도 4a 및 도 4b는 제 2상으로 전도성 세라믹 소재를 적용하여 제조된 Pt-ITO/C 복합촉매의 실험 사진을 나타내고, 도 4c는 EDS 분석결과를 나타낸다. 즉, 물리기상 증착 공정을 적용하여 ITO 소재를 기화시킨 후, 탄소 입자 표면에서 응축시켜서 표면적이 확대된 ITO/C 지지체를 형성하고, 이후 아크 플라즈마 증착 공정기술을 이용하여 백금 소재를 기화시키고, 기화된 백금 나노입자를 상기 ITO/C 지지체 표면에서 응축하여 Pt-ITO/C 복합촉매를 형성하였다. 이처럼, ITO/C 지지체를 기계적으로 교반하면서 백금 전극을 이용하여 아크 플라즈마 진공증착을 실시한 결과, 아크의 펄스 회수 증가에 따라 백금의 담지량이 증가하는 양상을 나타내고, 백금 입자는 탄소 입자 표면과 ITO 나노입자 표면에 균일한 입도 분포를 가지고 증착되는 것을 확인할 수 있다.

[0064] 이와 같이, 전술한 물리기상증착 공정을 통한 촉매의 합성에서 탄소 지지체의 표면에 제 2상의 나노입자를 미리 형성함으로써, 백금이나 타 원소 혹은 합금이 물리기상 증착 공정을 통해 추가적으로 적층될 때, 지지체의 물리적인 표면적이 증가될 수 있을 뿐만 아니라, 상기 제 2상의 나노입자가 촉매 사용시 화학적 결합 혹은 물리적 장벽역할을 통해서 촉매의 우수한 성능이 지속적으로 유지될 수 있게 되는 효과가 있다. 이러한 제 2상은 전도성 세라믹 외에도 화학적 내구성이 우수한 타 소재를 적용할 수도 있다.

실시예 3

[0065] 탄소 지지체의 표면적을 넓히기 위해 사용되는 제 2상 소재로 상기 전도성 세라믹 이외에도 탄화 텅스텐 소재를 적용할 수 있다. 상기 탄소 지지체의 표면에 형성되는 탄화 텅스텐 나노입자는 그 자체적으로 촉매 활성을 가진다는 점에서 효과가 있다. 예를 들어, 탄화 텅스텐은 일산화탄소의 산화가 가능하므로, 탄소 지지체를 이용하여 탄화 텅스텐 나노입자 촉매를 분산-고정하는 방법으로 반응의 표면적을 확대할 수 있다.

[0066] 본 실시예에서 제시하는 탄화 텅스텐 나노입자가 적층된 탄소 입자는 탄화 텅스텐 촉매 응용분야 이외에도, 탄

화 텅스텐의 높은 경도와 화학적 내구성을 응용하는 반도체 CMP 공정용 연마상(abrasive)으로 이용할 수 있다.

[0067] 탄화 텅스텐 나노입자를 탄소 지지체에 적층하는 방법으로는 물리기상 증착 공정 혹은 화학기상 증착 공정을 적용하여 탄화 텅스텐을 탄소 지지체 표면에 직접적으로 적층하는 것이 가능하다. 또한 물리기상 증착 공정 혹은 화학기상 증착 공정을 적용하여 탄소 지지체의 표면에 텅스텐을 증착하고, 상기 증착된 텅스텐 입자를 침탄하여 탄화 텅스텐을 형성할 수도 있다.

[0068] 도 5a 및 도 5b는 탄소 지지체의 표면에 텅스텐을 적층한 실험 사진을 나타낸다. 탄소 나노 분말 표면에 균일하고 미세하게 텅스텐 나노 분말이 형성되고, 촉매 활성을 제어하기 위해 텅스텐 적층량을 조절함으로써 텅스텐 나노입자의 입도와 형상을 제어할 수 있다. 텅스텐 함량이 낮은 경우에는 미세한 구형에 가까운 나노입자가 합성되는 반면, 텅스텐 함량이 높은 경우에는 미세한 나노입자와 각진 형태의 나노입자가 합성되고, 입도가 4nm 이상이 되는 경우에는 형상의 전이가 발생하게 된다.

[0069] 그리고 도 6은 상기 텅스텐 입자가 증착된 탄소 지지체에 대해 물리기상 증착 공정으로 침탄 처리를 수행하여, 탄소 지지체 표면에 탄화 텅스텐 나노입자가 형성된 사진을 나타낸다. 즉, 탄소 지지체 표면에 텅스텐 나노입자가 증착된 상태에서, 환원분위기에서 열처리를 통해서 상기 텅스텐 나노입자를 침탄시켰다. 지지체인 탄소가 침탄의 탄소 공급원이 된다. 침탄 반응은 반응온도를 1,000℃로 하여 10분 미만에서 처리하였다. 이 과정을 통해서 탄화 텅스텐으로 효과적으로 상변화가 발생하는 것을 TEM 분석을 통해 확인하였다. 침탄 열처리 전후에 입자의 성장이 관찰되며, 이는 일부 확산에 의한 성장이 있으나 대부분은 텅스텐과 탄화 텅스텐의 몰 부피비 차에 의한 팽창이 원인이 된다.

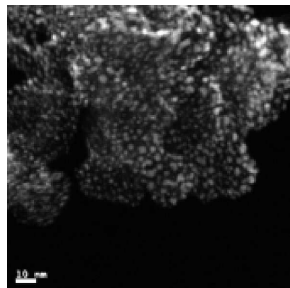
[0070] 상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명에서는 전도성 세라믹이나 탄화 텅스텐을 탄소에 적층한 나노입자를 합성하는 공정기술을 제시하였다. 전도성 세라믹 나노입자가 적층된 탄소 나노입자, 혹은 탄화 텅스텐 나노입자가 적층된 탄소 나노입자는 자체로서도 산업적 응용이 가능하며, 다른 촉매 나노입자를 분산-고정하는 지지체로 활용이 가능하다.

[0071] 나노 촉매는 전기화학반응 특성과 함께 내구성이 중요한 평가요인이 된다. 아크 플라즈마 증착공정을 통해서 적층된 백금 나노입자는 매우 미세한 나노입자이므로 성장에 있어 구동력이 매우 높다. 동시에, 높은 수밀도를 가지고 있어서 확산-성장에 있어 이동거리가 상대적으로 짧아 성장속도가 높게 나타난다. 따라서 상기 문제점을 해소하기 위해, 본 발명에서는 제 2상의 나노입자가 증착된 탄소 지지체를 적용하여 백금 담지량을 높이는 효과 및 촉매의 입자성장에 따른 특성 저하를 억제하는 효과를 얻을 수 있다.

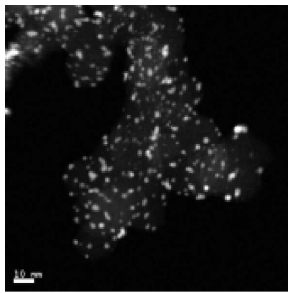
[0072] 이상의 설명에서 본 발명은 특정의 실시 예와 관련하여 도시 및 설명하였지만, 특허청구범위에 의해 나타난 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 개조 및 변화가 가능하다는 것을 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 쉽게 알 수 있을 것이다.

도면

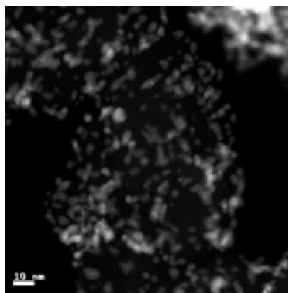
도면1a



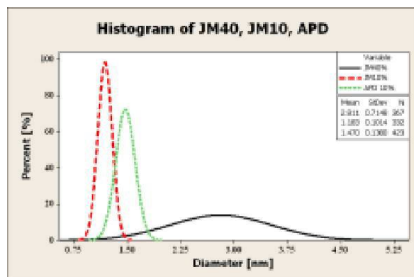
도면1b



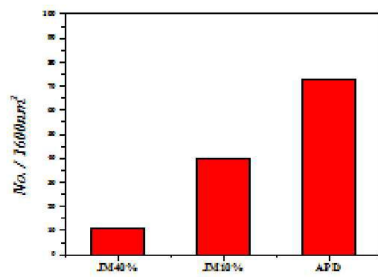
도면1c



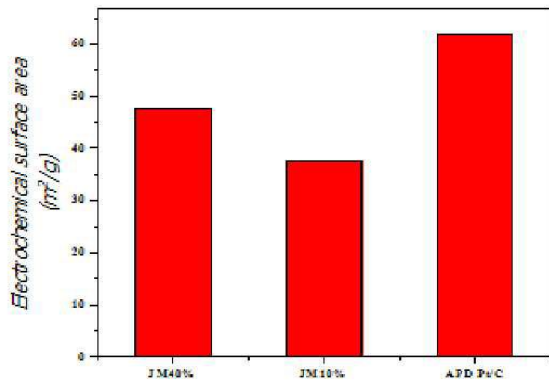
도면1d



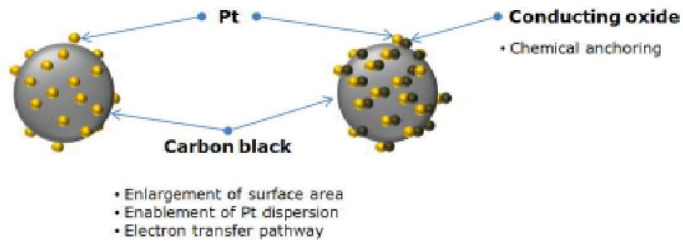
도면1e



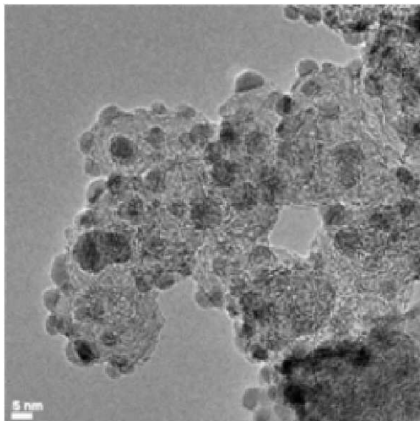
도면2



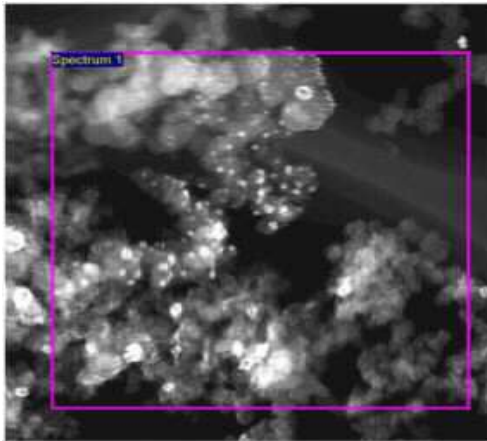
도면3a



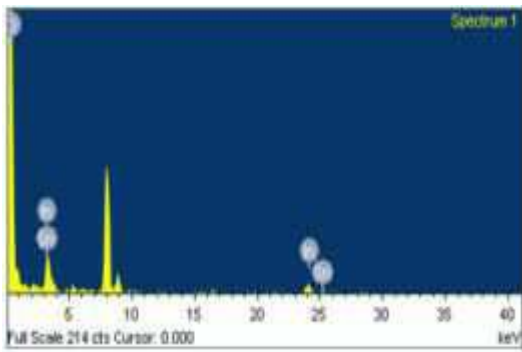
도면3b



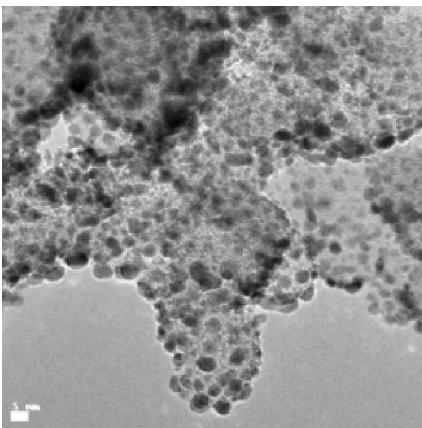
도면3c



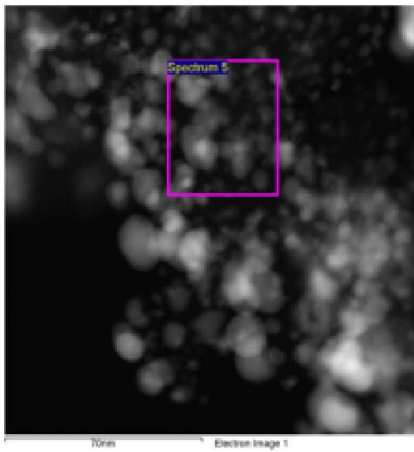
도면3d



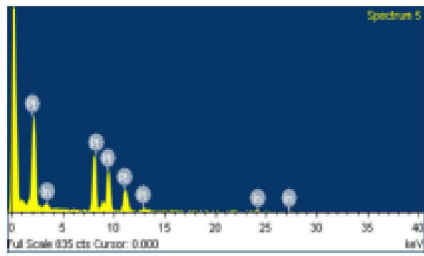
도면4a



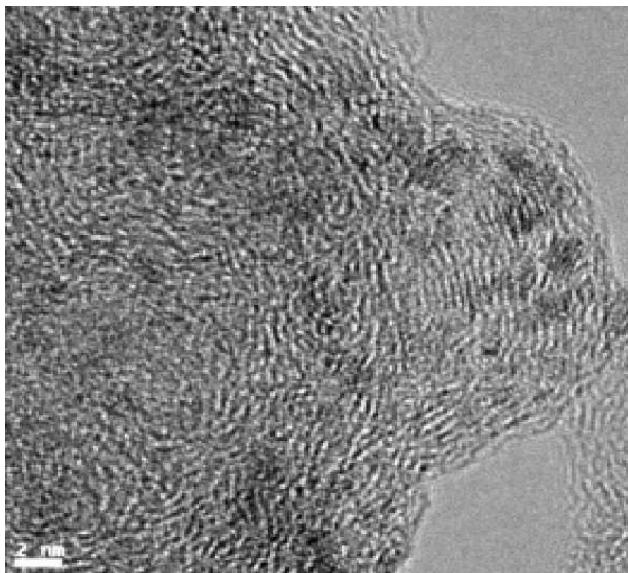
도면4b



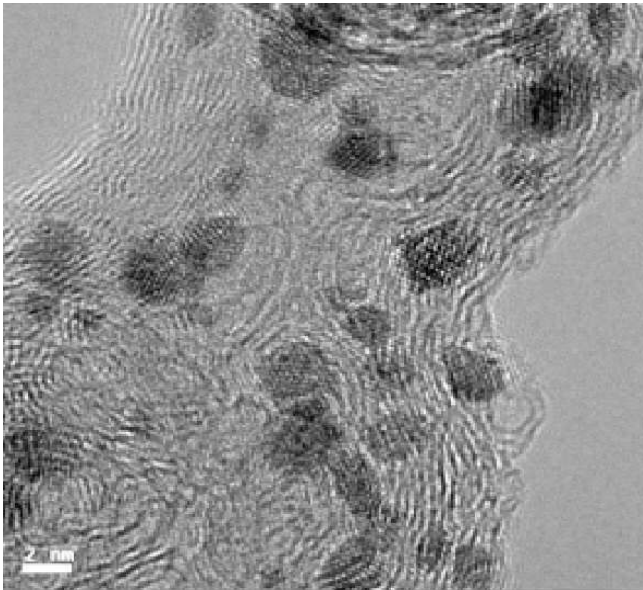
도면4c



도면5a



도면5b



도면6

