



- (51) 국제특허분류:
B01J 37/00 (2006.01) *B01J 23/38* (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01) *B01J 23/70* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/012078
- (22) 국제출원일: 2015년 11월 10일 (10.11.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
 10-2015-0061470 2015년 4월 30일 (30.04.2015) KR
- (71) 출원인: 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 34129 대전시 유성구 가정로 152 (장동), Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 정우철 (JUNG, Woo-chul); 34121 대전시 유성구 문지로 14, 1동 104호 (도룡동, 과학기술원 교수아파트), Daejeon (KR). 이시원 (LEE, Si-won); 31184 충청남도 천안시 동남구 서부대로 226-11, 303동 1103호 (신방동, 향촌현대아파트), Chungcheongnam-do (KR). 임택형 (LIM, Tak-hyoung); 34140 대전시 유성구 어은

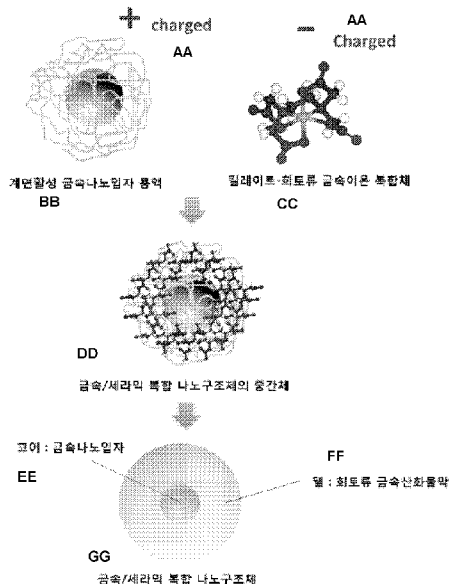
로 57, 105동 901호 (어은동, 한빛아파트), Daejeon (KR). 송락현 (SONG, Rak-hyun); 06285 서울시 강남구 영동대로 220, 6동 803호 (대치동, 쌍용아파트), Seoul (KR). 박석주 (PARK, Seok-joo); 35201 대전시 서구 만년로 25, 109동 303호 (만년동, 강변아파트), Daejeon (KR). 이승복 (LEE, Seung-bok); 35249 대전시 서구 둔산남로 127, 101동 502호 (둔산동, 목련아파트), Daejeon (KR). 이종원 (LEE, Jong-won); 34140 대전시 유성구 어은로 57, 129동 406호 (어은동, 한빛아파트), Daejeon (KR). 김건태 (KIM, Geon-tae); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50 (반연리, UNIST 에너지및화학공학부), Ulsan (KR). 유영성 (YOO, Young-sung); 34056 대전시 유성구 문지로 105 (문지동, 전력연구원), Daejeon (KR).

- (74) 대리인: 노경규 (NOH, Kyong-kyu); 06656 서울시 서초구 반포대로 23길 14 (서초동, 매강빌딩 4층) (에이치앤에이치국제특허법률사무소), 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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING METAL/CERAMIC COMPOSITE NANOSTRUCTURE, METAL/CERAMIC COMPOSITE NANOSTRUCTURE PREPARED BY METHOD, AND CATALYST COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭 : 금속/세라믹 복합 나노구조체의 제조방법, 이의 방법으로 제조된 금속/세라믹 복합 나노구조체, 및 이를 포함하는 촉매



AA ... charged
 BB ... Interfacially-active metal nanoparticle solution
 CC ... Chelate-rare earth metal ion composite
 DD ... Intermediate of metal/ceramic composite nanostructure
 EE ... Core: metal nanoparticles
 FF ... Shell: rare earth metal oxide film
 GG ... Metal/ceramic composite nanostructure

(57) Abstract: The present invention relates to a metal/ceramic composite nanostructure and, to a method for preparing a metal/ceramic composite nanostructure, comprising: an interfacially-active metal nanoparticle solution preparation step of mixing a colloid solution of metal nanoparticles coated with a surfactant and a surfactant aqueous solution in which the surfactant is dissolved in water; a metal nanoparticle-chelate mixture solution preparation step of mixing the interfacially-active metal nanoparticle solution and a chelate solution; a metal nanoparticle-chelate-rare earth metal ion mixture solution preparation step of mixing the metal nanoparticle-chelate mixture solution with a rare earth metal ion solution and an oxidizing agent; and a maturation step of maturing the metal nanoparticle-chelate-rare earth metal ion mixture solution. A rare earth metal oxide film having a uniform thickness can be formed as a shell since the nanoparticles surrounded by the surfactant are positively charged and the chelate-rare earth ion composite is negatively charged, thereby inducing a reaction therebetween by electrostatic force, and the thickness of the shell can be readily controlled at the nanoscale level by controlling the amount of the chelate solution and the rare earth ions.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



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, 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.

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).

공개:

(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, ST, SZ, TZ,

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 금속/세라믹 복합 나노구조체에 관한 것으로, 계면활성제로 코팅된 금속나노입자 콜로이드 용액 및 상기 계면활성제를 물에 용해한 계면활성제 수용액을 혼합한 계면활성 금속나노입자 용액 제조단계, 상기 계면활성 금속나노입자 용액에 킬레이트 용액을 혼합하는 금속나노입자-킬레이트 혼합용액 제조단계, 상기 금속나노입자-킬레이트 혼합용액에 회토류 금속이온 용액과 산화제를 혼합하는 금속나노입자-킬레이트-회토류 금속이온 혼합용액 제조단계, 및 상기 금속나노입자-킬레이트-회토류 금속이온 혼합용액을 숙성시키는 숙성단계를 포함하여 이루어지는 금속/세라믹 복합 나노구조체 제조방법에 관한 것이다. 상기 계면활성제로 둘러싸인 금속나노입자는 양전하를 가지고, 상기 킬레이트와 회토류 금속이온의 복합체는 음전하를 가짐으로써 서로 정전기력(electrostatic force)에 의해 반응이 유도되어 회토류금속 산화물막이 셀로서 균일한 두께로 형성될 수 있으며, 상기 킬레이트 용액과 회토류 금속이온의 양을 조절하여 용이하게 나노스케일로 셀의 두께를 제어할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 금속/세라믹 복합 나노구조체의 제조방법, 이의 방법으로 제조된 금속/세라믹 복합 나노구조체, 및 이를 포함하는 촉매

기술분야

- [1] 본 발명은 금속/세라믹 복합 나노구조체에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 계면활성제로 코팅된 금속나노입자 콜로이드 용액 및 상기 계면활성제를 물에 용해한 계면활성제 수용액을 혼합한 계면활성 금속나노입자 용액 제조단계, 상기 계면활성 금속나노입자 용액에 킬레이트 용액을 혼합하는 금속나노입자-킬레이트 혼합용액 제조단계, 상기 금속나노입자-킬레이트 혼합용액에 희토류 금속이온 용액을 혼합하는 금속나노입자-킬레이트-희토류 금속이온 혼합용액 제조단계, 및 상기 금속나노입자-킬레이트-희토류 금속이온 혼합용액을 숙성시키는 숙성단계를 포함하여 이루어지는 금속/세라믹 복합 나노구조체 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 코어-셸 나노입자는 중심에 존재하는 코어 물질의 외곽으로 셸을 형성하는 물질이 둘러싼 구조로 이루어져 있다. 이러한 구조를 갖는 코어-셸 나노입자는 2가지 이상의 물질이 단순히 혼합되어 있는 경우나, 합금으로 존재하는 경우와 구분되며, 각각의 코어와 셸에 어떤 특성을 갖는 물질을 사용하는가에 따라서, 적어도 2가지 이상의 특성을 나타내는 복합 기능의 나노소재를 제공할 수 있다. 금속-금속, 금속-세라믹, 금속-유기물, 유기물-유기물 구조를 비롯한 다양한 조합에 의한 코어-셸 구조의 나노입자에 대한 연구개발이 이루어지고 있으며, 코어-셸 구조의 나노입자들은 자성, 형광 특성, 내산성, 내마모성 등의 특성들이 조합된 복합 기능으로 인하여 다양한 분야에 대한 응용 가능성이 높은 것으로 나타나고 있다.
- [3] 코어-셸 구조를 갖는 나노입자들은 코어 및 셸에 사용된 물질들의 종류에 따라 분류하거나, 자성이나 형광, 광촉매 특성과 같은 특성들에 따라서 분류할 수도 있고, 다르게는 응용분야에 따라서 구분하여 볼 수도 있다.
- [4] 이러한 코어-셸 구조의 나노입자를 제조하기 위하여 종래에 사용되는 방법은 1) 단일 용매상에 코어와 셸을 이루는 전구체를 동시에 투입한 후, 전구체간의 산화/환원 반응을 통해 제조하거나, 2) 환원제를 이용하여 코어입자를 먼저 생성한 후, 셸층을 형성하는 전구체를 넣어 산화 또는 환원반응을 통해 코어 주위에 셸층을 형성시키는 것이었다.
- [5] 상기 방법에서 문제가 되는 것은 코어가 되는 물질의 전구체와 셸을 이루는 물질의 전구체를 동시에 투입시키기 때문에, 최종 생산물인 코어-셸 나노구조체에서 코어와 셸을 구분하기 쉽지 않다는 단점이 있다. 또한, 먼저

코어입자를 제조한 후 회석된 금속의 염 용액을 투입하여 코어-셸 구조를 합성할 때에는 응집물 형성에 대한 문제점, 그리고 셸의 형성을 미세하게 조절하는 것이 쉽지 않아 셸 층의 두께 조절이 용이하지 않다는 단점이 있다.

- [6] 또한, 코어 및 셸에 사용되고 있는 각각의 물질들의 종류는 아직까지는 제한적으로, 몇 가지 종류에 대해서만 많은 연구가 이루어지고 있는 상황이다.

[7]

[8] [선행기술문헌]

[9] [특허문헌]

[10] 미국공개특허 제 2011-0250122 호

[11] 한국공개특허 제 2011-0039733 호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 본 발명은 코어-셸 구조를 가지는 금속/세라믹 복합 나노구조체를 제조함에 있어서, 계면활성제로 코팅된 금속나노입자 콜로이드 용액 및 상기 계면활성제를 물에 용해한 계면활성제 수용액을 혼합한 계면활성 금속나노입자 용액 내에서 전하를 띠는 계면활성 금속나노입자와 금속나노입자-킬레이트-희토류 금속이온 혼합용액 내에서 음전하의 킬레이트-희토류 복합체가 서로 정전기적으로 반응하여 기존에 합성이 제한되어 있던 희토류 산화물막을 가지는 코어-셸 구조의 금속/세라믹 복합 나노구조체를 제조할 수 있는 방법을 제공한다.
- [13] 또한, 상기 희토류 산화물막의 형성으로 인해 열적으로 안정된 코어-셸 구조의 금속/세라믹 복합 나노구조체를 제공한다.
- [14] 아울러, 상기 정전기적 반응으로 인하여 균일한 형태의 코어-셸 구조의 금속/세라믹 복합 나노구조체를 제조할 수 있으며, 코어-셸 구조의 금속/세라믹 복합 나노구조체의 셸 두께를 조절하여 제조할 수 있는 방법을 제공한다.

과제 해결 수단

- [15] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로 계면활성제로 코팅된 금속나노입자 콜로이드 용액 및 상기 계면활성제를 물에 용해한 계면활성제 수용액을 혼합한 계면활성 금속나노입자 용액 제조단계, 상기 계면활성 금속나노입자 용액에 킬레이트 용액을 혼합하는 금속나노입자-킬레이트 혼합용액 제조단계, 상기 금속나노입자-킬레이트 혼합용액에 희토류 금속이온 용액을 혼합하는 금속나노입자-킬레이트-희토류 금속이온 혼합용액 제조단계, 및 상기 금속나노입자-킬레이트-희토류 금속이온 혼합용액을 숙성시키는 숙성단계를 포함하여 이루어지는 금속/세라믹 복합 나노구조체 제조방법을 제공한다.
- [16] 상기 숙성단계는 상기 금속나노입자-킬레이트-희토류 금속이온 혼합용액을 60°C 내지 90°C 온도에서 1 시간 내지 24시간 동안 유지시키는 것이 바람직하다.

- [17] 상기 숙성단계 후 생성된 금속/세라믹 복합 나노구조체를 분리하고 열처리하는 하소 단계;를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [18] 상기 금속나노입자는 금(Au), 은(Ag), 코발트(Co), 구리(Cu), 철(Fe), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 및 백금(Pt)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [19] 상기 금속나노입자의 입경이 2nm 내지 200nm인 것이 바람직하다.
- [20] 상기 계면활성제는 테트라데실 트리메틸 암모니움 브로마이드(Tetradecyl Trimethyl Ammonium Bromide, TTAB), 도데실 트리메틸 암모니움 브로마이드(Dodecyl Trimethyl Ammonium Bromide, DTAB), 세틸 트리메틸 암모니움 브로마이드(Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide, CTAB)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [21] 상기 물 40부피비에 대해 상기 계면활성 금속나노입자 용액이 0.1 내지 1부피비, 상기 킬레이트 용액이 1 내지 10부피비, 및 상기 희토류 금속이온 용액이 0.1 내지 1부피비인 것이 바람직하다.
- [22] 상기 킬레이트제는 에틸렌디아민테트라아세트산(Ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA), 니트릴로트리아세트산(NTA, nitrilotriacetic acid), (1,2-시클로헥실렌디니트릴로)테트라아세트산((1,2-cyclohexylene dinitrilo) tetraacetic acid, CyDTA), 디에틸렌트리아민펜타아세테이트(diethylene triamine pentaacetic acid, DTPA), 수산화에틸렌디아민테트라아세트산(HydroxyEthylenediaminetetraacetic acid, EDTA-OH), 글리콜-비스(2-아미노에틸에테르)-N,N,N',N'-테트라아세트산(glycol-bis(2-aminoe thylether)-N,N,N',N'-tetraacetic acid, GEDTA), 트리에틸렌테트라아민헥사아세트산(triethylenetetraminehexaacetic acid, TTHA), 디하이드록시에틸글리신(Dihydroxy Ethyl Glycine, DHEG), 이미노디아세트산(iminodiacetate, IDA), 금속-에틸렌디아민테트라아세트산(metal-Ethylenediaminetetraacetic acid, Me-EDTA), 히드록시 이민디아세트산(Hydroxy Imminodiacetic acid, HIDA), 및 EDTPO으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [23] 상기 킬레이트 용액은 물에 산화제 및 킬레이트제를 혼합하여 제조되는 것이 바람직하다.
- [24] 상기 산화제는 암모늄염으로, 수산화 암모늄(NH₄OH), 우레아(UREA), 및 헥사메틸렌테트라아민(hexamethylenetetramine,HMTA)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [25] 상기 희토류 금속이온 용액은 희토류 금속을 이온화한 것으로, 상기 희토류 금속은 세륨(Ce), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 란타넘(La), 프라세오디뮴(Pr), 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 유로퓸(Eu), 에르븀(Er), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb), 및 루테튬(Lu)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종

이상인 것이 바람직하다.

- [26] 상기 금속나노입자-킬레이트-희토류 금속이온 혼합용액 제조단계에서 상기 희토류 금속이온 용액은 희토류 금속이온 전구체를 물에 희석시켜 제조되는 것이 바람직하다.

[27]

- [28] 한편, 본 발명은 상기의 방법으로 제조된 금속/세라믹 나노구조체를 제공한다.

- [29] 상기 금속/세라믹 나노구조체는 1nm 내지 200nm의 희토류금속 산화물막을 가지는 것이 바람직하다.

[30]

- [31] 또한, 본 발명은 상기의 방법으로 제조된 금속/세라믹 나노구조체를 포함하는 촉매를 제공한다.

발명의 효과

- [32] 계면활성제로 코팅된 금속나노입자 및 상기 계면활성제를 물에 용해한 계면활성제 수용액을 혼합한 계면활성 금속나노입자 용액에 킬레이트 용액과 희토류 금속이온 용액을 순차적으로 혼합하므로써, 상기 계면활성제로 둘러싸인 금속나노입자는 양전하를 가지고, 상기 킬레이트와 희토류 금속이온의 복합체는 음전하를 가지므로서 서로 정전기력(electrostatic force)에 의해 반응이 유도되어 희토류금속 산화물막이 셀로서 균일한 두께로 형성될 수 있다.

- [33] 또한, 본 발명의 금속/세라믹 복합 나노구조체의 제조방법은 킬레이트 용액과 희토류 금속이온의 양을 조절하여 용이하게 나노스케일로 셀의 두께를 제어할 수 있다. 상기 금속/세라믹 복합 나노구조체는 희토류금속 산화물막에 의해 고온에서 뛰어난 안정성을 나타내며 상기 희토류금속 산화물막에 의해 금속나노입자의 물리적 분산이 달성되므로 이로 인해 뛰어난 분산성을 가진다.

도면의 간단한 설명

- [34] 도 1은 본 발명에 따른 제조단계를 나타내는 순서도이다.
- [35] 도 2는 본 발명에 따라 제조된 금속/세라믹 복합 나노구조체의 TEM 사진이다.
- [36] 도 3은 본 발명에 따라 제조된 백금(코어)-세륨 산화물막(셀)을 각각 300°C, 400°C에서 2시간으로 열처리한 후의 TEM 사진이다.
- [37] 도 4는 본 발명에 따라 제조된 백금(코어)-세륨 산화물막(셀)을 300°C에서 5시간으로 열처리한 후의 TEM 사진이다.
- [38] 도 5는 본 발명에 따라 제조된 백금(코어)-세륨 산화물막(셀)을 700°C에서 3시간으로 열처리한 후의 TEM 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [39] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예를 참조하면 명확해질 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 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 도면들에 있어서, 각 층의 두께나 크기는 설명의 편의 및 명확성을 위하여 과장될 수 있으며 실제 층의 두께나 크기와 다를 수 있다.

[40] 상단, 하단, 상면, 하면, 또는 상부, 하부 등의 용어는 구성요소에 있어 상대적인 위치를 구별하기 위해 사용되는 것이다. 예를 들어, 편의상 도면상의 위쪽을 상부, 도면상의 아래쪽을 하부로 명명하는 경우, 실제로 있어서는 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 상부는 하부로 명명될 수 있고, 하부는 상부로 명명될 수 있다.

[41] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 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.

[42] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미가 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미가 있는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[43]

[44] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 금속/세라믹 복합 나노구조체의 제조방법, 이에 따라 제조된 금속/세라믹 복합 나노구조체 및 이를 포함하는 촉매에 대해서 상세하게 설명한다.

[45] 한편, 도 1은 본 발명에 따른 제조단계를 나타내는 순서도이고, 도 2는 본 발명에 따라 제조된 금속/세라믹 복합 나노구조체의 TEM 사진이다. 또한, 도 3은 본 발명에 따라 제조된 백금(코어)-세륨 산화물막(셸)을 각각 300°C, 400°C에서 2시간으로 열처리한 후의 TEM 사진이며, 도 4는 본 발명에 따라 제조된 백금(코어)-세륨 산화물막(셸)을 300°C에서 5시간으로 열처리한 후의 TEM 사진이다. 아울러, 도 5는 본 발명에 따라 제조된 백금(코어)-세륨 산화물막(셸)을 700°C에서 3시간으로 열처리한 후의 TEM 사진이다.

[46] 본 발명의 금속/세라믹 복합 나노구조체는 계면활성제로 코팅된 금속나노입자 콜로이드 용액 및 상기 계면활성제를 물에 용해한 계면활성제 수용액을 혼합한 계면활성 금속나노입자 용액 제조단계, 상기 계면활성 금속나노입자 용액에 킬레이트 용액을 혼합하는 금속나노입자-킬레이트 혼합용액 제조단계, 상기 금속나노입자-킬레이트 혼합용액에 희토류 금속이온 용액을 혼합하는

금속나노입자-킬레이트-희토류 금속이온 혼합용액 제조단계, 및 상기 금속나노입자-킬레이트-희토류 금속이온 혼합용액을 숙성시키는 숙성단계를 거쳐서 제조된다.

- [47] 도 1을 참고하여 제조방법을 전반적으로 살펴보면, 상기 계면활성제로 코팅된 금속나노입자 콜로이드 용액은 상기 계면활성제를 물에 용해한 계면활성제 수용액 상에서 고르게 분산되어 금속나노입자의 계면이 활성화된 상기 계면활성 금속나노입자 용액이 되고, 상기 계면활성 금속나노입자 용액에 킬레이트 용액을 혼합하면 금속나노입자-킬레이트 혼합용액이 제조된다. 상기 금속나노입자-킬레이트 혼합용액에서는 계면활성된 금속나노입자와 킬레이트가 반응하지는 않는다. 상기 금속나노입자-킬레이트 혼합용액에 희토류 금속이온 용액을 혼합하면 금속나노입자-킬레이트-희토류 금속이온 혼합용액이 제조되고, 상기 금속나노입자-킬레이트-희토류 금속이온 혼합용액 중 킬레이트와 희토류 금속이온이 반응하여 킬레이트-희토류 금속이온 복합체를 형성한다. 상기 킬레이트-희토류 금속이온 복합체와 계면이 활성화된 금속나노입자가 정전기적으로 반응하여 금속/세라믹 복합 나노구조체의 중간체를 형성하고 상기 반응은 숙성단계를 거쳐서 금속/세라믹 복합 나노구조체가 형성되면서 완료된다.
- [48] 상기 금속나노입자는 금(Au), 은(Ag), 코발트(Co), 구리(Cu), 철(Fe), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 및 백금(Pt)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 상기 금속나노입자는 귀금속 및 전이금속에 해당되는 금속으로써 이들 금속은 산업적으로 여러 분야에서 촉매로 많이 사용되는 물질로, 구체적으로는 화학촉매, 전기화학촉매, 광촉매 등으로 사용되는 물질이다.
- [49] 상기 금속나노입자는 콜로이드 합성법에 의해서 합성될 수 있으며, 합성된 금속나노입자는 용액 상태로 물 1mL 당 3×10^{13} 개의 금속나노입자가 포함되어 있는 것이 바람직하다.
- [50] 상기 금속나노입자의 입경이 2nm 내지 200nm일 수 있다. 상기 금속나노입자의 입경이 2nm 미만이면 표면에너지가 급격히 증가하여 반응성이 높아 추후 다른 물질과의 반응을 제어하기 어렵다. 또한, 상기 금속나노입자의 입경이 200nm를 초과하면 입자 사이즈가 너무 커져 수용액상에서 분산된 상태로 있지 못하기 때문에 추후 금속산화물막을 제조하는데 한계가 있으므로 상기 범위 내의 금속나노입자를 사용하는 것이 바람직하다.
- [51] 금속입자의 입경이 나노 크기까지 작아지면 표면에너지가 증가하기 때문에 응집이 일어나 분산성이 떨어진다는 문제점이 생긴다. 따라서, 상기 금속나노입자가 응집되는 것을 방지하기 위해 계면활성제로 금속나노입자 표면을 코팅하고 상기 코팅된 금속나노입자를 상기 계면활성제가 포함되어 있는 용액에 분산시켜 반응에 참여하게 함으로써 균일한 나노 구조체를 제조할 수 있게 된다.
- [52] 상기 계면활성제는 양단의 작용기가 서로 다른 성질을 가지고 있는 것으로

예를 들어, 전기적으로 서로 다른 성질을 가지고 있거나 물질에 대한 친화력이 서로 차이가 있을 수 있다. 본 발명에 사용되는 상기 계면활성제는 한쪽 끝의 작용기가 양전하를 띄고 있어 금속나노입자-킬레이트-히토류 금속이온 혼합용액의 킬레이트-히토류 금속이온의 복합체와 정전기적 결합을 형성한다. 상기 계면활성제는 금속나노입자가 반응 용액내에서 안정적으로 분산되게 한다.

- [53] 상기 계면활성제는 테트라데실 트리메틸 암모니움 브로마이드(Tetradecyl Trimethyl Ammonium Bromide, TTAB), 도데실 트리메틸 암모니움 브로마이드(Dodecyl Trimethyl Ammonium Bromide, DTAB), 세틸 트리메틸 암모니움 브로마이드(Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide, CTAB)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 또한, 이외의 양이온 계면활성제일 수 있다. 상기 양이온 계면활성제는 벤조알코늄 클로라이드(benzoalkonium chloride), 미리스탈코늄 클로라이드(miristalkonium chloride), 세틸피리디늄 클로라이드(Cetylpyridinium chloride), 세틸트리메틸 암모늄 클로라이드(cetyltrimethyl ammonium chloride) 등일 수 있다.
- [54] 또한, 상기 계면활성제 수용액은 0.005몰농도 내지 0.05몰농도로 혼합되는 것이 바람직하다. 상기 계면활성제가 0.005몰농도 미만으로 혼합되면 상기 계면활성제 수용액이 너무 묽어 추후에 금속나노입자를 투입하는 경우 충분히 분산되지 못하는 문제가 발생된다. 또한, 상기 계면활성제가 0.05몰농도를 초과하여 혼합되어 과량으로 존재하면 상기 금속나노입자-킬레이트-히토류 금속이온 혼합용액에 있는 킬레이트-히토류 금속이온 복합체가 금속나노입자 표면에 있는 계면활성제에 정전기적 인력에 의해 흡착된 후, 금속나노입자 표면에서 히토류 금속이온의 산화반응을 통해 히토류금속 산화물막을 형성하여야 하는데(불균일반응, heterogeneous reaction) 이러한 반응이 일어나지 않고 금속나노입자의 표면이 아닌 용액상에서 반응이 일어나(균일반응, homogeneous reaction) 금속나노입자를 코어로 하지 않는 히토류 금속산화물이 형성되게 되므로 상기 농도 범위내에서 계면활성제가 혼합되는 것이 바람직하다.
- [55] 상기 계면활성제로 코팅된 금속나노입자 콜로이드 용액 및 상기 계면활성제를 물에 용해한 계면활성제 수용액을 혼합한 계면활성 금속나노입자 용액은 물 40부피비에 대해 0.1 내지 1부피비인 것이 바람직하다. 상기 계면활성 금속나노입자 용액이 0.1부피비 미만이면 금속나노입자의 절대적인 양이 매우 적기 때문에 불균일 반응과 동시에 균일반응이 일어나 히토류 금속산화물 나노입자가 코어-셸 나노구조체와 함께 형성되고, 1부피비를 초과하여 반응시키면 금속나노입자의 절대적인 양이 많아 최종적으로 형성되는 금속/세라믹 복합 나노구조체에서 금속나노입자간의 거리가 가까워져 효과적인 코어의 분산을 이룰 수 없으므로 상기 범위 내가 바람직하다.
- [56] 상기 계면활성 금속나노입자 용액이 제조되면 여기에 킬레이트 용액을

혼합하여 금속나노입자-킬레이트 혼합용액을 제조한다. 상기 킬레이트 용액은 물 40부피비당 1 내지 10부피비인 것이 바람직하다. 상기 킬레이트 용액을 1부피비 미만으로 반응시키면 후에 첨가될 희토류 금속이온 용액내의 희토류 금속이온을 상기 킬레이트가 효과적으로 잡아주지 못하게 되어, 킬레이트-희토류 금속이온 복합체를 형성하지 못한 희토류 금속이온들이 산화제와 바로 반응하여 희토류 금속산화물 나노입자를 형성한다. 따라서, 코어-셸 구조의 금속/세라믹 복합 나노구조체가 형성되지 않는다. 또한, 상기 킬레이트 용액이 10부피비 초과되면 상기 킬레이트 용액 중의 킬레이트가 희토류 금속이온을 강하게 결속하므로써 산화제에 의해 희토류 금속이온이 산화되지 못하고 이로 인하여 희토류금속 산화물막이 형성될 수 없어 코어-셸 구조의 금속/세라믹 복합 나노구조체가 형성되지 않으므로, 상기 범위내의 킬레이트 용액을 혼합하는 것이 바람직하다.

- [57] 상기 킬레이트제는 에틸렌디아민테트라아세트산(Ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA), 니트릴로트리아세트산(NTA, nitrilotriacetic acid), (1,2-시클로헥실렌디니트릴로)테트라아세트산((1,2-cyclohexylene dinitrilo) tetraacetic acid, CyDTA), 디에틸렌트리아민펜타아세트산(diethylene triamine pentaacetic acid, DTPA), 수산화에틸렌디아민테트라아세트산(HydroxyEthylenediaminetetraacetic acid, EDTA-OH), 글리콜-비스(2-아미노에틸에테르)-N,N,N',N'-테트라아세트산(glycol-bis(2-aminoe thylether)-N,N,N',N'-tetraacetic acid, GEDTA), 트리에틸렌테트라아민헥사아세트산(triethylenetetraminehexaacetic acid, TTHA), 디하이드록시에틸글리신(Dihydroxy Ethyl Glycine, DHEG), 이미노디아세트산(iminodiacetate, IDA), 금속-에틸렌디아민테트라아세트산(metal-Ethylenediaminetetraacetic acid, Me-EDTA), 히드록시 이민디아세트산(Hydroxy Imminodiacetic acid, HIDA), 및 EDTPO으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

- [58] 부틸렌디아민테트라아세트산(butylenediaminetetraacetic acid), (1,2-시클로헥실렌디니트릴로)테트라아세트산((1,2-cyclohexylenedinitrilo)tetraacetic acid, CyDTA), 디에틸렌트리아민펜타아세트산(diethylenetriaminepentaacetic acid, DETPA), 에틸렌디아민테트라프로피온산(ethylenediaminetetrapropionic acid), (하이드록시에틸)에틸렌디아민트리아세트산((hydroxyethyl)ethylenediaminetriacetic acid, HEDTA), N,N,N',N'-에틸렌디아민테트라(메틸렌포스포닉)산(N,N,N',N'-ethylenediaminetetra (methylenephosphonic) acid, EDTMP), 1,3-디아미노-2-하이드록시프로판-N,N,N',N'-테트라아세트산(1,3-diamino-2-hydroxypropane-N,N,N',N'-tetraacetic acid, DHPTA),

메틸이미노디아세트산(methyliminodiacetic acid),
 프로필렌디아민테트라아세트산(propylenediaminetetraacetic acid),
 니트로로트리아세트산(nitrolotriatic acid, NTA), 시트르산(citric acid),
 타르타르산(tartaric acid), 클루코닉산(gluconic acid), 사카린산(saccharic acid),
 글리세르산(glyceric acid), 옥살산(oxalic acid), 프탈산(phthalic acid), 말산(maleic acid), 만델산(mandelic acid), 말론산(malonic acid), 락산(lactic acid),
 살리실산(salicylic acid), 카테콜산(catechol acid), 갈릭산(gallic acid),
 프로필갈레이트(propyl gallate), 파이로갈롤(pyrogallol),
 8-하이드록시퀴놀린(8-hydroxyquinoline) 및 시스테인(cysteine), 그리고 그들의 이성체와 염으로 구성된 그룹으로부터 선택될 수 있다.

- [59] 상기 계면활성 금속나노입자 용액에 킬레이트 용액을 혼합하는 금속나노입자-킬레이트 혼합용액을 제조한 후에, 상기 금속나노입자-킬레이트 혼합용액에 희토류 금속이온 용액을 혼합하여 금속나노입자-킬레이트-희토류 금속이온 혼합용액을 제조한다.
- [60] 상기 희토류 금속이온 용액은 물 40부피비에 대해 0.1 내지 1부피비로 혼합되는 것이 바람직하다. 상기 희토류 금속이온 용액이 0.1부피비 미만이면 희토류 금속이온의 양이 너무 적어 희토류금속 산화물막이 형성되기 어렵고, 1부피비를 초과하여 하면 코어-셸 구조의 금속/세라믹 복합 나노구조체뿐만 아니라 희토류 금속산화물 나노입자가 함께 형성되므로 상기 범위 내가 바람직하다.
- [61] 상기 금속나노입자-킬레이트-희토류 금속이온 혼합용액 제조단계에서 상기 희토류 금속이온은 희토류 금속이온 전구체를 물에 희석시켜 제조된다. 예를 들어, 세륨 이온 용액을 제조하고자 하는 경우 세륨 금속이온 전구체로 질산세륨(Cerium nitrate hexahydrate, $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$), 염화세륨(Cerium Chloride, CeCl_3), 브롬화 세륨(cerium bromide, CeBr_3), 황산세륨($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, cerium sulfate)을 이용할 수 있다.
- [62] 상기 희토류 금속이온 용액은 희토류 금속이 물에서 이온상태로 있는 것으로 상기 희토류 금속은 세륨(Ce), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 란타넘(La), 프라세오디뮴(Pr), 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 유로퓸(Eu), 에르븀(Er), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb), 및 루테튬(Lu)으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 상기 금속은 산화물 형성시 그 자체로 고온에서 상변화가 없고 녹는점이 높아 열적 안정성이 뛰어나기 때문에 금속/세라믹 복합 나노구조체의 코어성분을 보호할 수 있다. 또한, 일부 희토류 금속산화물은 그 자체로서 촉매적 특성이 뛰어나 다양한 분야에서 촉매로 사용될 수 있다. 아울러, 이용되는 분야에 따라 상기 희토류 금속이온의 종류와 함량을 적절히 조절하여 이용할 수 있다.
- [63] 상기 킬레이트 용액은 물에 산화제 및 킬레이트제를 혼합하여 제조한다. 상기 산화제는 암모늄염으로서, 수산화 암모늄(NH_4OH), 우레아(UREA), 및 헥사메틸렌테트라아민(hexamethylenetetramine, HMTA)으로 이루어진

군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

- [64] 상기 산화제는 물에 희석되어 수산화이온(OH)을 형성하고, 상기 수산화이온은 상기 킬레이트-희토류 금속이온 복합체의 희토류 금속이온과 반응하여 희토류 금속 수산화물을 형성하여 최종적으로 희토류 금속산화물 막을 형성하게 한다.
- [65] 상기 금속나노입자-킬레이트-희토류 금속이온 혼합용액을 제조한 후에 반응이 진행되도록 방치하는 숙성단계가 필요하다. 상기 숙성단계는 상기 금속나노입자-킬레이트-희토류 금속이온 혼합용액을 60°C 내지 90°C 온도에서 1 시간 내지 24시간 동안 유지시킨다. 상기 금속나노입자-킬레이트-희토류 금속이온 혼합용액을 60°C 미만으로 방치하면 불충분한 에너지 공급으로 인해 반응이 진행되지 않아 코어-셸 구조의 금속/세라믹 복합 나노구조체가 생성되지 않으며, 상기 숙성단계에서 90°C를 초과하여 숙성시키면 반응속도가 너무 빨라져 희토류금속 산화물막의 두께를 제어하는데 어려움이 생기고 100°C를 초과하여 계속해서 진행하는 경우 물이 끓어 넘치게 되는 문제가 생기므로 상기 범위내 온도에서 숙성시키는 것이 바람직하다.
- [66] 상기 숙성단계에서는 상기 금속나노입자-킬레이트-희토류 금속이온 혼합용액 내의 킬레이트-희토류 금속이온 복합체의 희토류 금속이온과 산화제가 반응하여 희토류 금속 수산화물을 형성하고 이는 가수분해되어 희토류금속 산화물막이 형성되는 반응이 일어난다. 예를 들어, 상기 희토류 금속이온이 세륨이온(Ce^{3+})인 경우 상기 세륨이온과 암모늄염의 수산화 이온이 반응하여 수산화 세륨($Ce(OH)_3$)을 형성하고 이것이 가수분해 과정을 거쳐 세륨 산화막(CeO_2)으로 형성된다.
- [67] 좀 더 상세히 살펴보면 상기 계면활성제로 둘러싸인 금속나노입자는 양전하를 가지고, 상기 킬레이트와 희토류 금속이온의 복합체는 음전하를 가지므로 서로 정전기력(electrostatic force)에 의해 반응이 유도된다. 이후 일정 온도 이상의 숙성단계에서 수산화 이온에 의해 희토류 금속이온이 산화되고 이 과정을 통해 형성된 희토류금속 산화물막은 셸의 두께가 균일하다. 또한, 상기 반응물의 양과 농도를 조절함으로써 나노스케일로 셸의 두께를 제어할 수 있다. 제조된 금속/세라믹 복합 나노구조체는 희토류금속 산화물막에 의해 고온에서 뛰어난 안정성을 나타내며 상기 희토류금속 산화물막에 의한 금속나노입자의 물리적 분산이 달성되므로 이로 인해 뛰어난 분산성을 가지게 된다.
- [68] 본 발명은 상기 숙성단계 후 생성된 금속/세라믹 복합 나노구조체를 분리하고 열처리하는 하소 단계;를 더 포함할 수 있다. 상기 생성된 금속/세라믹 복합 나노구조체의 분리는 원심분리를 통해서 이루어질 수 있다. 상기 열처리는 미반응된 유기물들을 제거하고, 상기 유기물들이 타는 과정을 통해 상기 금속/세라믹 복합 나노구조체의 희토류 금속산화물 막에 마이크로 기공(micropore, 기공 2nm 이하) 및 메조 기공(mesopore, 기공 2nm ~ 50nm)이 형성된다. 상기 열처리는 300°C 내지 400°C 온도에서 하는 것이 바람직하고, 2

시간 내지 5 시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다. 300°C 온도 미만에서 열처리 되는 경우 미반응 유기물들이 다 제거되지 못하여 상기 나노구조체에 불순물이 잔류하고, 400°C를 초과하여 열처리 되는 경우 경제성이 없으므로 상기 범위내에서 이루어지는 것이 바람직하다. 또한, 상기 열처리가 2시간 미만으로 이루어지면 미반응 유기물들이 잔류하게 되며, 5시간을 초과하여 열처리하면 경제성이 없으므로 상기 범위내에서 이루어지는 것이 바람직하다.

[69]

[70] 한편, 상기 살펴본 방법으로 제조된 상기 금속/세라믹 복합 나노구조체는 셀의 두께가 균일하며, 반응물의 양과 농도에 따라 상기 셀의 두께가 조정된 금속/세라믹 복합 나노구조체를 얻을 수 있다. 상기 금속/세라믹 복합 나노구조체는 상기 금속나노입자 외곽으로 희토류금속 산화물막이 싸여진 것으로서 코어-셸 구조이다. 본 발명의 제조방법으로 금속/세라믹 복합 나노구조체를 제조하면 상기 희토류금속 산화물막의 두께를 제어할 수 있어 다양한 용도로 이용할 수 있다.

[71] 상기 금속/세라믹 복합 나노구조체는 1nm 내지 200nm의 희토류금속 산화물막을 가지는데, 상기 금속/세라믹 복합 나노구조체가 1nm 미만의 희토류금속 산화물막을 가지는 경우 열적 안정성이 떨어져 고온에서 쉽게 파괴되는 문제가 생기며, 상기 금속/세라믹 복합 나노구조체가 200nm가 초과된 희토류금속 산화물막을 가지는 경우 열적 안정성은 확보되나 촉매로 사용되는 경우 반응성이 떨어지는 문제가 생기므로 상기 범위내의 희토류금속 산화물막을 가지는 것이 바람직하다. 다만, 필요에 따라 희토류금속 산화물막의 두께를 제어하여 이용할 수 있다.

[72]

[73] 또한, 본 발명은 상기의 방법으로 제조된 금속/세라믹 복합 나노구조체는 촉매로 사용될 수 있다. 상기 촉매는 화학촉매 및 전기화학촉매로 이용될 수 있다. 화학촉매로 사용되는 경우에는 대표적으로 수성가스변환반응(WGSR), 역수성가스변환반응(RWGSR), 자동차 배기가스 정화촉(Automobile emission control catalyst), 개질(Reforming) 등에 응용될 수 있으며, 전기화학촉매로 사용되는 경우에는 연료전지(Fuel cells), 전해조(electrolyzer), 배터리(battery) 등에 사용할 수 있다.

[74]

[75] <실시예 1-금속/세라믹 복합 나노구조체 제조>

[76] TTAB 계면활성제가 부착된 백금(Pt)나노입자 콜로이드 용액 0.5ml를 TTAB를 물에 녹인 0.025M TTAB 수용액 40ml와 반응기에서 혼합하여 계면활성 금속나노입자 용액을 제조하였다. 다른 반응기에서 물 40ml에 암모니아수 0.4ml를 넣은 후 EDTA 0.4mmol을 녹여 킬레이트 용액(EDTA-NH₃)을 제조하고, 상기 제조된 킬레이트 용액을 상기 계면활성 금속나노입자 용액에 2ml 넣어 금속나노입자-킬레이트 혼합용액을 제조하였다. 상기 금속나노입자-킬레이트

혼합용액에 세륨이온용액 0.2ml을 넣고 혼합하여 금속나노입자-킬레이트-희토류 금속이온 혼합용액을 제조하였다. 부드럽게 약 1분간 흔들어서 혼합한 후, 상기 금속나노입자-킬레이트-희토류 금속이온 혼합용액을 90°C 오븐에 12시간 동안 넣어서 숙성시켰다. 숙성되어 반응이 완료된 상기 금속나노입자-킬레이트-희토류 금속이온 혼합용액을 원심분리기에 넣고 5000rpm으로 15분 동안 방치하였다. 상기 원심분리기에서 상기 금속나노입자-킬레이트-희토류 금속이온 혼합용액 반응기를 꺼낸 후 합성된 금속/세라믹 복합 나노구조체를 걸러낸 내었고, 걸러낸 금속/세라믹 복합 나노구조체를 300°C의 온도에서 5시간 동안 열처리하여 미반응 유기물들을 제거하였다.

[77]

[78] <실시예 2 - 계면활성제로 코팅된 금속나노입자 콜로이드 용액 제조>

[79] 1) 100mL 둥근플라스크에 12.5mL 400mM TTAB 용액을 넣고, 5mL 10mM의 K_2PtCl_4 수용액과 물 29.5 mL를 혼합하였다.

[80] 2) 상기 혼합용액을 10분간 300rpm, 상온에서 교반시켰다.

[81] 3) 뿌옇게 변한 상기 혼합용액을, 50°C의 오일베이스에 넣고, 10분간 300rpm으로 교반시켰다.

[82] 4) 투명해진 상기 혼합용액에, 3mL 500mM 농도의 ice-cooled $NaBH_4$ 를 주사기를 플라스크 가지에 달린 고무마개에 꽂아 넣었다(50°C로 유지하고 오일베이스에서 300rpm으로 교반).

[83] 5) 주사기 바늘을 통해 상기 플라스크 내부에서 생성되는 수소가스를 15분간 내보냈다(50°C로 유지하고 오일베이스에서 300rpm으로 교반).

[84] 6) 15분 후, 주사기 바늘을 제거하고, 상기 혼합용액을 12시간 30분 동안 50°C로 유지하고 오일베이스에서 300rpm으로 교반시키며 유지시켰다.

[85] 7) 제조된 금속나노입자 콜로이드 용액을 3000rpm에서 30분간 1회 원심분리 시켜주고, 상층액을 12000rpm에서 15분간 2회 원심분리하였다.

[86] 8) 최종적으로 합성된 금속나노입자 콜로이드 용액을 5mL의 증류수에 다시 분산시켜 이후 코어-셸 합성에 이용하였다.

[87]

[88] <실시예 3 - 금속나노입자-킬레이트 혼합용액 제조>

[89] 계면활성제로 코팅된 금속나노입자 콜로이드 용액을 제조하기 위해서는 물 100ml당 0.25ml 내지 2.5ml를 첨가하여 제조하였고, 계면활성제 수용액은 물 100g당 TTAB를 0.841g을 넣어 제조하였다. 킬레이트 용액은 킬레이트 물질과 암모니아수를 물에 희석하여서 제조하였고 상기 킬레이트 물질로는 EDTA를 사용하였다. 상기 킬레이트 용액을 제조하기 위해 물 40ml에 암모니아수 0.38ml를 넣고, 킬레이트 물질(EDTA)을 0.4mmol 넣고 이들을 혼합하였다. 상기 제조된 킬레이트 용액은 계면활성 금속나노입자 용액에 1ml 내지 10ml를 넣어 금속나노입자-킬레이트 혼합용액을 제조하였다.

[90]

[91] <실험예>

[92] 하기 도 2 내지 도 5는 상기의 방법으로 제조된 금속/세라믹 복합 나노구조체의 TEM 사진이다. 도 2를 살펴보면 백금 코어에 세륨산화막이 형성된 것을 알 수 있고, 세륨이온용액과 킬레이트 용액의 양에 따라 서로 다른 두께의 세륨 산화막이 생성됨을 알 수 있었다. 이로써 세륨이온용액과 킬레이트 용액의 양을 제어함으로써 세륨 산화막의 두께를 나노스케일로 제어할 수 있음을 알 수 있다.

[93] 도 3은 상기 생성된 금속/세라믹 복합나노구조체인 백금(코어)-세륨 산화물막(셸)을 열처리 한 후의 TEM 사진으로써, 상기 백금(코어)-세륨 산화물막(셸)을 각각 300°C, 400°C에서 2시간으로 열처리하였음에도 불구하고 코어가 파괴되지 않고 코어-셸 구조의 금속/세라믹 복합나노구조체를 유지하고 있는 것을 알 수 있다.

[94] 또한, 도 4는 상기 백금(코어)-세륨 산화물막(셸)을 300°C에서 5시간 동안 열처리한 후의 TEM 사진으로써, 300°C에서 5시간 동안 열처리하였음에도 불구하고 코어가 파괴되지 않고 코어-셸 구조의 금속/세라믹 복합나노구조체를 유지하고 있는 것을 알 수 있다.

[95] 그리고, 도 5는 상기 백금(코어)-세륨 산화물막(셸)을 700°C에서 각각 3시간 동안 열처리한 후의 TEM 사진으로써, 700°C에서 3시간 동안 열처리하였음에도 불구하고 코어가 파괴되지 않고 코어-셸 구조의 금속/세라믹 복합나노구조체를 유지하고 있었다.

[96] 따라서, 상기 결과들로 생성된 금속/세라믹 복합나노구조체인 백금(코어)-세륨 산화물막(셸)은 열적안정성이 뛰어난 것을 알 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 계면활성제로 코팅된 금속나노입자 콜로이드 용액 및 상기 계면활성제를 물에 용해한 계면활성제 수용액을 혼합한 계면활성 금속나노입자 용액 제조단계;
상기 계면활성 금속나노입자 용액에 킬레이트 용액을 혼합하는 금속나노입자-킬레이트 혼합용액 제조단계;
상기 금속나노입자-킬레이트 혼합용액에 희토류 금속이온 용액을 혼합하는 금속나노입자-킬레이트-희토류 금속이온 혼합용액 제조단계; 및
상기 금속나노입자-킬레이트-희토류 금속이온 혼합용액을 숙성시키는 숙성단계;를 포함하여 이루어지는 금속/세라믹 복합 나노구조체 제조방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 숙성단계는 상기 금속나노입자-킬레이트-희토류 금속이온 혼합용액을 60°C 내지 90°C 온도에서 1 시간 내지 24시간 동안 유지시키는 것을 특징으로 하는 금속/세라믹 복합 나노구조체 제조방법.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 숙성단계 후 생성된 금속/세라믹 복합 나노구조체를 분리하고 열처리하는 하소 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 금속/세라믹 복합 나노구조체 제조방법.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 금속나노입자는 금(Au), 은(Ag), 코발트(Co), 구리(Cu), 철(Fe), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 및 백금(Pt)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 금속/세라믹 복합 나노구조체 제조방법.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 금속나노입자의 입경이 2nm 내지 200nm인 것을 특징으로 하는 금속/세라믹 복합 나노구조체 제조방법.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 계면활성제는 테트라데실 트리메틸 암모니움 브로마이드(Tetradecyl Trimethyl Ammonium Bromide, TTAB), 도데실 트리메틸 암모니움 브로마이드(Dodecyl Trimethyl Ammonium Bromide, DTAB), 세틸 트리메틸 암모니움 브로마이드(Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide, CTAB)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 금속/세라믹 복합 나노구조체 제조방법.

- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,
상기 물 40부피비에 대해 상기 계면활성 금속나노입자 용액이 0.1 내지 1부피비, 상기 킬레이트 용액이 1 내지 10부피비, 및 상기 희토류 금속이온 용액이 0.1 내지 1부피비인 것을 특징으로 하는 금속/세라믹 복합 나노구조체 제조방법.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 킬레이트제는
에틸렌디아민테트라아세트산(Ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA), 니트릴로트리아세트산(NTA, nitrilotriacetic acid), (1,2-시클로헥실렌디니트릴로)테트라아세트산((1,2-cyclohexylene dinitrilo) tetraacetic acid, CyDTA), 디에틸렌트리아민펜타아세테이트(diethylene triamine pentaacetic acid, DTPA), 수산화에틸렌디아민테트라아세트산(HydroxyEthylenediaminetetraacetic acid, EDTA-OH), 글리콜-비스(2-아미노에틸에테르)-N,N,N',N'-테트라아세트산(glycol-bis(2-aminoethylether)-N,N,N',N'-tetraacetic acid, GEDTA), 트리에틸렌테트라아민헥사아세트산(triethylenetetraminehexaacetic acid, TTHA), 디하이드록시에틸글리신(Dihydroxy Ethyl Glycine, DHEG), 이미노디아세트산(iminodiacetate, IDA), 금속-에틸렌디아민테트라아세트산(metal-Ethylenediaminetetraacetic acid, Me-EDTA), 히드록시 이민디아세트산(Hydroxy Imminodiacetic acid, HIDA), 및 EDTPO으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 금속/세라믹 복합 나노구조체 제조방법.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서,
상기 킬레이트 용액은 물에 산화제 및 킬레이트제를 혼합하여 제조되는 것을 특징으로 하는 금속/세라믹 복합 나노구조체 제조방법.
- [청구항 10] 제 9 항에 있어서,
상기 산화제는 암모늄염으로, 수산화 암모늄(NH_4OH), 우레아(UREA), 및 헥사메틸렌테트라아민(hexamethylenetetramine, HMTA)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 금속/세라믹 복합 나노구조체 제조방법.
- [청구항 11] 제 1 항에 있어서,
상기 희토류 금속이온 용액은 희토류 금속을 이온화한 것으로, 상기 희토류 금속은 세륨(Ce), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd),

란타넘(La), 프라세오디뮴(Pr), 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 유로퓸(Eu), 에르븀(Er), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb), 및 루테튬(Lu)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 금속/세라믹 복합 나노구조체 제조방법.

[청구항 12]

제 1 항에 있어서,
상기 금속나노입자-킬레이트-희토류 금속이온 혼합용액 제조단계에서 상기 희토류 금속이온 용액은 희토류 금속이온 전구체를 물에 희석시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 금속/세라믹 복합 나노구조체 제조방법.

[청구항 13]

제 1 항 내지 제 12항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 금속/세라믹 복합 나노구조체.

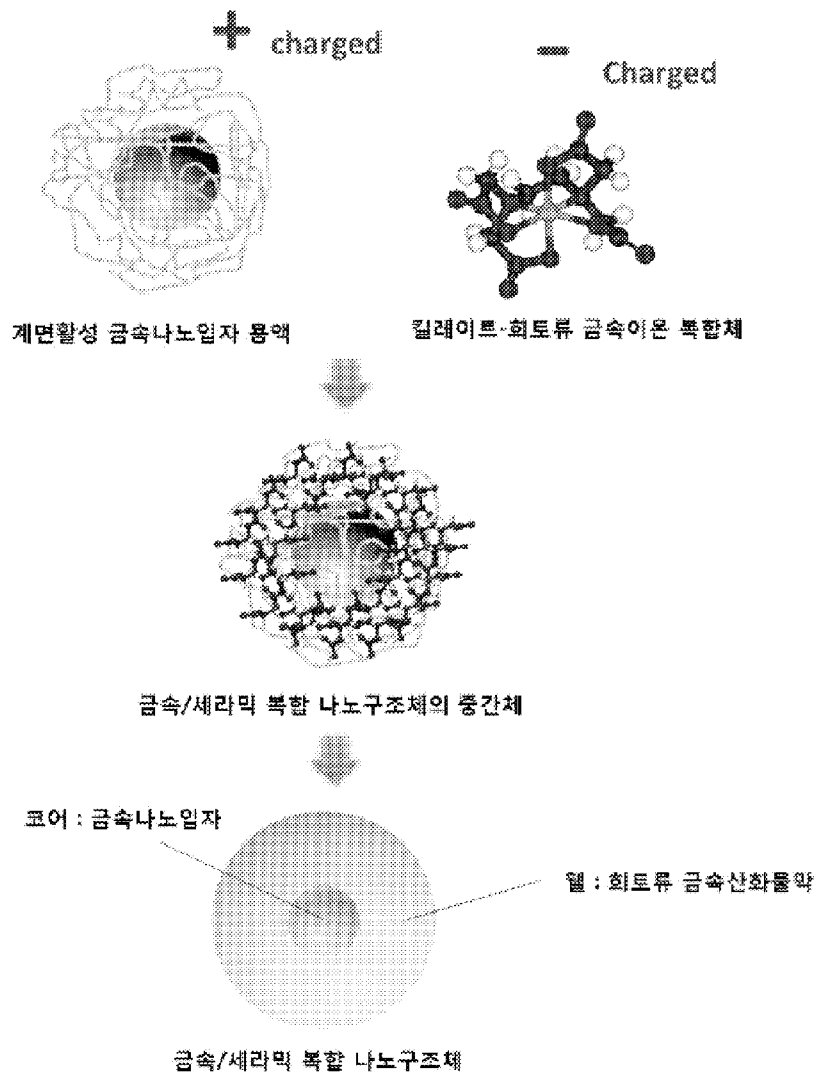
[청구항 14]

제 13 항에 있어서,
상기 금속/세라믹 복합 나노구조체는 1nm 내지 200nm의 희토류금속 산화물막을 가지는 것을 특징으로 하는 금속/세라믹 복합 나노구조체.

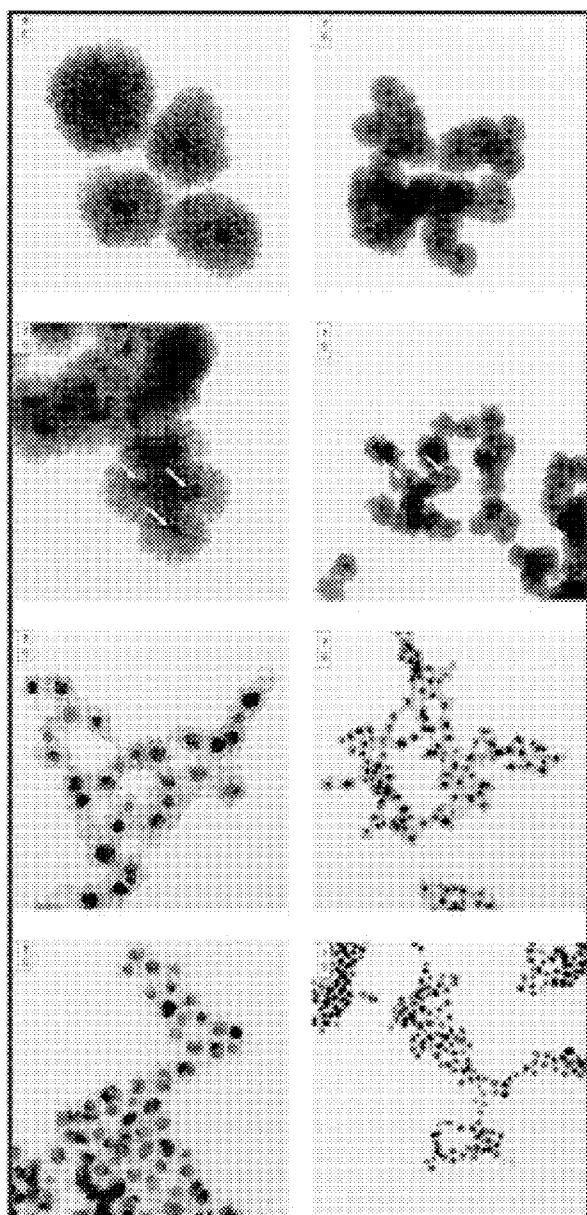
[청구항 15]

제 1 항 내지 제 12항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 금속/세라믹 복합 나노구조체를 포함하는 촉매.

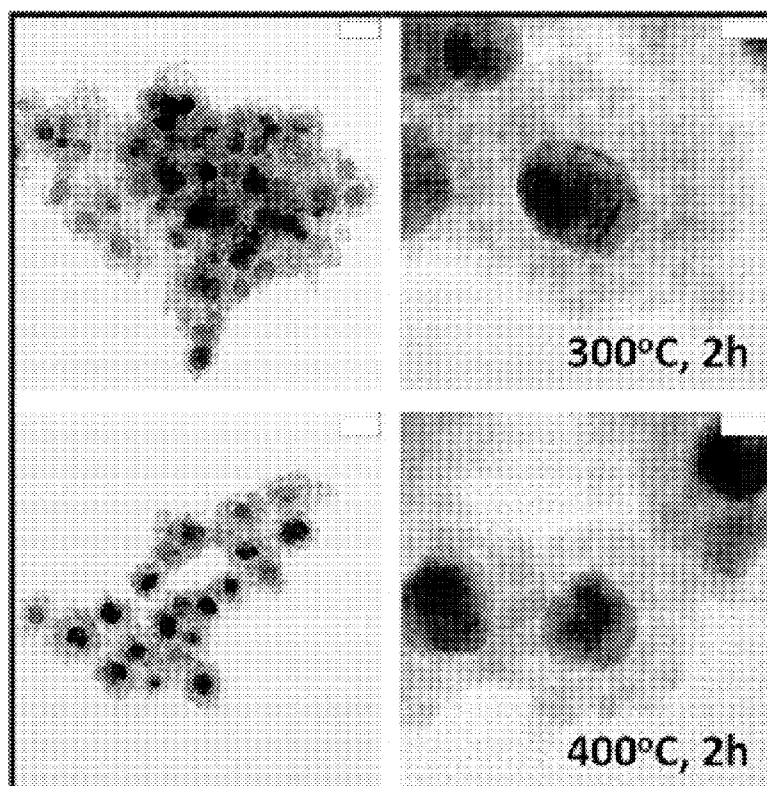
[Fig. 1]



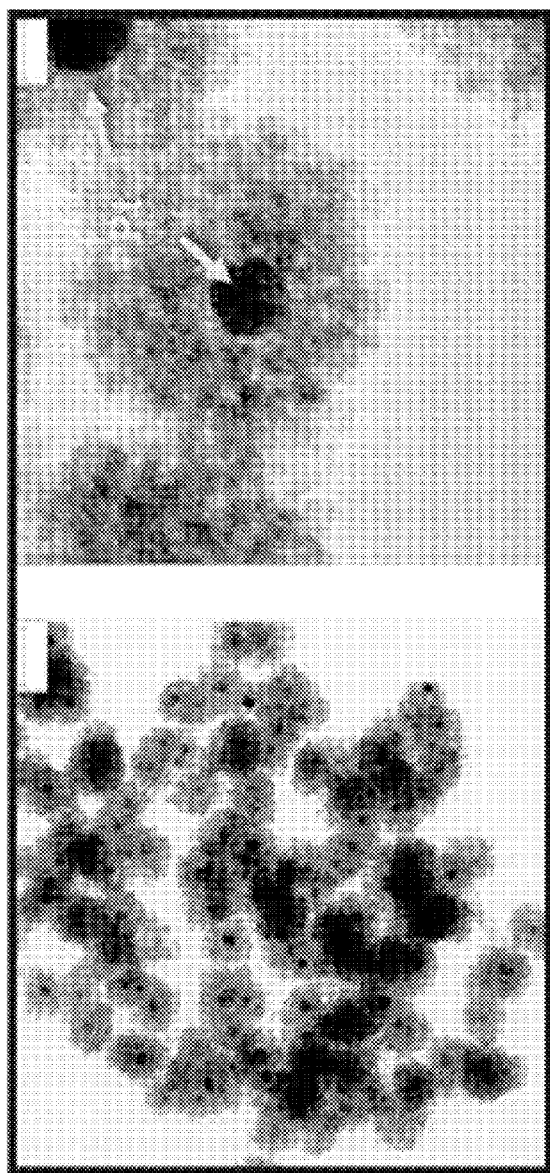
[Fig. 2]



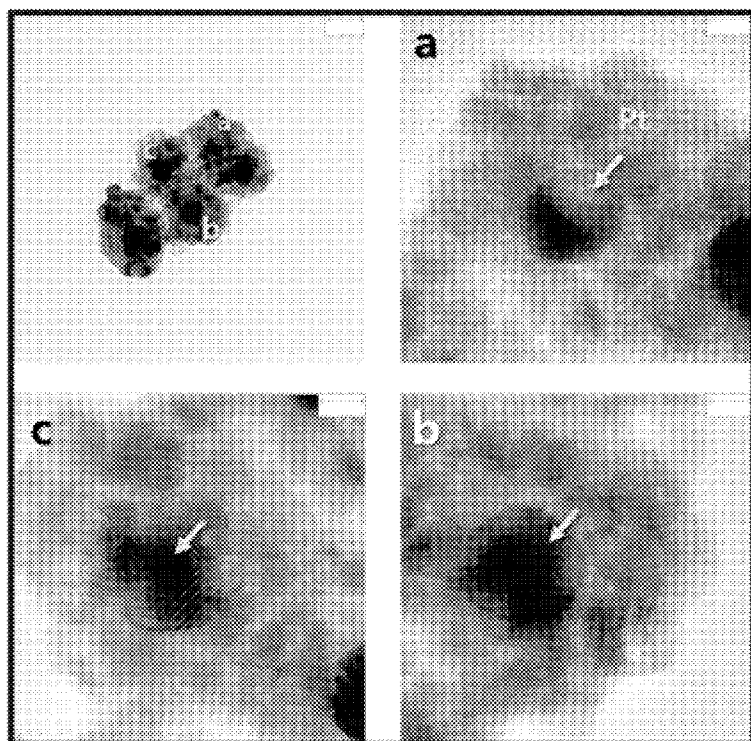
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/012078**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B01J 37/00(2006.01)i, B01J 23/10(2006.01)i, B01J 35/00(2006.01)i, B01J 23/38(2006.01)i, B01J 23/70(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)

B01J 37/00; B01J 23/63; B22F 9/24; B01J 23/10; B01J 35/00; B01J 23/38; B01J 23/70

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: metal ceramic composite nanostructure, gold, platinum, cerium, chelate, EDTA, surfactant, TTAB, CTAB

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LI, Benxia et al., "(Gold Core)@(Ceria Shell) Nanostructures for Plasmon-Enhanced Catalytic Reactions under Visible Light", ACS NANO, 2014, vol. 8, no. 8, pages 8152-8162 See pages 8153, 8154, 8156, 8159 and 8160.	1-15
A	JOO, Sang Hoon et al., "Thermally Stable Pt/mesoporous Silica Core-Shell Nanocatalysts for High-Temperature Reaction", Nature Materials, 2008, vol. 8, pages 126-131 See page 130.	1-15
A	GUZMAN-BLAS, Rolando et al., "Vulcan/Pt/Ce Catalysts Prepared by Impregnation Using EDTA for Direct Methanol Fuel Cell, Direct Ethanol Fuel Cell, and Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell", Smart Grid and Renewable Energy, 2013, vol. 4, pages 1-9 See page 2.	1-15
A	US 2014-0057781 A1 (TOYOTA MOTOR ENGINEERING & MANUFACTURING NORTH AMERICA, INC.) 27 February 2014 See claims 16, 17, 20, 21; and paragraph [0019].	1-15
A	KR 10-2014-0143712 A (LG CHEM, LTD.) 17 December 2014 See claims 1 and 26.	1-15



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

"T" 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

16 MARCH 2016 (16.03.2016)

Date of mailing of the international search report

17 MARCH 2016 (17.03.2016)

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/KR2015/012078

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2014-0057781 A1	27/02/2014	NONE	
KR 10-2014-0143712 A	17/12/2014	CN 105307804 A WO 2014-196786 A1	03/02/2016 11/12/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B01J 37/00(2006.01)i, B01J 23/10(2006.01)i, B01J 35/00(2006.01)i, B01J 23/38(2006.01)i, B01J 23/70(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01J 37/00; B01J 23/63; B22F 9/24; B01J 23/10; B01J 35/00; B01J 23/38; B01J 23/70 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: 금속 세라믹 복합 나노구조체, 금, 백금, 세륨, 킬레이트, EDTA, 계면활성제, TTAB, CTAB		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	LI, BENXIA 등, "(Gold Core)@(Ceria Shell) Nanostructures for Plasmon-Enhanced Catalytic Reactions under Visible Light", ACS NANO, 2014, 제8권, 제8호, 페이지 8152-8162 페이지 8153, 8154, 8156, 8159 및 8160 참조.	1-15
A	JOO, SANG HOON 등, "Thermally stable Pt/mesoporous silica core-shell nanocatalysts for high-temperature reaction", Nature Materials, 2008, 제8권, 페이지 126-131 페이지 130 참조.	1-15
A	GUZMAN-BLAS, ROLANDO 등, "Vulcan/Pt/Ce Catalysts Prepared by Impregnation Using EDTA for Direct Methanol Fuel Cell, Direct Ethanol Fuel Cell, and Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell", Smart Grid and Renewable Energy, 2013, 제4권, 페이지 1-9 페이지 2 참조.	1-15
A	US 2014-0057781 A1 (TOYOTA MOTOR ENGINEERING & MANUFACTURING NORTH AMERICA, INC.) 2014.02.27 청구항 16, 17, 20, 21; 및 단락 [0019] 참조.	1-15
A	KR 10-2014-0143712 A (주식회사 엘지화학) 2014.12.17 청구항 1 및 26 참조.	1-15
☐ 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 신구성 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 2016년 03월 16일 (16.03.2016)	국제조사보고서 발송일 2016년 03월 17일 (17.03.2016)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 조한솔 전화번호 +82-42-481-5580 	

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2015/012078

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2014-0057781 A1	2014/02/27	없음	
KR 10-2014-0143712 A	2014/12/17	CN 105307804 A WO 2014-196786 A1	2016/02/03 2014/12/11