

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 2월 5일 (05.02.2015)



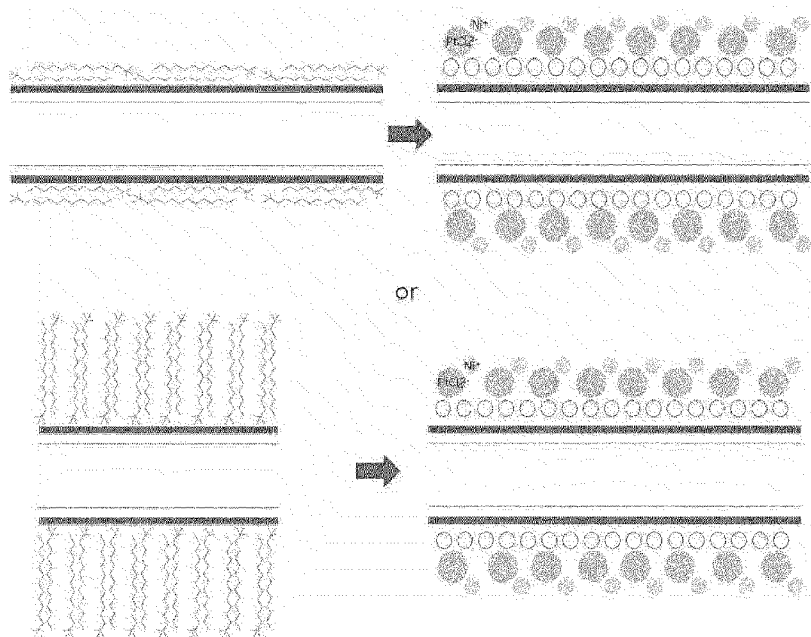
(10) 국제공개번호
WO 2015/016638 A1

- (51) 국제특허분류: *B82B 3/00* (2006.01) *B82B 1/00* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/007059
- (22) 국제출원일: 2014년 7월 31일 (31.07.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2013-0091405 2013년 8월 1일 (01.08.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김광현 (KIM, Kwanghyun); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김상훈 (KIM, Sang Hoon); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 황교현 (HWANG, Gyo Hyun); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 조준연 (CHO, Jun Yeon); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 정순성 (CHUNG, Soon-Sung); 135-911 서울시 강남구 테헤란로 19길 5, 삼보빌딩 6층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CARBON CARRIER-METAL NANOPARTICLE COMPLEX AND CARBON CARRIER-METAL NANOPARTICLE COMPLEX PRODUCED THEREBY

(54) 발명의 명칭 : 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 제조방법 및 이에 의해 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체



(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing a carbon carrier-metal nanoparticle complex and a carbon carrier-metal nanoparticle complex produced thereby. Metal nanoparticles with a uniform size of several nanometers are efficiently loaded on uniformly dispersed carbon carriers, thereby improving the degree of dispersion and the loading ratio of metal nanoparticles with respect to the carbon carrier.

(57) 요약서: 본 출원은 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 제조방법과 이에 의해 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체에 관한 것으로서 고르게 분산된 탄소 담체에 수 나노미터로 균일한 크기의 금속 나노입자를 효율적으로 담지하여 탄소 담체에 대한 금속 나노입자의 분산도와 담지율을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

WO 2015/016638 A1

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 제조방법 및 이에 의해 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체

기술분야

- [1] 본 출원은 2013년 8월 1일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2013-0091405 호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 출원은 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 제조방법 및 이에 의해 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 나노 입자는 나노 스케일의 입자 크기를 가지는 입자로서, 전자전이에 필요한 에너지가 물질의 크기에 따라 변화되는 양자 크기 제한 현상(quantum confinement effect) 및 넓은 비표면적으로 인하여 벌크 상태의 물질과는 전혀 다른 광학적, 전기적, 자기적 특성을 나타낸다. 따라서, 이러한 성질 때문에 촉매 분야, 전기자기 분야, 광학 분야, 의학 분야 등에서의 이용가능성에 대한 많은 관심이 집중되어 왔다. 나노 입자는 벌크와 분자의 중간체라고 할 수 있으며, 두 가지 방향에서의 접근방법, 즉 "Top-down" 접근방법과 "Bottom-up" 접근방법의 측면에서 나노 입자의 합성이 가능하다.
- [4] 금속 나노 입자의 합성방법에는 용액 상에서 환원제로 금속 이온을 환원시키는 방법, 감마선을 이용한 방법, 전기화학적 방법 등이 있으나, 기존의 방법들은 균일한 크기와 모양을 갖는 나노 입자 합성이 어렵거나, 유기 용매를 이용함으로써 환경 오염, 고비용(high cost) 등이 문제되는 등 여러 가지 이유로 고품질 나노 입자의 경제적인 대량 생산이 힘들었다.
- [5] 또한, 금속 나노 입자는 열처리 온도나 반응온도에 의해 불안정하기 쉽기 때문에 담체에 분산시켜서 사용하는 경우가 많다. 따라서, 금속 나노 입자를 담체에 효율적으로 담지할 수 있는 방법의 개발이 요구되었다.
- [6] [선행기술문헌]
- [7] 한국 공개 특허 제10-2005-0098818호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 출원이 해결하려는 과제는, 균일한 나노 크기의 금속 입자를 탄소 담체에 효율적으로 담지할 수 있는 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [9] 또한, 본 출원이 해결하려는 다른 과제는, 상기 제조방법으로 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체를 제공하는 것이다.
- [10] 본 출원의 해결하려는 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지

않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [11] 본 출원의 하나의 실시상태는 탄소 담체와 계면활성제를 용매 중에서 혼합하여 표면에 친수성 작용기가 유도된 탄소 담체를 포함하는 용액을 형성하는 단계; 상기 용액에 제1 금속염 및 제2 금속염을 첨가하여 혼합하는 단계; 및 상기 용액에 환원제를 첨가하여 금속 나노입자를 형성하는 단계를 포함하는 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [12] 본 출원의 다른 실시상태는 상기 제조방법에 의하여 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체를 제공한다. 구체적으로, 본 출원의 다른 실시상태는 표면에 친수성 작용기가 유도된 탄소 담체 및 2종의 금속을 포함하는 금속 나노입자를 포함하고, 상기 금속 나노입자의 평균 입자 직경은 30 나노미터 이하이며, 상기 금속 나노입자는 상기 탄소 담체에 담지된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체를 제공한다.

발명의 효과

- [13] 본 출원의 하나의 실시상태에 따른 제조방법에 의할 경우 고르게 분산된 탄소 담체에 수 나노미터로 균일한 크기의 금속 나노입자를 효율적으로 담지하여 균일한 크기의 금속 나노입자의 탄소 담체에 대한 분산도와 담지율을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.
- [14] 본 출원의 하나의 실시상태에 따른 제조방법에 의할 경우, 탄소 담체가 산처리와 같은 화학적 전처리를 거치지 않으므로, 탄소 담체의 내식성이 우수한 장점이 있다. 구체적으로, 본 출원의 하나의 실시상태에 따른 제조방법에 의할 경우, 탄소 담체는 비표면적 및 전기 전도도의 손실을 최소화하여 우수한 성능을 발휘할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [15] 도 1은 실시예 1에 따라 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체가 만들어지는 예상 모식도를 나타낸 것이다.
- [16] 도 2는 실시예 1에 따라 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 투과전자현미경(TEM: Transmission electron microscope) 이미지를 나타낸 것이다.
- [17] 도 3은 실시예 1에 따라 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 고각도 산란 암시야 주사투과전자현미경법(HAADF STEM: High-angle annular dark field scanning transmission electron microscope) 이미지를 나타낸 것이다.
- [18] 도 4는 실시예 1에 따라 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체에서 Ni의 HAADF STEM 이미지를 나타낸 것이다.
- [19] 도 5는 실시예 1에 따라 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체에서 Pt의 HAADF STEM 이미지를 나타낸 것이다.

- [20] 도 6은 실시예 1에 따라 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체에서 Ni과 Pt의 HAADF STEM 이미지를 나타낸 것이다.
- [21] 도 7은 실시예 1에 따라 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 에너지 분산형 스펙트럼 원소 분석기(EDS: Energy Dispersive Spectrometer) 분석 결과를 나타낸 것이다.
- [22] 도 8은 실시예 2에 따라 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다.
- [23] 도 9는 도 8의 이미지를 확대한 것이다.
- [24] 도 10은 비교예 1에 따라 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다.
- [25] 도 11은 비교예 2에 따라 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다.
- [26] 도 12는 도 11을 확대한 것이다.
- [27] 도 13은 비교예 3에 따라 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다.
- [28] 도 14는 비교예 4에 따라 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [29] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [30] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.
- [31] 본 출원의 하나의 실시상태는 탄소 담체와 계면활성제를 용매 중에서 혼합하여 표면에 친수성 작용기가 유도된 탄소 담체를 포함하는 용액을 형성하는 단계(S10);
- [32] 상기 용액에 제1 금속염 및 제2 금속염을 첨가하여 혼합하는 단계(S20); 및
- [33] 상기 용액에 환원제를 첨가하여 금속 나노입자를 형성하는 단계(S30)를 포함하는 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [34] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 계면활성제는 탄소 담체의 응집을 막아 용액 중에서 탄소 담체의 분산도를 향상시키고, 탄소 담체의 표면에 친수성 작용기를 유도하여 금속염의 결합을 용이하게 하여 금속 나노 입자의 담지율을 높이는 역할을 한다. 또한, 탄소 담체 상에서 금속 나노 입자의 분산도가 우수하게 되는 장점도 있다. 분산도가 우수할수록 반응에 참여할 수 있는 활성점이 많아지므로 반응성이 좋아지는 효과가 있다. 또한, 금속 나노입자와 탄소 담체와의 인터랙션(interaction)이 좋아지기 때문에 내구성이 향상될 수 있는 장점이 있다.
- [35] 또한, 본 출원의 하나의 실시상태에 따른 제조방법은 환원전위차를 이용하지

않기 때문에 제1 금속과 제2 금속 간의 환원전위를 고려하지 않는다는 장점이 있다. 금속 이온간의 전하(charge)를 이용하기 때문에, 종래의 제조방법에 비해 단순하여, 대량 생산이 용이한 방법이라는 장점이 있다.

- [36] 또한, 본 발명자들은 산 처리를 이용한 결정성 탄소의 표면 처리는 결정성 탄소 표면을 파괴하여 결정성 탄소가 가지고 있는 부식저항성을 감소시키고, 내구성이 저하되는 문제점을 발견하였다. 나아가, 강산을 이용한 산 처리 방법은 촉매 담지에는 유리하나 탄소 부식을 증가시켜 촉매로서의 내구성을 저하시키는 한계를 발견하였는 바, 이를 극복하기 위하여 탄소 부식 없이 나노입자를 담지할 수 있는 상기 제조방법을 발명하였다.
- [37] 탄소 담체와 계면활성제를 용매 중에서 혼합하여 표면에 친수성 작용기가 유도된 탄소 담체를 포함하는 용액을 형성하는 단계 (S10)를 설명하면 하기와 같다.
- [38] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 용매는 물을 포함할 수 있다. 구체적으로, 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 용매는 물일 수 있다. 본 출원에 따른 제조방법은 용매로 유기 용매를 사용하지 않으므로, 제조 공정 중에서 유기 용매를 처리하는 후처리 공정이 필요하지 않게 되고, 따라서 비용 절감 효과 및 환경 오염 방지 효과가 있다.
- [39] 본 출원의 하나의 실시상태에 따른 제조방법에서 상기 용액을 형성하는 단계는 탄소 담체와 계면활성제를 혼합하기 전 또는 후에 초음파를 가할 수 있다. 이때 초음파를 가하는 시간은 30초 내지 240분, 더욱 구체적으로 1분 내지 60분, 1분 내지 30분, 2분 내지 5분 일 수 있다. 구체적으로 탄소 담체와 계면활성제를 용매에 넣고 초음파를 가한 후에 교반하여 탄소 담체와 계면활성제를 혼합할 수 있다.
- [40] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 용액을 형성하는 단계(S10)는 4°C 이상 100°C 미만의 범위의 온도에서 수행할 수 있다. 구체적으로 4°C 이상 35°C 이하의 온도에서 수행할 수 있다. 만약, 용매를 유기 용매를 사용하면 100°C가 넘는 고온에서 제조해야 하는 문제가 있어 공정상의 비용이 많이 들게 된다. 본 출원의 하나의 실시상태에 따른 제조방법에 의할 경우 100°C 미만의 저온에서 제조할 수 있으므로 제조 방법이 단순하여 공정상의 이점이 있고, 비용 절감 효과가 크다.
- [41] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 용액을 형성하는 단계(S10)는 5분 내지 120분 동안, 더욱 구체적으로 10분 내지 90분 동안, 더욱 더 구체적으로 20분 내지 60분 동안 교반하여 수행할 수 있다. 또한, 상기 교반하기 전 또는 교반한 후에 30초 내지 240분, 더욱 구체적으로 1분 내지 60분, 1분 내지 30분, 2분 내지 5분 동안 초음파를 가할 수 있다.
- [42] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 계면활성제의 함량은 탄소 담체 중량의 1 내지 40배, 구체적으로 1 내지 30배, 더욱 구체적으로 1 내지 20배일 수 있다. 계면활성제의 중량이 탄소 담체의 중량보다 작다면 고분산 담지가 되지 않을 수

있다.

- [43] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 탄소 담체는 탄소나노튜브(CNT), 그래파이트(Graphite), 그래핀(Graphene), 활성탄소(Activated carbon), 다공성 탄소(Mesoporous Carbon), 카본블랙(Carbon black), 탄소 나노 섬유(Carbon nano fiber), 탄소 나노 와이어(Carbon nano wire), 탄소 나노 혼(Carbon nanohorn), 탄소 에어로겔(Carbon aerogel), 탄소 나노링(Carbon nano ring), 풀러렌(C60) 및 슈퍼P(Super P)로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [44] 상기 카본 블랙으로는 덴카 블랙, 케첸 블랙 또는 아세틸렌 블랙 등이 있다.
- [45] 상기 탄소나노튜브는 SWCNT, DWCNT, MWCNT, 기능화된 SWCNT, 기능화된 DWCNT, 기능화된 MWCNT, 정제된 SWCNT, 정제된 DWCNT 또는 정제된 MWCNT 중에 하나 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 탄소나노튜브는 흑연면(graphene sheet)이 이음매 없이 말려 튜브모양의 형상을 이루고 있다. 이 튜브가 하나일 경우를 단일벽 탄소나노튜브(Single Walled Carbon Nanotube: SWCNT)라 하고, 2개의 튜브가 말려 있을 경우를 이중벽 탄소나노튜브(Double-Walled Carbon Nanotube: DWCNT)라 하며, 2개 이상의 튜브가 말려 있을 경우를 다중벽 탄소나노튜브(Multi-Walled Carbon Nanotube: MWCNT)라 한다.
- [46] 본 출원의 하나의 실시상태에 따르면, 상기 탄소 담체는 전처리 되지 않은 탄소 담체일 수 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 탄소 담체는 산처리와 같은 화학적 전처리를 하지 않은 것을 이용하므로 탄소 담체의 전기 전도도 및 비표면적이 넓은 장점이 있다.
- [47] 구체적으로, 산처리된 소수성 담체와 본 명세서의 산처리되지 않은 소수성 담체의 전기전도도 및 비표면적의 비교를 위하여 Vulcan XC-72R 및 Ketjen 600JD를 사용하여 물성을 측정된 결과는 하기 표 1과 같다.
- [48] 표 1

[Table 1]

	전기전도도(S/cm) @ 1600 Kg	BET 비표면적(m ² /g)
전처리하지 않은 Vulcan XC-72R	25.1	225
산처리한 Vulcan XC-72R	7	160
전처리하지 않은 Ketjen 600JD	23	1400
산처리한 Ketjen 600JD	5.5	650

- [49] 상기 표 1에서 알 수 있듯이, 전처리된 담체와 전처리되지 않은 담체의 물성은 크게 차이가 나는 것을 알 수 있다. 그러므로, 본 명세서의 일 실시상태에 따른

소수성 담체에 담지된 나노입자의 우수한 전기 전도도 및 촉매 활성을 유추할 수 있다.

- [50] 상기 전기전도도는 측정 대상의 파우더를 1600 Kg의 압력 하에서 분체저항 장비를 이용한 저항값을 통하여 측정된 값이다.
- [51] 상기 BET 비표면적의 측정은 Micromeritics 사의 ASAP 2010 장비로 측정하였으며, 200 °C에서 12 시간동안 전처리 후 상대압력을 0.05 내지 3까지 설정하여 5 포인트를 측정하여 계산한 값을 의미한다.
- [52] 본 출원의 하나의 실시상태에 따르면, 상기 탄소 담체의 비표면적은 친수성 작용기를 유도하기 전의 탄소 담체의 비표면적의 90 % 이상 100 % 이하일 수 있다.
- [53] 본 출원의 하나의 실시상태에 따르면, 상기 탄소 담체의 전기 전도도는 친수성 작용기를 유도하기 전의 탄소 담체의 전기 전도도의 90 % 이상 120 % 이하일 수 있다.
- [54] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 계면활성제는 양이온성 계면활성제 또는 음이온성 계면활성제일 수 있다. 구체적으로, 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 계면활성제는 양이온성 계면활성제일 수 있다. 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 탄소 담체는 음이온성 계면활성제보다 양이온성 계면활성제에 의하여 표면에 친수성 작용기가 원활하게 유도될 수 있다.
- [55] 상기 계면활성제는 친수성의 머리 그룹과 소수성의 꼬리 그룹으로 이루어지므로 꼬리 그룹이 탄소 담체의 표면을 따라 배열하게 되고 머리 그룹이 용액 방향으로 배열하므로 탄소 담체의 표면이 친수성 작용기로 유도될 수 있다. 이때, 양이온성 계면활성제를 사용하는 경우에는 표면에 노출된 친수성 머리 그룹이 양이온을 띠므로 제2 금속염에서 해리된 음이온을 띠는 원자단 이온이 결합하게 되고, 차례로 제1 금속염에서 해리된 양이온을 띠는 금속 이온이 결합하게 된다.
- [56] 또한, 음이온성 계면활성제를 사용하는 경우에는 표면에 노출된 친수성 머리 그룹이 음이온을 띠므로 제1 금속염에서 양이온을 띠는 해리된 금속 이온이 결합하게 되고, 차례로 제1 금속염에서 해리된 양이온을 띠는 원자단 이온이 결합하게 된다.
- [57] 따라서, 제1 금속과 제2 금속의 합금으로 이루어진 금속 나노 입자가 탄소 담체에 효과적으로 담지될 수 있다.
- [58] 상기 양이온성 계면활성제는 머리 그룹이 양이온을 띠는 것으로서, 구체적으로 도데실 트리메틸 암모늄 브로마이드, 4급 암모늄 화합물, 벤즈알코늄 클로라이드, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드, 키토산, 라우릴디메틸벤질암모늄 클로라이드, 아실 카르니틴 히드로클로라이드, 알킬피리디늄 할라이드, 세틸 피리디늄 클로라이드, 양이온성 지질, 폴리메틸메타크릴레이트 트리메틸암모늄 브로마이드, 술폰화합물, 폴리비닐피롤리돈-2-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 디메틸 술페이트, 헥사데실트리메틸 암모늄 브로마이드,

포스포늄 화합물, 4급 암모늄 화합물, 벤질-디(2-클로로에틸)에틸암모늄 브로마이드, 코코넛 트리메틸 암모늄 클로라이드, 코코넛 트리메틸 암모늄 브로마이드, 코코넛 메틸 디히드록시에틸 암모늄 클로라이드, 코코넛 메틸 디히드록시에틸 암모늄 브로마이드, 데실 트리에틸 암모늄 클로라이드, 데실 디메틸 히드록시에틸 암모늄 클로라이드, 데실 디메틸 히드록시에틸 암모늄 클로라이드 브로마이드, (C₁₂₋₁₅)디메틸 히드록시에틸 암모늄 클로라이드, (C₁₂₋₁₅)디메틸 히드록시에틸 암모늄 클로라이드 브로마이드, 코코넛 디메틸 히드록시에틸 암모늄 클로라이드, 코코넛 디메틸 히드록시에틸 암모늄 브로마이드, 미리스틸 트리메틸 암모늄 메틸술페이트, 라우릴 디메틸 벤질 암모늄 클로라이드, 라우릴 디메틸 벤질 암모늄 브로마이드, 라우릴 디메틸 (에테녹시)4 암모늄 클로라이드, 라우릴 디메틸 (에테녹시)4 암모늄 브로마이드, N-알킬 (C₁₂₋₁₈)디메틸벤질 암모늄 클로라이드, N-알킬 (C₁₄₋₁₈)디메틸-벤질 암모늄 클로라이드, N-테트라데실디메틸벤질 암모늄 클로라이드 일수화물, 디메틸 디데실 암모늄 클로라이드, 트리메틸암모늄 할라이드 알킬-트리메틸암모늄 염, 디알킬-디메틸암모늄 염, 라우릴 트리메틸 암모늄 클로라이드, 에톡실화 알킬아미도알킬디알킬암모늄 염, 에톡실화 트리알킬 암모늄 염, 디알킬벤젠 디알킬암모늄 클로라이드, N-디데실디메틸 암모늄 클로라이드, N-테트라데실디메틸벤질 암모늄 클로라이드 일수화물, N-알킬(C₁₂₋₁₄) 디메틸 1-나프틸메틸 암모늄 클로라이드, 도데실디메틸벤질 암모늄 클로라이드, 디알킬 벤젠알킬 암모늄클로라이드, 라우릴 트리메틸 암모늄 클로라이드, 알킬벤질 메틸 암모늄 클로라이드, 알킬 벤질 디메틸 암모늄브로마이드, C₁₂ 트리메틸 암모늄 브로마이드, C₁₅ 트리메틸 암모늄 브로마이드, C₁₇ 트리메틸 암모늄 브로마이드, 도데실벤질 트리에틸 암모늄 클로라이드, 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드, 디메틸 암모늄 클로라이드, 알킬디메틸암모늄 할로게니드, 트리세틸 메틸 암모늄 클로라이드, 데실트리메틸암모늄 브로마이드, 도데실트리에틸암모늄 브로마이드, 테트라데실트리메틸암모늄 브로마이드, 메틸 트리옥틸암모늄 클로라이드, 폴리쿼트(POLYQUAT) 10, 테트라부틸암모늄 브로마이드, 벤질 트리메틸암모늄 브로마이드, 콜린 에스테르, 벤즈알코늄 클로라이드, 스테아르알코늄 클로라이드, 세틸 피리디늄 브로마이드, 세틸 피리디늄 클로라이드, 4급화 폴리옥시에틸알킬아민의 할라이드 염, 미라폴(MIRAPOL), 알카쿼트(Alkaquat), 알킬 피리디늄 염, 아민, 아민 염, 이미드 아졸리늄 염, 양성자화 4급 아크릴아미드, 메틸화 4급 중합체, 양이온성 구아 검, 벤즈알코늄 클로라이드, 트리에탄올아민 및 폴옥사민으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.

- [59] 상기 음이온성 계면활성제는 머리 그룹이 음이온을 띠는 것으로서, 구체적으로 칼륨 라우레이트, 트리에탄올아민 스테아레이트, 나트륨 라우릴 술페이트, 나트륨 도데실술페이트, 알킬 폴리옥시에틸렌 술페이트, 나트륨 알기네이트, 디옥틸 나트륨 술포숙시네이트, 포스파티딜 글리세롤, 포스파티딜 이노시톨,

포스파티딜세린, 포스파티드산 또는 그의 염, 글리세릴 에스테르, 나트륨 카르복시메틸셀룰로즈, 담즙산 또는 그의 염, 콜산, 데옥시콜산, 글리코콜산, 타우로콜산, 글리코데옥시콜산, 알킬 술포네이트, 아릴 술포네이트, 알킬 포스페이트, 알킬 포스포네이트, 스테아르산 또는 그의 염, 칼슘 스테아레이트, 포스페이트, 카르복시메틸셀룰로스 나트륨, 디옥틸술포숙시네이트, 나트륨 술포숙신산의 디알킬에스테르, 인지질 및 칼슘 카르복시메틸셀룰로스로 구성되는 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.

- [60] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 용액에 제1 금속염 및 제2 금속염을 첨가하여 혼합하는 단계(S20)를 설명하면 하기와 같다.
- [61] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 제1 금속염 또는 제2 금속염은 용액상에서 이온화하여 금속 이온을 제공할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 제1 금속염은 제1 금속을 포함할 수 있고, 제2 금속염은 제2 금속을 포함할 수 있다. 여기서, 제1 금속과 제2 금속은 상이한 것일 수 있다.
- [62] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 제1 금속 또는 제2 금속은 주기율표상 3 ~ 15족에 속하는 금속, 준금속(metalloid), 란타넘족 금속 및 악티넘족 금속으로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있고, 구체적으로 백금(Pt), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 몰리브덴(Mo), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 레늄(Re), 팔라듐(Pd), 바나듐(V), 텅스텐(W), 코발트(Co), 철(Fe), 셀레늄(Se), 니켈(Ni), 비스무트(Bi), 주석(Sn), 크롬(Cr), 타이타늄(Ti), 금(Au), 세륨(Ce), 은(Ag) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있다.
- [63] 본 출원의 하나의 실시상태에서 제1 금속염은 하기 화학식 1로 표시될 수 있고, 금속의 양이온을 제공할 수 있다.
- [64] [화학식 1]
- [65] XAm
- [66] 또한, 제2 금속염은 하기 화학식 2로 표시될 수 있고 금속이 포함된 원자단의 음이온을 제공할 수 있다.
- [67] [화학식 2]
- [68] BpYCq
- [69] 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, X 및 Y는 각각 독립적으로 주기율표상 3 내지 15족에 속하는 금속, 준금속(metalloid), 란타넘족 금속 및 악티넘족 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 이온일 수 있다.
- [70] 상기 화학식 1에서, X는 구체적으로 백금(Pt), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 몰리브덴(Mo), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 레늄(Re), 팔라듐(Pd), 바나듐(V), 텅스텐(W), 코발트(Co), 철(Fe), 셀레늄(Se), 니켈(Ni), 비스무트(Bi), 주석(Sn), 크롬(Cr), 타이타늄(Ti), 금(Au), 세륨(Ce), 은(Ag) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 이온일 수 있고, 더욱 구체적으로 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 몰리브덴(Mo), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 레늄(Re), 팔라듐(Pd), 바나듐(V), 텅스텐(W), 코발트(Co), 철(Fe), 셀레늄(Se), 니켈(Ni), 비스무트(Bi), 주석(Sn),

- Cr(크롬), 타이타늄(Ti), 세륨(Ce) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 이온일 수 있고, 더욱 더 구체적으로 니켈(Ni) 이온일 수 있다.
- [71] 상기 화학식 2에서, Y는 X와 상이한 것이며, 백금(Pt), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 몰리브덴(Mo), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 레늄(Re), 팔라듐(Pd), 바나듐(V), 텅스텐(W), 코발트(Co), 철(Fe), 셀레늄(Se), 니켈(Ni), 비스무트(Bi), 주석(Sn), 크롬(Cr), 타이타늄(Ti), 금(Au), 세륨(Ce), 은(Ag) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 이온일 수 있고, 더욱 구체적으로 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag) 및 팔라듐(Pd)으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 이온일 수 있으며, 더욱 더 구체적으로 백금(Pt) 이온일 수 있다.
- [72] 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, A 및 C는 각각 독립적으로 1가 음이온인 리간드일 수 있고, 구체적으로 각각 독립적으로 NO_3^- , NO_2^- , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- 및 I^- 로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [73] 상기 화학식 2에서, B는 주기율표상 1족에 속하는 원소의 이온일 수 있고, 구체적으로 K^+ , Na^+ 및 NH_4^+ 로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [74] 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, m은 2 또는 3일 수 있고, p는 0, 2 또는 4일 수 있으며, q은 2, 4 또는 6일 수 있다.
- [75] 상기 제1 금속염은 구체적으로 NiCl_2 또는 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 일 수 있고, 제2 금속염은 구체적으로 K_2PtCl_4 또는 K_2PtCl_6 일 수 있다.
- [76] 예를 들어, 제1 금속염은 Ni^{2+} 의 양이온을 제공할 수 있고, 상기 제2 금속염은 PtCl_4^{2-} 의 음이온을 제공할 수 있다. 양이온 계면활성제를 사용하는 경우는 탄소 담체의 표면 방향으로 양이온 계면활성제의 소수성 꼬리가 배열되고, 용액 방향으로 양이온을 띠는 친수성 머리가 배열되어 PtCl_4^{2-} 의 음이온이 탄소 담체의 표면에 위치할 수 있고, 그 외부에 Ni^{2+} 의 양이온이 위치하게 되어 Ni과 Pt의 합금 형태의 금속 나노 입자가 탄소 담체에 담지될 수 있다.
- [77] 또 다른 예로, 음이온 계면활성제를 사용하는 경우는 탄소 담체의 표면 방향으로 음이온 계면활성제의 소수성 꼬리가 배열되고, 용액 방향으로 음이온을 띠는 친수성 머리가 배열되어 Ni^{2+} 의 양이온이 탄소 담체의 표면에 위치할 수 있고, 그 외부에 PtCl_4^{2-} 의 음이온이 위치하게 되어 Ni과 Pt의 합금 형태의 금속 나노 입자가 탄소 담체에 담지될 수 있다.
- [78] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 제1 금속염과 제2 금속염의 몰비는 1:5 내지 10:1, 구체적으로 2:1 내지 5:1일 수 있다. 상기 범위일 경우 금속 나노 입자를 형성하기에 바람직하다.
- [79] 본 출원의 하나의 실시상태에 따른 제조방법에서 상기 혼합하는 단계(S20)는 안정화제를 더 첨가할 수 있다.
- [80] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 안정화제는 인산이나트륨, 인산이칼륨, 시트르산이나트륨 및 시트르산삼나트륨으로 구성되는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [81] 안정화제를 사용하지 않는 경우는 입자들이 서로 뭉치게 되어 고르게 담지가

- 되지 않을 수 있으므로, 안정화제를 사용하면 입자들이 고르게 분산되어 담지가 잘 될 수 있고, 구형의 모양으로 형성될 수 있는 장점이 있다.
- [82] 상기 안정화제의 함량은 제1 금속염 및 제2 금속염의 몰 농도의 2배 내지 10배 일 수 있다.
- [83] 본 출원의 하나의 실시상태에 따른 제조방법에서 상기 혼합하는 단계(S20)는 4°C 이상 100°C 미만의 범위의 온도에서 수행할 수 있다. 구체적으로 4°C 이상 35°C 이하의 온도에서 수행할 수 있다.
- [84] 본 출원의 하나의 실시상태에 따른 제조방법에서 상기 혼합하는 단계(S20)는 5분 내지 120분 동안, 더욱 구체적으로 10분 내지 90분 동안, 더욱 더 구체적으로 20분 내지 60분 동안 교반하여 수행할 수 있다.
- [85] 본 출원의 제조방법은 금속 나노입자가 형성되기 전에 제1 금속염과 제2 금속염이 탄소 담체에 분산되므로, 금속염들이 골고루 분산된다는 장점이 있다. 그래서, 금속 나노 입자들이 형성되었을 때 입자끼리의 응집이 덜 생기게 된다. 또한, 금속 나노 입자와 탄소 담체와의 접착력 또는 결합력이 좋아지게 되는 장점이 있다.
- [86] 본 출원의 하나의 실시상태에서 용액에 환원제를 첨가하여 금속 나노 입자를 형성하는 단계(S30)를 설명하면 하기와 같다.
- [87] 상기 금속 나노입자는 제1 금속과 제2 금속의 합금일 수 있다. 2종류 금속의 합금으로 이루어진 금속 나노입자이므로 1종류 단일 금속으로 이루어진 금속 나노입자에 비하여 균일한 구형의 나노입자 형상으로 고르게 분산되는 장점이 있다. 또한, 연료전지의 촉매로 사용될 때 합금으로 이루어지는 입자가 단일 금속 입자에 비하여 내구성 면에서 우수하다. 이 경우 금속 입자의 소결성(sintering) 측면에서 더 우수한 특성을 가질 수 있다.
- [88] 본 출원의 하나의 실시상태에 따른 제조방법에서 상기 용액에 환원제를 첨가하고, 금속 나노입자를 형성하는 단계(S30)는 4°C 이상 100°C 미만의 범위의 온도에서 수행할 수 있다. 구체적으로 4°C 이상 35°C 이하의 온도에서 수행할 수 있다. 본 출원은 100°C 미만의 온도에서 제조할 수 있으므로, 제조 방법이 단순하여 공정상의 이점이 있고, 비용 절감 효과가 크다.
- [89] 본 출원의 하나의 실시상태에 따른 제조방법에서 상기 금속 나노입자를 형성하는 단계(S30)는 용액과 환원제를 일정시간 반응시켜서, 구체적으로 5분 내지 120분 동안, 더욱 구체적으로 10분 내지 90분 동안, 더욱 더 구체적으로 20분 내지 60분 동안 반응시켜서 수행할 수 있다.
- [90] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 환원제는 표준 환원 -0.23V 이하, 구체적으로 -4V 이상 -0.23V 이하의 강한 환원제이면서, 용해된 금속 이온을 환원시켜 금속 입자로 석출시킬 수 있는 환원력을 갖는 것이라면 특별히 한정되지 않는다.
- [91] 이러한 환원제는 예를 들어, NaBH_4 , NH_2NH_2 , LiAlH_4 및 LiBEt_3H 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

- [92] 약한 환원제를 사용할 경우, 반응속도가 느리고, 용액의 후속적인 가열이 필요한 등 연속공정화 하기 어려워 대량생산에 문제가 있을 수 있으며, 특히, 약한 환원제의 일종인 에틸렌 글리콜을 사용할 경우, 높은 점도에 의한 흐름 속도 저하로 연속공정에서의 생산성이 낮은 문제점이 있다.
- [93] 본 출원의 하나의 실시상태에 따라 제조된 금속 나노입자는 구형상일 수 있다. 이때 금속 나노입자의 평균 입자 직경은 30 나노미터 이하일 수 있고, 20 나노미터 이하일 수 있으며, 10 나노미터 이하일 수 있고, 6 나노미터 이하일 수 있다. 또한 1 나노미터 이상일 수 있다. 평균 입자 직경이 1 나노미터 미만인 금속 나노입자를 형성하는 것은 어려울 수 있다. 또한, 금속 나노입자의 입자 직경이 30 나노미터 이하인 경우, 나노 입자를 여러 분야에서 이용할 수 있는 장점이 크다. 그리고, 금속 나노입자의 입자 직경이 20 나노미터 이하인 경우, 10 나노미터 이하인 경우, 6 나노미터 이하인 경우, 더욱 바람직하다. 형성된 금속 나노입자가 예를 들어 연료전지의 촉매로 사용되면, 연료전지의 효율이 현저하게 상승될 수 있다.
- [94] 본 출원의 하나의 실시상태에 따라 제조된 상기 금속 나노입자는 균일한 크기로 형성될 수 있다. 상기 탄소 담체에 담지된 금속 나노입자의 CV값은 30% 이하일 수 있고, 더욱 구체적으로는 20% 이하, 더욱 더 구체적으로 14% 이하일 수 있다. 상기 CV값은 하기 수학적 식 1로 나타낼 수 있다. CV값이 작을수록 입자가 균일한 것을 의미한다.
- [95] [수학적 식 1]
- [96]
- $$CV(\%) = \frac{\text{입자의 표준편차}}{\text{평균입자직경}} \times 100$$
- [97] 본 출원의 하나의 실시상태에 따라 제조한 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체에서 금속 나노입자의 탄소 담체에 대한 담지율은 10 중량% 내지 70 중량%일 수 있다.
- [98] 본 출원의 하나의 실시상태에 따른 제조방법에 따라 제조한 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체에서 상기 금속 나노입자는 탄소 담체 위에 담지된 금속 나노입자 중 이웃하는 두 입자 사이의 거리가 입자 직경의 10배 이하인 입자들이 80% 이상일 수 있고, 90% 이상일 수 있다. 탄소 담체 위에 담지된 금속 나노입자 중 이웃하는 두 입자 사이의 거리가 입자 직경의 10배 이하인 입자들이 많을수록 분산이 잘 된 것을 의미한다.
- [99] 본 출원의 하나의 실시상태에 따르면 수 나노크기로 균일한 크기를 가지는 금속 나노입자를 탄소 담체에 효율적으로 담지한 탄소 담체-금속 나노 입자 복합체를 제조할 수 있다. 종래의 방법으로는 수 나노크기의 금속 나노입자를 제조하기 어려웠을 뿐만 아니라 균일한 크기로 제조하는 것은 더욱 어려웠고, 담지율과 분산도가 좋지 않았었다. 그러나, 본 출원의 제조방법에 의하면 수 나노미터 크기의 균일한 금속 나노입자를 탄소 담체에 간단한 방법으로

담지하여 담지율과 분산도를 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

- [100] 본 출원의 하나의 실시상태는, 상기 제조방법에 의해 제조되는 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체를 제공한다. 구체적으로, 본 출원의 다른 실시상태는 표면에 친수성 작용기가 유도된 탄소 담체 및 2종의 금속을 포함하는 금속 나노입자를 포함하고, 상기 금속 나노입자의 평균 입자 직경은 30 나노미터 이하이며, 상기 금속 나노입자는 상기 탄소 담체에 담지된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체를 제공한다.
- [101] 본 출원의 하나의 실시상태에 따르면, 상기 탄소 담체의 비표면적은 친수성 작용기를 유도하기 전의 탄소 담체의 비표면적의 90 % 이상 100 % 이하일 수 있다.
- [102] 본 출원의 하나의 실시상태에 따르면, 상기 탄소 담체의 전기 전도도는 친수성 작용기를 유도하기 전의 탄소 담체의 전기 전도도의 90 % 이상 120 % 이하일 수 있다.
- [103] 상기 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체에서의 탄소 담체 또는 금속 나노 입자에 관한 설명은 상술한 바와 같다.
- [104] 본 출원의 하나의 실시상태에 따른 제조방법에 의하여 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체는 일반적으로 나노입자가 사용될 수 있는 분야에서 기존의 나노입자를 대체하여 사용될 수 있다. 상기 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체에서 금속 나노입자는 종래의 나노입자에 비하여 크기가 매우 작고, 비표면적이 더 넓으므로, 종래의 나노입자에 비하여 우수한 활성을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 본 출원의 하나의 실시상태에 따른 제조방법에 따라 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체는 촉매, 의약 전달체(drug delivery), 가스 센서 등 다양한 분야에서 사용될 수 있다. 촉매는 구체적으로 연료전지의 촉매로서 사용될 수 있다. 또한, 화장품, 살충제, 동물 영양제 또는 식품 보충제에서 활성 물질 제제로서 사용될 수도 있으며, 전자 제품, 광학 용품 또는 중합체에서 안료로서 사용될 수도 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [105] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예 및 비교예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[106] <실시예 1>

- [107] 계면활성제로 도데실 트리메틸암모늄 브로마이드(DTAB) 350mg과 raw MWCNT 15mg을 물 40ml에 넣고 초음파 배쓰(bath)에 5분 처리하고 30분 동안 교반시켰다. 그 후 제1 금속염으로 $\text{Ni}(\text{Cl})_2$ 0.06mmol과, 제2 금속염으로 K_2PtCl_4 0.02mmol, 안정화제로 시트르산삼나트륨(Trisodium Citrate) 0.2mmol을 첨가하고,

- 30분 동안 교반하였다. 이때 $\text{Ni}(\text{Cl})_2$ 과 K_2PtCl_4 의 몰비는 3:1이었다.
- [108] 계속해서, 환원제인 NaBH_4 0.5mmol을 200ml/h의 속도로 용액에 첨가하여 30분 동안 반응시켰다. 10,000rpm에서 10분간 원심 분리한 후, 위층의 상청액을 버리고 남은 침전물을 물 20ml에 재분산한 후, 원심분리 과정을 한번 더 반복하여 Ni과 Pt의 합금인 금속 나노입자가 MWCNT에 담지된 탄소 담체-금속 나노입자 복합체를 제조하였다. 이때 에너지 분산형 스펙트럼 원소 분석기(EDS: Energy Dispersive Spectrometer) 맵핑(mapping) 분석 상에서 탄소 담체의 중량은 73중량%, Ni과 Pt의 합금인 금속 나노입자의 중량은 27중량%이어서 담지율이 27 중량%임을 확인할 수 있었다.
- [109] 도 1은 실시예 1에 따라 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체가 만들어지는 예상 모식도를 나타낸 것이다.
- [110] 도 2는 실시예 1에 따라 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다. 도 2의 HR-TEM에 대한 Scherrer equation 계산법에 의해서 얻은 금속 나노입자들의 입자 직경은 위에서부터 6.50nm, 6.82nm, 6.10nm, 5.32nm, 5.84nm, 5.70nm, 5.48nm이어서 대략적으로 평균 6nm 정도였다. 또한, 도 2를 보면, 90%이상의 탄소 담체 위에 담지된 금속 나노입자들이 이웃하는 두 입자 사이의 거리가 입자 직경의 10배 이하이어서 고르게 분산되었음을 확인할 수 있었다.
- [111] 형성된 금속 나노입자들의 평균 입자 직경은 도 2를 기초로 그래픽 소프트웨어(MAC-View)를 사용하여 200개 이상의 금속 나노입자에 대해 측정하였다. 얻어진 통계 분포를 통해 평균 입자 직경이 6nm였고, 표준 편차는 0.47nm, CV값은 7.8% 이어서 매우 균일한 크기로 제조되었음을 확인할 수 있었다.
- [112] 도 3은 실시예 1에 따라 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 고각도 산란 암시야 주사투과전자현미경법(HAADF STEM: High-angle annular dark field scanning transmission electron microscope) 이미지를 나타낸 것이고, 이때 도 4는 Ni을 나타낸 것이고, 도 5는 Pt을 나타낸 것이며, 도 6은 Ni과 Pt를 함께 나타낸 것이다.
- [113] 도 7은 실시예 1에 따라 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 에너지 분산형 스펙트럼 원소 분석기(EDS: Energy Dispersive Spectrometer)로 맵핑(mapping) 분석한 결과를 나타낸 것이다.
- [114] 아래 표 2는 각각의 중량%와 원자백분율%를 나타낸 것이다.
- [115] 표 2

[Table 2]

원소	[norm, wt.%]	[norm, at.%]
Carbon	73.13769747	96.52139422
Oxygen	0.138559305	0.137275647
Platinum	20.52765957	1.667969758
Nickel	6.196083653	1.673360374
	100	100

[116] <실시예 2>

[117] 실시예 1에서 탄소 담체로 raw MWCNT 대신 케첸 블랙(Ketjen black) 카본 15mg을 사용한 것을 제외하고 동일한 방법을 사용하여 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체를 제조하였다.

[118] 도 8은 실시예 2에 따라 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다. 도 8을 보면, 탄소 담체가 잘 분산되었고, 균일한 크기의 구형의 금속 나노입자가 형성되어 탄소 담체 상에 잘 분산되었음을 확인할 수 있다. 도 9는 도 8을 확대한 것으로 도 9의 HR-TEM에 대한 Scherrer equation 계산법에 의해서 얻은 금속 나노입자들의 입자 직경은 위에서부터 3.09nm, 2.36nm, 2.96nm, 3.40nm, 2.25nm 이고 평균 입자 직경은 2.89nm 인 나노입자가 형성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 이때 표준 편차는 0.39nm, CV값은 13.5%이어서 매우 균일한 크기로 제조되었음을 확인할 수 있었다.

[119] 또한, 도 9를 보면, 90%이상의 탄소 담체 위에 담지된 금속 나노입자들이 이웃하는 두 입자 사이의 거리가 입자 직경의 10배 이하이어서 고르게 분산되었음을 확인할 수 있었다.

[120] <비교예 1>

[121] 실시예 1에서 계면활성제를 사용하지 않은 것을 제외하고 동일한 방법을 사용하여 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체를 제조하였다.

[122] 도 10은 비교예 1에 따라 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다. 도 10을 보면, 금속 나노입자가 잘 형성되지 않고 금속 입자들이 응집된 것을 확인할 수 있었고, 탄소 담체도 잘 분산되지 않고 응집된 것을 확인할 수 있었다.

[123] <비교예 2>

[124] 실시예 1에서 안정화제를 사용하지 않은 것을 제외하고 동일한 방법을 사용하여 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체를 제조하였다. 도 11은 비교예 2에 따라 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이고, 도 12는 도 11을 확대한 것이다. 도 11과 도 12를 보면, 금속 나노입자가 탄소 담체상에 잘 분산되지 않고 응집되어 형성된 것을 확인할

수 있었고, 탄소 담체도 잘 분산되지 않고 응집된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 대부분의 탄소 담체 위에 담지된 금속 나노입자들이 이웃하는 두 입자 사이의 거리가 입자 직경의 10배를 초과하여 분포하고 있어서 잘 분산되지 않았음을 확인할 수 있었다.

[125] <비교예 3>

[126] 실시예 1에서 금속염으로 K_2PtCl_4 0.02mmol만 사용하고, 동일한 방법을 사용하여 탄소 담체 - 단일 금속 나노 입자 복합체를 제조하였다. 도 13은 비교예 3에 따라 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다. 도 13을 보면, 금속 나노입자가 균일한 구형의 모양으로 형성되지 않았고, 탄소 담체상에서 잘 분산되지 않고 응집된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 대부분의 탄소 담체 위에 담지된 금속 나노입자들이 이웃하는 두 입자 사이의 거리가 입자 직경의 10배를 초과하여 분포하고 있어서 잘 분산되지 않았음을 확인할 수 있었다. 또한 이때 금속 나노입자의 평균 입자 직경은 7.78nm 이었고 표준 편차는 3.47nm, CV값은 44.6%이어서 제조된 입자 크기가 균일하지 않았음을 확인할 수 있었다.

[127] <비교예 4>

[128] 실시예 2에서 계면활성제를 사용하지 않은 것을 제외하고 동일한 방법을 사용하여 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체를 제조하였다. 도 14는 비교예 4에 따라 제조된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다. 도 14를 보면, 금속 나노입자가 잘 형성되지 않고 금속 입자들이 응집된 것을 확인할 수 있었고, 탄소 담체도 잘 분산되지 않고 응집된 것을 확인할 수 있었다. 또한 이때 금속 나노입자의 평균 입자 직경은 19.08nm 이었고 표준 편차는 17.25nm, CV값은 90.4% 이어서 제조된 입자 크기가 균일하지 않았음을 확인할 수 있었다.

[129] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

청구범위

- [청구항 1] 탄소 담체와 계면활성제를 용매 중에서 혼합하여 표면에 친수성 작용기가 유도된 탄소 담체를 포함하는 용액을 형성하는 단계; 상기 용액에 제1 금속염 및 제2 금속염을 첨가하여 혼합하는 단계; 및 상기 용액에 환원제를 첨가하여 금속 나노입자를 형성하는 단계를 포함하는 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 제조방법.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 금속 나노입자는 제1 금속과 제2 금속의 합금인 것을 특징으로 하는 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 제조방법.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 혼합하는 단계는 안정화제를 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 제조방법.
- [청구항 4] 청구항 3에 있어서, 상기 안정화제의 함량은 제1 금속염 및 제2 금속염의 몰 농도의 2배 내지 10배인 것을 특징으로 하는 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 제조방법.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 용액을 형성하는 단계는 탄소 담체와 계면활성제를 혼합하기 전 또는 후에 초음파를 가하는 것을 특징으로 하는 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 제조방법.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서, 상기 계면활성제의 함량은 탄소 담체 중량의 1 내지 40배인 것을 특징으로 하는 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 제조방법.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서, 상기 탄소 담체는 탄소나노튜브(CNT), 그래파이트(Graphite), 그래핀(Graphene), 활성탄소(Activated carbon), 다공성 탄소(Mesoporous Carbon), 카본블랙(Carbon black), 탄소 나노 섬유(Carbon nano fiber), 탄소 나노 와이어(Carbon nano wire), 탄소 나노 혼(Carbon nanohorn), 탄소 에어로겔(Carbon aerogel), 탄소 나노링(Carbon nano ring), 플러렌(C60) 및 슈퍼P(Super P)로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 제조방법.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서, 상기 탄소 담체는 전처리 되지 않은 탄소 담체인 것을 특징으로 하는 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 제조방법.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서,

상기 계면활성제는 양이온성 계면활성제 또는 음이온성 계면활성제인 것을 특징으로 하는 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 제조방법.

[청구항 10]

청구항 1에 있어서,

상기 용매는 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 제조방법.

[청구항 11]

청구항 1에 있어서,

상기 용액 중에서 제1 금속염과 제2 금속염의 몰비는 1:5 내지 10:1인 것을 특징으로 하는 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 제조방법.

[청구항 12]

청구항 1에 있어서,

상기 제1 금속염은 하기 화학식 1로 표시되고, 제2 금속염은 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 제조방법:

[화학식 1]

XAm

[화학식 2]

BpYCq

상기 화학식 1 또는 화학식 2에서,

X 및 Y는 각각 독립적으로 주기율표상 3 내지 15족에 속하는 금속, 준금속(metalloid), 란타넘족 금속 및 악티늄족 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 이온이며,

A 및 C는 각각 독립적으로 1가 음이온인 리간드이고,

B는 주기율표상 1족에 속하는 원소의 이온이며,

m은 2 또는 3이고, p는 0, 2 또는 4이고, q은 2, 4 또는 6이다.

[청구항 13]

청구항 12에 있어서,

상기 X는 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 몰리브덴(Mo), 오스뮴(Os),

이리듐(Ir), 레늄(Re), 바나듐(V), 텅스텐(W), 코발트(Co), 철(Fe),

셀레늄(Se), 니켈(Ni), 비스무트(Bi), 주석(Sn), 크롬(Cr),

타이타늄(Ti), 세륨(Ce) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 이온이고,

상기 Y는 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag) 및 팔라듐(Pd)으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 이온이며,

상기 A 및 C는 각각 독립적으로 NO₃⁻, NO₂⁻, OH⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻ 및 I⁻로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

상기 B는 K⁺, Na⁺ 및 NH₄⁺로 이루어진 군에서 선택되는 것을

특징으로 하는 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 제조방법.

[청구항 14]

청구항 1에 있어서,

- [청구항 15] 상기 금속 나노입자의 평균 입자 직경은 30 나노미터 이하인 것을 특징으로 하는 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 제조방법.
청구항 1에 있어서,
상기 금속 나노입자의 평균 입자 직경은 10 나노미터 이하인 것을 특징으로 하는 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 제조방법.
- [청구항 16] 청구항 1에 있어서,
상기 금속 나노입자의 탄소 담체에 대한 담지율은 10 중량% 내지 70 중량%인 것을 특징으로 하는 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 제조방법.
- [청구항 17] 청구항 1에 있어서,
상기 금속 나노입자는 탄소 담체 위에 담지된 금속 나노입자 중 이웃하는 두 입자 사이의 거리가 입자 직경의 10배 이하인 입자들이 80%이상인 것을 특징으로 하는 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 제조방법.
- [청구항 18] 청구항 1에 있어서,
상기 금속 나노입자는 CV값이 30% 이하이고,
상기 CV값은 하기 수학식 1로 나타내는 것을 특징으로 하는 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체의 제조방법:
[수학식 1]

$$CV(\%) = \frac{\text{입자의 표준편차}}{\text{평균입자직경}} \times 100$$

- [청구항 19] 표면에 친수성 작용기가 유도된 탄소 담체 및 2종의 금속을 포함하는 금속 나노입자를 포함하고,
상기 금속 나노입자의 평균 입자 직경은 30 나노미터 이하이며,
상기 금속 나노입자는 상기 탄소 담체에 담지된 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체.
- [청구항 20] 청구항 19에 있어서,
상기 금속 나노입자의 탄소 담체에 대한 담지율은 10 중량% 내지 70 중량%인 것을 특징으로 하는 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체.
- [청구항 21] 청구항 19에 있어서,
상기 금속 나노입자는 탄소 담체 위에 담지된 금속 나노입자 중 이웃하는 두 입자 사이의 거리가 입자 직경의 10배 이하인 입자들이 80%이상인 것을 특징으로 하는 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체.
- [청구항 22] 청구항 19에 있어서,
상기 금속 나노입자는 CV값이 30% 이하이고,

상기 CV값은 하기 수학식 1로 나타내는 것을 특징으로 하는 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체:

[수학식 1]

$$CV(\%) = \frac{\text{입자의 표준편차}}{\text{평균입자직경}} \times 100$$

[청구항 23]

청구항 19에 있어서,
상기 금속 나노입자의 평균 입자 직경은 10 나노미터 이하인 것을 특징으로 하는 탄소 담체 - 금속 나노 입자 복합체.

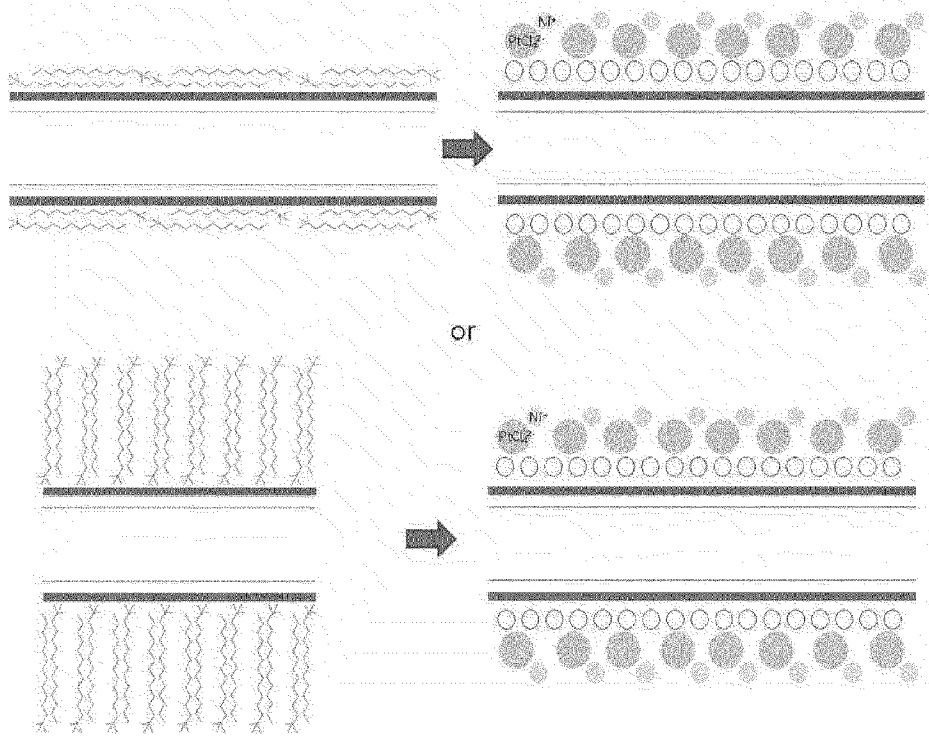
[청구항 24]

청구항 19에 있어서,
상기 탄소 담체의 비표면적은 친수성 작용기를 유도하기 전의 탄소 담체의 비표면적의 90 % 이상 100 % 이하인 것을 특징으로 하는 탄소 담체 - 금속 나노입자 복합체.

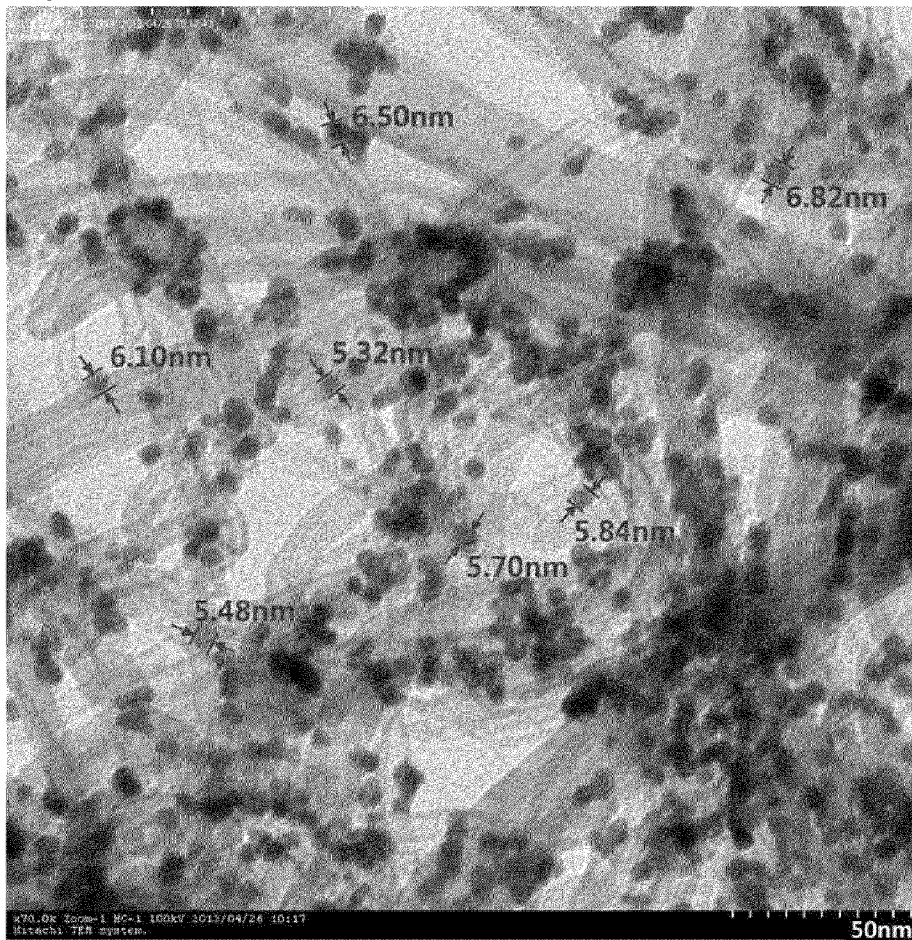
[청구항 25]

청구항 19에 있어서,
상기 탄소 담체의 전기 전도도는 친수성 작용기를 유도하기 전의 탄소 담체의 전기 전도도의 90 % 이상 120 % 이하인 것을 특징으로 하는 탄소 담체 - 금속 나노입자 복합체.

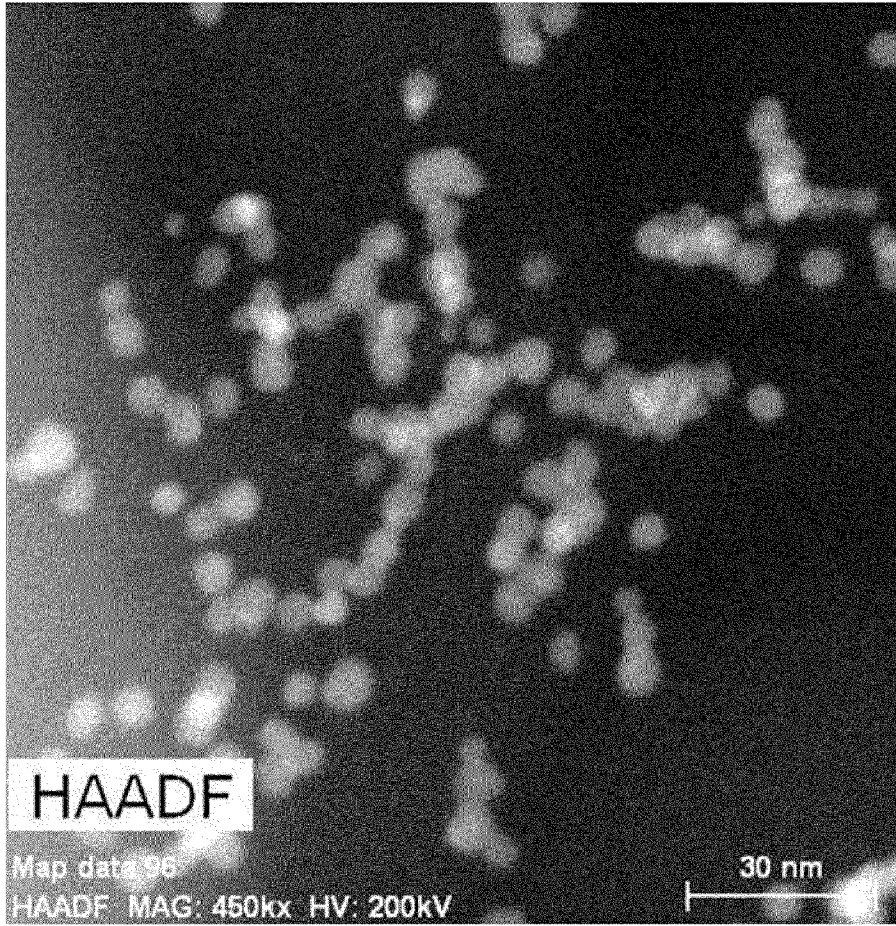
[Fig. 1]



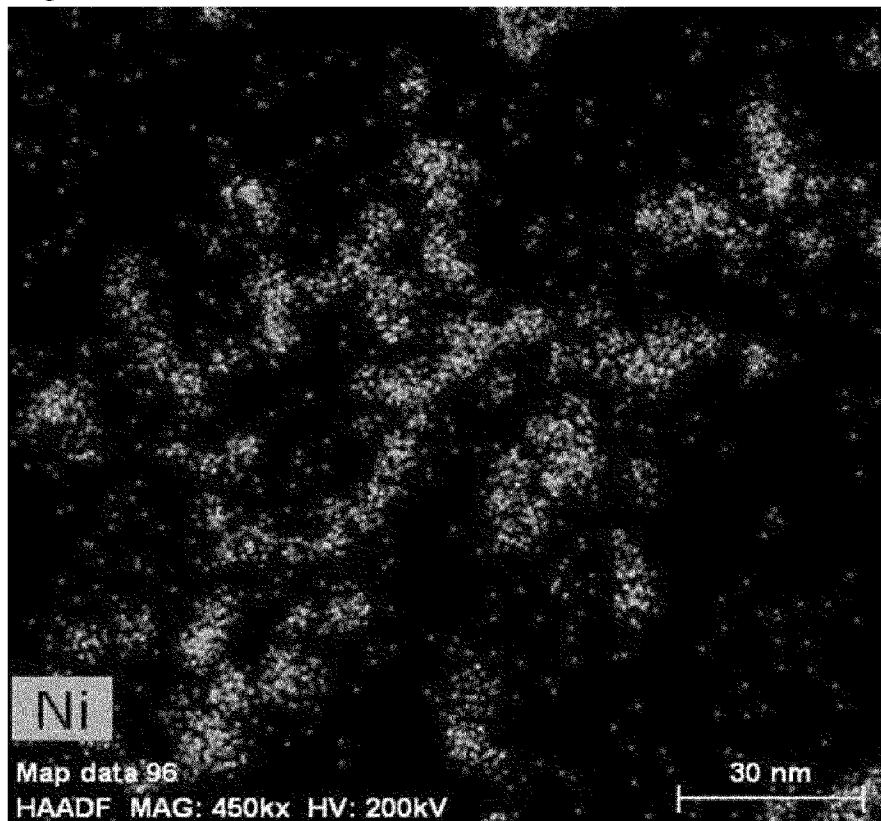
[Fig. 2]



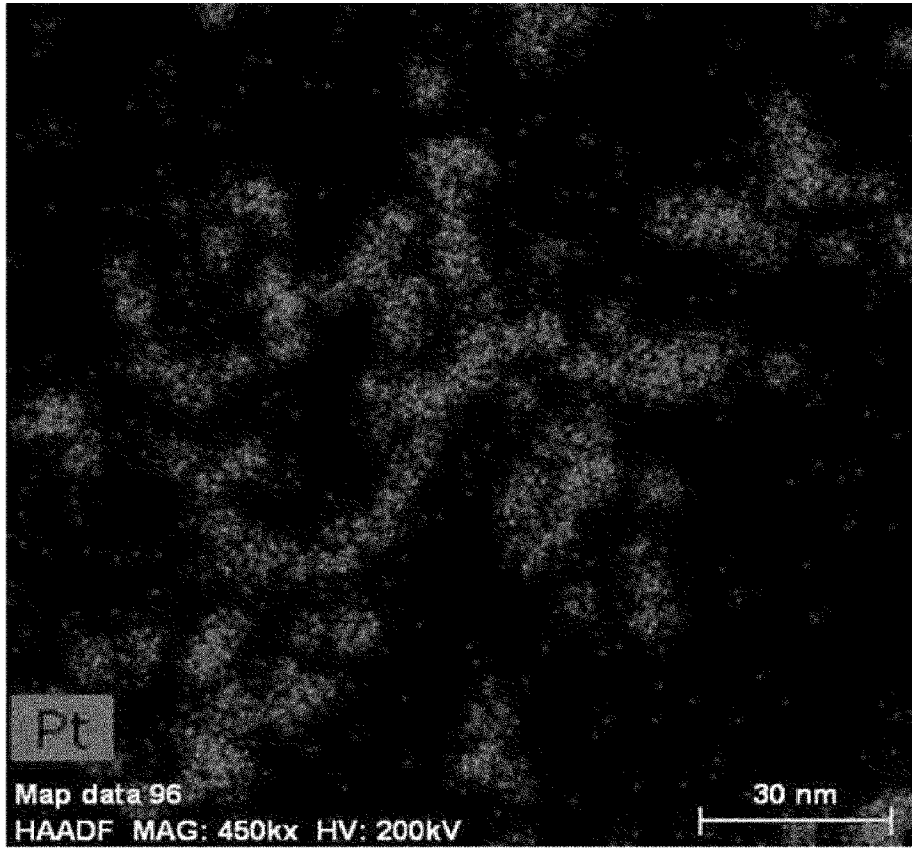
[Fig. 3]



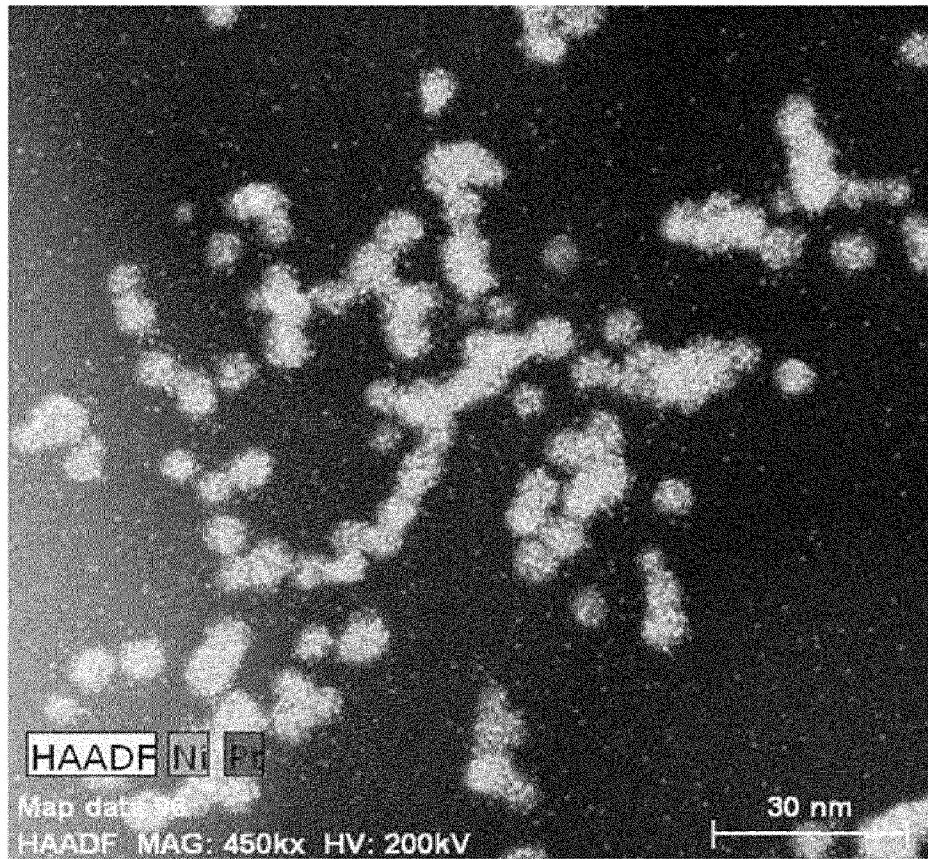
[Fig. 4]



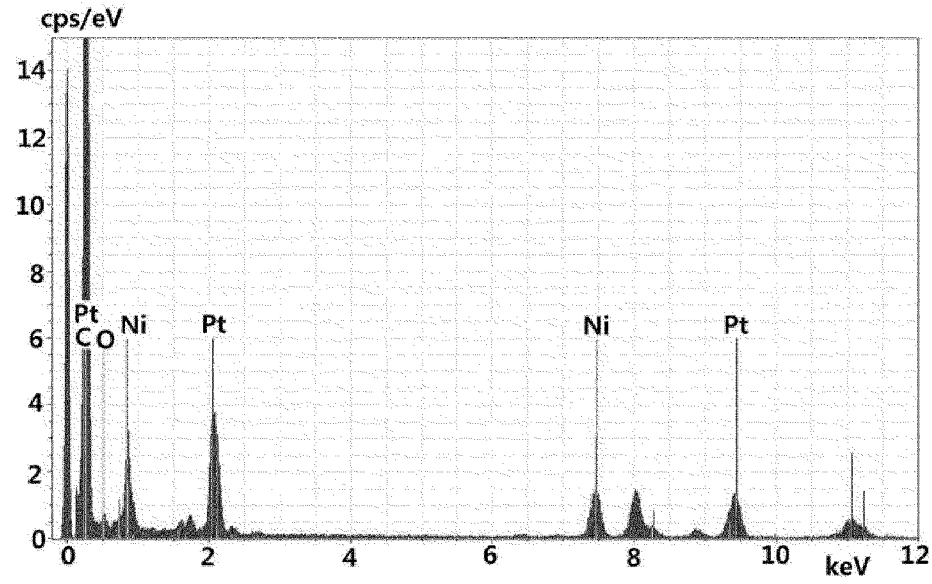
[Fig. 5]



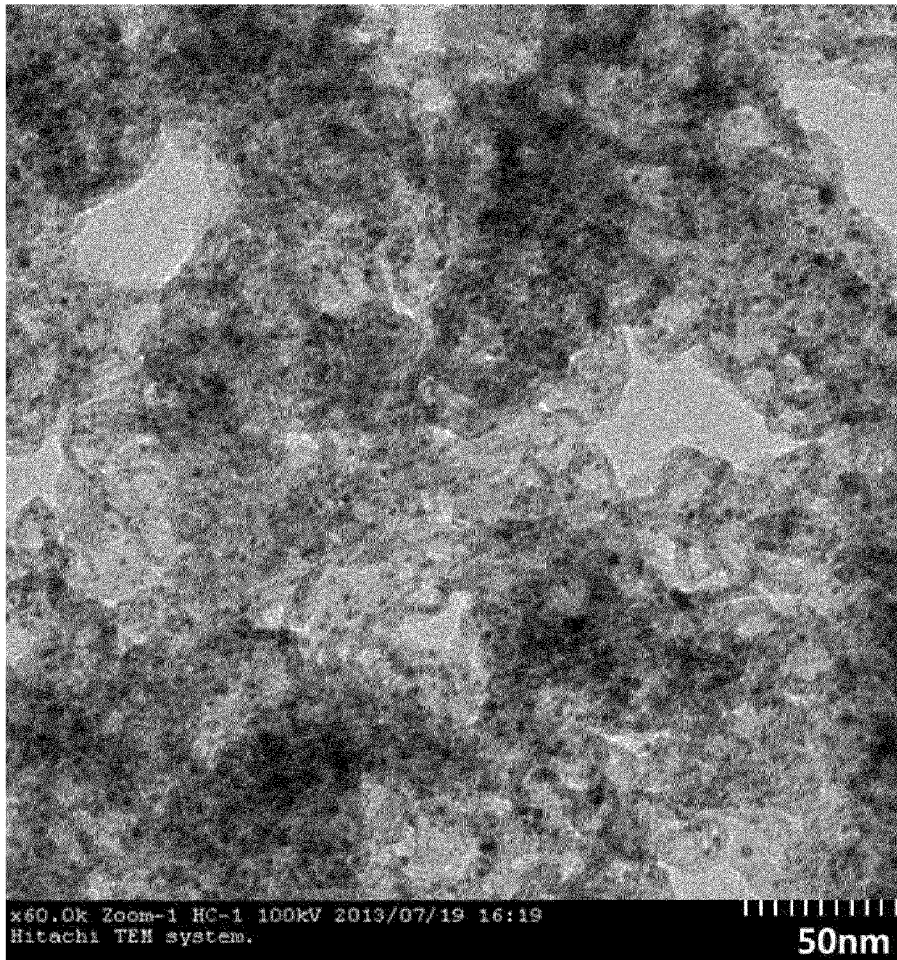
[Fig. 6]



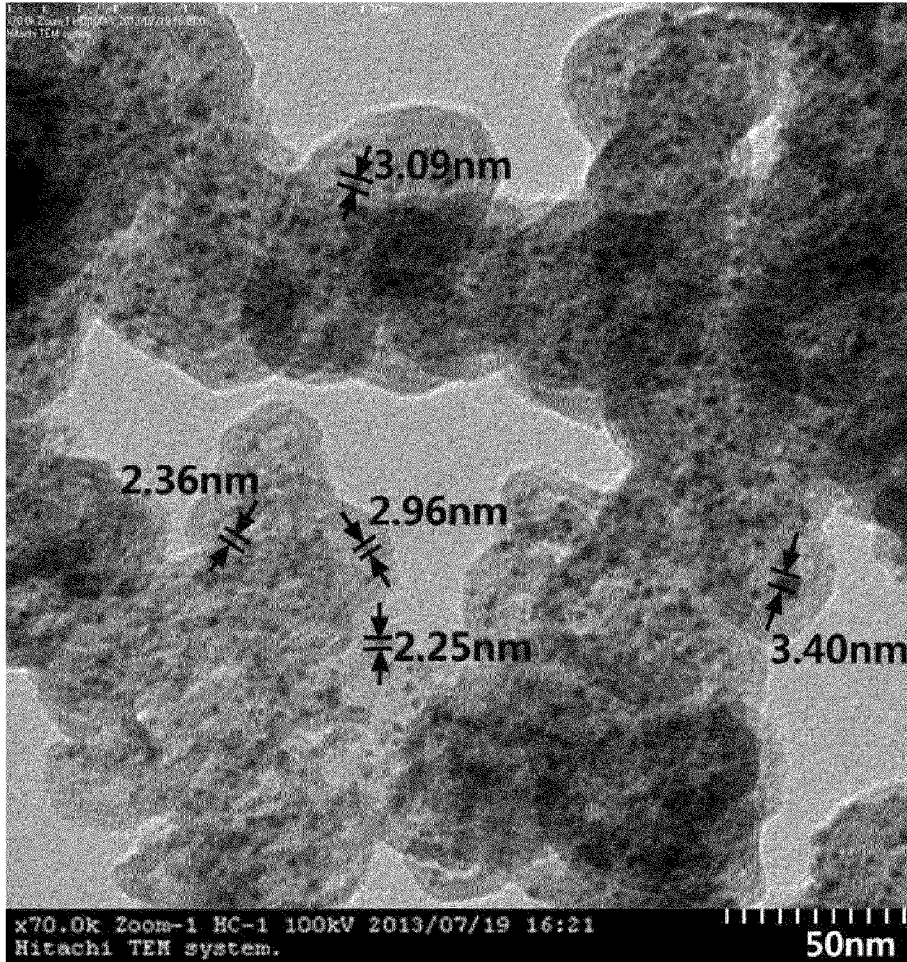
[Fig. 7]



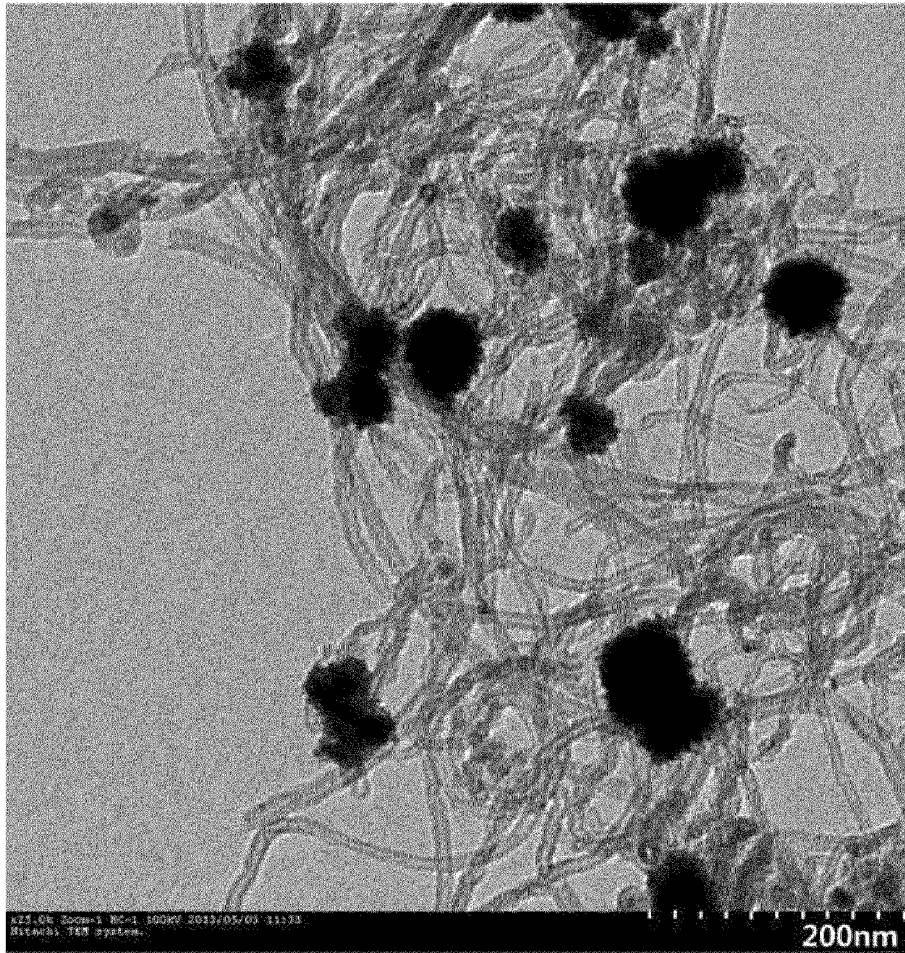
[Fig. 8]



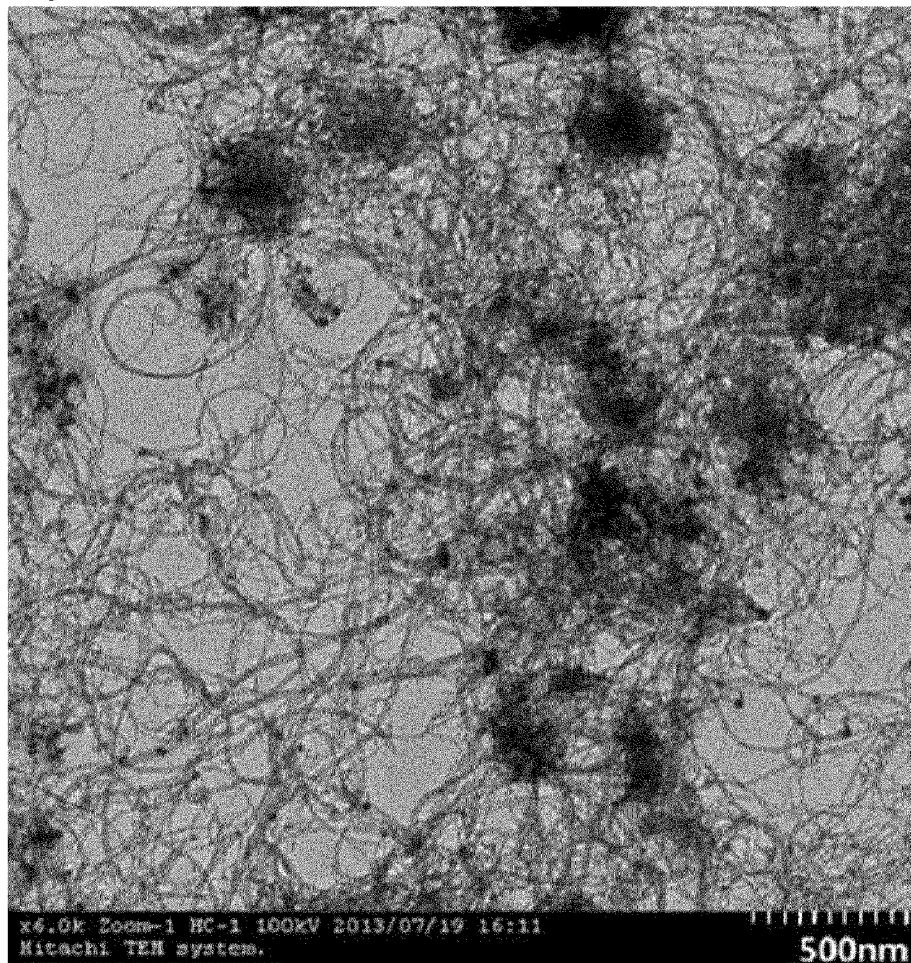
[Fig. 9]



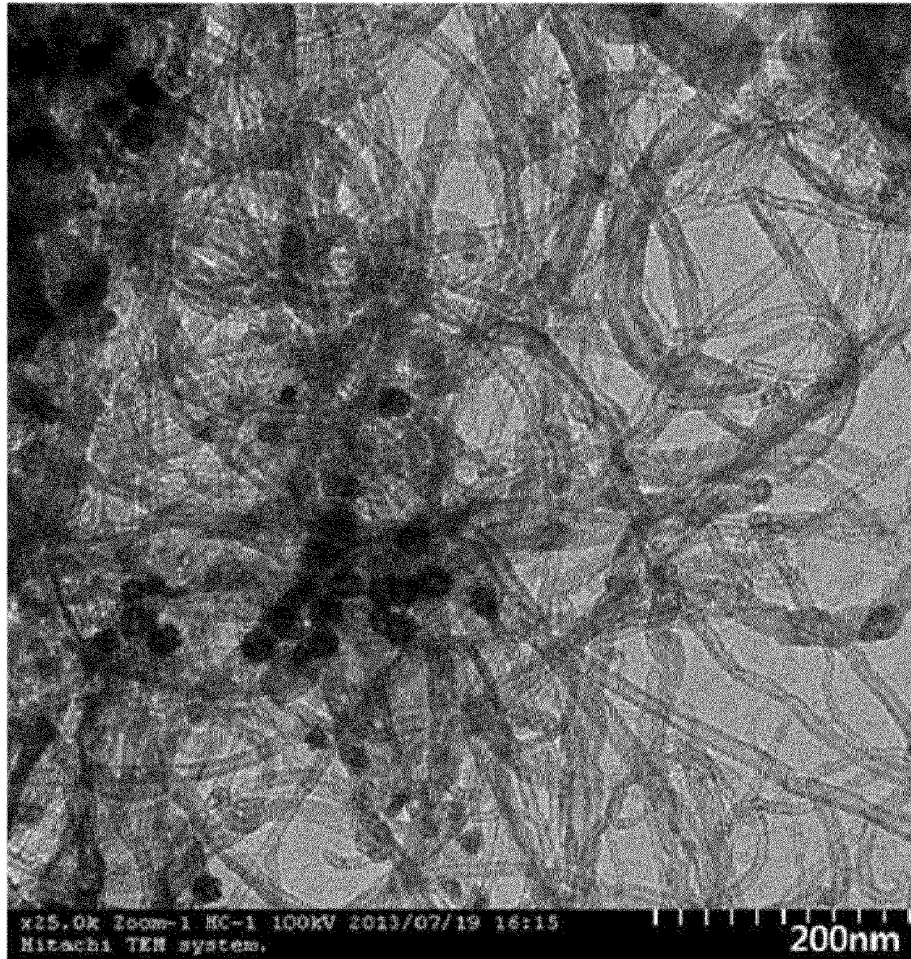
[Fig. 10]



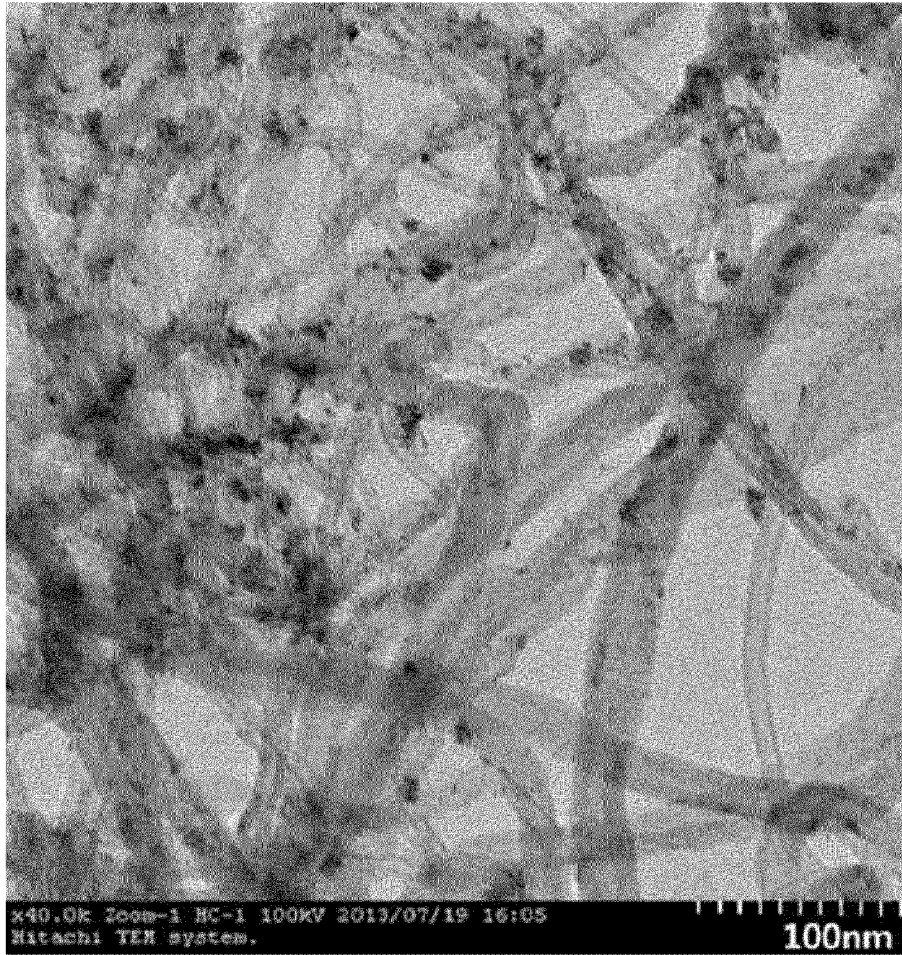
[Fig. 11]



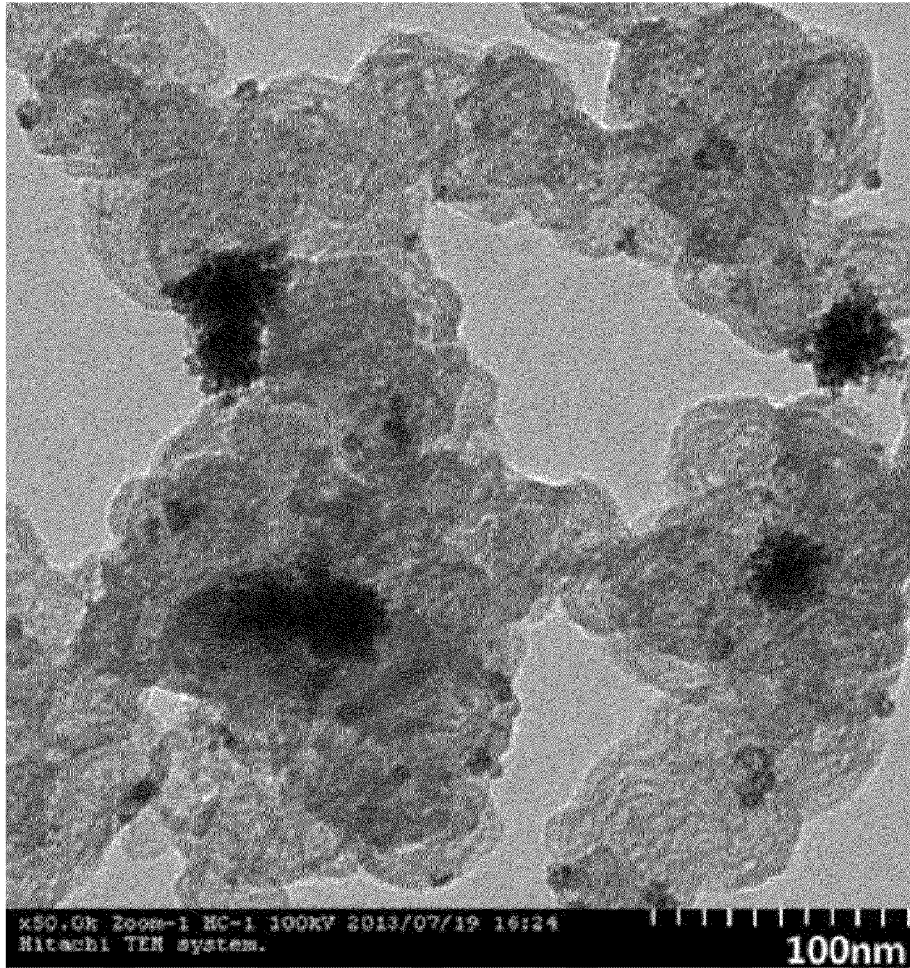
[Fig. 12]



[Fig. 13]



[Fig. 14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/007059

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B82B 3/00(2006.01)i, B82B 1/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B82B 3/00; B82B 1/00; B82Y 40/00; H01M 4/96; H01M 4/90; C09K 5/00; C07F 15/00; B01J 23/52; H01M 4/86

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: carbon carrier, surfactant, hydrophilic functional group, metal nanoparticle, dipping

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2006-0092438 A (GWANGJU INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 23 August 2006	1-11,14-25
A	See abstract; page 3, lines 11-15; claims 1, 4; and example 1.	12-13
Y	KR 10-2012-0021385 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 09 March 2012	1-11,14-25
A	See abstract; and claims 1, 2, 4-7, 12.	12-13
A	KR 10-2008-0001678 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 03 January 2008 See abstract; and claims 1-10.	1-25
A	US 2012-0097886 A1 (RAMAPRABHU, Sundara et al.) 26 April 2012 See abstract; and claims 1-4, 12.	1-25
A	KR 10-2010-0128178 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) 07 December 2010 See abstract; and claims 1, 6.	1-25
A	KR 10-0774590 B1 (JINWOO ENGINEERING CO., LTD. et al.) 12 November 2007 See abstract; and claims 1-6.	1-25



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

18 NOVEMBER 2014 (18.11.2014)

Date of mailing of the international search report

18 NOVEMBER 2014 (18.11.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
 Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/007059

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2006-0092438 A	23/08/2006	KR 10-0663893 B1	03/01/2007
KR 10-2012-0021385 A	09/03/2012	KR 10-1197172 B1	02/11/2012
KR 10-2008-0001678 A	03/01/2008	KR 10-0829841 B1	16/05/2008
US 2012-0097886 A1	26/04/2012	NONE	
KR 10-2010-0128178 A	07/12/2010	NONE	
KR 10-0774590 B1	12/11/2007	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
B82B 3/00(2006.01)i, B82B 1/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
B82B 3/00; B82B 1/00; B82Y 40/00; H01M 4/96; H01M 4/90; C09K 5/00; C07F 15/00; B01J 23/52; H01M 4/86

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 탄소 담체, 계면활성제, 친수성 작용기, 금속 나노입자, 담지

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2006-0092438 A (광주과학기술원) 2006.08.23 요약; 페이지 3, 라인 11-15; 청구항 1, 4; 및 실시예 1 참조.	1-11, 14-25
A		12-13
Y	KR 10-2012-0021385 A (한국과학기술원) 2012.03.09 요약; 및 청구항 1, 2, 4-7, 12 참조.	1-11, 14-25
A		12-13
A	KR 10-2008-0001678 A (한국과학기술원) 2008.01.03 요약; 및 청구항 1-10 참조.	1-25
A	US 2012-0097886 A1 (RAMAPRABHU, SUNDARA 외) 2012.04.26 요약; 및 청구항 1-4, 12 참조.	1-25
A	KR 10-2010-0128178 A (연세대학교 산학협력단) 2010.12.07 요약; 및 청구항 1, 6 참조.	1-25
A	KR 10-0774590 B1 (주식회사 진우엔지니어링 외) 2007.11.12 요약; 및 청구항 1-6 참조.	1-25

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일: 2014년 11월 18일 (18.11.2014)
국제조사보고서 발송일: 2014년 11월 18일 (18.11.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소: 대한민국의 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140
 심사관: 최승희
 전화번호: +82-42-481-8740

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2006-0092438 A	2006/08/23	KR 10-0663893 B1	2007/01/03
KR 10-2012-0021385 A	2012/03/09	KR 10-1197172 B1	2012/11/02
KR 10-2008-0001678 A	2008/01/03	KR 10-0829841 B1	2008/05/16
US 2012-0097886 A1	2012/04/26	없음	
KR 10-2010-0128178 A	2010/12/07	없음	
KR 10-0774590 B1	2007/11/12	없음	