

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 4월 21일 (21.04.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/060367 A1

- (51) 국제특허분류:
B01J 35/00 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01) B01J 20/28 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/008070
- (22) 국제출원일: 2015년 7월 31일 (31.07.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0140756 2014년 10월 17일 (17.10.2014) KR
10-2015-0026811 2015년 2월 25일 (25.02.2015) KR
- (71) 출원인: 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 305-343 대전시 유성구 가정로 152, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 박지찬 (PARK, Ji Chan); 302-781 대전시 서구 만년남로 8, 101동 805호, Daejeon (KR). 양정일 (YANG, Jung Il); 305-707 대전시 유성구 가정로 43, 105동 1206호, Daejeon (KR). 정현 (JUNG, Heon); 305-340 대전시 유성구 대덕대로 541번길 68, 103동 202호, Daejeon (KR). 이호태 (LEE, Ho Tae); 305-734 대전시 유성구 덕명로 26, 105동 1001호, Daejeon (KR). 천동현 (CHUN, Dong Hyun); 305-755 대전시 유성구 어은로 57, 136동 1008호, Daejeon (KR). 홍성준 (HONG, Sung Jun); 305-761 대전시 유성구 엑스포로 448, 410동 107호, Daejeon (KR). 권재인 (KWON, Jae In); 305-325 대전시 유성구 노은서로 96번길 15, 202호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 손민 (SON, Min); 135-855 서울시 강남구 양재천로 163 STX R&D 센터 6층 한얼국제특허사무소, 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, 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, ST, 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).

규칙 4.17에 의한 선언서:

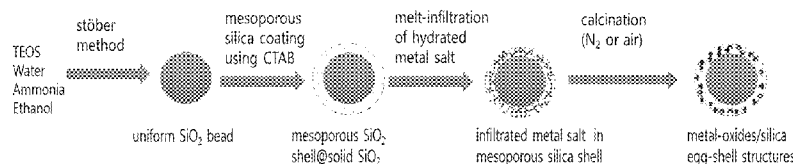
— 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: EGG-SHELL-TYPE HIGHLY DISPERSED NANOPARTICLE-METAL OXIDE SUPPORT HYBRID STRUCTURE, METHOD FOR PREPARING SAME, AND USE THEREOF

(54) 발명의 명칭: 에그-셸 형 고분산 나노 입자-산화금속 지지체 혼성 구조체, 이의 제조방법 및 이의 용도



(57) Abstract: The present invention relates to an egg-shell-type highly dispersed nanoparticle-metal oxide support hybrid structure, a method for preparing same, and use thereof, and more specifically, to an egg-shell-type highly dispersed nanoparticle-metal oxide support hybrid structure, a method for preparing same, and use thereof, the hybrid structure using: a core which is formed from a nonporous metal oxide; and a metal oxide support which has a nano- or micro-sized average diameter and comprises a shell formed from a porous metal oxide, the hybrid structure thereby providing an excellent nano- or micro-degree platform enabling the selective impregnation of nanoparticles on only the porous shell part.

(57) 요약서: 본 발명은 에그-셸 형 고분산 나노 입자-산화금속 지지체 혼성 구조체, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 비다공성 산화금속으로 된 코어; 및 다공성 산화금속으로 된 셸을 포함하는 나노 또는 마이크로 크기의 평균 직경을 갖는 산화금속 지지체를 사용함으로써 상기 다공성 셸 부분에만 선택적으로 나노 입자를 담지할 수 있는 나노 또는 마이크로 수준의 우수한 플랫폼을 제공하는 에그-셸 형 고분산 나노 입자-산화금속 지지체 혼성 구조체, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.



WO 2016/060367 A1

명세서

발명의 명칭: 에그-셸 형 고분산 나노 입자-산화금속 지지체 혼성 구조체, 이의 제조방법 및 이의 용도

기술분야

- [1] 본 발명은 에그-셸 형 고분산 나노 입자-산화금속 지지체 혼성 구조체, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 기존에 알려진 촉매 제조법인 공침법(Co-precipitation)이나 습식담지법(Wetness Impregnation)을 사용하여 제조한 금속/실리카 촉매의 경우 금속 함량의 증가시에는 입자의 뭉침으로 인해 입자가 커지고 불균일해지는 단점이 있으며 600°C 이상의 고온 소성과정에서 소결(sintering)이 쉽게 일어나는 단점을 가지고 있다.
- [3] 이러한 단점을 극복하기 위해 최근 담지 촉매에서 지지체로 사용되는 다공성 실리카와 금속 활물질 사이에 혼성 구조체들의 개발이 이루어져 왔고, 코어-셸이나 요크-셸 구조 등 다양한 구조체로의 접근이 시도되기도 하였다(Park et al., J. Mater. Chem., 2010, 20, 1239-1246). 하지만 종래 제안된 상기 구조체들은 제조과정이 복잡하고, 대량생산이 힘들며 시간이 오래 걸리는 단점이 있다.
- [4] 특히, 피셔-트롭쉬 반응에서 높은 활성을 나타내는 것으로 알려진 코발트와 실리카 성분으로 구성된 에그-셸(egg-shell) 구조의 경우, 일반 펠릿(pellet) 형 촉매에 비해 반응 중 반응열 제어나 반응물 확산에 장점을 나타내어 많이 활용되고 있다(Gardezi, S. A. et. al. Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51, 17031712).
- [5] 하지만 그 전체 입자의 크기가 1~2 mm 수준으로 매우 크고 촉매입자가 담지된 껍질 부분의 두께도 0.2~0.5 mm로 매우 크기 때문에 실제 담지된 코발트 입자의 분산성과 상기 코발트 입자 표면에서의 반응물의 빠른 확산 및 접촉 효율 측면에서 불리한 점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명의 목적은 다공성 셸 부분에만 선택적으로 나노 입자를 담지할 수 있으며 나노 또는 마이크로 수준의 크기를 갖는 에그-셸 (egg-shell) 형태의 혼성 구조체, 이의 제조방법 및 이의 용도를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명의 제1양태는 비다공성 산화금속으로 된 코어; 및 다공성 산화금속으로 된 셸을 포함하는 나노 또는 마이크로 크기의 평균 직경을 갖는 산화금속 지지체; 및 상기 산화금속 지지체의 셸의 기공에 위치 및 그 크기가 제한된 나노 입자를 포함하여, 상기 나노 입자가 상기 산화금속 지지체의 표면 기공에 고분산되어 있는 에그-셸 (egg-shell) 형태의 혼성 구조체를 제공한다.

- [8] 본 발명의 제2양태는 비다공성 산화금속 입자를 준비하는 단계(단계 1); 상기 비다공성 산화금속 입자 표면에 기공형성물질과 산화금속 전구물질을 코팅한 후 열처리하여 다공성 산화금속 셀을 형성시켜 코어-셀 구조의 산화금속 지지체 분말을 얻는 단계(단계 2); 상기 코어-셀 구조의 산화금속 지지체 분말과 상기 산화금속 지지체보다 용점이 낮은 금속 함유 화합물을 갈아서 혼합하고, 단히게에서 상기 산화금속 지지체의 표면 기공에 금속 함유 화합물의 용점 내지 상기 용점 + 5 °C의 온도로 상기 금속 함유 화합물을 용융 함침시키는 단계(단계 3); 및 상기 용융 함침된 복합 분말을 소성하는 단계(단계 4)를 포함하는 상기 제1양태에 따른 혼성 구조체 제조방법을 제공한다.
- [9] 본 발명의 제3양태는 비다공성 산화금속으로 된 코어; 및 다공성 산화금속으로 된 셀을 포함하는 나노 또는 마이크로 크기의 평균 직경을 갖는 산화금속 지지체; 및 상기 산화금속 지지체의 셀의 기공에 위치 및 그 크기가 제한된 나노 촉매 입자를 포함하여, 상기 나노 촉매 입자가 상기 산화금속 지지체의 표면 기공에 고분산되어 있는 에그-셀 (egg-shell) 형태의 촉매를 제공한다.
- [10] 본 발명의 제4양태는 비다공성 산화금속으로 된 코어; 및 다공성 산화금속으로 된 셀을 포함하는 나노 또는 마이크로 크기의 평균 직경을 갖는 산화금속 지지체; 및 상기 산화금속 지지체의 셀의 기공에 위치 및 그 크기가 제한된 나노 전극 활물질 입자를 포함하여, 상기 나노 전극 활물질 입자가 상기 산화금속 지지체의 표면 기공에 고분산되어 있는 에그-셀 (egg-shell) 형태의 전극 재료를 제공한다.
- [11] 본 발명의 제5양태는 비다공성 산화금속으로 된 코어; 및 다공성 산화금속으로 된 셀을 포함하는 나노 또는 마이크로 크기의 평균 직경을 갖는 산화금속 지지체; 및 상기 산화금속 지지체의 셀의 기공에 위치 및 그 크기가 제한된 나노 센서 입자를 포함하여, 상기 나노 센서 입자가 상기 산화금속 지지체의 표면 기공에 고분산되어 있는 에그-셀 (egg-shell) 형태의 센서 재료를 제공한다.
- [12] 본 발명의 제6양태는 비다공성 산화금속으로 된 코어; 및 다공성 산화금속으로 된 셀을 포함하는 나노 또는 마이크로 크기의 평균 직경을 갖는 산화금속 지지체; 및 상기 산화금속 지지체의 셀의 기공에 위치 및 그 크기가 제한된 나노 흡착제 입자를 포함하여, 상기 나노 흡착제 입자가 상기 산화금속 지지체의 표면 기공에 고분산되어 있는 에그-셀 (egg-shell) 형태의 흡착 재료를 제공한다.
- [13]
- [14] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.
- [15]
- [16] 종래의 밀리미터(mm) 사이즈 영역에서 제조된 에그-셀 촉매의 경우 주로 금속염의 함침 시간 조절이나 점도 또는 친화성을 이용한 선택적 흡수 기술에 의해 제어되는데, 이와 같은 경우는 마이크로 미터나 나노 미터 수준의 지지체에 대한 금속염의 선택적 흡수가 쉽지 않으며, 이로 인해 나노 사이즈 실리카 지지체에서는 에그-셀 촉매를 만드는 것이 거의 불가능하다. 또한, 이러한

밀리미터(mm) 수준의 에그-셸 촉매는 셸 부분의 두께도 밀리미터 수준으로 매우 크기 때문에 상기 셸에 담지되는 금속 또는 산화금속 등의 촉매 활성 물질의 분산성이 떨어질 수 있고, 상기 촉매 활성 물질 입자 표면에서의 반응물의 빠른 확산 및 접촉 효율 측면에서 불리할 수 있다.

- [17] 본 발명에서는 비다공성 산화금속으로 된 코어; 및 다공성 산화금속으로 된 셸을 포함하는 산화금속 지지체로서 나노 또는 마이크로 크기의 평균 직경을 갖는 산화금속 지지체를 포함하고 상기 산화금속 지지체의 셸의 기공에 위치 및 그 크기가 제한된 나노 입자를 포함하여, 상기 나노 입자가 상기 산화금속 지지체의 표면 기공에 고분산되어 있는 에그-셸 (egg-shell) 형태의 혼성 구조체를 제공함으로써 나노 또는 마이크로 수준으로 균일하게 조절된 에그-셸 (egg-shell) 형태의 혼성 구조체를 처음으로 제공하였다. 본 발명은 이에 기초한다.
- [18] 본 발명에서, 산화금속 지지체는 비다공성의 치밀한 산화금속으로 된 코어와 상기 코어 상에 형성된 다공성 산화금속으로 된 셸을 포함하는 코어-셸 구조를 가짐으로써 활성을 가진 나노입자가 치밀한 코어부에는 위치하지 않고 셸부, 바람직하기로 셸부의 기공에만 선택적으로 위치하며 이러한 위치 선택성으로 인해 나노입자의 크기도 셸부의 기공 크기 수준으로 제한될 수 있어 전체적인 혼성 구조체의 크기를 산화금속 지지체가 가지는 나노 또는 마이크로 수준으로 균일하게 조절할 수 있다.
- [19] 즉, 본 발명은 열적으로 안정하면서도 활성입자가 나노 수준, 바람직하기로 20 nm 이하의 작은 크기로, 비다공성 코어와 다공성 셸을 포함하는 산화금속 지지체의 셸에 선택적으로 고분산되어진 나노입자/산화금속 지지체 혼성 구조체를 제공할 수 있다. 이처럼 내부의 코어는 견고하게 밀집된 산화금속으로 이루어져 있고 셸부는 많은 기공들이 형성된 다공성 구조로 되어 있어, 활성 나노 입자가 기공이 큰 산화금속 셸에만 선택적으로 위치하게 된다. 이를 통해 나노 크기를 갖는, 여러 종류의 금속 또는 산화금속 나노입자/산화금속 지지체 에그-셸 (egg-shell) 형태를 쉽고 균일하게 얻을 수 있게 된다.
- [20] 본 발명에서, 산화금속 지지체는 비다공성 산화금속 입자 표면에 기공형성물질과 산화금속 전구물질을 코팅한 후, 열처리 과정을 통해 상기 기공형성물질을 제거하여 다공성 산화금속 셸을 형성시킨 것일 수 있다.
- [21] 기공형성물질은 구조 유도제의 일종으로, 중성, 음이온성, 양이온성 계면활성제일 수 있다. 예를 들어, 알킬아민계 또는 암모늄알킬 할라이드계 계면활성제를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 알킬아민계 또는 암모늄 알킬 할라이드계 계면활성제에 있어서 알킬기는 4~24개의 탄소를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알킬기일 수 있다. 구체적으로, 상기 암모늄 알킬 할라이드계 계면활성제로서 트리알킬암모늄 알킬 할라이드, 예를 들어, 트리(C₁₋₆ 알킬)암모늄 C₁₀₋₃₀알킬브로마이드를 사용할 수 있으며, 예를 들어, 16개 탄소로 이루어진 장쇄 탄소 사슬을 가지는 CTAB(세틸 트리메틸암모늄 브로마이드)을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 기공형성물질은 장쇄 탄소

사슬을 가지고 있어 산화금속 전구물질과 혼합시 함께 잔류하였다가 이후 열처리 될 때 제거됨으로써 기공을 형성시켜 주는 역할을 한다.

- [22] 본 발명에서, 상기 산화금속 지지체의 산화금속은 실리카, 알루미늄, 타이타니아, 지르코니아 또는 이의 혼합물일 수 있다. 본 발명에서, 산화금속 지지체의 코어부와 셸부의 산화금속은 동종 또는 이종일 수 있다.
- [23] 본 발명의 일 실시예에서는 산화금속 지지체로서 코어부와 셸부의 산화금속이 모두 실리카인 실리카 지지체를 사용하였다.
- [24] 본 발명에서, 실리카 지지체는 바람직하기로 스토버(Stober) 법을 이용하여 비다공성 실리카 입자를 합성한 후에 상기 비다공성 실리카 입자 표면에 기공형성물질과 실리카 전구물질을 코팅한 후, 열처리 과정을 통해 상기 기공형성물질을 제거하여 다공성 실리카 셸을 형성시킨 것일 수 있다. 상기 실리카 전구물질로는 TEOS(tetraethyl orthosilicate), TMOS(tetramethyl orthosilicate) 또는 이의 혼합물을 사용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [25] 본 발명에서, 상기 셸에 위치하는 나노 입자는 금속 또는 산화금속일 수 있으며, 구체적으로는 산화니켈, 산화코발트, 산화철, 니켈 금속, 코발트 금속, 철 금속 또는 이의 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [26] 본 발명에서는 산화금속 지지체 분말과, 상기 산화금속 지지체보다 용점이 낮은 금속 함유 화합물을 갈아서 혼합하고, 닫힌계에서 상기 산화금속 지지체의 표면 기공에 금속 함유 화합물의 용점 내지 상기 용점 + 5 °C의 온도로 상기 금속 함유 화합물을 용융 함침 시킨 후, 형성된 복합 분말을 소성함으로써, 상기 산화금속 지지체의 셸의 기공에 금속 또는 산화금속 나노 입자를 위치시킬 수 있다.
- [27] 즉, 본 발명에서 상기 혼성 구조체는 나노 입자의 담지법으로서 그 절차가 쉬우면서, 최종적으로 입자의 고분산에 유리한 용융함침법을 이용할 수 있다. 본 발명에서 사용하는 나노 입자의 담지법은 용매 필요없이(solvent free) 산화금속 지지체 분말과 상기 산화금속 지지체보다 용점이 낮은 금속 함유 화합물을 갈아서 혼합하는 방식을 취함으로써 용매로 인한 희석 등이 발생하지 않아 나노 입자의 고분산에 유리하며, 이로써 나노 수준의 에그-셸 형태의 혼성 구조체를 용이하게 제조할 수 있다.
- [28] 본 발명에서 나노 입자의 고분산이란 단위 부피 당 분산되어 있는 나노 입자의 부피가 큰 것으로, 나노 입자가 치밀하게 분산되어 있는 것을 의미할 수 있다. 본 발명에서, 나노 입자는 셸 전체 기공의 부피를 기준으로 50% 이상, 바람직하기로 70% 이상, 더욱 바람직하기로 80% 이상, 가장 바람직하기로 90% 이상의 용적으로 고분산되어 있을 수 있다.
- [29] 구체적으로, 상기 산화금속 지지체보다 용점이 낮은 금속 함유 화합물은 금속 수화물 염일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명에서 사용 가능한 금속 수화물 염의 예와 이의 용점을 하기 표 1에 나타내었다.
- [30] 표 1

[Table 1]

금속 수화물 염	융점 (°C)	금속 수화물 염	융점 (°C)
MgCl ₂ ·6H ₂ O	118	CrCl ₃ ·6H ₂ O	83
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	88.9	CaCl ₂ ·6H ₂ O	45
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	72.8	MnCl ₂ ·4H ₂ O	58
Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	60.06	FeCl ₃ ·6H ₂ O	37
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	42.7	CoCl ₂ ·6H ₂ O	86
ZnSO ₄ ·6H ₂ O	70	CuCl ₂ ·2H ₂ O	100
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	47.2	SrCl ₂ ·6H ₂ O	115
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	55	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	86
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	56.7	Cr ₂ (SO ₄) ₃ ·12H ₂ O	90
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	114	FeSO ₄ ·7H ₂ O	70
Zn(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	45.5	CoSO ₄ ·7H ₂ O	74
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	36.4	NiSO ₄ ·6H ₂ O	53
Sr(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	100	CuSO ₄ ·5H ₂ O	110

[31]

[32] 본 발명에서는 상기 복합 분말의 소성 분위기, 예를 들어 온도 및/또는 가스 분위기를 조절하여, 금속 또는 산화금속 입자의 분산성, 산화상태 또는 이들 모두를 조절할 수 있다. 구체적으로, 질소 분위기 하에서 400°C 소성 과정을 통해 얻어진 혼성 구조체에서 산화코발트 입자의 결정 크기가 대기 중에서 소성을 하였을 때보다 작아질 수 있음을 확인하였다(실시예 3, 도 5c).

[33] 본 발명에서, 상기 소성은 바람직하기로 대기 또는 질소 하에서 200 내지 700°C의 온도 범위로 수행할 수 있다.

[34] 본 발명에서, 상기 복합 분말을 소성하기 전에 건조시킬 수 있다. 이때 건조는 50 내지 70°C의 온도에서 12 내지 48시간 동안 수행할 수 있다.

[35] 본 발명에서, 상기 나노 입자의 평균 직경은, 그 분산성 및 최적의 활성을 고려하여, 바람직하기로 2 nm ~ 20 nm일 수 있다.

[36] 본 발명에서, 상기 혼성 구조체의 평균 직경은 100 nm ~ 1000 nm일 수 있다.

[37] 본 발명에 따른 혼성 구조체의 제조방법은 비다공성 산화금속 입자를 준비하는 단계(단계 1); 상기 비다공성 산화금속 입자 표면에 기공형성물질과 산화금속 전구물질을 코팅한 후 열처리하여 다공성 산화금속 셸을 형성시켜 코어-셸 구조의 산화금속 지지체 분말을 얻는 단계(단계 2); 상기 코어-셸 구조의 산화금속 지지체 분말과 상기 산화금속 지지체보다 융점이 낮은 금속 함유 화합물을 갈아서 혼합하고, 단련계에서 상기 산화금속 지지체의 표면 기공에

금속 함유 화합물의 용점 내지 상기 용점 + 5 °C의 온도로 상기 금속 함유 화합물을 용융 함침시키는 단계(단계 3); 및 상기 용융 함침된 복합 분말을 소성하는 단계(단계 4)를 포함할 수 있다.

- [38] 본 발명에 따른 혼성 구조체의 제조방법에서, 상기 산화금속, 기공형성물질, 산화금속 전구물질, 산화금속 지지체 및 산화금속 지지체보다 용점이 낮은 금속 함유 화합물의 종류와 이들의 역할은 상기 혼성 구조체에서 설명한 바와 동일하다. 또한, 상기 각 단계별 공정 조건도 상기 혼성 구조체에서 설명한 바와 동일하다.
- [39] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 산화금속 지지체로서 실리카 지지체를 사용하는 경우, 에그-셸 형 고분산 금속 또는 산화금속/실리카 혼성 구조체 제조에 대한 모식도이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 에그-셸 형 고분산 금속 또는 산화금속/실리카 혼성 구조체 제조 공정을 보인 순서도이다.
- [40] 바람직한 일 실시예로서, 상기 단계 1은 스퍼터 법을 통해 수행될 수 있으며, 알코올과 물 기반의 조건에서 실리카의 전구물질인 TEOS(Tetraethyl orthosilicate) 또는 TMOS(Tetramethyl orthosilicate)를 사용하여 구형 형상을 가진 100 nm ~ 1000 nm 크기의 실리카 입자를 합성하는 단계일 수 있다. 스퍼터 법에서 사용되는 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올(propanol) 등이 가능하며 균일한 형상의 실리카를 얻기 위해 에탄올의 사용이 보다 바람직할 수 있다. TEOS와 TMOS는 균일성이나 크기 면에서 비슷하나 가격은 TMOS가 TEOS에 비해 다섯배 가까이 비싸 경제성 면에서는 사용이 다소 불리하다.
- [41] 바람직한 일 실시예로서, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 합성한 비다공성 산화금속 입자인 실리카 입자에 실리카 전구물질과 기공형성물질인 CTAB를 코팅한 후 열처리하여 CTAB를 제거시켜 기공이 형성된 셸, 즉 껍질을 형성시켜 주는 단계일 수 있다.
- [42] 바람직한 일 실시예로서, 상기 단계 3에서 실리카 지지체에 용융함침시키는 수화된 금속염은 용융점이 30 ~ 120°C인 것으로 표 1에 기재된 것들 중에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있으며, 특히 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (용점 = 56.7°C), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (용점 = 55°C), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (용점 = 47.2°C) 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [43] 본 발명에 따른 제조방법에서, 산화금속 지지체 분말과 상기 산화금속 지지체보다 용점이 낮은 금속 함유 화합물, 바람직하기로 금속 수화물 염을 물리적으로 갈아서 혼합한 뒤, 염을 산화금속 지지체의 셸 기공 내부로 선택적으로 함침시키는 방법을 적용할 시, 상기 산화금속 지지체보다 용점이 낮은 금속 함유 화합물의 용점이 30°C 미만이면 상온에서 일부 또는 전체 염이 녹아 지지체와의 균일한 혼합이 힘들고, 120°C가 초과되면 반응 용기 내부에 증기압이 지나치게 높아지는 문제가 발생할 수 있다.
- [44] 금속 함유 화합물, 바람직하기로 금속 수화물 염을 녹여서 잘 담지 시키기 위해서는 반응용기 내의 온도 조절과 압력 유지가 중요한데, 바람직하기로

함침하고자 하는 금속 수화물 염의 용점 내지 상기 용점 + 2~5°C 정도의 온도에서 함침을 진행하며, 반응 중 발생하는 증기압으로 인한 압력이 사라지지 않도록 반응은 닫힌계에서 이루어지는 것이 바람직하다. 반응시간은 염들이 충분히 녹아 기공 내부에 들어갈 수 있도록 4 ~ 48시간, 바람직하기로 24-48시간 정도일 수 있다.

- [45] 바람직한 일 실시예로서, 상기 단계 4는 지지체의 다공성 셀에 선택적으로 수화된 금속염이 담지된 상태에서 질소 또는 대기 분위기 하에서 소성하여 나노미터 크기의 산화금속 입자를 형성시키는 단계일 수 있다. 상기와 같이 지지체의 다공성 셀에 선택적으로 수화물 염이 담지된 상태에서 소성을 함으로써 담지된 염의 분해로 인해 나노미터 크기의 입자가 형성될 수 있다.
- [46] 본 발명의 혼성 구조체는 촉매, 전극물질, 센서, 흡착제 등으로 응용이 가능한 다양한 금속 및 산화금속 나노입자가 선택적으로 산화금속 지지체의 셀에 균일하게 분산되어 있어 촉매, 전극 재료, 센서 재료, 흡착 재료 등으로 활용이 가능하다.
- [47] 특히, 본 발명에서의 단분산된 금속 또는 산화금속 나노입자/산화금속 지지체 혼성 구조체는 촉매로서 활용할 경우 기상 및 액상 촉매 반응에 적용시 반응물의 확산에 유리한 장점을 가질 수 있으며 고온에서 안정하면서도 가혹한 촉매 반응환경에서도 우수한 반응결과를 얻을 수 있다. 구체적으로, 반응 중 발열이 매우 심해 큰 문제가 될 수 있는 피셔-트롭쉬 합성 반응과 같은 200°C 이상의 고온 반응에서는 반응 중 국부적 열점(hot spot)이 형성될 수 있으나, 나노 입자 촉매들이 셀의 기공 내에 존재하므로 인접한 나노 입자 촉매들의 응집과 같은 문제점을 해결할 수 있다.
- [48] 본 발명에 따른 혼성 구조체가 촉매로 사용되는 경우, 비다공성 산화금속으로 된 코어; 및 다공성 산화금속으로 된 셀을 포함하는 나노 또는 마이크로 크기의 평균 직경을 갖는 산화금속 지지체; 및 상기 산화금속 지지체의 셀의 기공에 위치 및 그 크기가 제한된 나노 촉매 입자를 포함하여, 상기 나노 촉매 입자가 상기 산화금속 지지체의 표면 기공에 고분산되어 있는 에그-셀 (egg-shell) 형태의 촉매를 제공할 수 있다. 상기 나노 촉매 입자는 상기 혼성 구조체에서 정의된 바와 같이 금속 또는 산화금속일 수 있으며, 구체적으로 산화니켈, 산화코발트, 산화철 또는 이의 복합금속 산화물일 수 있다.
- [49] 예컨대, 나노 촉매 입자로서 산화니켈을 포함하는 경우 일산화탄소 또는 탄화수소의 산화촉매 또는 수소 첨가용 촉매 등으로 사용될 수 있으며, 산화코발트를 포함하는 경우 저온 일산화탄소 산화반응 촉매로 사용될 수 있고, 산화철을 포함하는 경우 펜톤산화처리용 촉매로 사용될 수 있다.
- [50] 본 발명에 따른 혼성 구조체가 전극 재료로 사용되는 경우, 비다공성 산화금속으로 된 코어; 및 다공성 산화금속으로 된 셀을 포함하는 나노 또는 마이크로 크기의 평균 직경을 갖는 산화금속 지지체; 및 상기 산화금속 지지체의 셀의 기공에 위치 및 그 크기가 제한된 나노 전극 활물질 입자를 포함하여, 상기

나노 전극 활물질 입자가 상기 산화금속 지지체의 표면 기공에 고분산되어 있는 에그-셸 (egg-shell) 형태의 전극 재료를 제공할 수 있다. 상기 나노 전극 활물질 입자는 상기 혼성 구조체에서 정의된 바와 같이 금속 또는 산화금속일 수 있으며, 구체적으로 산화니켈, 산화코발트, 산화철 또는 이의 복합금속 산화물일 수 있다.

- [51] 예컨대, 나노 전극 활물질 입자로서 산화니켈을 포함하는 경우 연료전지의 전극 재료로 사용될 수 있으며, 산화코발트를 포함하는 경우 슈퍼커패시터용 전극 재료로 사용될 수 있고, 산화철을 포함하는 경우 태양전지용 전극 재료로 사용될 수 있다.
- [52] 본 발명에 따른 혼성 구조체가 센서 재료로 사용되는 경우, 비다공성 산화금속으로 된 코어; 및 다공성 산화금속으로 된 셸을 포함하는 나노 또는 마이크로 크기의 평균 직경을 갖는 산화금속 지지체; 및 상기 산화금속 지지체의 셸의 기공에 위치 및 그 크기가 제한된 나노 센서 입자를 포함하여, 상기 나노 센서 입자가 상기 산화금속 지지체의 표면 기공에 고분산되어 있는 에그-셸 (egg-shell) 형태의 센서 재료를 제공할 수 있다. 상기 나노 센서 입자는 상기 혼성 구조체에서 정의된 바와 같이 금속 또는 산화금속일 수 있으며, 구체적으로 산화니켈, 산화코발트, 산화철 또는 이의 복합금속 산화물일 수 있다.
- [53] 예컨대, 나노 센서 입자로서 산화니켈을 포함하는 경우 가스 센서로 사용될 수 있으며, 산화코발트를 포함하는 경우 산소센서, 광화학센서 등으로 사용될 수 있고, 산화철을 포함하는 경우 DNA 센서로 사용될 수 있다.
- [54] 본 발명에 따른 혼성 구조체가 흡착 재료로 사용되는 경우, 비다공성 산화금속으로 된 코어; 및 다공성 산화금속으로 된 셸을 포함하는 나노 또는 마이크로 크기의 평균 직경을 갖는 산화금속 지지체; 및 상기 산화금속 지지체의 셸의 기공에 위치 및 그 크기가 제한된 나노 흡착제 입자를 포함하여, 상기 나노 흡착제 입자가 상기 산화금속 지지체의 표면 기공에 고분산되어 있는 에그-셸 (egg-shell) 형태의 흡착 재료를 제공할 수 있다. 상기 나노 흡착제 입자는 상기 혼성 구조체에서 정의된 바와 같이 금속 또는 산화금속일 수 있으며, 구체적으로 산화니켈, 산화코발트, 산화철 또는 이의 복합금속 산화물일 수 있다.
- [55] 예컨대, 산화철을 포함하는 경우, 수처리 공정의 오염 물질, 바람직하기로 유기 오염 물질을 처리하기 위한 흡착 재료로 사용가능하다.

발명의 효과

- [56] 본 발명은 비다공성 산화금속으로 된 코어; 및 다공성 산화금속으로 된 셸을 포함하는 나노 또는 마이크로 크기의 평균 직경을 갖는 산화금속 지지체를 사용함으로써 상기 다공성 셸 부분에만 선택적으로 나노 입자를 담지할 수 있는 나노 또는 마이크로 수준의 우수한 플랫폼을 제공할 수 있다. 더 나아가, 상기과 같은 구조적 특징을 갖는 산화금속 지지체를 이용하여 수화된 금속염과 같은 나노 입자의 전구물질을 용매 없이 갈아서 혼합하여 용융합침 및 소성과정을

통해 용매를 사용하는 방법에 비해 더욱 고분산된 나노 입자/산화금속 지지체의 에그-셸 형태 혼성 구조체를 얻을 수 있다. 상기 혼성 구조체는 표면에 활성 물질인 나노 입자가 고분산되어 있어 표면에서 고효율의 반응을 수행할 수 있고 이로써 반응물의 확산과 반응열의 분산에 유리하여 촉매, 센서 재료, 전극 재료, 흡착 재료 등으로 응용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [57] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 에그-셸 형 고분산 금속 또는 산화금속/실리카 혼성 구조체 제조에 대한 모식도이다.
- [58] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 에그-셸 형 고분산 금속 또는 산화금속/실리카 혼성 구조체 제조 공정을 보인 순서도이다.
- [59] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 실리카 입자(a) 및 상기 실리카 입자 상에 다공성 실리카 셸이 코팅된 실리카 지지체(b) 샘플에 대한 투과전자현미경 이미지이다.
- [60] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 산화니켈/실리카 에그-셸 혼성 구조체 샘플에 대한 TEM 분석 결과(a-b)와 XRD 분석 결과(c)이다. 이때, a는 50,000 배율의 TEM 이미지이고 b는 100,000 배율의 TEM 이미지이다.
- [61] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 각 소성 온도별로 얻은 산화코발트/실리카 에그-셸 혼성 구조체 샘플에 대한 TEM 분석결과(a-b) 및 400°C에서 소성하여 얻은 산화코발트/실리카 에그-셸 혼성 구조체 샘플에 대한 XRD 분석 결과(c)이다. 이때, a는 300°C 소성 조건이고, b는 400°C 소성 조건의 경우이다.
- [62] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 에그-셸 형 산화철/실리카 혼성 구조체 샘플에 대한 TEM 분석결과(a)와 XRD 분석 결과(b)이다.
- [63] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 에그-셸 형 산화코발트/실리카 혼성 구조체 샘플에 대한 TEM 분석결과(a)와 XRD 분석 결과(b)이다.
- [64] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 에그-셸 형 산화철/실리카 혼성 구조체 샘플에 대한 TEM 분석결과(a)와 HADDF-STEM 분석 결과(b)이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [65] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [66]
- [67] 실시예 1: 실리카 입자 대량 합성 및 다공성 실리카 셸 코팅
- [68] 실리카 지지체로 사용될 수 있는 실리카 비다공성 나노입자는 잘 알려진 스토버(stober) 법을 이용하여 제조하였다.
- [69] 먼저 실리카 구형입자를 얻기 위해, 에탄올 1 L와 160 mL의 증류수가 포함된 2 L 용량의 삼각플라스크에 40 mL의 수산화암모늄 용액(28%)과 100 mL의

테트라에틸오르토실리케이트(tetraethyl orthosilicate: TEOS)를 추가로 넣고 2시간 동안 교반 하였다.

[70] 2시간 이후 얻어진 실리카 입자는 원심 분리를 통해 침전시킨 후 에탄올에서 분산시켜 사용하였다. 세척 후에도 소량 잔류될 수 있는 암모니아를 최소화하기 위해 에탄올을 이용하여 분산-침전 과정을 반복하여 2번 이상 세척하였다.

[71] 다음으로 상기 스펀지 법을 이용하여 얻은 에탄올에 분산되어진 실리카 입자 용액을 이용하여 추가로 다공성 실리카 껍질을 코팅해 주었다.

[72] 우선, 세트리모늄 브로마이드(cetrimonium bromide, $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$, cetyltrimethylammonium bromide, hexadecyltrimethylammonium bromide, CTAB) 시약 1.2 g을 증류수 20 mL와 에탄올 10 mL가 혼합된 용액에 잘 용해시켜 주었다. 여기에, 증류수 200mL와 함께 상기에서 얻은 0.181 M의 실리카 콜로이드 용액 60 mL를 넣은 후 30 분간 잘 교반해 주었다. 이후, 테트라에틸오르토실리케이트 시약 2.15 mL를 넣고 다시 12시간 동안 반응시켜 주었다.

[73] 12시간의 반응 후 원심 분리를 통해 침전시킨 다음 물, 에탄올, 아세톤 순으로 넣고 다시 분산-침전 과정을 반복하여 세척하여 주었다. 최종적으로 얻어진 분말을 100°C로 설정된 오븐에서 충분히 건조한 뒤 소성 장치를 이용하여 500°C에서 8시간 동안 대기 중에서 열처리하여 실리카 비다공성 입자 상에 다공성 실리카 셸이 코팅된 실리카 지지체를 얻었다.

[74] 상기에서 얻은 실리카 입자(a) 및 실리카 입자 상에 다공성 실리카 셸이 코팅된 실리카 지지체(b) 샘플에 대한 투과전자현미경(transmission electron microscopy: TEM) 이미지를 도 3에 나타내었다. 도 3a의 TEM 이미지에서 관찰 가능하듯이 상기의 방법으로 얻어진 구형 실리카 나노입자는 그 크기가 280 nm 수준으로 균일하게 형성된 것을 알 수 있다. 도 3b의 TEM 이미지를 통해, CTAB을 이용한 실리카 코팅 및 열처리 과정을 통해 다공성 실리카 껍질이 50 nm 수준으로 형성됨을 알 수 있다.

[75]

[76] **실시예 2: 산화니켈/실리카 에그-셸 혼성 구조체 합성**

[77] 상기 실시예 1을 통해 얻어진 다공성 실리카 셸을 가지는 실리카 나노입자 0.5 g과 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 염 0.275 g을 함께 막자 사발을 이용해서 균일하게 갈아주었다. 충분히 갈아 준 뒤 혼합 분말을 30 mL 용량의 폴리프로필렌(polypropylene) 용기에 넣은 후 용기의 마개를 꼭 조인 후 60°C로 온도가 설정된 건조 오븐에 넣고 24시간 동안 숙성시켰다. 24시간 이후 분말(powder)을 상온에서 식힌 후 소성기를 이용하여 대기 중에서 400°C에서 4시간 동안 소성시켜 니켈이 10 wt% 함유된 에그-셸 형 산화니켈/실리카 혼성 구조체를 얻을 수 있었다.

[78] 상기에서 얻은 산화니켈/실리카 에그-셸 혼성 구조체 샘플에 대한 TEM 분석 결과(a-b)와 정성분석을 위한 XRD (X-ray Diffraction) 분석 결과(c)를 도 4에

나타내었다. 도 4에서, a는 50,000 배율의 TEM 이미지이고 b는 100,000 배율의 TEM 이미지이다.

- [79] 도 4a 내지 도 4b에서 확인할 수 있듯이 입자의 크기가 10-40 nm 수준으로 형성되었음을 알 수 있다. 또한, 도 4c를 통해 XRD 분석에서 NiO 결정상을 나타내는 피크들이 나타남을 확인할 수 있다.

[80]

[81] **실시예 3: 산화코발트/실리카 에그-셸 혼성 구조체 합성**

- [82] 상기 실시예 1을 통해 얻어진 다공성 실리카 셸을 가지는 실리카 나노입자 0.5 g과 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 염 0.274 g을 함께 막자 사발을 이용해서 균일하게 갈아주었다. 충분히 갈아 준 뒤 혼합 분말을 30 mL 용량의 폴리프로필렌 용기에 넣은 후 용기의 마개를 꼭 조인 후 60°C로 온도가 설정된 건조 오븐에 넣고 24시간 동안 숙성시켰다. 24시간 이후 분말을 상온에서 식힌 후 소성 오븐기를 이용하여 대기 중에서 300°C 또는 400°C에서 각각 4시간 동안 소성시켜 코발트가 10wt% 함유된 에그-셸 형 산화코발트/실리카 혼성 구조체를 얻을 수 있었다.

- [83] 상기에서 각 소성 온도별로 얻은 산화코발트/실리카 에그-셸 혼성 구조체 샘플에 대한 TEM 분석결과를 도 5a 내지 도 5b에 나타내었으며, 400°C에서 소성하여 얻은 산화코발트/실리카 에그-셸 혼성 구조체 샘플에 대한 정성분석을 위한 XRD (X-ray Diffraction) 분석 결과를 도 5c에 나타내었다. 도 5a는 300°C에서 소성하여 얻은 에그-셸 형 산화코발트/실리카 혼성 구조체의 TEM 이미지이고, 도 5b는 400°C에서 소성하여 얻은 에그-셸 형 산화코발트/실리카 혼성 구조체의 TEM 이미지이다.

- [84] 도 5a 내지 도 5b에서 확인할 수 있듯이 실리카 셸 내부에 많은 산화 코발트 입자들이 위치함을 알 수 있고, 300°C와 400°C의 소성 온도 차이에 따른 변화는 크게 관찰할 수 없었다. 또한, 도 5c를 통해 XRD 분석에서 그 구조가 Co_3O_4 결정상으로 나타남을 알 수 있다.

[85]

[86] **실시예 4: 산화철/실리카 에그-셸 혼성 구조체 합성**

- [87] 상기 실시예 1을 통해 얻어진 다공성 실리카 셸을 가지는 실리카 나노입자 0.5 g과 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 염 0.402 g을 함께 막자 사발을 이용해서 균일하게 갈아주었다. 충분히 갈아 준 뒤 혼합 분말을 30 mL 용량의 폴리프로필렌 용기에 넣은 후 용기의 마개를 꼭 조인 후 50°C로 온도가 설정된 건조 오븐에 넣고 24시간 동안 숙성시켰다. 24시간 이후 분말을 상온에서 식힌 후 소성 오븐기를 이용하여 대기 중에서 500°C에서 4시간 동안 소성시켜 철이 10wt% 함유된 에그-셸 형 산화철/실리카 혼성 구조체를 얻을 수 있었다.

- [88] 상기에서 얻은 에그-셸 형 산화철/실리카 혼성 구조체 샘플에 대한 TEM 분석결과(a)와 정성분석을 위한 XRD (X-ray Diffraction) 분석 결과(b)를 도 6에 나타내었다.

- [89] 도 6a에서 확인할 수 있듯이 실리카 셸의 내부 및 표면에 많은 산화철 입자들이

위치함을 알 수 있다. 또한, 도 6b를 통해 XRD 분석에서 그 구조가 Fe_2O_3 결정상을 나타냄을 알 수 있다.

[90]

[91] 실시예 5: 산화코발트/실리카 에그-셸 혼성 구조체 합성

[92] 상기 실시예 1을 통해 얻어진 다공성 실리카 셸을 가지는 실리카 나노입자 0.5 g와 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 염 0.274 g을 함께 막자 사발을 이용해서 균일하게 갈아주었다. 충분히 갈아 준 뒤 혼합 분말을 30 mL 용량의 폴리프로필렌 용기에 넣은 후 용기의 마개를 꼭 조인 후 60°C로 온도가 설정된 건조 오븐에 넣고 24시간 동안 숙성시켰다. 24시간 이후 분말을 상온에서 식힌 후 튜브형 소성 오븐기를 이용하여 분당 200mL의 유속으로 흘러주는 질소 분위기 하에서 400°C에서 4시간 동안 소성 시켜 코발트가 10wt% 함유된 에그-셸 형 산화코발트/실리카 혼성 구조체를 얻을 수 있었다.

[93] 상기에서 얻은 에그-셸 형 산화코발트/실리카 혼성 구조체 샘플에 대한 TEM 분석결과(a)와 정성분석을 위한 XRD (X-ray Diffraction) 분석 결과(b)를 도 7에 나타내었다.

[94] 도 7a에서 확인할 수 있듯이 실리카 셸의 내부 및 표면에 많은 산화 코발트 입자들이 위치함을 알 수 있다. 또한, 도 7b를 통해 질소 분위기 하에서 400°C 소성 과정을 통해 얻어진 혼성 구조체에서 산화코발트 입자의 결정 크기가 대기 중에서 소성을 하였을 때(실시예 3, 도 5c)보다 다소 작아 졌음을 피크의 broadness를 통해 알 수 있다.

[95]

[96] 실시예 6: 산화철/실리카 에그-셸 혼성 구조체 합성

[97] 상기 실시예 1을 통해 얻어진 다공성 실리카 셸을 가지는 실리카 나노입자 0.5 g와 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 염 0.402 g을 함께 막자 사발을 이용해서 균일하게 갈아주었다. 충분히 갈아 준 뒤 혼합 분말을 30 mL 용량의 폴리프로필렌 용기에 넣은 후 용기의 마개를 꼭 조인 후 50°C로 온도가 설정된 건조 오븐에 넣고 24시간 동안 숙성시켰다. 24시간 이후 분말을 상온에서 식힌 후 튜브형 소성 오븐기를 이용하여 분당 200mL의 유속으로 흘러주는 질소 분위기 하에서 400°C에서 4시간 동안 소성시켜 철이 10wt% 함유된 에그-셸 형 산화철/실리카 혼성 구조체를 얻을 수 있었다.

[98] 상기에서 얻은 에그-셸 형 산화철/실리카 혼성 구조체 샘플에 대한 TEM 분석결과(a)와 HADDF-STEM(high angle annular dark field-scanning transmission electron microscopy) 분석 결과(b)를 도 8에 나타내었다.

[99] 도 8a 내지 도 8b에서 확인할 수 있듯이 실리카 셸의 내부 및 표면에 작은 산화철 입자들이 위치함을 알 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 비다공성 산화금속으로 된 코어; 및 다공성 산화금속으로 된 셸을 포함하는 나노 또는 마이크로 크기의 평균 직경을 갖는 산화금속 지지체; 및
상기 산화금속 지지체의 셸의 기공에 위치 및 그 크기가 제한된 나노 입자
를 포함하여, 상기 나노 입자가 상기 산화금속 지지체의 표면 기공에 고분산되어 있는 에그-셸 (egg-shell) 형태의 혼성 구조체.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 산화금속 지지체는 비다공성 산화금속 입자 표면에 기공형성물질과 산화금속 전구물질을 코팅한 후, 열처리 과정을 통해 상기 기공형성물질을 제거하여 다공성 산화금속 셸을 형성시킨 것이 특징인 혼성 구조체.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 기공형성물질은 $C_{10} \sim C_{30}$ 의 장쇄 탄소 사슬을 가진 화합물인 것이 특징인 혼성 구조체.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 산화금속 지지체의 산화금속은 실리카, 알루미늄, 타이타니아, 지르코니아 또는 이의 혼합물인 것이 특징인 혼성 구조체.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 나노 입자는 금속 또는 산화금속인 것이 특징인 혼성 구조체.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 산화금속 지지체 분말과 상기 산화금속 지지체보다 용점이 낮은 금속 함유 화합물을 갈아서 혼합하고, 닫힌계에서 상기 산화금속 지지체의 표면 기공에 금속 함유 화합물의 용점 내지 상기 용점 + 5 °C의 온도로 상기 금속 함유 화합물을 용융 함침 시킨 후, 형성된 복합 분말을 소성함으로써, 상기 산화금속 지지체의 셸의 기공에 금속 또는 산화금속 나노 입자를 위치시킨 것이 특징인 혼성 구조체.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 산화금속 지지체보다 용점이 낮은 금속 함유 화합물은 금속 수화물 염인 것이 특징인 혼성 구조체.
- [청구항 8] 제6항에 있어서, 소성 분위기를 조절하여, 금속 또는 산화금속 입자의 분산성, 산화상태 또는 이들 모두를 조절한 것이 특징인 혼성 구조체.
- [청구항 9] 제6항에 있어서, 상기 소성은 대기 또는 질소 하에서 수행하는 것이 특징인 혼성 구조체.
- [청구항 10] 제6항에 있어서, 상기 소성은 200 내지 700°C에서 수행하는 것이 특징인 혼성 구조체.
- [청구항 11] 제1항에 있어서, 상기 나노 입자의 평균 직경은 2 nm ~ 20 nm인 것이 특징인 혼성 구조체.

- [청구항 12] 제1항에 있어서, 상기 혼성 구조체의 평균 직경은 100 nm ~ 1000 nm인 것이 특징인 혼성 구조체.
- [청구항 13] 하기 단계를 포함하는 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 혼성 구조체 제조방법:
 바다공성 산화금속 입자를 준비하는 단계(단계 1);
 상기 바다공성 산화금속 입자 표면에 기공형성물질과 산화금속 전구물질을 코팅한 후 열처리하여 다공성 산화금속 셸을 형성시켜 코어-셸 구조의 산화금속 지지체 분말을 얻는 단계(단계 2);
 상기 코어-셸 구조의 산화금속 지지체 분말과 상기 산화금속 지지체보다 용점이 낮은 금속 함유 화합물을 갈아서 혼합하고, 닫힌계에서 상기 산화금속 지지체의 표면 기공에 금속 함유 화합물의 용점 내지 상기 용점 + 5 °C의 온도로 상기 금속 함유 화합물을 용융 함침시키는 단계(단계 3); 및
 상기 용융 함침된 복합 분말을 소성하는 단계(단계 4).
- [청구항 14] 바다공성 산화금속으로 된 코어; 및 다공성 산화금속으로 된 셸을 포함하는 나노 또는 마이크로 크기의 평균 직경을 갖는 산화금속 지지체; 및
 상기 산화금속 지지체의 셸의 기공에 위치 및 그 크기가 제한된 나노 촉매 입자를 포함하여, 상기 나노 촉매 입자가 상기 산화금속 지지체의 표면 기공에 고분산되어 있는 에그-셸 (egg-shell) 형태의 촉매.
- [청구항 15] 제14항에 있어서, 기상 또는 액상 촉매 반응에 적용하는 것이 특징인 에그-셸 (egg-shell) 형태의 촉매.
- [청구항 16] 제14항에 있어서, 상기 산화금속 지지체의 산화금속은 실리카, 알루미늄, 타이타니아, 지르코니아 또는 이의 혼합물인 것이 특징인 에그-셸 (egg-shell) 형태의 촉매.
- [청구항 17] 제14항에 있어서, 상기 나노 촉매 입자는 금속 또는 산화금속인 것이 특징인 에그-셸 (egg-shell) 형태의 촉매.
- [청구항 18] 바다공성 산화금속으로 된 코어; 및 다공성 산화금속으로 된 셸을 포함하는 나노 또는 마이크로 크기의 평균 직경을 갖는 산화금속 지지체; 및
 상기 산화금속 지지체의 셸의 기공에 위치 및 그 크기가 제한된 나노 전극 활물질 입자를 포함하여, 상기 나노 전극 활물질 입자가 상기 산화금속 지지체의 표면 기공에 고분산되어 있는 에그-셸 (egg-shell) 형태의 전극 재료.
- [청구항 19] 바다공성 산화금속으로 된 코어; 및 다공성 산화금속으로 된 셸을 포함하는 나노 또는 마이크로 크기의 평균 직경을 갖는 산화금속

[청구항 20]

지지체; 및

상기 산화금속 지지체의 셀의 기공에 위치 및 그 크기가 제한된
나노 센서 입자

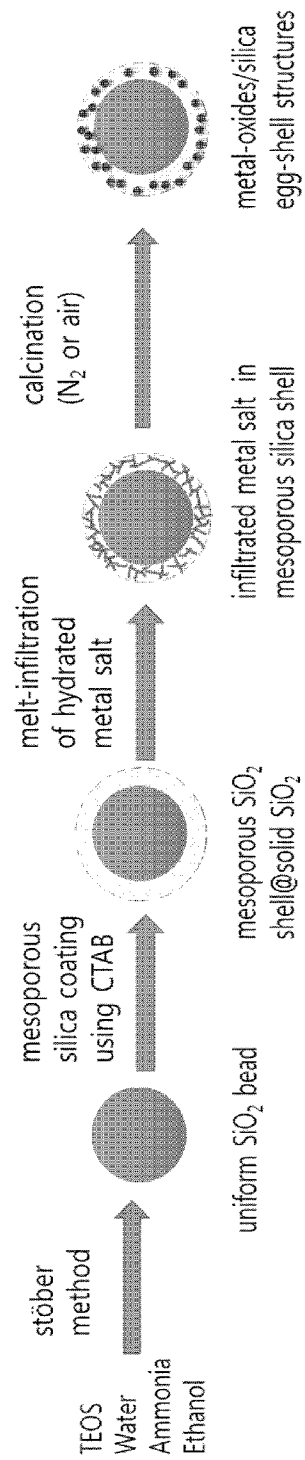
를 포함하여, 상기 나노 센서 입자가 상기 산화금속 지지체의 표면
기공에 고분산되어 있는 에그-셸 (egg-shell) 형태의 센서 재료.

비다공성 산화금속으로 된 코어; 및 다공성 산화금속으로 된 셸을
포함하는 나노 또는 마이크로 크기의 평균 직경을 갖는 산화금속
지지체; 및

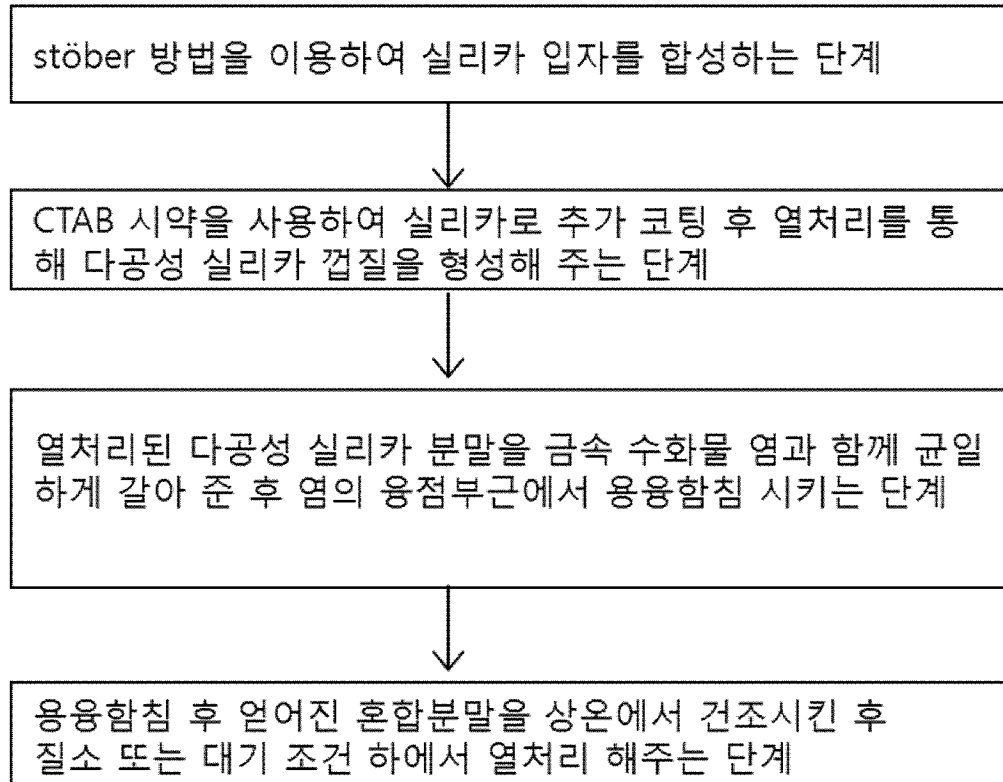
상기 산화금속 지지체의 셀의 기공에 위치 및 그 크기가 제한된
나노 흡착제 입자

를 포함하여, 상기 나노 흡착제 입자가 상기 산화금속 지지체의
표면 기공에 고분산되어 있는 에그-셸 (egg-shell) 형태의 흡착
재료.

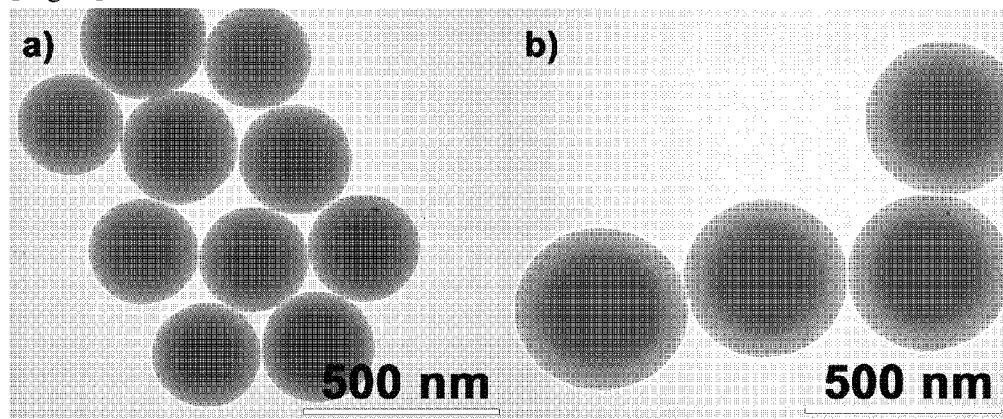
[Fig. 1]



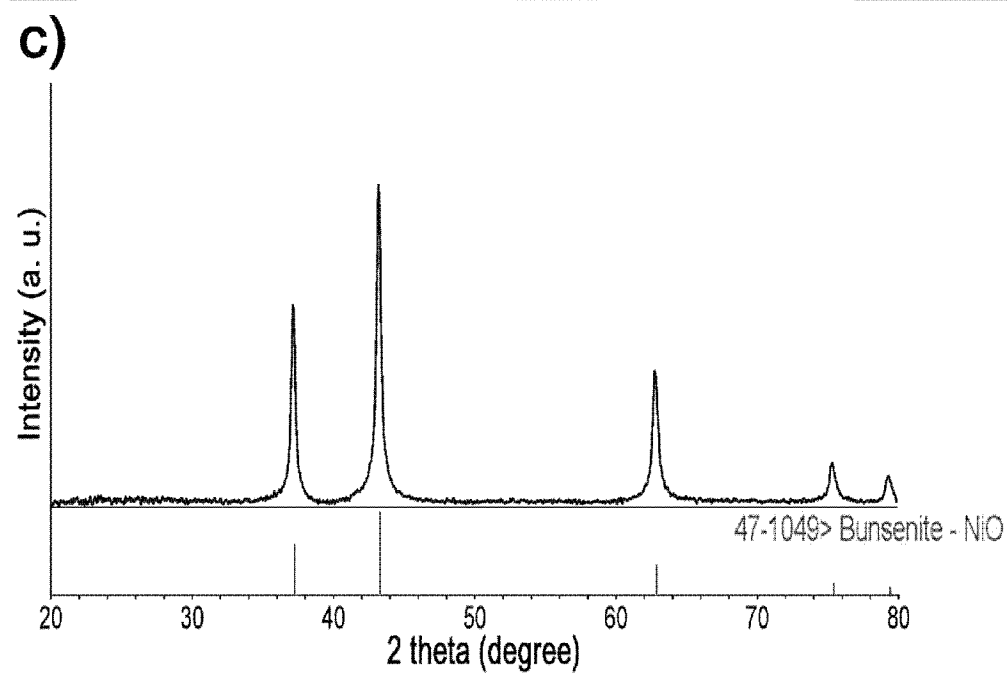
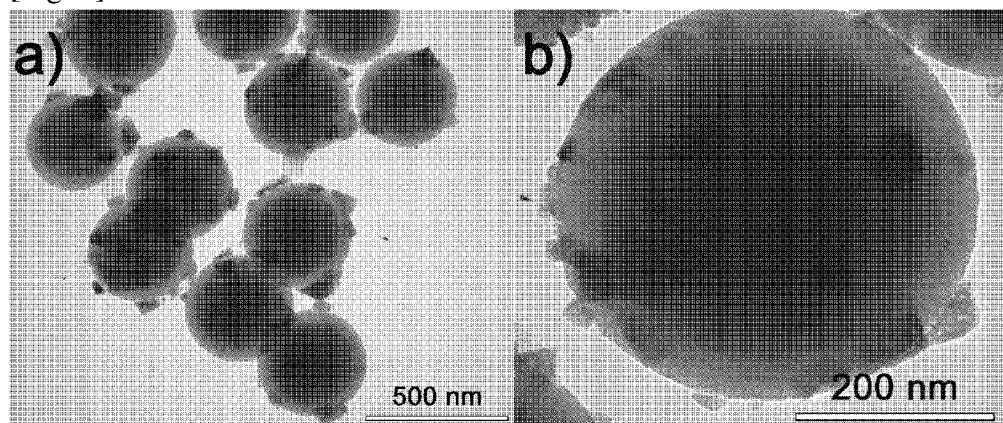
[Fig. 2]



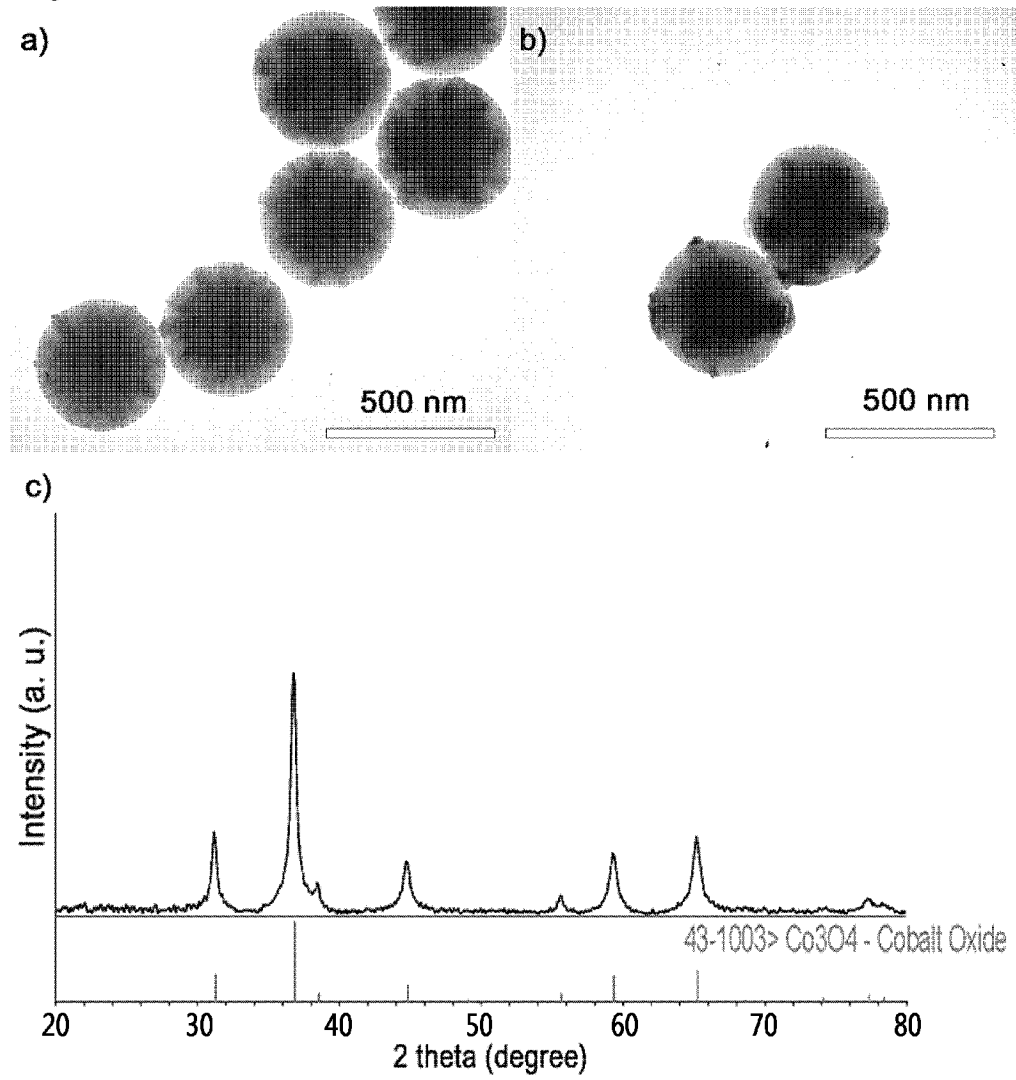
[Fig. 3]



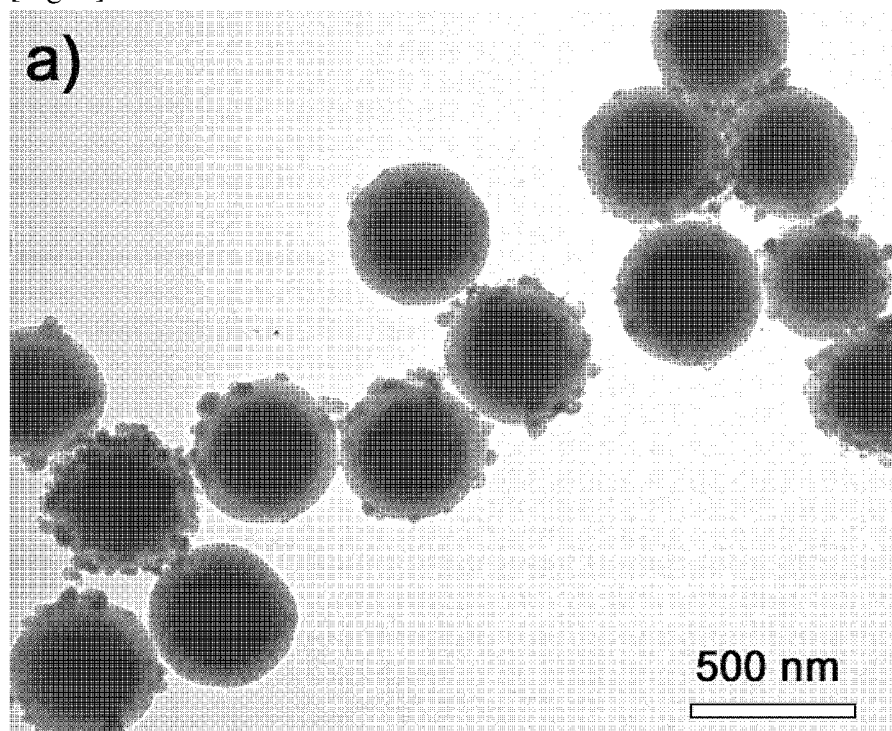
[Fig. 4]



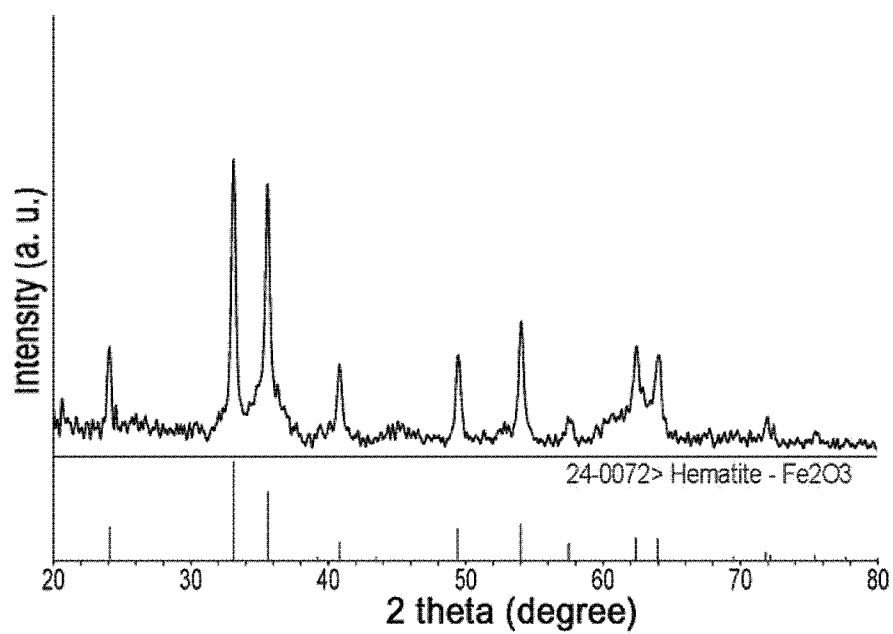
[Fig. 5]



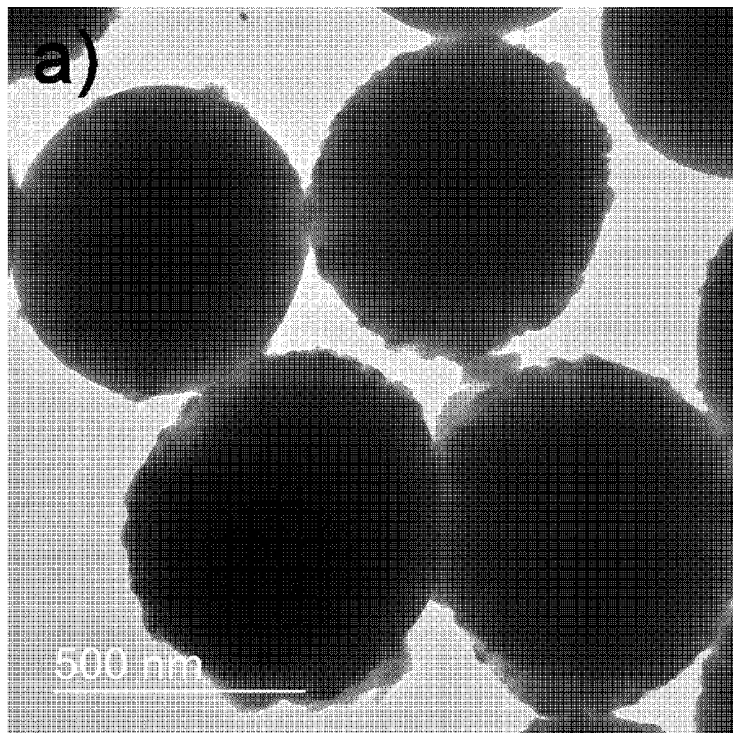
[Fig. 6]



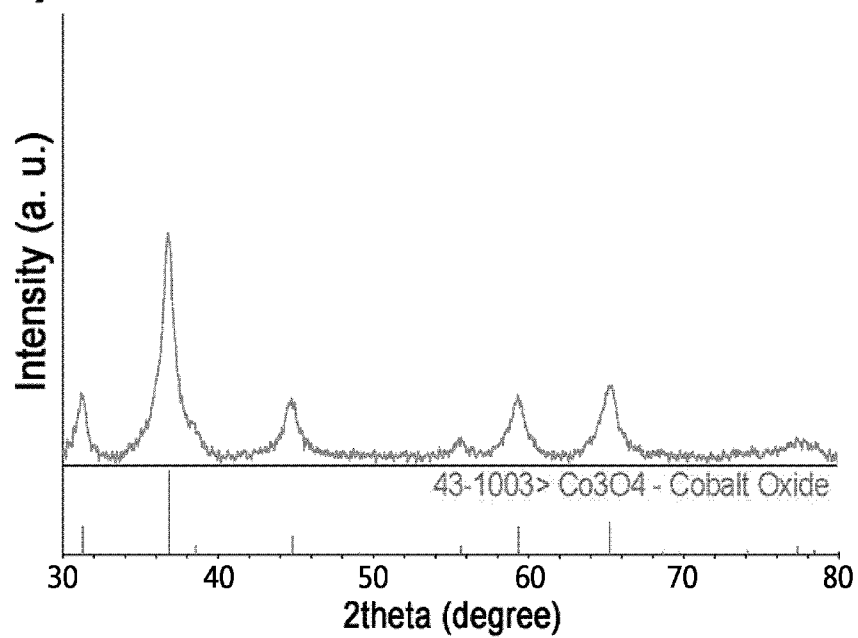
b)



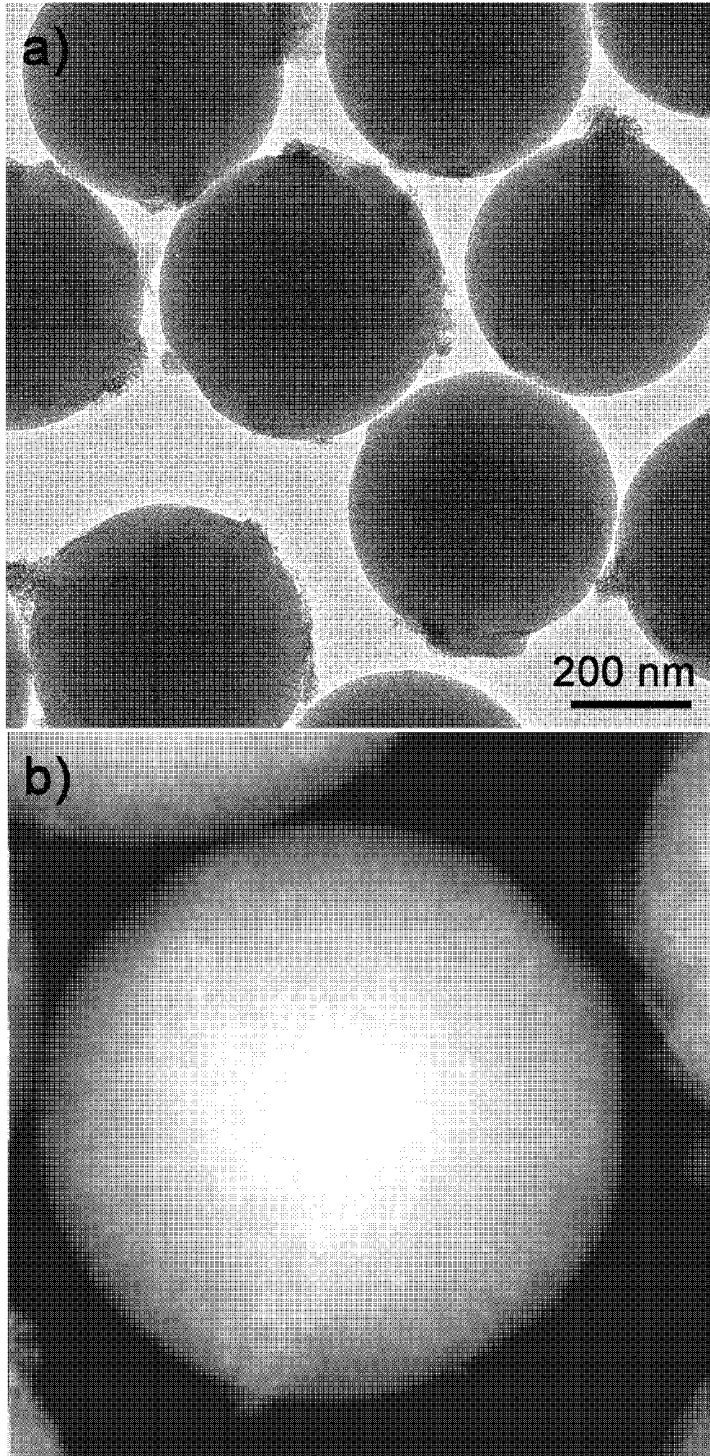
[Fig. 7]



b)



[Fig. 8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/008070**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B01J 35/00(2006.01)i, B01J 21/06(2006.01)i, B01J 35/02(2006.01)i, H01M 4/90(2006.01)i, B01J 20/28(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 35/00; C01B 37/02; B01J 23/75; C01B 33/18; B01J 37/02; B01J 23/755; B01J 23/89; B01J 35/10; B01J 37/08; B01J 21/06; B01J 35/02; H01M 4/90; B01J 20/28

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: catalyst, egg-shell, core-shell, nano, porous, melting, pore, silica, alumina, titania, zirconia, electrode, absorption

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2012-0021570 A (SOGANG UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION) 09 March 2012 See claims 1 to 3, abstract and the examples	1-12,14-17
Y		18-20
A		13
Y	KR 10-2012-0137111 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF STANDARDS AND SCIENCE) 20 December 2012 See claims 1 to 5, abstract	13,18-20
A		1-12,14-17
Y	KR 10-2013-0013568 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 06 February 2013 See the claims and the examples	13
A		1-12,14-20
A	KR 10-1373823 B1 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 11 March 2014 See claim 1	1-20



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

10 NOVEMBER 2015 (10.11.2015)

Date of mailing of the international search report

10 NOVEMBER 2015 (10.11.2015)

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/KR2015/008070

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0021570 A	09/03/2012	KR 10-1215017 B1	24/12/2012
KR 10-2012-0137111 A	20/12/2012	NONE	
KR 10-2013-0013568 A	06/02/2013	KR 10-1317723 B1	15/10/2013
KR 10-1373823 B1	11/03/2014	WO 2015-060472 A1	30/04/2015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 35/00(2006.01)i, B01J 21/06(2006.01)i, B01J 35/02(2006.01)i, H01M 4/90(2006.01)i, B01J 20/28(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 35/00; C01B 37/02; B01J 23/75; C01B 33/18; B01J 37/02; B01J 23/755; B01J 23/89; B01J 35/10; B01J 37/08; B01J 21/06; B01J 35/02; H01M 4/90; B01J 20/28

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: 촉매, 에그-셸, 코어-셸, 나노, 다공성, 용융, 기공, 실리카, 알루미늄, 타이타니아, 지르코니아, 전극, 흡착

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2012-0021570 A (서강대학교산학협력단) 2012.03.09 청구항 1 내지 3, 요약 및 실시예 참조	1-12, 14-17
Y		18-20
A		13
Y	KR 10-2012-0137111 A (한국표준과학연구원) 2012.12.20 청구항 1 내지 5, 요약 참조	13, 18-20
A		1-12, 14-17
Y	KR 10-2013-0013568 A (한국에너지기술연구원) 2013.02.06 청구항 및 실시예 참조	13
A		1-12, 14-20
A	KR 10-1373823 B1 (한국에너지기술연구원) 2014.03.11 청구항 1 참조	1-20

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 11월 10일 (10.11.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 11월 10일 (10.11.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김지우

전화번호 +82-42-481-8704



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0021570 A	2012/03/09	KR 10-1215017 B1	2012/12/24
KR 10-2012-0137111 A	2012/12/20	없음	
KR 10-2013-0013568 A	2013/02/06	KR 10-1317723 B1	2013/10/15
KR 10-1373823 B1	2014/03/11	WO 2015-060472 A1	2015/04/30