



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0118986
(43) 공개일자 2023년08월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 1/054 (2022.01) B22F 1/102 (2022.01)
B22F 9/20 (2006.01) C22C 1/047 (2023.01)
(52) CPC특허분류
B22F 1/054 (2023.08)
B22F 1/102 (2023.08)
(21) 출원번호 10-2023-7024212
(22) 출원일자(국제) 2021년12월15일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년07월14일
(86) 국제출원번호 PCT/US2021/063487
(87) 국제공개번호 WO 2022/132883
국제공개일자 2022년06월23일
(30) 우선권주장
63/125,918 2020년12월15일 미국(US)

(71) 출원인
유니버시티 오브 매릴랜드, 칼리지 파크
미국, 매릴랜드 20742, 칼리지 파크, 리전츠 드라이브 7809, 리 빌딩 0134, 유엠 벤처스
(72) 발명자
후, 랑빙
미국 매릴랜드 20854 10407 디마크러시 레인 록빌
야오, 용강
미국 매릴랜드 20740 칼리지 파크 5938 웨스트체스터 파크드라이브
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이희숙, 김석만

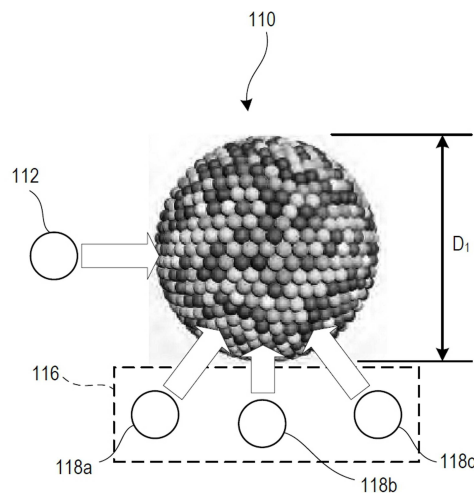
전체 청구항 수 : 총 66 항

(54) 발명의 명칭 다중-원소 화합물 나노입자, 시스템 및 이의 제조 및사용 방법

(57) 요약

구조는 하나 또는 다중-원소 화합물(MEC) 나노입자로 구성될 수 있다. 각 MEC 나노입자는 하나 이상의 원소를 포함하는 복수의 사이트를 가질 수 있다. 각 사이트는 MEC 나노입자의 적어도 하나 이상의 다른 부위와 화합물 결합을 형성할 수 있다. 하나 이상의 화합물 결합은 공유 결합, 이온 결합 또는 금속 결합을 포함할 수 있다. 각 MEC 나노입자는 적어도 세 가지 다른 원소로 구성될 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 MEC 나노입자는 다중-원소 산화물 나노입자, 다중-원소 탄화물 나노입자, 다중-원소 금속 간 나노입자 또는 다른 유형의 화합물 나노입자일 수 있다.

대표도 - 도1b



(52) CPC특허분류

B22F 9/20 (2013.01)

C22C 1/047 (2023.01)

B22F 2304/054 (2013.01)

B22F 2999/00 (2021.08)

(72) 발명자

리, 탕위안

미국 매릴랜드 20740 칼리지 파크 9205 세인트 앤
드루즈 플레이스

시유아이, 밍진

미국 매릴랜드 20740 칼리지 파크 9205 세인트 앤
드루즈 플레이스

가오, 진룽

미국 매릴랜드 20740 칼리지 파크 9205 세인트 앤
드루즈 플레이스

명세서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 다중-원소 화합물(multi-element compound, MEC) 나노입자를 포함하는 구조로서, 각 MEC 나노입자는 하나 이상의 원소(element)를 포함하는 복수의 사이트를 가지며, 각 사이트(site)는 화합물 나노입자의 적어도 하나 이상의 다른 사이트와 화합물 결합을 형성하며,

여기서, 하나 이상의 화합물 결합은 공유 결합, 이온 결합, 금속 결합 또는 전술한 것들의 임의의 조합을 포함하며,

각 MEC 나노입자는 적어도 3개 이상의 상이한 원소로 형성된 것을 포함하는 구조.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 각 MEC 나노입자는 최대 단면-치수가 25nm이하인 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 MEC 나노입자는 다중-원소 산화물 나노입자(multi-element oxide nanoparticle), 다중-원소 탄화물 나노입자(multi-element carbide nanoparticle), 다중-원소 금속간 나노입자(multi-element intermetallic nanoparticle), 다중-원소 질화물 나노입자(multi-element nitride nanoparticle), 다중-원소 비정질 유리 나노입자(multi-element amorphous glass nanoparticle), 다중-원소 이붕화물 나노입자(multi-element diboride nanoparticle), 다중-원소 인화물 나노입자(multi-element phosphide nanoparticle), 다중-원소 황화물 나노입자(multi-element sulfide nanoparticle), 다중-원소 칼코게나이드 나노입자(multi-element chalcogenide nanoparticle), 다중-원소 실리사이드 나노입자(multi-element silicide nanoparticle), 또는 전술한 것들의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 4

제1항에 있어서,

기질(substrate)을 추가로 포함하며,

여기서, 상기 하나 이상의 MEC 나노입자는 상기 기질의 하나 이상의 표면에 형성되고, 상기 하나 이상의 MEC 나노입자는 상기 기질의 하나 이상의 표면에 결합되거나, 또는 둘 다에 결합되는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 기질은

탄소 나노 섬유(carbon nanofiber (CNF)), 탄소 나노 튜브(carbon nanotube (CNT)), 메조 다공성 탄소 분자 체(mesoporous carbon molecular sieve (CMK)), 탄소 종이(carbon paper), 탄소 펠트(carbon felt), 탄소 블랙 파우더 또는 입자(carbon black powder or particle), 흑연 분말 또는 입자(graphite powder or particle), 그래핀(graphene), 탄화된 목재(carbonized wood), 반도체(semiconductor), 섬유(textile), 금속(metal), 유전체(dielectric), 산화물(oxide), 또는 전술한 것의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나 이상의 MEC 나노입자는 다중-원소 산화물(multi-element oxide (MEO)) 나노입자를 포함하고, 상기 MEO 나노입자는 단일 균질 상(single homogenous phase)에서 적어도 3개 이상의 양이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 MEO 나노입자는 단일 균질 상에서 5개 이상의 양이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 MEO 나노입자는 암염(rock-salt), 스피넬(spinel), 루틸(rutile), 형석(fluorite), 텅스텐 브론즈(tungsten bronze), 및 페로브스카이트(perovskite)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 결정구조를 갖는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 MEO 나노입자를 형성하는 적어도 3개 이상의 양이온은 Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Gd, Hf, Ir, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Pb, Pd, Pr, Sm, Sn, Sr, Ta, Ti, V, Y, Zn, 및 Zr으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 적어도 3개 이상의 양이온은 적어도 하나 이상의 전이 금속(transition metal) 및 적어도 하나 이상의 귀금속(noble metal)을 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 11

제6항에 있어서, 상기 MEO 나노입자는 Pd를 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 MEO 나노입자는 $(Zr,Ce)_{0.6}(Mg,La,Y,Hf,Ti,Cr,Mn)_{0.3}Pd_{0.1}O_{2-x}$ 의 화학식을 갖는 10가 산화물이며, 여기서 x는 산소 공극(oxygen vacancy)을 나타내는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 13

제6항에 있어서, 상기 MEO 나노입자는 $(Zr,Ce,Hf,Ti,La,Y,Gd,Ca,Mg,Mn)O_{2-x}$ 의 화학식을 갖는 10가 사화물이며, 여기서 x는 산소 송극을 나타내는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 14

제6항에 있어서, 상기 MEO 나노입자는 13.5 J/mol/K 이상의 구성 엔트로피를 갖는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 15

제6항에 있어서, MEO 나노입자의 적어도 일부에 형성되고 이를 둘러싸는 코팅(coating)을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 코팅은 C, O 및 H를 포함하는 폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 코팅은 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol) (PVA), 폴리비닐피롤리딘(polyvinylpyrrolidone) (PVP), 폴리비닐리덴 디플루오라이드(polyvinylidene difluoride) (PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene) (PTFE), 또는 전술한 것의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 MEC 나노입자 중 적어도 하나는 다중-원소 간 금속(MEI) 나노입자를 포함하고, 상기 MEI 나노입자는 단일 상에서 적어도 3개 이상의 금속 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 MEI 나노입자는 약 3-6 nm의 최대 단면적 치수를 갖는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 20

제18항에 있어서, 상기 MEI 나노입자는 제1 및 제2 하위-격자(sub-lattices)를 가지며, 상기 적어도 3개 이상의 금속 원소 중 하나는 상기 제1 하위-격자에 분포되고, 상기 적어도 3개 이상의 금속 원소 중 다른 하나는 상기 제2 하위-격자에 분포되는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 제1 하위-격자는 귀금속 원자의 무작위 분포를 가지며, 상기 제2 하위-격자는 비-귀금속 원자의 무작위 분포를 가지는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 22

제18항에 있어서, 상기 MEI 나노입자는 기하학적으로 닫힌-패킹 상(geometrically closed-packed phase) 또는 위상학적으로 닫힌-패킹 상(topologically closed-packed phase)을 갖는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 기하학적으로 닫힌-패킹 상은 $L1_0$, $L1_1$, $L1_2$, 또는 B_2 의 격자 구조를 포함하고, 상기 위상학적으로 닫힌-패킹 상은 레ιβ 상(Laves phase), σ 상(σ phase), 또는 μ 상(μ phase)을 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 24

제18항에 있어서, 상기 MEI 나노입자는 5개 이상의 금속 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 25

제18항에 있어서, 상기 MEI 나노입자는 $(Pt_{0.8}Pd_{0.1}Au_{0.1})(Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Sn_{0.1})$ 의 화학식을 갖는 8가 나노입자인 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 26

제18항에 있어서, 상기 MEI 나노입자는 적어도 90% 이상의 장거리 정렬(long-range ordering (LRO))을 나타내는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 MEI 나노입자는 약 100%의 LRO를 나타내는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 28

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 MEC 나노입자 중 적어도 하나 이상은 다중-원소 탄화물 나노입자(multi-element carbide nanoparticle)를 포함하고, 상기 다중-원소 탄화물 나노입자는 단일 균질 상(single homogenous phase)에 탄소 및 적어도 3개 이상의 금속 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 29

제28항에 있어서, 상기 다중-원소 탄화물 나노입자는 단일 균질 상에서 5개 이상의 금속 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 30

제28항에 있어서, 상기 다중-원소 탄화물 나노입자를 형성하는 적어도 3개 이상의 금속 원소는 Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Gd, Hf, Ir, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Pb, Pd, Pr, Sm, Sn, Sr, Ta, Ti, V, Y, Zn, 및 Zr으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 31

제28항에 있어서, 상기 다중-원소 탄화물 나노입자는 $(\text{TiZrVNbMo})\text{C}_x$ 의 화학식을 갖는 5가 탄화물인 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 32

제1항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구조는 열화학 반응 또는 전기화학 반응에서 촉매로 사용하기 위해 구성되는 것을 특징으로 하는 구조.

청구항 33

(a) 복수의 금속 염 전구체를 기질에 제공하는 단계로서, 상기 복수의 금속 염 전구체 중 적어도 하나 이상은 0를 포함하고, 상기 복수의 금속 염 전구체는 적어도 3개 이상의 상이한 금속 원소를 포함하는 단계;

(b) 상기 기질은 적어도 10^4 K/s 이상의 제1 가열 속도로 초기 온도에서 제1 온도로 가열하는 단계;

(c) 제1 온도에서 제1 기간 동안 상기 기질을 유지하는 단계; 및

(d) 제1 기간의 끝에서, 상기 기질을 적어도 10^5 K/s 이상의 제1 냉각 속도로 제1 온도에서 제2 온도로 냉각하는 단계를 포함하는 방법으로서,

상기 초기 온도 및 제2 온도는 500K 미만이고,

(b)의 가열하는 단계, (c)의 유지하는 단계 및 (d)의 냉각하는 단계는 상기 기질 상의 금속 염 전구체가 하나 이상의 다중-원소 산화물(multi-element oxide, MEO) 나노입자로 변환되도록 하고, 각각의 MEO 나노입자는 단일 균질 상에서 0 및 적어도 3개의 금속 원소를 포함하는 방법.

청구항 34

제33항에 있어서, 상기 초기 온도, 제2 온도 또는 둘 모두는 약 290-300K인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 35

제33항에 있어서, 상기 제1 온도는 1400K 내지 1600K의 범위이고, 제1 시간은 약 50-55 ms인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 36

제33항에 있어서, 상기 제1 온도는 1200K 내지 1400K의 범위이고, 제1 시간은 약 200 ms인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 37

제33항에 있어서, 상기 (b)의 가열하는 단계, (c)의 유지하는 단계 및 (d)의 냉각하는 단계는 희귀가스(noble gas)의 대기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 38

제37항에 있어서, 상기 희귀가스는 Ar을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 39

제33항에 있어서, 상기 복수의 금속 염 전구체는 Ni, Cu 또는 Fe를 포함하고, 상기 (b)의 가열하는 단계, (c)의 유지하는 단계 및 (d)의 냉각하는 단계는 산소 분압을 갖는 대기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 40

제39항에 있어서, 상기 대기는 주변 공기를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 41

제33항에 있어서, 상기 적어도 3개 이상의 금속 원소는 Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Gd, Hf, Ir,

K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Pb, Pd, Pr, Sm, Sn, Sr, Ta, Ti, V, Y, Zn, 및 Zr으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 42

제33항에 있어서, 상기 복수의 금속 염 전구체는 10개의 상이한 금속 원소를 포함하고, 그 중 적어도 하나 이상은 귀금속인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 43

제42항에 있어서, 상기 귀금속은 Pd인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 44

제42항에 있어서, 상기 MEO 나노입자는 $(Zr,Ce)_{0.6}(Mg,La,Y,Hf,Ti,Cr,Mn)_{0.3}Pd_{0.1}O_{2-x}$ 의 화학식을 갖는 10가 산화물이며, 여기서 x는 산소 공극을 나타내는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 45

제33항에 있어서, 상기 MEO 나노입자는 $(Zr,Ce,Hf,Ti,La,Y,Gd,Ca,Mg,Mn)O_{2-x}$ 의 화학식을 갖는 10가 산화물이며, 여기서 x는 산소 공극을 나타내는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 46

제33항에 있어서, 상기 기질은 탄소 나노 섬유(carbon nanofiber (CNF)), 탄소 나노 튜브(carbon nanotube (CNT)), 메조 다공성 탄소 분자 체(mesoporous carbon molecular sieve (CMK)), 탄소 종이(carbon paper), 탄소 펠트(carbon felt), 탄소 블랙 파우더 또는 입자(carbon black powder or particle), 흑연 분말 또는 입자(graphite powder or particle), 그래핀(graphene), 탄화된 목재(carbonized wood), 반도체(semiconductor), 섬유(textile), 금속(metal), 유전체(dielectric), 산화물(oxide), 또는 전술한 것의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 47

제33항에 있어서, 상기 가열하는 단계는 직접 줄 가열(direct Joule heating), 전도성 가열(conduction heating), 복사 가열(radiative heating), 마이크로웨이브 가열(microwave heating), 레이저 가열(laser heating), 플라즈마 가열(plasma heating), 또는 전술한 것의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 48

제33항에 있어서, 상기 냉각하는 단계는 (i) 복사, 전도 또는 둘 다에 의한 수동 냉각, (ii) 전도, 대류 또는 둘 다에 의한 능동 냉각, (iii) 열 흡수에 의해 유도된 상 또는 화학적 전이에 의한 능동 냉각 또는 (iv) (i), (ii) 및 (iii)의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 49

제33항에 있어서, 상기 (d)의 냉각하는 단계 이후,

(e) 하나 이상의 MEO 나노입자를 적어도 부분적으로 둘러싸고 코팅을 제공하는 단계;

(f) 상기 기질을 제1 가열 속도보다 느린 제2 가열 속도로 제3 온도에서 제4 온도로 가열하는 단계;

(g) 상기 기질을 제4 온도에서 제2 기간 동안 유지하는 단계; 및

(h) 제2 기간의 끝에서, 상기 기질을 적어도 10^5 K/s 이상의 제2 냉각 속도로 제4 온도에서 제5 온도로 냉각하는 단계를 추가로 포함하며,

여기서, 상기 제3 온도 및 상기 제5 온도는 500K 미만이고,

(f)의 가열하는 단계, (g)의 유지하는 단계, 및 (h)의 냉각하는 단계는 하나 이상의 MEO 나노입자 및 코팅이 하

나 이상의 다중-원소 탄화물 나노입자로 변환되도록 하고, 각각의 다중-원소 탄화물 나노입자는 탄소 및 단일 균질 상에서 적어도 3개 이상의 금속 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 50

제33항에 있어서, 상기 (d)의 냉각하는 단계 이후,

(e) 하나 이상의 ME0 나노입자를 적어도 부분적으로 둘러싸고 코팅을 제공하는 단계;

(f) 상기 기질을 적어도 10^4 K/s 이상의 제3 가열 속도로 제3 온도에서 제4 온도로 가열하는 단계;

(g) 상기 기질을 제4 온도에서 시간 간격(time interval) 동안 유지하는 단계;

(h) 시간 간격의 끝에서, 상기 기질을 적어도 10^5 K/s 이상의 제2 냉각 속도로 제4 온도에서 제5 온도로 냉각하는 단계; 및

(i) (f)의 가열하는 단계, (g)의 유지하는 단계 및 (h)의 냉각하는 단계를 한 번 이상 반복하여 제2 기간을 정의하는 단계를 추가로 포함하며,

여기서, 상기 제3 온도 및 상기 제5 온도는 500K 미만이고,

(f)의 가열하는 단계, (g)의 유지하는 단계, (h)의 냉각하는 단계, (i)의 반복하는 단계는 하나 이상의 ME0 나노입자 및 코팅이 하나 이상의 다중-원소 탄화물 나노입자로 변환되도록 하고, 각각의 다중-원소 탄화물 나노입자는 탄소 및 단일 균질 상에서 적어도 3개 이상의 금속 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 51

제49항 내지 제50항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제3 온도, 제5 온도 또는 둘 모두는 약 290-300K인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 52

제49항 내지 제50항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제4 온도는 제1 온도보다 적어도 200K 이상 더 높고, 제2 기간은 제1 기간보다 적어도 100배 이상 더 큰 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 53

제49항 내지 제50항 중 어느 한 항에 있어서, 제4 온도는 약 2000K이고, 제2 기간은 약 60초인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 54

제49항 내지 제50항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코팅은 C, O 및 H를 포함하는 폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 55

제49항 내지 제50항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코팅은 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐리덴 디플루오라이드(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 또는 상기 기술한 것들의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 56

(a) 기질에 하나 이상의 고엔트로피 합금(high entropy alloy (HEA)) 나노입자를 제공하는 단계로서, 각 HEA 나노입자는 적어도 5개 이상의 상이한 금속 원소를 포함하며;

(b) 상기 기질을 적어도 10^4 K/s 이상의 제1 가열 속도로 제1 온도로 가열하는 단계;

(c) 상기 기질을 제1 온도에서 제1 기간 동안 유지하는 단계; 및

(d) 제1 기간의 종료 시, 상기 기질을 적어도 10^5 K/s 이상의 제1 냉각 속도로 제1 온도에서 제2 온도로 냉각하

는 단계를 포함하는 방법으로서,

상기 제2 온도는 500K 미만이고,

상기 제1 온도는 1000K 이상이고, 상기 제1 기간은 1분 내지 10분의 범위 내에 있고,

상기 (b)의 가열하는 단계, 상기 (c)의 유지하는 단계, 및 상기 (d)의 냉각하는 단계는 하나 이상의 HEA 나노입자가 하나 이상의 다중-원소간 금속(MEI) 나노입자로 변환되도록 하고, 각 MEI 나노입자는 단일 상에서 적어도 5개 이상의 금속 원소를 포함하는 방법.

청구항 57

제56항에 있어서,

(a1) 복수의 금속 염 전구체를 상기 기질에 제공하는 단계로서, 상기 복수의 금속 염 전구체는 적어도 5개의 상이한 금속 원소를 포함하며;

(a2) 상기 기질을 적어도 10^4 K/s의 제2 가열 속도로 초기 온도에서 제3 온도로 가열하는 단계;

(a3) 상기 기질을 제3 온도에서 제2 시간 동안 유지하는 단계; 및

(a4) 제2 시간의 끝에서, 상기 기질을 적어도 10^5 K/s의 제2 냉각 속도로 제3 온도에서 제4 온도로 냉각하는 단계를 포함하는 (a)를 제공하며;

상기 초기 온도 및 제4 온도는 500K 미만이고,

제3 온도는 1000K보다 크고, 제2 기간은 10ms 내지 100ms의 범위에 포함되고,

(a2)의 가열하는 단계, (a3)의 유지하는 단계, 및 (a4)의 냉각하는 단계는 상기 기질 상의 금속염 전구체가 하나 이상의 HEA 나노입자로 변환되도록 하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 58

제57항에 있어서, 상기 초기 온도, 제2 온도 및 제4 온도 중 하나, 일부 또는 전부가 약 290-300K인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 59

제57항에 있어서, 상기 제3 온도는 약 1100K이고, 상기 제2 기간은 약 50-55 ms인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 60

제56항에 있어서, 상기 제1 온도는 약 1100K이고, 상기 제1 기간은 약 5분인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 61

제56항에 있어서, 상기 각 MEI 나노입자는 기하학적으로 닫힌-패킹 상(geometrically closed-packed phase) 또는 위상학적으로 닫힌-패킹 상(topologically closed-packed phase)을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 62

제61항에 있어서, 상기 기하학적으로 닫힌-패킹 상은 $L1_0$, $L1_1$, $L1_2$, 또는 B_2 의 격자 구조를 포함하고, 상기 위상학적으로 닫힌-패킹 상은 레ιβ 상(Laves phase), σ 상(σ phase), 또는 μ 상(μ phase)을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 63

제56항에 있어서, 상기 하나 이상의 MEI 나노입자는 7개 이상의 금속 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 64

제63항에 있어서, 상기 각 MEI 나노입자는 $(\text{Pt}_{0.8}\text{Pd}_{0.1}\text{Au}_{0.1})(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Sn}_{0.1})$ 의 화학식을 갖는 8가 나노입자인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 65

제56항에 있어서, 상기 각 MEI 나노입자는 적어도 90% 이상의 장거리 정렬(LRO)을 나타내는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 66

제65항에 있어서, 각 MEI 나노입자는 약 100%의 LRO를 나타내는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2020년 12월 15일에 출원된 “다중-원소 화합물 나노입자 및 이의 제조 방법”이라는 명칭의 미국 가출원번호 제63/125,918호의 우선권을 주장하며, 이는 그 전체 내용이 참조로 포함된다.

[0002] 본 개시내용은 일반적으로 조작된 다중-원소 입자(multi-element particles), 보다 구체적으로는 다중-원소 화합물 나노입자(multi-element compound nanoparticles), 및 이러한 나노입자의 제조 및 사용 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 다중-원소 화합물(Multi-element compound, MEC) 나노입자는 서로 다른 원소 간의 시너지 상호작용을 통해 단일 원소보다 뛰어난 성능을 발휘할 수 있다. 그러나, 나노스케일에서 서로 다른 여러 원소를 혼합하는 것이 어렵기 때문에 MEC 나노입자를 합성하는 것은 여전히 중요한 과제로 남아 있다. 상대적으로 낮은 온도(예를 들어, 300~673K)에서 수행되는 기존의 습식-화학 접근법(예를 들어, 수열 및 공동-침전)은 여러 원소를 혼합하고 화합물 형성을 유도하기 위한 운동 장벽을 극복하기 위한 활성화 에너지가 부족할 수 있다. 따라서, 기존의 접근 방식은 상 분리를 통해 최종 생성물을 생성하는 경향이 있다. 고온 열처리(예를 들어, > 700 K)는 더 높은 활성화 에너지와 더 빠른 동역학을 제공하여 다중-원소를 단일 상으로 혼합하는 것을 촉진한다. 그러나, 기존의 고온 전략(예를 들어, 소결(sintering))은 에너지 집약적이며 나노 물질 합성을 위한 제어가 어렵다. 예를 들어, 기존의 접근 방식은 원하는 고온으로 가열하는 데 상당한 시간이 필요하기 때문에 상대적으로 긴 반응 시간(예를 들어, 분 단위)에 입자가 광범위하게 과도하게 성장하고 응집될 수 있다.

[0004] 개시된 주제의 실시양태는 무엇보다도 상기-언급한 문제점 및 단점 중 하나 이상을 해결할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 개시된 주제 시스템의 실시양태는 다중-원소 화합물(multi-element compound, MEC) 나노입자, 그리고 이의 제조 및 사용 시스템 및 방법을 제공한다. 본원에 개시된 고온 제조 전략은 기질 상의 전구체의 분해를 유도하기 위해 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있고, 다중-원소(예컨대, 3개 이상의 상이한 원소, 예를 들어 5-10개의 상이한 원소)의 후속 혼합 및 다중-원소 산화물(MEO) 나노입자, 다중-원소 탄화물(ME-카바이드) 나노입자 및 다중-원소 금속간(MEI) 나노입자와 같은 다양한 조성물의 화합물을 형성하기 위해 사용될 수 있다. 상기 가열은 원하는 조성물, 구조 및/또는 기타 특성을 달성하기 위해 정밀하게 제어될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 고온에 대한 노출은 구조적 열화(structural deterioration) 및/또는 입자 응집을 피하기 위해 충분히 짧을 수 있다. 일부 실시양태에서, 예를 들어, MEO 나노입자를 ME-카바이드 나노입자로 변환하거나 무질서한 다중-원소 금속간(MEI) 나노입자로 전환하기 위해, 동일하거나 다른 온도(예를 들어, 더 높은 온도) 및/또는 더 긴 시간(예를 들어, 1-10분)의 추가 가열이 후속적으로 투여될 수 있다.

[0006] 하나 이상의 실시양태에서, 구조는 하나 이상의 MEC 나노입자를 포함할 수 있다. 각 MEC 나노입자는 하나 이상의 원소를 포함하는 복수의 사이트를 가질 수 있다. 각 사이트는 화합물 나노입자의 적어도 하나 이상의 다른 사이트와 화합물 결합을 형성할 수 있다. 하나 이상의 화합물 결합은 공유 결합, 이온 결합 및/또는 금속 결합

을 포함할 수 있다. 각 MEC 나노입자는 적어도 3개 이상의 다른 원소로 형성될 수 있다.

[0007] 하나 이상의 실시양태에서, 방법은 복수의 금속 염 전구체를 기질 상에 제공하는 것을 포함할 수 있다. 상기 금속 염 전구체 중 적어도 하나는 산소(O)를 포함할 수 있고, 복수의 금속 염 전구체는 적어도 3개 이상의 상이한 금속 원소를 포함할 수 있다. 상기 방법은 또한 상기 기질을 적어도 10^4 K/s 이상의 제1 가열 속도로 초기 온도에서 제1 온도로 가열하고, 상기 기질을 제1 온도에서 제1 시간 동안 유지하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 방법은 또한, 제1 기간이 끝날 때, 상기 기질을 적어도 10^5 K/s 이상의 제1 냉각 속도로 제1 온도에서 제2 온도로 냉각하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 초기 온도 및 제2 온도는 500 K 미만일 수 있다. 상기 가열, 유지 및 냉각은 기질상의 금속 염 전구체가 하나 이상의 MEO 나노입자로 변환되도록 할 수 있다. 각 MEO 나노입자는 단일 균질 상에서 0와 적어도 3개 이상의 금속 원소를 포함할 수 있다.

[0008] 일부 실시양태에서, 상기 방법은 하나 이상의 MEO 나노입자를 적어도 부분적으로 둘러싸고 코팅을 제공하는 것을 추가로 포함할 수 있다. 상기 방법은 또한 상기 기질을 제1 가열 속도보다 느린 제2 가열 속도로 제3 온도에서 제4 온도로 가열하는 것을 포함할 수 있다. 상기 방법은 또한 제2 시간 동안 상기 기질을 제4 온도에서 유지하는 단계와, 제2 시간 종료 시 기질을 제4 온도에서 제5 온도까지 적어도 10^5 K/s 이상의 제2 냉각 속도로 냉각하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 제3 온도와 제5 온도는 500K 미만일 수 있다. 제4 온도까지의 가열하는 단계, 제4 온도에서의 유지하는 단계 및 제4 온도에서의 냉각하는 단계는 하나 이상의 MEO 나노입자 및 코팅이 하나 이상의 ME-카바이드 나노입자로 변환되도록 할 수 있다. 각각의 다중-원소 탄화물 나노입자는 탄소(C)와 적어도 3개 이상의 금속 원소를 단일 균질 상으로 포함할 수 있다.

[0009] 하나 이상의 실시양태에서, 다른 방법은 하나 이상의 고엔트로피 합금(HEA) 나노입자를 기질 위에 제공하는 것을 포함할 수 있다. 각각의 HEA 나노입자는 적어도 3개 이상의 상이한 금속 원소를 포함할 수 있다. 상기 방법은 기질을 적어도 10^4 K/s 이상의 제1 가열 속도로 제1 온도로 가열하고, 상기 기질은 제1 온도에서 제1 시간 동안 유지하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 방법은 또한, 제1 기간이 종료될 때, 상기 기질을 적어도 10^5 K/s 이상의 제1 냉각 속도로 제1 온도에서 제2 온도로 냉각하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 제2 온도는 500K 미만일 수 있고, 제1 온도는 1000K보다 클 수 있으며, 제1 기간은 1분 내지 10분의 범위일 수 있다. 상기 가열하는 단계, 유지하는 단계 및 냉각하는 단계는 하나 이상의 HEA 나노입자가 하나 이상의 다중-원소 간 금속(MEI) 나노입자로 변환되도록 할 수 있다. 각 MEI 나노입자는 단일 상에서 적어도 5개 이상의 금속 원소로 구성될 수 있다.

[0010] 일부 실시양태에서, 상기 기질 상에 하나 이상의 HEA 나노입자를 제공하는 것은, 상기 기질 상에 복수의 금속 염 전구체를 제공하는 단계, 상기 기질을 적어도 10^4 K/s 이상의 제2 가열 속도로 초기 온도에서 제3 온도로 가열하는 단계, 상기 기질을 제2 기간 동안 제3 온도에서 유지하는 단계, 및 제2 기간의 종료시, 상기 기질을 적어도 10^5 K/s 이상의 제2 냉각 속도로 제3 온도에서 제4 온도까지 냉각하는 단계를 포함할 수 있다. 복수의 금속 염 전구체는 적어도 5개 이상의 상이한 금속 원소를 포함할 수 있다. 초기 온도 및 제4 온도는 500K 미만일 수 있고, 제3 온도는 1000K보다 클 수 있으며, 제2 기간은 10ms 내지 100ms 범위 내에 있을 수 있다. 제3 온도로의 가열, 제3 온도에서의 유지 및 제3 온도로부터의 냉각은 기질 상의 금속 염 전구체가 하나 이상의 HEA 나노입자로 변환되도록 할 수 있다.

[0011] 본 개시의 임의의 다양한 혁신은 조합하여 또는 개별적으로 사용될 수 있다. 본 요약은 하기의 상세한 설명에서 더 자세히 설명되는 일부 개념을 간소화된 형태로 소개하기 위해 제공된다. 이 요약은 청구된 주제의 주요 특징 또는 필수 특징을 식별하기 위한 것이 아니며, 청구된 주제의 범위를 제한하기 위한 것이 아니다. 상기 기술한 바와 같은 공개 기술의 목적, 특징 및 장점은 첨부된 도면을 참조하여 진행되는 다음의 상세한 설명을 통해 더욱 명확해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0012] 이하, 실시양태는 첨부된 도면을 참조하여 설명될 것이며, 도면은 반드시 축척에 따라 그려진 것은 아니다. 해당되는 경우, 일부 원소는 기본 특징의 예시 및 설명을 돕기 위해 단순화되거나 달리 예시되지 않을 수 있다. 도면 전체에서 유사 참조 번호는 유사 원소를 나타낸다.

도 1A는 복수의 상을 갖는 종래의 다중-원소 나노입자의 양상을 예시하는 단순화된 개략도이다.

도 1B는 개시된 주제의 하나 이상의 실시양태에 따라, 단일 균질상을 갖는 다중-원소 산화물(multi-element oxide, MEO) 나노입자의 양태를 예시하는 단순화된 개략도이다.

도 1C는 개시된 주제의 하나 이상의 실시양태에 따른, MEO 나노입자를 갖는 탄소-나노섬유(CNF) 기질의 단순화된 개략도이다.

도 1D-1E는 개시된 주제의 하나 이상의 실시양태에 따라, 제조된 MEO 나노입자를 갖는 CNF 기질의 개요 및 확대된 뷰를 나타내는 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다.

도 2A는 무질서한 고체 용액상을 형성하는 다중-원소 고-엔트로피 합금(multi-element high-entropy alloy (HEA))의 양상을 보여주는 단순화된 개략도이다.

도 2B는 개시된 주제의 하나 이상의 실시양태에 따라, 질서정연한 고체 용액상을 갖는 다중-원소 간 금속(MEI) 나노입자의 양태를 설명하는 단순화된 개략도이다.

도 2C는 개시된 주제의 하나 이상의 실시양태에 따른 8가 MEI 나노입자(octonary MEI nanoparticle)의 예시적인 격자 구조를 도시한 개략도이다.

도 2D-2F는 개시된 주제의 하나 이상의 실시양태에 따른 제조된 8가($\text{Pt}_{0.8}\text{Pd}_{0.1}\text{Au}_{0.1}$)($\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}$) MEI 나노입자의 고각 환형 암시야 이미징(high-angle annular dark-field imaging, HAADF) 주사 투과 전자 현미경(STEM) 이미지를 도시한 도면이다.

도 2G는 개시된 주제의 하나 이상의 실시양태에 따른, MEI 나노입자를 갖는 CNF 기질의 단순화된 개략도이다.

도 3A는 개시된 주제의 하나 이상의 실시양태에 따른, MEO 나노입자를 형성하는 예시적인 방법의 공정 흐름도이다.

도 3B는 개시된 주제의 하나 이상의 실시양태에 따라, MEO 나노입자를 형성하는 데 사용될 수 있는 예시적인 펄스 가열 프로파일의 측면을 나타내는 그래프이다.

도 3C는 개시된 주제의 하나 이상의 실시양태에 따라 단일-상 MEO 나노입자를 형성하기 위한 예시적인 합성 전략을 예시하는 개략도이다.

도 3D는 서로 다른 원소의 산화 잠재력을 보여주는 온도의 함수로서 서로 다른 산화물의 형성 Gibbs 자유 에너지 그래프이다.

도 3E는 개시된 주제의 하나 이상의 실시양태에 따라, 1000K에서 합성된 (Zr,Ce,Hf,Ti) O_x 나노입자(상 분리를 예시함), 1550K에서 합성된 (Zr,Ce,Hf,Ti) O_2 나노입자 및 CNF 기질 상에서 1150 K에서 합성된 (Ca,Mg)(Ti,Nb,Mn) O_{3-x} 나노입자의 X-선 회절(XRD) 패턴을 도시한다.

도 3F는 개시된 주제의 하나 이상의 실시양태에 따라, 낮은 P_{O_2} (~1ppm)) 합성에 의해 제조된 (Fe,Co,Ni,Cu) 나노입자, 높은 P_{O_2} (공기) 합성에 의해 제조된 (Fe,Co,Ni,Cu) O_x 나노입자 및 높은 P_{O_2} (공기) 합성에 의해 제조된 (Mn,Fe,Co,Ni) O_{4-x} 나노입자의 XRD 패턴을 도시한 것이다.

도 3G는 개시된 주제의 하나 이상의 실시양태에 따라, (Zr,Ce,Hf) $_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_x$ 나노입자(상 분리를 예시하는) 및 ($\text{Zr,Ce,Hf,Ti,La,Y,Gd,Sm,Dy,Pd}$) O_{2-x} 나노입자(단일 상을 예시하는)의 XRD 패턴을 나타낸 것이다

도 4A는 개시된 주제의 하나 이상의 실시양태에 따라, 다중-원소 카바이드(ME-카바이드) 나노입자를 형성하는 예시적인 방법의 공정 흐름도이다.

도 4B는 개시된 주제의 하나 이상의 실시양태에 따라, 단일-상 ME-카바이드 나노입자의 예시적인 합성을 예시하는 개략도이다.

도 4C는 개시된 주제의 하나 이상의 실시양태에 따라, ME-카바이드 나노입자를 형성하기 위해 사용될 수 있는 탄화(carbonization)를 위한 예시적인 가열 프로파일의 측면을 나타내는 그래프이다.

도 4D는 개시된 주제의 하나 이상의 실시양태에 따라, ME-카바이드 나노입자를 형성하기 위해 사용될 수 있는 탄화를 위한 또 다른 예시적인 가열 프로파일의 측면을 나타내는 그래프이다.

도 5A는 개시된 주제의 하나 이상의 실시양태에 따라, 다중-원소 간 금속(MEI) 나노입자를 형성하는 예시적인 방법의 공정 흐름도이다.

도 5B는 개시된 주제의 하나 이상의 실시양태에 따라, MEI 나노입자를 형성하기 위한 예시적인 가열 프로파일의 측면을 나타내는 그래프이다.

도 5C는 개시된 주제의 하나 이상의 실시양태에 따라, ~ 1100K에서 상이한 어닐링 시간으로 인해 생성된 5가(quinary) Pt(Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}) MEI 나노입자의 XRD 패턴을 도시한다.

도 5D는 개시된 주제의 하나 이상의 실시양태에 따라, 5가 MEI 나노입자 크기의 함수로서의 장거리 질서(LRO)의 그래프이다.

도 6은 개시된 기술들이 구현될 수 있는 컴퓨팅 환경의 일반화된 실시예를 도시한 것이다.

도 7A는 (Zr,Ce)_{0.6}(Mg,La,Y,Hf,Ti,Cr,Mn)_{0.3}Pd_{0.1}O_{2-x} 나노입자(10-MEO-PdO) 및 (Zr,Ce)_{0.6}(Mg,Hf,Ti,Cr,Mn,Fe,Cu)_{0.3}Pd_{0.1}O_x 나노입자(10-MEO-FeCu) 대조군 샘플을 촉매로 사용한 실험 설정에서 메탄 전환 대 반응 온도 그래프이다.

도 7B는 PdO_x, 9-MEO((Zr,Ce)_{0.66}(Mg,La,Y,Hf,Ti,Cr,Mn)_{0.34}O_{2-x}) 및 10-MEO-PdO를 촉매로 사용한 실험 설정에서 메탄 전환 대 반응 온도를 그래프로 나타낸 것이다.

도 7C는 PdO_x, 4-MEO-Pd ((Zr,Ce)_{0.6}Mg_{0.3}Pd_{0.1}O_x) 및 10-MEO-PdO를 촉매로 사용한 실험 설정에서 메탄 전환 대 시간 그래프이다.

도 7D는 개시된 합성 기술을 사용하여 제조된 상이한 Pd 함량을 갖는 10가 원소 입자의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 7E는 1273K의 Ar 대기에서 2시간 동안 어닐링하여 합성된 10 at% Pd를 갖는 열원소 입자의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 8A는 5mV/s의 스캔 속도에서 선형 스위프 전압 측정을 사용하여 다양한 산화물 및 탄화물 나노입자의 수소 진화 반응(HER) 성능을 비교한 그래프이다.

도 8B는 10 mA/cm²에서 크로노 전류 측정법(chronoamperometry)을 사용하여 MoO₂ 및 (TiZrVNbMo)_{Cx} 나노입자의 HER 성능을 비교한 그래프이다.

도 9A는 주문 가열 시간의 함수로서 5가 Pt(Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}) 나노입자의 LRO 그래프이다.

도 9B는 다양한 가열 시간에서 5가 Pt(Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}) 나노입자의 XRD 패턴을 보여준다.

도 9C-9E는 각각 0.5초, 1분, 5분의 주문 가열 시간에서 2가 Pt(Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}) 나노입자의 STEM 이미지이다.

도 9F는 양극 촉매로 8가(Pt_{0.8}Pd_{0.1}Au_{0.1})(Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Sn_{0.1}) 금속 간 나노입자를 사용하는 에탄올 연료 전지 테스트 설정의 단순화된 개략도이다.

도 9G는 순환 전압 측정법(cyclic voltammetry, CV)을 사용하여 1M KOH 및 1M EtOH에서 8가(Pt_{0.8}Pd_{0.1}Au_{0.1})(Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Sn_{0.1}) 금속 간 나노입자, 2가 PtFe 나노입자 및 상용 Pt/C 촉매의 에탄올 전기 산화 반응(EOR) 성능을 그래프로 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

일반적인 고려 사항

본 설명의 목적을 위해, 본 개시의 실시양태의 특정 양태, 장점 및 새로운 특징이 본 명세서에 설명되어 있다. 개시된 방법 및 시스템은 어떠한 방식으로든 제한되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 대신, 본 개시는 개시된 다양한 실시양태의 모든 신규하고 명백하지 않은 특징 및 양태를 단독으로 또는 서로 다양한 조합 및 하위 조합으로 지시한다. 상기 방법 및 시스템은 특정 양태나 특징 또는 이들의 조합에 한정되지 않으며, 개시된 실시양태에서 하나 이상의 특정 이점이 존재하거나 문제가 해결될 것을 요구하지도 않는다. 임의의 실시양태 또는 실

시예의 기술은 하나 이상의 다른 실시양태 또는 실시예에 설명된 기술과 결합될 수 있다. 개시된 기술의 원리가 적용될 수 있는 많은 가능한 실시양태를 고려할 때, 예시된 실시양태 예시적인 것일 뿐이며 개시된 기술의 범위를 제한하는 것으로 간주되어서는 안된다는 점을 인식해야 합니다.

[0015] 개시된 방법들 중 일부의 연산들은 편리한 표현을 위해 특정한 순차적 순서로 설명되었지만, 하기에 명시된 특정 언어에 의해 특정 순서가 요구되지 않는 한, 이러한 설명 방식은 재배열을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 순차적으로 설명된 작업은 경우에 따라 재배열되거나 동시에 수행될 수 있다. 또한, 단순화를 위해 첨부된 도면에는 개시된 방법이 다른 방법과 함께 사용될 수 있는 다양한 방법이 표시되지 않을 수 있다. 또한, 본 명세서에서는 때때로 "제공(provide)" 또는 "달성(achieve)"과 같은 용어를 사용하여 개시된 방법을 설명한다. 이러한 용어는 실제 수행되는 작업에 대한 높은-수준의 추상적 개념이다. 이러한 용어에 해당하는 실제 작업은 특정 구현에 따라 달라질 수 있으며 당업자가 쉽게 식별할 수 있습니다.

[0016] 수치 범위의 공개는 달리 명시되지 않는 한, 종점을 포함하여 범위 내의 각 개별 지점을 지칭하는 것으로 이해되어야 한다. 달리 명시되지 않는 한, 명세서 또는 청구범위에 사용된 성분, 분자량, 백분율, 온도, 시간 등의 수량을 나타내는 모든 숫자는 "약(about)"이라는 용어에 의해 수정된 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 달리 암시적 또는 명시적으로 표시되지 않는 한, 또는 문맥이 당업자에 의해 보다 명확한 구성으로 적절히 이해되지 않는 한, 명시된 수치 파라미터는 당업자에게 알려진 바와 같이 표준 테스트 조건/방법 하에서 원하는 특성 및/또는 검출 한계에 의존할 수 있는 근사치이다. 실시양태 논의된 선행 기술로부터 직접적이고 명시적으로 구별할 때, "약(about)"이라는 단어가 인용되지 않는 한, 실시양태 수치는 근사치가 아니다. "실질적으로(substantially)", "대략적으로(approximately)", "약(about)" 또는 이와 유사한 언어가 특정 값과 함께 명시적으로 사용될 때마다, 달리 명시적으로 언급되지 않는 한, 해당 값의 최대 10%까지를 포함하는 변형을 의도한다.

[0017] 지시 및 기타 관련 참조는 본 문서의 도면 및 원리에 대한 논의를 용이하게 하기 위해 사용될 수 있지만, 이를 제한하기 위한 것은 아니다. 예를 들어, "내부(inner)", "외부(outer)", "상부(upper)", "하부(lower)", "상단(top)", "하단(bottom)", "안쪽(interior)", "바깥쪽(exterior)", "왼쪽(left)", "오른쪽(right)", "앞쪽(front)", "뒤쪽(back)", "후면(rear)" 등과 같은 특정 용어가 사용될 수 있다. 이러한 용어는 해당되는 경우, 특히 예시된 실시양태와 관련하여 상대적인 관계를 다룰 때 설명의 명확성을 제공하기 위해 사용된다. 그러나 이러한 용어는 절대적인 관계, 위치 및/또는 방향을 암시하기 위한 것이 아니다. 예를 들어, 물체와 관련하여, "상부(upper)" 부분은 단순히 물체를 뒤집는 것만으로 "하부(lower)" 부분이 될 수 있다. 그럼에도 불구하고, 여전히 동일한 부분이며 물체는 동일하게 유지된다.

[0018] 본원에 사용된 바와 같이, "포함하는(comprising)"은 "포함하는(including)"을 의미하며, 상기 문맥에서 달리 명시하지 않는 한 단수형 "a" 또는 "an" 또는 "the"는 복수를 포함한다. 상기 용어 "또는(or)"은 문맥에서 달리 명시되지 않는 한 명시된 대체 원소 중 단일 원소 또는 둘 이상의 원소의 조합을 의미한다.

[0019] 본 문서에 명시된 다양한 구성 원소, 매개변수, 작동 조건 등에 대한 대안이 있지만, 그렇다고 해서 이러한 대안이 반드시 동등하거나 성능이 동일하다는 의미는 아니다. 또한 달리 명시되지 않는 한, 대안이 선호되는 순서대로 나열되어 있다는 의미도 아니다. 달리 명시되지 않는 한, 하기에 정의된 그룹 중 어느 것이라도 대체되거나 대체되지 않을 수 있다.

[0020] 달리 설명되지 않는 한, 본원에 사용된 모든 기술 및 과학 용어는 본 개시가 속하는 기술분야의 당업자에게 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본 개시의 실험 또는 테스트에서 본원에 설명된 것과 유사하거나 동등한 방법 및 재료가 사용될 수 있지만, 적절한 방법 및 재료가 하기에 설명되어 있다. 상기 재료, 방법 및 실시예는 예시적인 것일 뿐이며 제한하려는 의도는 없다. 현재 개시된 주제의 특징은 다음의 상세한 설명 및 첨부된 청구항으로부터 명백해질 것이다.

[0021] 용어의 개요(Overview of Terms)

[0022] 특정 용어 및 약어에 대한 다음의 설명은 개시된 주제의 다양한 양태에 대한 설명을 용이하게 하고 당업자에게 개시된 주제의 실행을 안내하기 위해 제공된다.

[0023] **나노입자(Nanoparticle):** 복수의 원소(예컨대, 적어도 2개(2) 이상의 원소, 예를 들어 적어도 3개(3) 이상의 원소, 적어도 5개(5) 이상의 원소, 또는 적어도 8개(8) 이상의 원소)로 형성되고 최대 단면 치수(예컨대, 입자가 구형인 경우의 직경(예컨대, 도 1B의 D₁ 또는 도 2B의 D₂))가 1μm 이하, 예를 들어, 약 100nm 이하인 엔지니어링 입자. 일부 실시양태에서, 각 나노입자는 약 20-25 nm의 최대 단면 치수를 갖는다. 다른 실시양태에서, 각

나노입자는 최대 단면 치수가 10nm 이하, 예를 들어 약 3-6nm 이하이다.

[0024] 다중-원소 화합물(MEC) 나노입자(Multi-element compound (MEC) nanoparticle): 하나 이상의 원소를 포함하는 복수의 사이트를 갖는 나노입자로, 각 사이트는 적어도 하나 이상의 다른 사이트와 화합물 결합을 형성하는 나노입자. 일부 실시양태에서, 상기 화합물 결합은 공유 결합, 이온 결합 및/또는 금속 결합이다. 일부 실시양태에서, MEC 나노입자는 다중-원소 산화물 나노입자(multi-element oxide (MEO) nanoparticle), 다중-원소 탄화물 (ME-카바이드) 나노입자(multi-element carbide (ME-carbide) nanoparticle), 다중-원소 간 금속 나노입자 (multi-element intermetallic (MEI) nanoparticle), 다중-원소 질화물 나노입자(multi-element nitride nanoparticle), 다중-원소 비정질 유리 나노입자(multi-element amorphous glass nanoparticle), 다중-원소 이붕화물 나노입자(multi-element diboride nanoparticle), 다중-원소 인화물 나노입자(multi-element phosphide nanoparticle), 다중-원소 황화물 나노입자(multi-element sulfide nanoparticle), 다중-원소 칼코게나이드 나노입자(multi-element chalcogenide nanoparticle), 또는 다중-원소 실리사이드 나노입자(multi-element silicide nanoparticle)이다.

[0025] 상 분리(Phase separation): 단일 균질 상(single homogeneous phase) 또는 혼합물에서 두 개 이상의 별개의 상이 발생하는 나노입자 또는 기타 구조.

[0026] 개요

[0027] 개시된 주제의 실시양태는 상 분리(예를 들어, 단일 결정 구조를 나타내는 단일 상, 예를 들어, 단일 고체 용액)가 없는 적어도 3개의 상이한 원소를 갖는 다중-원소 화합물(MEC) 나노입자 및 이들의 제조(본원에서 합성 또는 제조라고도 함)를 위한 고온 기술을 제공한다. 각각의 다중-원소 화합물 나노입자는 적어도 3개 이상의 원소(예를 들어, $A_xB_yC_z$)를 가질 수 있는데, 여기서 A, B 및 C는 분자 화합물 내의 상이한 원소(예를 들어, 하나 이상의 금속, 하나 이상의 비-금속 또는 전술한 것들의 임의의 조합)를 나타내고, x, y 및 z는 분자 화합물 내의 각 원소의 원자 개수를 나타낸다. 일부 실시양태에서, 상기 MEC 나노입자는 복수의 사이트를 포함하며, 각 사이트(예를 들어, 사이트 A, 사이트 B, 사이트 C 등)에 원소 중 하나의 원자가 적어도 하나 이상 존재한다. 각 사이트는 나노입자에서 적어도 하나 이상의 다른 사이트와 화합물 결합을 형성할 수 있다.

[0028] MEC 나노입자를 제조하기 위해 고온을 사용하여 전구체의 분해와 후속 다원소 혼합 및 화합물 형성을 유도할 수 있다. 그러나, 예를 들어, 고온의 짧은 펄스를 적용하도록 가열 프로파일을 조정하여 구조적 열화 및 입자 응집을 피하기 위해 온도 적용을 정밀하게 제어할 수 있다. 일부 실시양태에서, MEC 나노입자를 합성하기 위해 사용되는 고온은, 예를 들어, 500K 내지 4000K(예를 들어, 1000-2000K 포함)의 범위일 수 있고, 고온의 지속 시간은, 예를 들어, 1 밀리초(ms) 내지 1초(s)의 범위(예를 들어, 10-100 ms, 포함)일 수 있다. 고온으로의 전환 및/또는 고온으로부터의 전환은 상대적으로 빠르게 달성될 수 있는데, 예를 들어, 가열 속도 및/또는 냉각 속도는 10 K/분 내지 10^7 K/분 범위 내(예를 들어 10-100 ms 포함)에서 이루어질 수 있다. 일부 실시양태에서, 상이한 조성물 및/또는 재료 특성의 나노입자를 달성하기 위해 동일하거나 상이한 온도(예를 들어, 2000℃ 이상) 및/또는 더 긴 지속 시간(예를 들어, 1-10분)에서 추가 가열이 후속적으로 투여될 수 있다.

[0029] 이러한 MEC 나노입자는 적어도 부분적으로는 (1) 강한 공유 결합을 갖는 화합물 형성 구조 및/또는 (2) 열역학적 및 동역학적으로 구조적 안정성을 향상시킬 수 있는 높은 혼합 엔트로피로 인해 안정적인 구조를 나타낼 수 있다. 또한, 개시된 기술에 의해 구현되는 신속한 합성 기능은 특정 애플리케이션에 대한 적합성을 위해 원소 조합의 높은 처리량 스크리닝을 가능하게 할 수 있다. 일부 실시양태에서, 인공 지능(AI)(예를 들어, 머신러닝)을 개시된 기술과 함께 사용하여 특정 애플리케이션을 위한 다양한 MEC 나노입자 조성물을 제조 및 평가할 수 있을 뿐만 아니라, (예를 들어, 가열 온도, 온도 지속 시간, 가열 램프 속도, 냉각 램프 속도 등과 같은 제조 파라미터를 변경함으로써) MEC 나노입자의 특성을 최적화할 수 있다.

[0030] 일부 실시양태에서, MEC 나노입자는 열화학 반응 및/또는 전기화학 반응의 촉매로서 특히 유용할 수 있다. 예를 들어, 열화학 반응은 암모니아(NH_3) 합성 또는 분해, 메탄(CH_4) 열분해 및 전환, 이산화탄소(CO_2) 메탄화 및 전환, 석탄 가스화, 물-가스 이동 반응, 합성 가스 전환 반응 또는 전술한 것들의 임의의 조합을 포함할 수 있지만 이에 제한되지 않는다. 예를 들어, 전기 화학 반응에는 물 분해(예를 들어, 수소 및 산소 진화), 연료 전지 응용(예를 들어, 수소 산화 및 산소 환원 반응), CO_2 환원 반응, 질소(N_2) 환원 반응 또는 전술한 것의 임의의 조합이 포함될 수 있지만 이에 제한되지 않는다.

[0031] 다중-원소 산화물(Multi-element Oxide, MEO) 나노입자 및 MEO 나노입자 구조

[0032] 전술한 바와 같이, 기존의 제조 기술로는 단일 상을 갖는 다중-원소 나노입자를 제조할 수 없다. 오히려, 도 1A에 나타난 바와 같이, 적어도 두 개 이상의 상이한 원소(102, 104)로 형성된 기존의 나노입자(100)는 명확한 상 분리를 야기한다. 대조적으로, 개시된 기술에 따라 제조된 MEC 나노입자는 다수의 상이한 원소들을 단일 균질 산화물 상(single homogeneous oxide phase)을 갖는 화합물 나노입자로 결합할 수 있다. 예를 들어, 도 1B는 산소(O)(112)와 적어도 3개 이상의 상이한 양이온(118a-118c)의 조합으로부터 형성된 예시적인 다중-원소 산화물(MEO) 나노입자(110)를 나타낸다. 일부 실시양태에서, 양이온(118a-118c)의 하나, 일부 또는 전부는 금속 그룹(116), 예를 들어, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 란타노이드, 액티노이드, 전이 금속 또는 전이 후 금속으로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 상기 그룹(116)의 적어도 하나 이상의 양이온(118a-118c)은 전이 금속일 수 있고, 상기 그룹(116)의 적어도 다른 양이온(118a-118c)은 귀금속(예를 들어, Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Pt, 및 Au)일 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 MEO 나노입자(110)는 약 20-25nm의 최대 단면 치수(예를 들어, 직경)(D1)를 가질 수 있다.

[0033] 일부 실시양태에서, 상기 MEO 나노입자(110)는 종래의 산화물 나노입자(100)의 구성 엔트로피보다 더 큰 구성 엔트로피를 가질 수 있다. 일반적으로, 구성 엔트로피는 양이온의 수에 따라 증가할 수 있으며, 양이온의 수는 기존의 제조 공정의 제한으로 인해 5개 이하로 제한될 수 있다. 구성 엔트로피 (ΔS_{config})는 다음과 같이 MEO 재료(예를 들어, 양이온 원소인 플루오라이트 산화물(MO_2))에 대해 계산할 수 있다:

$$\Delta S_{config} = -R * \left(\sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \right)_{M-site} \quad (1)$$

[0034] 상기 식에서, R 은 기체 상수, x_i 는 금속 양이온의 몰 분획, $M-site$ 는 양이온 사이트, n 은 양이온의 총 개수이다. 예를 들어, 기존의 산화물 나노입자의 구성 엔트로피는 (예를 들어, 양이온이 5개인 경우) 13.38 J/mol/K보다 낮을 수 있는 반면, 개시된 주제의 실시예에 따라 제조된 MEO 나노입자는 13.5 J/mol/K를 초과하는 구성 엔트로피를 나타낼 수 있으며, 예를 들어 양이온이 10개인 MEO 나노입자의 경우 약 19.14 J/mol/K를 나타낼 수 있다. 일부 실시양태에서, 이러한 증가된 엔트로피는 예를 들어 특정 애플리케이션에서 가혹한 환경에 노출될 때 MEO 나노입자의 구조적 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0036] 일부 실시양태에서, 복수의 MEC 나노입자(110)는 구조(예를 들어, 촉매 구조)를 형성하기 위해 기질에 지지되거나 및/또는 기질과 통합될 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 기질은 복수의 전구체(예를 들어, 금속 염)로부터 나노입자를 초기에 형성하는 데 사용된 것과 동일한 구조일 수 있고, 그 위에 로딩되고 이후에 가열될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 상기 기질은 탄소-기반 구조일 수 있고, 개시된 정밀 제어 가열(예를 들어, 열 충격 공정)을 위한 가열 원소로서 작용할 수 있다. 대안적으로 또는 부가적으로, 상기 기질은 전구체를 복수의 분리된 나노입자로 변환하기 위해 원하는 열 충격을 제공하는 가열 원소와 열 통신(예를 들어, 전도성, 대류 또는 복사)으로 배치될 수 있다(예를 들어, 인접한 나노입자(110) 사이의 최소 간격은 ~10 내지 ~100nm로 변화한다).

[0037] 도 1C를 참조하면, 예시적인 촉매 구조(120)의 단순화된 그림이 도시되어 있다. 예시된 실시양태에서, 상기 촉매 구조(120)는 실질적으로 동일한 조성물을 갖는 MEO 나노입자(110)의 무작위 배열을 갖는 기질(예컨대, 탄소 기반 구조)을 갖는다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 상기 기질(122)은 도 1C에 도시된 바와 같이, 탄소 나노섬유(CNF)(124)의 네트워크로 형상화될 수 있다. MEO 나노입자(110)는 CNF(124)의 표면 상에 직접 형성될 수 있다. 따라서, 일부 MEO 나노입자(110)는 CNF 네트워크 내에 배치될 수 있는 반면, 다른 나노입자는 CNF 네트워크의 외부를 향하는 표면(예를 들어, 기질(122))에 배치된 것으로 간주될 수 있다. 상기 생성된 촉매 구조(120)는 다공성으로 간주될 수 있고, 따라서 반응물의 흐름이 기질(122)에 수직으로(예를 들어, 반응물이 CNF 네트워크 내의 나노입자(110)에 접촉할 수 있도록 하기 위해) 향할 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 상기 반응물은 기질(122)의 메인 또는 또는 활성 외부 표면에 실질적으로 평행하게 향하게 할 수 있다.

[0038] 도 1C에서, 상기 기질(122)은 일반적으로 직사각형 프리즘의 형상이다. 그러나, 일부 실시양태에서, 상기 기질은 도 1C에 도시된 것과 다른 형상(예를 들어, 필름, 막, 다면체 프리즘, 불규칙한-형상의 구조, 입자 등) 및/또는 도 1C에 도시된 것과 다른 MEO 나노입자(110)의 배열(예를 들어, 기질의 노출된 표면상의 MEO 나노입자의 규칙적인 배열)을 가질 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, MEO 나노입자를 형성 및/또는 후속적으로 지지하기 위해 사용되는 기질은 CNF, 탄소 나노 튜브(carbon nanotube (CNT)), 메조 다공성 탄소 분자 체(mesoporous carbon molecular sieve (CMK)), 탄소 종이(carbon paper), 탄소 펠트(carbon felt), 탄소 블랙

파우더 또는 입자(carbon black powder or particle), 흑연 분말 또는 입자(graphite powder or particle), 그래핀(graphene), 탄화된 목재(carbonized wood), 반도체(semiconductor), 섬유(textile), 금속(metal), 유전체(dielectric), 산화물(oxide), 또는 전술한 것의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0039] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 신속한 비-평형 기술을 사용하면 단일-상 구조 및 균일한 분산을 갖는 MEO 나노입자의 합성이 가능하다. 상기 비-평형 합성은 빠른 고온 가열을 특징으로 하며, 이는 다중-원소 혼합을 촉진하여 MEO를 형성하는 동시에 짧은 가열 시간으로 입자 응집 및 산화물 환원을 효과적으로 방지한다. 일부 실시양태에서, MEO 나노입자의 원소 간 차이(예를 들어, 산화 전위, 양이온 반경, 결정 구조 등)로 인해 산소 분압이 있는 상태에서 가열을 수행하거나 엔트로피를 증가시키기 위해 추가 원소를 첨가하여 기존 기술로는 불가능했던 맞춤형 구조를 가진 고유한 MEO 나노입자의 합성을 가능하게 할 수 있다.

표 1

A: MEO 나노입자를 형성하기 위한 예시적인 조성물

MEO 나노입자 (Nanoparticles)	암염구조 (Rock-Salt Structure) (AO)	스피넬 구조 (Spinel structure) (A ₂ O ₄)	루틸 구조 (Rutile structure) (AO ₂)
원소 선택 (Element Choice)	A ₁ =Mg,Ca,Mn,Ba,Sr A ₂ =Ni,Fe,Co,Cu,Zn	A ₁ =Fe,Co,Mn A ₂ =Cr,Ni,Cu	A = Ti, Pb, V, Mn, Cr
2가(Binary)	(A ₁ A ₁)O	(A ₁ A ₁) ₃ O ₄	(AA)O ₂
3가(Ternary)	(A ₁ A ₁ A ₁)O	(A ₁ A ₁ A ₁) ₃ O ₄	(AAA)O ₂
4가(Quaternary)	(A ₁ A ₁ A ₁ A ₁)O	(A ₁ A ₁ A ₁ A ₁) ₃ O ₄	(AAAA)O ₂
5가(Quinary)	(A ₁ A ₁ A ₁ A ₁ A ₁)O	(A ₁ A ₁ A ₁ A ₁ A ₁) ₃ O ₄	(AAAAA)O ₂

B: MEO 나노입자를 형성하기 위한 예시적인 조성물

MEO 나노입자	형석 구조 (Fluorite structure) (AO ₂)	텅스텐 브론즈 구조 (Tungsten bronze structure) (A×B ₁₀ O ₃₀)	페로브스카이트 구조 (Perovskite structure) (ABO ₃)
원소 선택 (Element Choice)	A ₁ =Zr,Ce,Hf,La,Y,Gd,Nd,Pr,Er,Sm,Dy,Eu A ₂ =Cr,Mn,Fe,Co,Pd	A = Ca, Sr, Ba, Pb, Li, Na, K, Mg B = Nb, Ta, Ti	A = Ba, Ca, Mg, La, Sr B = Ti, Zr, Hf, Sn, Nb, Ta, Mn
2가(Binary)	(A ₁ A ₁)O ₂	A×B ₁₀ O ₃₀	ABO ₃
3가(Ternary)	(A ₁ A ₁ A ₁)O ₂	(AA)×B ₁₀ O ₃₀	A(BB)O ₃
4가(Quaternary)	(A ₁ A ₁ A ₁ A ₁)O ₂	(AAA)×B ₁₀ O ₃₀	(AA)(BB)O ₃
5가(Quinary)	(A ₁ A ₁ A ₁ A ₁ A ₁)O ₂	(AAA)×(BB) ₁₀ O ₃₀	(AA)(BBB)O ₃
10가(Denary)	(A ₁ A ₁ A ₁ A ₁ A ₁ A ₁ A ₁ A ₁ A ₁ A ₁)O ₂	(AAAAAAA)×(BBB) ₁₀ O ₃₀	(AAAAA)(BBBBB)O ₃

[0040]

[0041] 표 1A-1B는 서로 상이한 결정 구조를 갖는 MEO 나노입자의 예시적인 조성물을 제공한다. 예를 들어, 10가 MEO 나노입자(denary MEO nanoparticle) (예를 들어, (Zr,Ce,Hf,Ti,La,Y,Gd,Ca,Mg,Mn)O_{2-x}, 10-MEO-MgMn으로 표시, 여기서 x는 산소 공극을 나타냄)는 전구체로 코팅된 기질을 약 1500-1550 K에서 약 50ms 동안 가열하여 제조할 수 있다. 제조 후 주사 전자 현미경(SEM) 이미징은 도 1D-1E에 도시된 바와 같이 기질의 CNF(124)에 균질하고 고밀도 나노입자(110)가 형성된 것을 확인하였다.

[0042] 일부 실시양태에서, 제조된 MEO 나노입자는 다른 조성물을 갖는 나노입자를 생성하기 위해 추가적으로 가공될 수 있다. 예를 들어, 다중-원소 탄소화물(ME-카바이드) 나노입자는 MEO 나노입자와 탄소와의 반응으로부터 유도될 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 ME-카바이드 나노입자는 탄소와 공유 결합된 3개 이상의 금속 원소로 이루어진 카바이드 화합물일 수 있다. 상기 ME-카바이드 나노입자의 상이한 원소들은 높은 엔트로피로 무작위로 분포

될 수 있다.

[0043] 일부 실시양태에서, 상기 ME-카바이드 나노입자는 적어도 탄소(C)를 함유하는 코팅으로 MEO 나노입자를 (부분적으로 또는 전체적으로) 둘러싸고, 그 다음에 본원의 다른 곳에서 더 상세히 설명하는 바와 같이 코팅된 MEO 나노입자를 추가 가열(예를 들어, 탄화)에 노출시킴으로써 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅은 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐리덴 디플루오라이드(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 전술한 것들의 임의의 조합과 같은 C, 산소(O) 및 수소(H)를 포함하는 폴리머일 수 있지만 이에 제한되지는 않는다. 상기 ME-카바이드 나노입자는 MEO 나노입자와 C의 반응으로부터 직접 파생되기 때문에, 상기 ME-카바이드는 MEO 나노입자와 유사한 조성물 공간을 갖는다. 표 1A-1B에 언급된 실시예에 더하여, 표 2는 ME-카바이드 나노입자의 추가적인 예시적인 조성물을 제시한다.

표 2

[0044] 다중-원소 탄화물 나노입자를 형성하기 위한 예시적인 조성물

ME-카바이드 나노입자 (ME-carbide Nanoparticles)	화학식 (Chemical Formula)	조성물(Composition)
1가 (Unary)	(a)C	a: Ti, Zr, V, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Cr
2가 (Binary)	(a,b)C	a≠b: Ti, Zr, V, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Cr
3가 (Ternary)	(a,b,c)C	a≠b≠c: Ti, Zr, V, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Cr
4가 (Quaternary)	(a,b,c,d)C	a≠b≠c≠d: Ti, Zr, V, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Cr
5가 (Quinary)	(a,b,c,d,e)C	a≠b≠c≠d≠e: Ti, Zr, V, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Cr
> 5가(Quinary)	(a,b,c,d,e,f,...)C	Ti, Zr, V, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Cr의 임의의 조합

[0045] 다중-원소 금속 간(Multi-element Intermetallic, MEI) 나노입자 및 MEI 나노입자 구조

[0046] 일부 실시양태에서, 다중-금속 무질서(multi-metal disordered, MMD) 나노입자는 장거리 순서(LRO)를 갖는 다중 원소 간 금속(MEI) 나노입자로 변환될 수 있다. MMD 나노입자는 예를 들어 기질상의 금속 전구체에 가열 펄스(예를 들어, 10-100밀리초 동안 $\geq 1000\text{K}$)를 가하여 형성된 적어도 3개의 상이한 금속을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 MMD 나노입자는 5개 이상의 상이한 금속을 가질 수 있으며, 따라서 고-엔트로피 합금(HEA) 나노입자로 간주될 수 있다. 예를 들어, 도 2A는 복수의 금속(202), 예를 들어, 무질서한 고용체 합금을 형성하는 적어도 5개의 상이한 원소(204a-204e)로 형성된 HEA 나노입자(200)를 나타낸다. 상기 MEI 나노입자를 형성하기 위해, 상기 MMD 나노입자는 MMD 나노입자를 형성하는 데 사용된 가열 펄스보다 더 긴 기간 동안 제2 가열(예를 들어, 어닐링 또는 주문 가열 기간)을 받을 수 있다. 제2 가열은 MMD-형성 가열 펄스(MMD-forming heating pulse)와 동일한 온도 또는 상이한 온도(예를 들어, MMD 형성 가열 펄스보다 작거나 큰 온도)에서 이루어질 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 MMD 나노입자는 MMD-형성 가열 펄스보다 적어도 두 배 이상 큰 기간 동안 가열을 적용함으로써(예를 들어, 1-10분 동안 $\geq 1000\text{ K}$) MEI 나노입자로 변환될 수 있다.

[0047] 어닐링 시간이 길어지면, MMD 내의 원자들이 열역학적으로 보다 안정적인 금속 간 구성(예를 들어, 무질서에서 질서로 전이)으로 재배열되고, 이어서 빠른 냉각(예를 들어, 적어도 104 K/s)으로 최종적으로 정렬된 구조가 제자리에 고정될 수 있다. 예를 들어, 도 2B는 MMD 나노입자(예를 들어, 도 2A의 HEA 나노입자(200))를 어닐링하여 형성된 예시적인 MEI 나노입자(210)를 나타낸다. 예시된 실시예에서, MEI 나노입자(210)는 복수의 금속(212), 예를 들어, 적어도 5개의 상이한 원소(214a-214e)로 형성되며, 이들은 LRO를 갖는 단일 고체-용액 상을 형성한다. MMD 나노입자로 형성될 때, 상기 MEI 나노입자(210)의 금속(212)은 MMD 나노입자(예를 들어, HEA 나노입자(200))의 금속(202)과 동일할 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 원소(214a-214e)의 하나, 일부 또는 전부는 임의의 공지된 금속, 예를 들어 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 란타노이드, 액티노이드, 전이 금속 또는 전이 후 금속 중에서 선택될 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 MEI 나노입자(210)는 최대 단면 치수(예컨대, 직

경)(D2)가 10nm 이하(예를 들어, 3-6nm, 예컨대, 3.5-5nm)일 수 있다.

[0048] 상기 MEI 나노입자(210)는 두 개의 하위-격자(예를 들어, 초격자(superlattice) 및 비-초격자(non-superlattice))에서 장거리 순서를 나타낼 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 MEI 나노입자는 적어도 70% 이상, 예를 들어, 적어도 90% 이상(예를 들어, 약 100%)의 LRO를 나타낼 수 있으며, 이는 다음과 같이 정의될 수 있다:

$$LRO = \frac{I_{110}/I_{111}}{I_{110}^*/I_{111}^*} \times 100$$

(2)

[0049]

[0050]

상기 식에서 I_{110} 및 I_{111} 은 각각 초격자(110) 및 비초격자(111) 회절 피크의 피크 강도이다.

[0051]

회절 피크이고, I^* 는 완벽하게 정렬된 구조의 상응하는 피크 강도(예를 들어, LRO = 100%)이다. 일부 실시양태에서, 상기 MEI 나노입자는 기하학적으로 닫힌-패킹 상(geometrically closed-packed phase) 또는 위상학적으로 닫힌-패킹 상(topologically closed-packed phase)을 가질 수 있으며, 그 형성은 나노입자에 대한 재료 선택 및 화학량론 비율에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, MEI 나노입자의 기하학적으로 닫힌-패킹 상의 격자 구조는 $L1_0$ (예를 들어, 면-중심 입방(face-centered cubic, fcc) 구조의 사각형 왜곡), $L1_1$, $L1_2$, B_2 등을 포함할 수 있으며, 위상학적으로 닫힌-패킹 상의 격자 구조는 레ιβ 상(Laves phase), σ 상(σ phase), 또는 μ 상(μ phase) 등을 포함할 수 있다.

[0052]

2가 금속 간에서, 각 하위-격자는 단일 원소로 채워질 수 있다. 그러나 MEI 상이 사용 가능한 하위-격자보다 더 많은 구성 원소를 갖는 경우, 적어도 하나의 하위 격자(또는 두 하위 격자 모두)는 그 부위를 두 개 이상의 원소가 차지할 수 있다. 예를 들어, 도 2C에 개략적으로 도시된 바와 같이, 8가 ABCDEFGH의 금속 간(220)은 하나의 하위-격자(220a)에 원소 A, B 및 C(예를 들어, Pt, Pd 및 Au)의 무작위 분포와 제2 하위-격자(220b)에 원소 D, E, F, G 및 H(예컨대, Fe, Co, Ni, Cu 및 Sn)의 무작위 분포를 가질 수 있다. 제조된 실시예에서, $(Pt_{0.8}Pd_{0.1}Au_{0.1})(Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Sn_{0.1})$ 조성물을 갖는 8가 MEI 나노입자가 합성되었다. 상기 8가 MEI 나노입자는 도 2D-2F의 STEM 이미지에서 볼 수 있듯이 (001), (110) 및 (111) 평면이 각각 3.73, 2.76, 2.34 Å의 간격을 갖는 $L1_0$ 금속 간 구조를 형성하였다.

[0053]

일부 실시양태에서, 복수의 MEI 나노입자(210)는 구조(예컨대, 촉매 구조)를 형성하기 위해 기질 상에 지지되고/지지되거나 기질과 통합될 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 기질은 복수의 전구체(예컨대, 금속 염)로부터(또는 HEA 나노입자(200)와 같이 이전에 형성된 MMD 나노입자로부터) 나노입자를 초기에 형성하는 데 사용된 것과 동일한 구조일 수 있고, 이후에 가열될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 상기 기질은 탄소-기반 구조일 수 있고, 개시된 정밀 제어 가열(예를 들어, 열 충격 공정) 및/또는 주문을 위한 후속 어닐링을 위한 가열 원소로서 작용할 수 있다. 대안적으로 또는 부가적으로, 상기 기질은 원하는 열 충격 및/또는 주문을 위한 어닐링을 제공하는 가열 원소와 함께 열 통신(예컨대, 전도성, 대류, 또는 복사)에 배치될 수 있다.

[0054]

도 2G를 참조하면, 예시적인 촉매 구조(230)의 단순화된 그림이 도시되어 있다. 상기 예시된 실시예에서, 상기 촉매 구조(230)는 실질적으로 동일한 조성물을 갖는 MEI 나노입자(210)의 무작위 배열을 갖는 기질(예를 들어, 탄소-기반 구조)을 갖는다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 상기 기질(122)은 도 1G에 도시된 바와 같이, 탄소 나노섬유(CNF)(124)의 네트워크로 형성될 수 있다. 상기 MEI 나노입자(210)는 CNF(124)의 표면 상에 직접 형성될 수 있다. 따라서, 일부 MEI 나노입자(210)는 CNF 네트워크 내에 배치될 수 있는 반면, 다른 나노입자는 CNF 네트워크의 외부로 향하는 표면(예를 들어, 기질(122))에 배치된 것으로 간주될 수 있다. 상기 생성된 촉매 구조(120)는 다공성으로 간주될 수 있고, 따라서 반응물의 흐름이 기질(122)(예를 들어, 반응물이 CNF 네트워크 내의 나노입자(210)에 접촉할 수 있도록 하기 위해)에 수직으로 향할 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 반응물은 기질(122)의 메인 표면 또는 활성 외부 표면에 실질적으로 평행하게 향하게 할 수 있다.

[0055]

도 2G에서, 기질(122)은 일반적으로 직사각형 프리즘의 형상이다. 그러나, 일부 실시양태에서, 상기 기질은 도 2G에 도시된 것과 다른 형상(예를 들어, 필름, 막, 다면체 프리즘, 불규칙한-형상의 구조, 입자 등) 및/또는 도 2G에 도시된 것과 다른 MEI 나노입자(210)의 배열(예를 들어, 기질의 노출된 표면상의 MEI 나노입자의 규칙적인

배열)을 가질 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, MEI 나노입자를 형성 및/또는 후속적으로 지지하기 위해 사용되는 기질은 CNF, 탄소 나노 튜브(carbon nanotube (CNT)), 메조 다공성 탄소 분자 체(mesoporous carbon molecular sieve (CMK)), 탄소 종이(carbon paper), 탄소 펄트(carbon felt), 탄소 블랙 파우더 또는 입자(carbon black powder or particle), 흑연 분말 또는 입자(graphite powder or particle), 그래핀(graphene), 탄화된 목재(carbonized wood), 반도체(semiconductor), 섬유(textile), 금속(metal), 유전체(dielectric), 산화물(oxide), 또는 전술한 것의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0056]

일부 실시양태에서, 2-단계 가열 기술(예를 들어, 전구체를 무질서한 나노입자로 변환하기 위한 급속 펄스 가열에 이어 나노입자의 무질서한 전이를 유발하기 위한 더 긴 기간의 어닐링 가열)을 사용하면 종래의 기술로는 불가능했던 잘-정의된 원자 배열, 작은 입자 크기(예를 들어, < 10nm), 맞춤형 조성물 및 상 구조(예를 들어, 2가 PtFe, 3가 PtCoNi, 4가 PtFeCoNiCu, 8가 PtPdAuFeCoNiCuSn 등)를 갖는 정렬된 금속 간 나노입자를 생성할 수 있다. 개시된 주제의 실시양태에 따른 MEI 나노입자의 추가적인 예시적인 조성물은 제한 없이 표 3에 도시되어 있다.

표 3

[0057]

MEI 나노입자를 형성하기 위한 예시적인 조성물

MEI 나노입자	N:M = 1:1	N:M = 3:1
2가 (Binary)	N_1M_1	$(N_1)_3M$
3가 (Ternary)	$(N_1)(M_1)_x(M_2)_{1-x}$	$(N_1)_3(M_1)_x(M_2)_{1-x}$
4가 (Quaternary)	$(N_1)(M_1)_x(M_2)_y(M_3)_{1-x-y}$	$(N_1)_3(M_1)_x(M_2)_y(M_3)_{1-x-y}$
5가 (Quinary)	$(N_1)(M_1)_x(M_2)_y(M_3)_z(M_4)_{1-x-y-z}$	$(N_1)_3(M_1)_x(M_2)_y(M_3)_z(M_4)_{1-x-y-z}$
8가 (Octonary)	$(N_1)_m(N_2)_n(N_3)_{1-m-n}(M_1)_x(M_2)_y(M_3)_z(M_4)_o(M_5)_{1-x-y-z-o}$ $y-z-o$	$(N_1)_m(N_2)_n(N_3)_{3-m-n}(M_1)_x(M_2)_y(M_3)_z(M_4)_o(M_5)_{1-x-y-z-o}$
M_1, M_2, M_3, M_4, M_5 는 Fe, Co, Ni, Cu, Sn, Bi, 및 Ti 중 임의의 것일 수 있다. N_1, N_2, N_3 는 Pt, Pd, 및 Au 중 임의의 것일 수 있다.		

[0058]

기타 다중-원소 화합물(MEC) 나노입자 및 구조

[0059]

본원에 개시된 기술은 MEO 나노입자(예를 들어, $(Ce,Zr,Hf,Ti)O_2$), ME-카바이드 나노입자(예를 들어, Ti,Zr,Mo,V,Nb)C) 및 MEI 나노입자(예를 들어, $(FeCoNiCu)Pt$) 등 다양한 유형의 MEC 나노입자를 제조하는데 사용될 수 있다. 본원에 제시된 논의 및 구체적인 실시예는 MEO, ME-카바이드 및 MEI 나노입자에 초점을 맞추고 있지만, 개시된 주제의 실시양태가 이에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 당업자는 본원에 제시된 가르침이 다중-원소 질화물 나노입자, 다중-원소 이붕화물 나노입자, 다중-원소 인화물 나노입자, 다중-원소 황화물 나노입자, 다중-원소 칼코게나이드 나노입자, 다중-원소 규화물 나노입자, 다중-원소 비정질 유리 나노입자 등과 같은 다른 유형의 MEC 나노입자를 형성하도록 확장될 수 있음을 쉽게 이해할 수 있을 것이다. 예를 들어, 표 4A-4B는 개시된 주제의 실시양태에 따라 형성될 수 있는 다양한 다른 MEC 나노입자에 대한 예시적인 조성물을 제공한다.

[0060]

게다가, 상기 및 본원의 다른 곳에서 논의된 내용은 실질적으로-구형인 MEC 나노입자의 특정 실시예에 초점을 맞추고 있지만, 본원에 제시된 가르침은 상이한 조성물(예를 들어, 다양한 화합물 및/또는 상이한 원소), 상이한 크기(예를 들어, 원자 화합물에서 단면적 치수(예를 들어, 최대 또는 최소 단면적 치수)에서 $1\mu m$ 까지), 상이한 형상(예를 들어, 삼각형, 원통형 막대, 직사각형 등), 상이한 미세 구조, 상이한 구성(예를 들어, 할로우(hollow), 이중 혼합물, 코어-셸 등), 또는 전술한 것들의 임의의 조합을 갖는 변형을 제공하기 위해 쉽게 확장될 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 제조된 나노입자의 크기는, 예를 들어, 전구체 로딩을 변경하거나, 상기 기질의 유형 또는 구성을 변경하거나, 합성 조건(예를 들어, 펄스 온도 및/또는 지속 시간)을 변경하거나, 전술한 것들의 임의의 조합을 변경함으로써 변화될 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 제조된 나노입자의 형상은, 예를 들어, 합성 조건(예를 들어, 펄스 온도 및/또는 냉각 속도)을 변화시킴으로써 변형될 수 있다. 일부 실시

양태에서, 상기 제조된 나노입자의 미세 구조는 예를 들어, 단계별 합성 공정을 사용함으로써(예를 들어, 코어-셸 구조(core-shell structure)를 형성하기 위해) 변화될 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 제조된 나노입자의 구성은, 예를 들어, 다른 기질 및/또는 나노입자와 결합함으로써 변화될 수 있다.

표 4

A: 다른 MEC 나노입자의 예시적인 조성물

MEC 나노입자	디보라이드 (Diborides)	니트라이드 (Nitrides)	포스파이드 (Phosphides)
2가 (Binary)	(Hf,Zr)B ₂	(Nb,Ta)N _x	(Ni,Cu)P _x
3가 (Ternary)	(Hf,Zr,Ta)B ₂	(Nb,Zr,Al)N _x	(Ni,Cu,Zn)P _x
4가 (Quaternary)	(Hf,Zr,Ti,Nb)B ₂	(Nb,Ta,Zr,V)N _x	(Fe,Ni,Cu,Zn)P _x
5가 (Quinary)	(Hf,Zr,Ta,V,Nb)B ₂	(Al,Cr,Ti,Nb,Ta)N _x	(Fe,Co,Ni,Cu,Zn)P _x
일반 (General)	일반 조성물 AxByCz. A, B 및 C 사이트의 경우, (1) 적어도 하나 이상의 사이트는 다중-원소 혼합물이고; (2) 적어도 2개 이상의 사이트가 복합 결합을 형성한다.		

B: 다른 MEC 나노입자의 예시적인 조성물

MEC 나노입자	설파이드 (Sulfides)	실리사이드 (Silicides)
2가 (Binary)	(Mo,W)S _x	(Cr,Mn)Si _x
3가 (Ternary)	(Mo,W,Co)S _x	(Cr,Mn,W)Si _x
4가 (Quaternary)	(Mo,W,Co,Sn)S _x	(Cr,Mn,Mo,W)Si _x
5가 (Quinary)	(Mo,W,Co,Sn,Ni)S _x	(Cr,Mn,Mo,Sb,W)Si _x
일반 (General)	일반 조성물 AxByCz. A, B 및 C 사이트의 경우, (1) 적어도 하나 이상의 사이트는 다중-원소 혼합물이고; (2) 적어도 2개 이상의 사이트가 복합 결합을 형성한다.	

[0061]

[0062] MEO 나노입자 제조 방법

[0063] 도 3A는 도 1B의 MEO 나노입자(110) 및/또는 도 1C의 MEO 나노입자를 통합하는 구조체(120)와 같은 MEO 나노입자를 형성하는 예시적인 방법(300)을 도시한다. 상기 방법(300)은 프로세스 블록(302)에서 개시될 수 있는데, 여기서 원하는 MEO 나노입자 내의 복수의 원소들에 대한 전구체들이 선택된다. 전술한 바와 같이, 각각의 MEO 나노입자는 적어도 3개 이상의 상이한 양이온(예를 들어, 금속 원소)과 결합하여 0로 형성될 수 있다. 따라서, 일부 실시양태에서, 상기 전구체는 용액(예를 들어, 에탄올, 물 또는 이들의 혼합물) 내의 금속염(예를 들어, 금속 염화물 염, 금속 질산염 수화물 염 등)을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 전구체 중 적어도 하나 이상은 0를 포함할 수 있다.

[0064] 상기 방법(300)은 결정 블록(304)으로 진행할 수 있으며, 여기서 선택된 양이온 중 하나가 귀금속인지가 결정된다. 하기에서 더 상세히 설명되는 바와 같이, 귀금속의 선택은 상기 MEO 나노입자의 적절한 형성을 허용하기 위한 추가적인 합성 전략을 필요로 할 수 있다. 귀금속이 선택되면, 상기 방법(300)은 결정 블록(304)으로부터 결정 블록(306)으로 프로세싱할 수 있고, 여기서 선택된 구성 원소의 수가 MEO 나노입자의 형성을 가능하게 하기 위해 충분한 엔트로피를 제공하는지 여부가 추가로 결정될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 상기 MEO 나노입자에 귀금속을 포함시키는 것은 화합물 산화물의 적절한 형성을 위해 6개 이상의 다른 금속 원소(예를 들어, 적어도 총 10개의 다른 금속)를 필요로 할 수 있다. 불충분한 수의 원소가 선택된 경우, 상기 방법(300)

은 추가 전구체의 선택을 통해 추가 양이온을 포함하기 위해 프로세스 블록(302)으로 돌아갈 수 있다.

[0065] 결정 블록(306)에서 충분한 수의 원소가 선택된 것으로 결정되거나 결정 블록(304)에서 ME0 나노입자가 귀금속을 포함하지 않는 것으로 결정되면, 방법(300)은 프로세스 블록(308)으로 진행할 수 있고, 여기서 선택된 전구체들이 기질 상에 로딩된다. 일부 실시양태에서, 상기 로딩은 선택된 전구체를 포함하는 하나 이상의 용액에 기질을 딥 코팅한 다음 건조(예컨대, 실온에서)함으로써 제공될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 상기 로딩은 용액을 기질 상에 붓기, 브러싱, 스프레이, 인쇄 또는 롤링하는 것과 같은 임의의 다른 도포 기술을 통해 이루어질 수 있으며, 이에 제한되지 않는다. 상기 전구체의 로딩은 예를 들어 원하는 양이온의 원자 비율이 달성되도록 나노입자 결과물의 혼합물에 대해 원하는 구성을 반영할 수 있다.

[0066] 상기 방법(300)은 결정 블록(310)으로 진행할 수 있고, 여기서 선택된 양이온 중 어느 하나가 쉽게 환원되는지(예를 들어, 입자 합성에 필요한 고온(예컨대, 1400-1600 K)에 노출될 때)가 결정된다. 하나 이상의 양이온이 쉽게 환원되는 경우, 상기 방법(300)은 프로세스 블록(312)으로 진행할 수 있는데, 여기서 전구체를 갖는 기질은 후속 가열을 위해 산소 분압을 갖는 대기 내에 배치된다. 예를 들어, 상기 기질은 주변 공기의 대기에 배치될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 상기 기질은 적어도 15% 이상의 산소(예: ~20.95% vol)를 함유하고 및/또는 산소 분압이 적어도 150 mbar(예: ~212.3 mbar)인 대기에 배치될 수 있다. 그렇지 않으면, 양이온이 쉽게 감소되지 않는 경우, 상기 방법(300)은 결정 블록(310)으로부터 프로세스 블록(314)으로 진행할 수 있고, 여기서 기질은 후속 가열을 위해 산소 분압이 실질적으로 없는 대기(예를 들어, $\leq 1\text{ppm}$ 의 O)에 배치된다. 예를 들어, 상기 기질은 아르곤(Ar)과 같은 희귀 가스 대기에 배치될 수 있다.

[0067] 상기 방법(300)은 프로세스 블록(312) 또는 프로세스 블록(314)으로부터 프로세스 블록(316)으로 진행할 수 있으며, 여기서 전구체를 갖는 기질은 선택된 대기에서 상승된 온도(T_{high})로 가열된다. 상기 방법(300)은 결정 블록(318)으로 진행할 수 있으며, 여기서 기질이 소정의 펄스 기간 또는 체류 시간(t_{dwell}) 동안 상승된 온도에서 유지되는지 여부가 결정된다. 소정의 체류 시간이 충족되지 않으면, 상기 방법(300)은 프로세스 블록(316)으로 돌아갈 수 있고, 여기서 가열은 기질을 상승된 온도에서 계속 유지한다. 그렇지 않으면, 소정의 체류 시간이 충족되면, 상기 방법(300)은 결정 블록(318)으로부터 프로세스 블록(320)으로 진행할 수 있고, 여기서 기질은 상대적으로 낮은 온도(T_{low})로 급속히 냉각된다.

[0068] 일부 실시양태에서, 방법(300)의 블록(316-320)은 기질을 열 충격 프로세스에 노출시킬 수 있다. 상기 열 충격 프로세스는 예를 들어, 도 3B에 도시된 바와 같이 펄스 가열 프로파일(330)에 의해 달성될 수 있다. 상기 펄스 가열 프로파일(330)은 상대적으로 낮은 온도(예를 들어, $< 500\text{ K}$, 예컨대, 실온(예를 들어, 290-300K))에서 개시될 수 있으며, (i) 급속 가열 램프(332a)(예를 들어, $(T_{\text{high}}-T_{\text{low}})/(t_1-t_0) \geq 10^4\text{ K/s}$), (ii) 피크 온도, T_{high} (예를 들어, $\geq 1200\text{ K}$)에서 또는 약의 짧은 체류 기간(332b)(예를 들어, $(t_2-t_1) \leq 200\text{ms}$ 또는 $\leq 100\text{ms}$), 및 (iii) 급속 냉각 램프(332c)(예를 들어, $(T_{\text{high}}-T_{\text{low}})/(t_3-t_2) \geq 10^4\text{ K/s}$)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 체류 기간(332b)의 피크 온도(T_{high})는 약 50-55 ms의 기간 동안 1400-1600 K의 범위(예를 들어, 약 1500-1550 K)에 있을 수 있다. 대안적으로, 일부 실시양태에서, 상기 체류 기간(332b)의 지속시간은 피크 온도가 더 낮을 때, 예를 들어, 1200-1400 K의 범위에서 피크 온도(T_{high})에 대해 약 200 ms일 때 연장될 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 냉각 램프 속도(예를 들어, 약 10^5 K/s)는 가열 램프 속도(예를 들어, 약 10^4 K/s)보다 더 클 수 있다.

[0069] 일부 실시양태에서, 상기 펄스 가열 프로파일은 상기 기질을 통해 전류를 통과시켜 줄 가열을 제공함으로써 제공될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 일부 실시양태에서, 펄스 가열 프로파일은 기질과의 열 통신하고, 도 3B의 가열 프로파일을 제공할 수 있는 별도의 가열 메커니즘(예를 들어, 직접 줄 가열(direct Joule heating), 전도성 가열(conduction heating), 복사 가열(radiative heating), 마이크로웨이브 가열(microwave heating), 레이저 가열(laser heating), 플라스마 가열(plasma heating), 또는 전술한 것의 임의의 조합)에 의해 제공될 수 있다. 개시된 주제의 실시양태에서 적용될 수 있는 열 충격 프로세스에 관한 보다 상세한 사항은 2019년 5월 30일 발행된 미국공개번호 2019/0161840에서 확인할 수 있으며, 그 세부 사항은 본원에 참조로 통합되어 있다.

[0070] 도 3A로 돌아가서, 프로세스 블록(316)에서의 기질의 급속 가열은 그 위에 있는 전구체의 급속 열 분해 및 혼합을 유도할 수 있고, 프로세스 블록(320)에서의 후속 급속 냉각은 응집, 응집, 원소 분리 또는 상 분리를 거치지

않고 혼합된 전구체를 화합물 산화물 나노입자로 형성시킬 수 있다.

- [0071] 상기 방법(300)은 프로세스 블록(322)으로 진행할 수 있으며, 여기서 생성된 MEO 나노입자는 특정 애플리케이션에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 상기 MEO 나노입자는 ME-카바이드 나노입자와 같은 다른 MEC 나노입자의 제조를 위한 시작 물질로서 사용될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, (제조에 사용되는 기질을 포함하거나 포함하지 않고) 상기 MEO 나노입자는 열화학 반응 및/또는 전기화학 반응을 위한 촉매로서 사용될 수 있다.
- [0072] 방법(300)의 블록(302-322) 중 일부는 한 번 수행되는 것으로 설명되었지만, 일부 실시양태에서는 다음 결정 블록 또는 프로세스 블록으로 진행하기 전에 특정 프로세스 블록의 다중 반복이 채용될 수 있다. 또한, 방법(300)의 블록(302-322)이 개별적으로 도시되고 설명되었지만, 일부 실시양태에서, 프로세스 블록은 결합되어 함께 (동시 또는 순차적으로) 수행될 수 있다. 게다가, 도 3A는 블록(302-322)의 특정 순서를 예시하고 있지만, 개시된 주제의 실시양태가 이에 한정되는 것은 아니다. 실제로, 특정 실시양태에서, 상기 블록들은 도시된 바와 다른 순서로 또는 다른 블록들과 동시에 발생할 수 있다.
- [0073] 금속 원소들은 고온에서(예를 들어, 엘링햄 다이어그램에 따라) 광범위한 산화 전위를 가질 수 있으며, 이는 그렇지 않으면 다중-원소 시스템에서 순차적인 상 분리 또는 금속 불순물(예를 들어, 균일한 혼합의 실패)을 초래할 수 있다. 따라서, 전술한 바와 같이, 상기 방법(300)은, 예를 들어, 시스템의 깁스 자유 에너지(Gibbs free energy) ($\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S$)에 기초하여, 최종 MEO 나노입자의 원하는 조성물에 기초하여 상이한 합성 전략을 사용할 수 있다. 실제로, 산화물 물질은 순수한 금속보다 더 복잡한 원소 조합물을 특징으로 하기 때문에, 단일-상 MEO 나노입자를 형성하려면 세심한 설계 및 합성 지침이 필요하다. Ni, Cu, 및 Pd와 같은 일부 원소는 고온에서 또는 환원 조건(예를 들어, 탄소 및 5% H_2/Ar)에 따라 금속으로 환원될 수 있으므로 MEO 나노입자의 원소 선택이 중요할 수 있다. 원소의 산화물 형성 잠재력은 도 3D와 같이 고온에서 산화물 형성 깁스 자유 에너지(ΔG)를 나타내는 엘링햄 다이어그램으로 평가할 수 있다.
- [0074] 가이드로 상기 엘링햄 다이어그램을 사용하여, 개시된 열 충격 방법을 사용하여 안정적인 산화물 나노입자를 형성할 수 있는 24개의 개별 원소에 대해 단일 나노입자를 합성했다. 이 초기 단일-원소 스크리닝 후, 상기 원소는 쉽게 산화되는 원소(예를 들어, Y, Ca, Ti, Zr,), 쉽게 환원 가능한 원소(예를 들어, Ni, Cu, Fe) 및 희귀 원소(예를 들어, Pd)의 세 가지 범주로 나뉘었다. 도 3c는 예시적인 원소 분류(344a-344c)의 양태 및 상이한 산화 전위(342)를 갖는 원소로부터 분류된 구조(예를 들어, 형석 (348a), 페로브스카이트(perovskite)(348b), 스피넬 (348c), 암염 (348d))를 갖는 단일상 MEO 나노입자(346)를 생성하기 위한 관련 전략을 도시하는 개략도(340)이다. 이러한 전략(나노입자의 구성 원소를 기반으로 단독으로 또는 조합하여)을 사용함으로써 깁스 자유 에너지, ΔG 를 줄일 수 있으므로 단일-상 MEO 나노입자의 형성에 유리하다.
- [0075] 제1 분류(344a)는 (예를 들어, 개별 원소의 실험적 테스트를 통해) 쉽게 산화되는 것으로 결정된 원소에 할당될 수 있고, 온도-구동 혼합(temperature-driven mixing) (예를 들어, 합성 온도, T_{high} , 증가)은 그로부터 MEO 나노입자를 형성하는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 온도-구동 혼합은 원소에 열 충격(예를 들어, ≤ 200 ms에서 1200~1600K, 55 ms에서 ~1500K)을 가하여 생성할 수 있다. 예를 들어, 도 3E에 도시된 바와 같이, ~1000K에서 합성된 $(Zr, Ce, Hf, Ti)O_x$ 나노입자의 X선 분말 회절(XRD) 패턴에서 상 분리가 관찰되었다; 그러나 합성 온도를 ~1550K로 증가시키면 단상 형석 구조가 성공적으로 달성되었다. 6가 산화물(Zr, Ce, Hf, Ti, La, Y) O_{2-x} , 10가 산화물($Zr, Ce, Hf, Ti, La, Y, Gd, Ca, Mg, Mn$) O_{2-x} (형석), 10가 산화물($Zr, Ce, Hf, Ti, La, Y, V, Nb, Ca, Mn$) O_{2-x} (형석) 및 5가 산화물(Ca, Mg)(Ti, Nb, Mn) O_{3-x} (페로브스카이트) 나노입자 또한 이러한 방식으로 성공적으로 합성되었으며, 도 3E의 XRD 패턴, STEM 원자 이미징 및 TEM 매핑을 통해 이러한 물질의 단상 구조를 확인할 수 있다.
- [0076] 두 번째 분류(344b)는 (예를 들어, 개별 원소의 실험적 테스트를 통해) 쉽게 환원되는 것으로 결정된 원소에 할당될 수 있고, 산화-구동 혼합(예를 들어, 혼합 엔탈피, ΔH , 감소)은 그로부터 MEO 나노입자를 형성하는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, 열 충격 합성 중에 산소 분압(P_{O_2})을 증가시킴으로써(예를 들어 ~1ppm의 산소에서 ~212.3mbar의 산소 분압으로) 산화-구동 혼합을 생성할 수 있다. 예를 들어, 암-염 구조를 특징으로 하는 균질 산화물(Fe, Co, Ni, Cu) O_x 나노입자는 공기(예를 들어, 높은 P_{O_2})에서 합성을 수행하여 Fe, Co, Ni 및 Cu를 포함하는 전구체로부터 형성될 수 있으며, 이는 도 3F의 XRD 패턴, STEM 원자 이미징 및 TEM 원소 매핑으로 확인되었다. 이와 대조적으로, 아르곤-충전 글러브박스(argon-filled glovebox) (예를 들어, ~1ppm의 낮은 P_{O_2})에서 유

사한 합성을 수행했을 때, 도 3F와 같이 면 중심 정육면체(fcc) 금속 구조가 관찰되었다. 4가 산화물($(\text{Mn, Fe, Co, Ni})_3\text{O}_{4-x}$ (스피넬(spinel) 구조) 및 5가 ($(\text{Mg, Co, Ni, Zn, Cu})\text{O}$ 나노입자(암-염 구조)도 이러한 방식으로 성공적으로 합성되었다.

[0077] 세 번째 분류(344c)는 귀금속인 원소(예를 들어, Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Pt 및 Au)에 할당될 수 있으며, 엔트로피-구동 혼합(예를 들어, 혼합 엔트로피, ΔS 증가)을 사용하여 MEO 나노입자를 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 엔트로피-구동 혼합은 원소 수(예를 들어, 10개 양이온)를 증가시켜 MEO 나노입자에 귀금속을 포함시키고 안정화함으로써 생성될 수 있다. 예를 들어, 도 3G와 같이 대기 중 고온(~1500K)에서 합성된 $(\text{Zr, Ce, Hf})_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_x$ 에서 Pd 금속과 산화물의 상 분리를 관찰할 수 있다. 그러나, 상기 조성물에 6개의 양이온을 더 추가하면 엔트로피가 효과적으로 증가하여 도 3G와 같이 산화된 상태에서 Pd (~ 10 at%)를 포함하는 10 원소 MEO 나노입자가 형성될 수 있다. 이러한 조성물은 기존의 가열 방법(예를 들어, 도 7D-7E에 표시된 바와 같이)을 사용하여 합성할 경우 금속 Pd의 상 분리를 야기할 수 있다. 10가 MEO에서 산화된 Rh의 안정화에 대해서도 유사한 결과가 얻어졌다.

[0078] ME-카바이드 나노입자(ME-Carbide Nanoparticles) 제조 방법

[0079] 도 4A는 ME-카바이드 나노입자를 형성하기 위한 예시적인 방법(400)을 도시한다. 상기 방법(400)은 프로세스 블록(402)을 개시할 수 있고, 여기서 MEO 나노입자가 기질 상에 제공된다. 예를 들어, MEO 나노입자는 도 3A의 방법(300)을 통해 기질 상에 형성될 수 있고, 이후 ME-카바이드 나노입자로의 별도 변환을 위해 제공될 수 있다. 또는, 일부 실시양태에서, 도 3A 및 도 4A의 방법들은, 예를 들어, 도 4A의 방법 (400)의 프로세스 블록(402)을 도 3A의 방법 (300)의 블록(302-320)으로 대체함으로써 결합될 수 있다.

[0080] 상기 방법(400)은 프로세스 블록(404)으로 진행할 수 있는데, 여기서 탄소 소스는 얇은 층 또는 코팅으로서(예를 들어, MEO 나노입자의 최대 단면 치수보다 같거나 적은 두께를 갖는) MEO 나노입자 상에 형성된다. 예를 들어, 탄소-소스 코팅(carbon-source coating)은 적어도 부분적으로 MEO 나노입자(예를 들어, 기질로부터 노출된 MEO 나노입자의 모든 외부 표면)를 둘러싸거나 에워쌀 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 기질은 코팅과 기질의 조합이 각 MEO 나노입자를 완전히 둘러싸고 인접한 MEO 나노입자로부터 MEO 나노입자를 분리하도록 추가적인 탄소 소스(carbon source)(예를 들어, CNF, 탄소 나노 튜브(CNT), 메조 다공성 탄소 분자 체(CMK), 탄소 종이, 탄소 펠트, 탄소 블랙 파우더 또는 입자, 흑연 분말 또는 입자, 그래핀, 탄화된 목재 등)로서 작용할 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 탄소-소스 코팅은 적어도 탄소(C)를 포함할 수 있으며, 산소(O) 및/또는 수소(H)를 포함할 수도 있다. 예를 들어, 상기 코팅은 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐리덴 디플루오라이드(PVDF) 및/또는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)과 같은 폴리머를 포함할 수 있지만 이에 제한되지는 않는다. 일부 실시양태에서, 상기 코팅은 기질 상에 폴리머-알코올 용액을 붓고 이어서 건조(예를 들어, 공기 중에서)함으로써 도포될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 상기 코팅은 딥 코팅(dip coating), 브러싱(brushing), 스프레이(spraying), 프린팅(printing), 롤링(rolling), 증착(depositing), 전구체의 인 시투 중합체(in situ polymerization of precursors) 등과 같은 임의의 다른 도포 기술을 통해 도포될 수 있지만 이에 제한되지 않는다.

[0081] 상기 방법(400)은 탄화를 위한 가열 프로파일이 선택될 수 있는 결정 블록(406)으로 진행할 수 있다. 예를 들어, 충격과 가열(shockwave heating)을 원하는 경우, 상기 방법(400)은 프로세스 블록(408)으로 진행할 수 있는데, 여기서 MEO 나노입자를 갖는 기질은 상승된 온도(T_{carb})로 가열되며, 이는 MEO 나노입자를 형성하는 데 사용되는 상승된 온도(T_{high})와 동일하거나 상이할 수 있다(예를 들어, 더 높거나 더 낮을 수 있다). 상기 방법(400)은 결정 블록(410)으로 진행할 수 있는데, 여기서 기질이 소정의 펄스 기간 또는 체류 시간(t_{pulse}) 동안 상승된 온도에서 유지되는지 여부가 결정된다. 소정의 펄스 기간이 충족되지 않으면, 상기 방법(400)은 프로세스 블록(408)으로 돌아갈 수 있고, 여기서 가열은 기질을 탄화 온도에서 유지하기 위해 계속된다. 그렇지 않으면, 일단 소정의 펄스 기간이 충족되면, 상기 방법(400)은 결정 블록(410)으로부터 프로세스 블록(412)으로 진행할 수 있고, 여기서 기질은 상대적으로 낮은 온도로 급속히 냉각되며, 이는 MEO 나노입자를 형성하는 데 사용되는 저온(T_{low})과 동일하거나 상이할 수 있다(예를 들어, 더 높거나 더 낮을 수 있다). 상기 방법(400)은 결정 블록(414)으로 진행할 수 있고, 여기서 탄화에 필요한 총 가열 시간(t_{carb})이 충족되었는지 여부가 결정된다. 총 가열 시간이 충족되지 않은 경우, 상기 방법(400)은 가열 펄스의 반복 적용을 위해 프로세스 블록(408)으로 돌아갈 수 있다.

- [0082] 일부 실시양태에서, 상기 방법(400)의 블록(408-414)은 기질을 열 충격과 프로세스에 노출시킬 수 있다. 상기 열 충격과 프로세스는 예를 들어, 도 4D에 도시된 바와 같이, 다중-펄스 가열 프로파일(multi-pulse heating profile)(470)에 의해 달성될 수 있다. 상기 다중-펄스 가열 프로파일(470)은 다중의 개별 펄스(472)로 구성될 수 있으며, 각각의 펄스는 실질적으로-동일한 형상 및/또는 지속 시간을 가질 수 있다. 각각의 개별 펄스(472)는 상대적으로 낮은 온도(예를 들어, $< 500\text{ K}$, 예컨대, 실온(예를 들어, $290\text{--}300\text{ K}$))에서 개시될 수 있으며, (i) 급속 가열 램프(474a)(예를 들어, $\geq 10^4\text{ K/s}$), (ii) 탄화 온도(T_{carb})(예를 들어, $1500\text{--}3000\text{ K}$)에서 또는 약의 짧은 체류 기간(474b)(예를 들어, 10 ms 내지 1 s , 포함), 및 (iii) 급속 냉각 램프 (474c) (예를 들어, $\geq 10^4\text{ K/s}$)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 각 체류 기간(474b)의 탄화 온도(T_{carb})는 MEO 나노입자 형성에 사용되는 피크 온도(T_{high})보다 클 수 있다(예를 들어, T_{carb} 의 경우 약 2000 K 대 T_{high} 의 경우 약 1500 K). 일부 실시양태에서, 상기 각 펄스의 주기(t_{pulse})는 MEO 나노입자 형성에 사용되는 체류 시간(t_{dwell})과 유사할 수 있다(예를 들어, 약 $50\text{--}55\text{ ms}$). 상기 가열 프로파일(470)은 탄화를 위한 총 시간(t_{carb})에 도달할 때까지 개별 펄스(472)를 순차적으로 적용할 수 있다. 예를 들어, 총 시간(t_{carb})은 약 1-2분일 수 있다(예를 들어, 10-100회 범위에서 펄스(472)를 반복하는 경우 포함).
- [0083] 도 4A로 돌아가서, 결정 블록(406)에서 충격과 가열이 바람직하지 않은 경우, 상기 방법(400)은 프로세스 블록(418)으로 진행할 수 있고, 여기서 MEO 나노입자가 있는 기질은 상승된 온도(T_{carb})로 가열될 수 있다. 상기 방법(400)은 결정 블록(420)으로 진행할 수 있으며, 여기서 탄화에 필요한 총 가열 시간(t_{carb})이 충족되었는지 여부가 결정된다. 상기 탄화 시간이 충족되지 않은 경우, 상기 방법(400)은 프로세스 블록(418)으로 돌아갈 수 있고, 여기서 가열은 기질을 탄화 온도에서 유지하기 위해 계속된다. 그렇지 않으면, 상기 탄화 시간이 충족되면, 상기 방법(400)은 결정 블록(420)으로부터 프로세스 블록(422)으로 진행할 수 있고, 여기서 기질은 상대적으로 낮은 온도(예를 들어, T_{low})로 급속히 냉각될 수 있다.
- [0084] 일부 실시양태에서, 방법(400)의 블록(418-422)은 기질을 탄화를 위한 연속 어닐링(continuous annealing)에 노출시킬 수 있다. 상기 연속 어닐링은, 예를 들어, 도 4C에 도시된 바와 같이, 상기 가열 프로파일(460)에 의해 달성될 수 있다. 상기 가열 프로파일(460)은 상대적으로 낮은 온도(예를 들어, $< 500\text{ K}$, 예컨대, 실온(예를 들어, $290\text{--}300\text{ K}$))에서 개시될 수 있으며, (i) 가열 램프(462a)(예를 들어, $< 10^4\text{ K/s}$), (ii) 탄화 온도(T_{carb})(예를 들어, $1500\text{--}3000\text{ K}$)에서 또는 약의 연장된 체류 기간(462b)(예를 들어, 1-2분, 포함), 및 (iii) 급속 냉각 램프(474c) (예를 들어, $\geq 10^4\text{ K/s}$)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 체류 기간(462b)의 탄화 온도(T_{carb})는 MEO 나노입자 형성에 사용되는 피크 온도(T_{high})보다 클 수 있다(예를 들어, T_{carb} 의 경우 약 2000 K 대 T_{high} 의 경우 약 1500 K). 일부 실시양태에서, 상기 가열 램프(462a) 속도는 MEO 나노입자 형성에 사용되는 속도보다 적어도 훨씬 느릴 수 있고, 및/또는 냉각 램프(462c) 속도는 MEO 나노입자 형성에 사용되는 속도와 실질적으로 동일할 수 있다.
- [0085] 도 4A로 돌아가서, 프로세스 블록(408 또는 418) 중 하나에서, 각각의 가열 프로파일은 기질을 통해 전류를 통과시켜 줄 가열을 제공함으로써 제공될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 일부 실시양태에서, 상기 가열 프로파일은 기질과의 열 통신에서 별도의 가열 메커니즘(예를 들어, 직접 줄 가열, 전도성 가열, 복사 가열, 마이크로웨이브 가열, 레이저 가열, 플라즈마 가열, 또는 전술한 것들의 임의의 조합)에 의해 제공될 수 있고, 도 4C 또는 도 4D의 가열 프로파일을 제공할 수 있다. 일부 실시양태에서, 고온 적용 동안, 상기 코팅은 탄소(예를 들어, 비정질 탄소)로 전환될 수 있고, 이에 따라 ME-카바이드 형태를 위한 탄소 소스로서 작용할 수 있다. 상기 방법(400)은 프로세스 블록(422) 또는 결정 블록(414)으로부터 프로세스 블록(416)으로 진행될 수 있으며, 여기서 생성된 MEC 나노입자는 특정 애플리케이션에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 상기 MEC 나노입자(제조에 사용되는 기질을 포함하거나 포함하지 않는)는 열화학 반응 및/또는 전기화학 반응을 위한 촉매로서 사용될 수 있다.
- [0086] 방법(400)의 블록(402-422) 중 일부는 한 번 수행되는 것으로 설명되었지만, 일부 실시양태에서, 다음 결정 블록 또는 프로세스 블록으로 진행하기 전에 특정 프로세스 블록의 다중 반복이 채용될 수 있다. 또한, 방법(400)의 블록(402-422)이 개별적으로 도시되고 설명되었지만, 일부 실시양태에서, 프로세스 블록은 결합되어 함께(동시 또는 순차적으로) 수행될 수 있다. 게다가, 도 4A는 블록(402-422)의 특정 순서를 제시하고 있지만, 개시

된 주제의 실시양태는 이에 제한되지 않는다. 실제로, 특정 실시양태에서, 상기 블록들은 도시된 바와 다른 순서로 또는 다른 블록들과 동시에 발생할 수 있다.

[0087] 도 4B를 참조하면, MEC 나노입자의 제조를 위한 예시적인 2 단계 가열 공정이 도시되어 있다. 금속 염 전구체(432)는 초기 어셈블리(430)를 형성하기 위해 기질(434) 상에 균일하게 로딩될 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 염은 유기 용매(예를 들어, 메탄올, 에탄올, 디메틸 에테르, 메틸 에테르 등)에 용해될 수 있고, 생성된 용액을 기질 상에 도포(예를 들어, 붓기, 떨어뜨리기, 코팅하기 등)하고 이후에 건조시킬 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 기질(434)은 탄소(예컨대, CNF)를 포함 및/또는 형성될 수 있다.

[0088] 산화물을 탄화물로 변환하기 위해, 상기 어셈블리(438)는 코팅 프로세스(442)를 거치는데, 여기서 폴리머 층(446)이 탄소 소스로서 작용하도록 MEO 나노입자(440) 상에 제공된다. 예를 들어, 폴리머(예를 들어, PVA, PVP, PVDF, PTFE 등)는 알코올에 용해되어 기질 상에 도포(예를 들어, 붓기, 떨어뜨리기, 코팅하기 등)된 후 건조되어 폴리머 층(446)을 형성할 수 있다. 상기 어셈블리(444)에 연장된 가열(예를 들어, 도 4C의 탄화 어닐링 또는 도 4D의 충격과 가열)의 적용(448)은 MEO로부터 탄화물 형성 반응을 구동하여, MEO 나노입자(440)를 기질(434) 상에서 균일한 ME-카바이드 나노입자(452)로 변환시킨다(예컨대, 구조(450)를 형성한다). 고온 변형 프로세스 동안, 상기 MEO 나노입자(440)는 코팅된 폴리머(446)에 의해 물리적으로 한정되어 크기와 분포를 유지한다. 상기 폴리머 코팅(446)은 탄소 소스를 공급할 뿐만 아니라 탄화 동안 나노입자(440)의 바람직하지 않은 응집 또는 숙성을 제한했다. 일부 실시양태에서, 상기 기질(434)(예를 들어, CNF)은 또한 완전한 변형을 보장하기 위한 또 다른 탄소 소스로서 작용할 수 있으며, 이에 의해 ME-카바이드 나노입자(452)가 예칭된 기질 표면에 단단히 고정된다.

[0089] ME-카바이드의 형성은 고체 상 반응(예를 들어, MEO+C가 ME-카바이드로 전환됨)이므로, 확산 및 상 전이에 추가적인 시간이 필요할 수 있다. 따라서, 어닐링 또는 충격과 프로파일을 통한 가열의 적용(448)은 상대적으로 더 긴 기간(예를 들어, 수십 초, 예컨대, 1-2분)에 걸쳐 제공되어 MEO(440)로부터 ME-카바이드(452)로의 완전한 전환을 가능하게 한다. 일부 실시양태에서, 연속 어닐링은 장거리 확산으로 인해 나노입자의 응집을 초래할 수 있다. 따라서, 일부 실시양태에서, 충격과 가열은 단-거리 확산만을 생성하고 따라서 반응 시간 및 입자 크기와 관련하여 더 제어 가능할 수 있기 때문에 바람직할 수 있다.

[0090] 일부 실시양태에서, ME-카바이드 나노입자 구조 디자인 및 합성이 전반적인 안정성에 기여하는 바는 세 가지(three-fold)가 있을 수 있다. 첫째, 결합 강도는 금속-금속(M-M), 금속-산소(M-O)(예를 들어, MEO 나노입자(440)), 금속-탄소(M-C)(예를 들어, ME-카바이드 나노입자(452))로의 제조 순서에 따라 증가될 수 있다. 따라서 상기 탄화물 구조는 열악한 작동 조건에서 전기 촉매로 사용될 때 바람직한 본질적인 화학적 안정성을 허용할 수 있다. 둘째, 균일한 혼합 및 높은-엔트로피 안정화 효과는 전기 촉매 작용 중 기생 반응에 대한 화학적 및 구조적 안정성을 더욱 향상시킬 수 있다. 열역학적으로, 상기 시스템의 반응 온도(T)와 엔트로피(ΔS)를 증가시키면 깃스 자유 에너지(ΔG)가 감소할 수 있으며, 이는 고온과 높은 엔트로피가 모두 ME-카바이드 나노입자를 형성하는 데 유리하다는 것을 시사한다. 셋째, ME-카바이드 형성 중 에칭 메커니즘(etching mechanism)으로 인해 이러한 나노입자는 느슨하게 부착되지 않고 CNF 기질 내부 및/또는 위에 단단히 매립되어 구조의 안정성을 개선하고 나노입자 분리를 방지할 수 있다. 종합하면, 임베디드 ME-카바이드 나노입자(embedded ME-carbide nanoparticles)는 공유 결합, 고-엔트로피 안정화 및 표면 구조의 장점을 결합하여 초고안정성을 구현할 수 있다.

[0091] MEI 나노입자 제조 방법

[0092] 도 5A는 도 2B의 MEI 나노입자(210) 및/또는 도 2G의 MEI 나노입자를 포함하는 구조(230)와 같은 MEI 나노입자를 형성하기 위한 예시적인 방법(500)을 도시한다. 상기 방법(500)은 결정 블록(502)에서 개시될 수 있는데, 여기서 다중-원소 시작 나노입자(예를 들어, 고 엔트로피 합금(high entropy alloy, HEA) 또는 다중-금속 무질서(multi-metal disordered, MMD))가 제공되는지 여부가 결정된다. 시작 나노입자가 제공된 경우, 상기 방법(500)은 프로세스 블록(512)으로 진행할 수 있고, 그렇지 않은 경우, 상기 방법(500)은 프로세스 블록(504)으로 진행하여 시작 나노입자의 제조를 시작할 수 있다.

[0093] 프로세스 블록(504)에서, 원하는 MEI 나노입자를 위한 다중 금속 전구체가 기질 상에 로딩된다. 전술한 바와 같이, 각 MEI 나노입자는 적어도 3개 이상의 상이한 금속 원소(예를 들어, 고 엔트로피 구성의 경우 적어도 5개 이상의 상이한 금속 원소)로 형성될 수 있다. 따라서, 일부 실시양태에서, 상기 전구체는 용액(예를 들어, 에탄올, 물, 또는 이들의 혼합물) 내의 금속 염(예를 들어, 금속 염화물 염)을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 로딩은 선택된 전구체를 포함하는 하나 이상의 용액에 기질을 딥 코팅한 다음 건조(예를 들어, 실온에서)

함으로써 제공될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 상기 로딩은 용액을 기질 상에 붓기, 브러싱, 스프레이, 프린팅 또는 롤링하는 것과 같은 임의의 다른 적용 기술을 통해 이루어질 수 있다. 상기 전구체의 로딩은 예를 들어 원하는 금속 원자 비율이 달성되도록 나노입자 결과물의 혼합물에 대해 원하는 구성을 반영할 수 있다.

[0094] 상기 방법(500)은 프로세스 블록(506)으로 진행할 수 있고, 여기서 전구체를 갖는 기질은 제1 상승 온도(T_{H1})로 가열된다. 상기 방법(500)은 결정 블록(508)으로 진행할 수 있고, 여기서 기질이 미리 결정된 펄스 기간 또는 체류 시간(t_{dwell}) 동안 제1 상승된 온도에서 유지되었는지 여부가 결정될 수 있다. 소정의 체류 시간이 충족되지 않으면, 상기 방법(500)은 프로세스 블록(506)으로 복귀할 수 있고, 여기서 가열은 기질을 제1 상승된 온도에서 계속 유지한다. 반대로, 일단 소정의 체류 시간이 충족되면, 상기 방법(500)은 결정 블록(508)으로부터 프로세스 블록(510)으로 진행할 수 있고, 여기서 기질은 제1 상대적으로 낮은 온도(T_{L1})로 급속히 냉각되어 기질 상에 복수의 MMD 나노입자(예를 들어, HEA 나노입자)를 형성한다.

[0095] 상기 방법(500)은 프로세스 블록(512)으로 진행할 수 있는데, 여기서 MMD 나노입자를 갖는 기질은 제1 상승 온도와 동일하거나 상이할 수 있는(예를 들어, 더 높거나 더 낮을 수 있는) 제2 상승 온도(T_{H2})로 가열될 수 있다. 상기 방법(500)은 결정 블록(514)으로 진행할 수 있는데, 여기서 기질이 나노입자 내의 금속 원자의 장거리 정렬(예를 들어, $LRO \geq 90\%$)을 유발하기 위해 미리 결정된 기간 동안 제2 상승된 온도에서 유지되는지 여부가 결정된다. 소정의 정렬 기간이 충족되지 않으면, 상기 방법(500)은 프로세스 블록(512)으로 복귀할 수 있고, 여기서 가열은 제2 상승된 온도에서 기질을 계속 유지하기 위해 계속될 수 있다. 반대로, 일단 소정의 주문 기간이 충족되면, 상기 방법(500)은 결정 블록(514)으로부터 프로세스 블록(516)으로 진행할 수 있고, 여기서 기질은 제2 상대적으로 낮은 온도(T_{L2}) (예컨대, T_{L1} 과 동일하거나, 높거나, 낮음)로 급속히 냉각되어 기질 상에 복수의 MEI 나노입자를 형성한다.

[0096] 일부 실시양태에서, 방법(500)의 블록(504-516)은 기질을 2-단계 가열 프로세스에 노출시킬 수 있다. 2-단계 가열 프로세스는 예를 들어, 도 5B에 도시된 바와 같이, 가열 프로파일(520)에 의해 달성될 수 있다. 일부 실시양태에서, 제1 단계(522)에서, 가열 프로파일(520)은 예를 들어, MEI 나노입자를 제조하기 위해(예를 들어, 도 3B에 도시된 바와 같이) 및/또는 ME-카바이드 나노입자를 제조하기 위해(예를 들어, 도 4의 개별 펄스(472)에 도시된 바와 같이) 사용되는 것과 유사한 형태 및/또는 타이밍의 급속 가열 펄스를 포함할 수 있다. 예를 들어, 제1 단계(522)의 가열은 상대적으로 낮은 온도(T_L)(예를 들어, < 500 K, 예컨대, 실온(예를 들어, $290-300$ K))에서 개시될 수 있고, (i) 급속 가열 램프(524a)(예를 들어, $\geq 10^4$ K/s), (ii) 제1 상승 온도 (T_H)(예를 들어, > 1000 K, 예컨대, 약 1100 K)에서 또는 약의 짧은 체류 기간(524b)(예를 들어, $10-100$ ms, 예를 들어, 약 $50-55$ ms 포함), 및 (iii) 급속 냉각 램프 (524c)(예를 들어, $\geq 10^4$ K/s)를 포함할 수 있다.

[0097] 제1 단계(522) 후에, 제2 단계 가열(526)은 예를 들어, 냉각 램프(524c)의 완료 후 지연(예를 들어, $(t_2-t_1) \geq 100$ ms, 예를 들어 1초)에 수행될 수 있다. 일부 실시양태에서, 제2 단계(526)에서, 가열 프로파일(520)은 예를 들어, ME-카바이드 나노입자를 제조하기 위해(예를 들어, 도 4C의 프로파일(460)에 도시된 바와 같이) 사용되는 것과 유사한 형태 및/또는 타이밍으로 장기간의 가열을 포함할 수 있다. 예를 들어, 제2 단계(526)의 가열은 상대적으로 낮은 온도(T_L) (예를 들어, < 500 K, 예컨대, 실온(예를 들어, $290-300$ K))에서 개시될 수 있고, (i) 급속 가열 램프(528a)(예를 들어, $\geq 10^4$ K/s), (ii) 제2 상승된 온도(T_H)(예를 들어, > 1000 K, 예컨대, 약 1100 K)에서 또는 약 장기간의 체류 기간 (528b)(예를 들어, $1-10$ 분, 예를 들어, 약 5분 포함), 및 (iii) 급속 냉각 램프(528c)(예를 들어, $\geq 10^4$ K/s)을 포함할 수 있다.

[0098] 도 5A로 돌아가서, 프로세스 블록(506 또는 512) 중 하나에서, 각각의 가열 프로파일은 기질을 통해 전류를 통과시켜 줄 가열을 제공함으로써 제공될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 일부 실시양태에서, 상기 가열 프로파일은 기질과의 열 통신에서 별도의 가열 메커니즘(예를 들어, 직접 줄 가열, 전도성 가열, 복사 가열, 마이크로웨이브 가열, 레이저 가열, 플라스마 가열, 또는 전술한 것들의 임의의 조합)에 의해 제공될 수 있고, 도 5B의 가열 프로파일을 제공할 수 있다. 상기 방법(500)은 프로세스 블록(516)으로부터 프로세스 블록(518)으로 진행될 수 있으며, 여기서 결과물인 MEI 나노입자는 특정 애플리케이션에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 상기 MEI 나노입자(제조에 사용되는 기질의 유무에 관계없이)는 열화학 반응 및/또는 전기화학

반응을 위한 촉매로서 사용될 수 있다.

- [0099] 상기 방법(500)의 블록(502-518) 중 일부는 한 번 수행되는 것으로 설명되었지만, 일부 실시양태에서는 다음 결정 블록 또는 프로세스 블록으로 진행하기 전에 특정 프로세스 블록의 다중 반복이 채용될 수 있다. 또한, 방법(500)의 블록(502-518)이 개별적으로 도시되고 설명되었지만, 일부 실시양태에서, 프로세스 블록은 결합되어 함께(동시 또는 순차적으로) 수행될 수 있다. 또한, 도 5A는 블록(502-518)에 대한 특정 순서를 예시하고 있지만, 개시된 주제의 실시양태는 이에 한정되지 않는다. 실제로, 특정 실시양태에서, 상기 블록들은 도시된 바와 다른 순서로 또는 다른 블록들과 동시에 발생할 수 있다.
- [0100] 개시된 주제의 실시양태는 예를 들어, 낮은 엔탈피(low enthalpy)에 의해 구동되는 정렬된 금속 간 합성의 제어 가능한 합성을 채용함으로써 다중 원소를 갖는 MEI 나노입자를 제공할 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 제조는 보다 열역학적으로 안정적인 구성을 산출하는 다중-원소 무질서에서-질서로 상 전이 전략(multi-elemental disorder-to-order phase transition strategy) (예를 들어, HEA에서 MEI로)에 의존할 수 있다. 상기 개시된 기술은 예를 들어, 종래의 금속 간 제조 기술에서 일반적으로 발생하는 입자 성장 및/또는 상 분리 없이 약 4-5nm 크기 및/또는 최대 8개의 서로 다른 금속 원소를 갖는 MEI 나노입자를 합성하는 데 사용될 수 있다. MEI 형성을 가능하게 하는 무질서에서 질서로의 상 전이를 조사하기 위해, 도 5C에 나타난 바와 같이, ~1100K에서 다양한 시간 동안 가열하여 5가 Pt(Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}) 샘플을 합성하고, XRD를 통해 그 질서 정도를 특성화하였다. 계산된 가상 XRD 패턴에 따르면, 24.2°의 회절 피크(001)와 33.4°의 회절 피크(110)는 Pt(Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1})의 이상적인 L1₀ 금속 간 구조의 초격자 피크이다. 이러한 피크의 강도를 기반으로 LRO 파라미터를 사용하여 서로 다른 5가 샘플의 정렬 정도를 정량화하였다(상기 식 (2) 참조).
- [0101] 0.05초만 가열하여 만든 샘플에서는 초격자 회절 피크가 관찰되지 않았으며, 이는 짧은 가열 시간으로는 Pt₁Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}의 무질서 간 상 전이를 유도할 수 없음을 시사한다. 가열 시간이 0.5초에서 5분으로 증가함에 따라 도 5C에 나타난 바와 같이 L1₀, (001) 및 (110)의 특징적인 회절 피크가 점차 강해졌다. 그 결과, LRO는 10%(0.5초)에서 60%(1분), 그리고 최종적으로 ~100%(5분)까지 증가하여(도 9A 참조), 5분 가열 후 완료되는 무질서에서 질서로의 상전이 과정을 보여주었다. 가열 온도와 시간이 5가 Pt(Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1})의 LRO에 미치는 영향은 ~1100K에서 ~5분 동안 가열해야만 ~100% LRO를 달성할 수 있음을 보여주었다. 이러한 무질서에서 질서로의 전이 과정(0.5초~5분)은 다양한 가열 시간 동안 ~1100K에서 합성된 5가 Pt(Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}) MEI 나노입자의 주사 투과 전자 현미경(STEM) 이미징(도 9C-9E)과도 일치한다. 예를 들어, 도 9C-9E는 무질서한 HEA 나노입자 구조가 ~5분 동안 가열하는 동안 MEI 구조로 변환되는 것을 보여준다.
- [0102] 섞이지 않는 원소의 단일-상 MEI를 향한 이러한 무질서에서 질서로의 상 전이는 나노 스케일에서만 달성할 수 있다. 5가 Pt(Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}) 나노입자의 경우, 직경이 4~5nm인 입자에 대해 완전 정렬된 L1₀ 구조(LRO = 100%)를 얻을 수 있다. 그러나 도 5D에서 볼 수 있듯이 입자 합성 방법(예를 들어, 느린 냉각 또는 긴 가열 시간)에 관계없이 입자 크기가 5nm보다 큰 입자의 경우 입자 크기에 따라 LRO가 감소한다. 입자 크기가 ~60nm 이상으로 증가하면 입자는 무질서하거나 다른 상으로 분리된 이중 구조를 나타내며, 이는 STEM 및 에너지 분산 X-선 분석(EDX)으로 확인한다.
- [0103] 나노입자 제조용 시스템
- [0104] 일부 실시양태에서, MEC 나노입자 제조를 위한 시스템은 가열 메커니즘과, 예를 들어, 본원에 개시된 가열 프로파일 중 임의의 것을 달성하기 위해 가열 메커니즘에 작동적으로 결합되고 가열 메커니즘을 제어하도록 구성되는 제어기를 포함할 수 있다. 예를 들어, 가열 메커니즘은 직접 줄 히터(direct Joule heater), 전도성 히터(conduction heater), 복사 히터(radiative heater), 마이크로웨이브 히터(microwave heater), 레이저(laser), 플라즈마(plasma) 또는 전술한 것들의 임의의 조합, 또는 세미-연속 또는 펄스 가열을 위한 임의의 다른 수단을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, MEC 나노입자가 제공 및/또는 결합되는 기질은 (예를 들어, 기질을 통해 전류를 흐르게 하여 줄 가열을 제공함으로써)가열 메커니즘의 일부일 수 있다.
- [0105] 일부 실시양태에서, 상기 제조 시스템은 선택적으로 급속 냉각 메커니즘을 포함할 수 있다. 예를 들어, 급속 냉각 메커니즘은 방사선(radiation), 전도(conduction) 또는 둘 다에 의한 수동 냉각(passive cooling); 전도(conduction), 대류(convection), 또는 둘 다에 의한 능동 냉각(active cooling); 열 흡수에 의해 유도된 상 또는 화학적 전이에 의한 능동 냉각; 급속 냉각을 위한 임의의 다른 수단(예를 들어, 적어도 10⁴K/s 이상); 또는 전술한 것들의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 컨트롤러는 예를 들어, 본원에 개시

된 가열 프로파일 중 임의의 것을 달성하기 위해, 급속 냉각 메커니즘에 작동 가능하게 결합되고, 급속 냉각 메커니즘을 제어하도록 구성될 수 있다.

- [0106] 상기 나노입자 제조 시스템(nanoparticle fabrication system)의 구성 원소 및/또는 이의 구성은 2021년 12월 7일에 공개된 미국 특허 번호 11,193,191, 2019년 12월 27일에 공개된 미국 공개 번호 2018/0369771, 2020년 12월 17일에 공개된 국제 공개 번호 WO 2020/252435 및/또는 2020년 11월 26일에 공개된 국제 공개 번호 WO 2020/236767에 설명된 가열 시스템과 유사할 수 있으며, 모두 본원에 참조로 통합되어 있다.
- [0107] 도 6은 전술한 나노입자 제조 시스템의 양상, 방법 (300), 방법 (400) 및/또는 방법 (500)과 같은 설명된 혁신이 구현될 수 있는 적합한 컴퓨팅 환경(computing environment)(631)의 일반화된 실시예를 도시한 것이다. 상기 컴퓨팅 환경(631)은, 혁신이 다양한 범용 또는 특수-목적 컴퓨팅 시스템에서 구현될 수 있기 때문에, 사용 범위 또는 기능에 대한 어떠한 제한을 제안하기 위한 것이 아니다. 예를 들어, 상기 컴퓨팅 환경(631)은 다양한 컴퓨팅 디바이스(예를 들어, 데스크톱 컴퓨터, 랩톱 컴퓨터, 서버 컴퓨터, 태블릿 컴퓨터 등) 중 임의의 것일 수 있다.
- [0108] 도 6을 참조하면, 컴퓨팅 환경(631)은 하나 이상의 프로세싱 유닛(635, 637) 및 메모리(639, 641)를 포함한다. 도 6F에서, 이 기본 구성(651)은 점선 내에 포함된다. 상기 프로세싱 유닛들(635, 637)은 컴퓨터 실행 가능한 명령어들을 실행한다. 프로세싱 유닛은 범용 중앙 처리 유닛(general-purpose central processing unit, CPU), 애플리케이션 특정 집적 회로(application-specific integrated circuit, ASIC)의 프로세서 또는 임의의 다른 유형의 프로세서일 수 있다. 다중-프로세싱 시스템에서, 다중 프로세싱 유닛이 컴퓨터 실행 명령을 실행하여 처리 능력을 높인다. 예를 들어, 도 6은 중앙 프로세싱 유닛(635)과 그래픽 프로세싱 유닛(graphics processing unit) 또는 공동-프로세싱 유닛(co-processing unit) (637)을 도시한다. 유형 메모리(tangible memory) (639, 641)는 휘발성 메모리(volatile memory) (예를 들어, 레지스터(registers), 캐시(cache), RAM), 비-휘발성 메모리(non-volatile memory) (예를 들어, ROM, EEPROM, 플래시 메모리(flash memory) 등) 또는 이 둘의 일부 조합일 수 있고, 프로세싱 유닛(들)에 의해 액세스될 수 있다. 상기 메모리(639, 641)는 프로세싱 유닛(들)에 의해 실행하기에 적합한 컴퓨터 실행 가능한 명령어들의 형태로, 본원에 설명된 하나 이상의 혁신들을 구현하는 소프트웨어(633)를 저장한다.
- [0109] 컴퓨팅 시스템(computing system)은 추가적인 특징을 가질 수 있다.
- [0110] 예를 들어, 상기 컴퓨팅 환경(631)은 스토리지(661), 하나 이상의 입력 디바이스(671), 하나 이상의 출력 디바이스(681) 및 하나 이상의 통신 연결(691)을 포함한다. 버스, 컨트롤러 또는 네트워크와 같은 상호 연결 메커니즘(도시되지 않음)은 컴퓨팅 환경(631)의 구성 원소들을 상호 연결한다. 전형적으로, 운영 체제 소프트웨어(도시되지 않음)는 컴퓨팅 환경(631)에서 실행되는 다른 소프트웨어에 대한 운영 환경을 제공하고, 컴퓨팅 환경(631)의 구성 원소들의 활동을 조정한다.
- [0111] 상기 유형 스토리지(661)는 이동식 또는 비-이동식일 수 있으며, 자기 디스크, 자기 테이프 또는 카세트, CD-ROM, DVD, 또는 비-이동식 방식으로 정보를 저장하는 데 사용될 수 있고 컴퓨팅 환경(631) 내에서 액세스될 수 있는 임의의 다른 매체를 포함할 수 있다. 상기 스토리지(661)는 본원에 설명된 하나 이상의 혁신을 구현하는 소프트웨어(633)에 대한 명령어를 저장할 수 있다.
- [0112] 상기 입력 장치(들)(671)는 키보드, 마우스, 펜, 또는 트랙볼과 같은 터치 입력 장치, 음성 입력 장치, 스캐닝 장치, 또는 컴퓨팅 환경(631)에 입력을 제공하는 다른 장치일 수 있다. 상기 출력 장치(들)(671)는 디스플레이, 프린터, 스피커, CD-라이터, 또는 컴퓨팅 환경(631)으로부터 출력을 제공하는 다른 장치일 수 있다.
- [0113] 상기 통신 연결(들)(691)은 통신 매체를 통해 다른 컴퓨팅 엔티티(computing entity)와의 통신을 가능하게 한다. 상기 통신 매체는 컴퓨터 실행 명령어, 오디오 또는 비디오 입력 또는 출력, 또는 변조된 데이터 신호의 기타 데이터와 같은 정보를 전달한다. 변조된 데이터 신호는 신호의 정보를 인코딩하는 방식으로 하나 이상의 특성이 설정되거나 변경된 신호이다. 예를 들어, 통신 매체는 전기, 광학, 무선 주파수(RF) 또는 기타 반송파를 사용할 수 있으며 이에 제한되지 않는다.
- [0114] 개시된 방법 중 임의의 방법은 하나 이상의 컴퓨터 판독 가능 저장 매체(예를 들어, 하나 이상의 광학 미디어 디스크, 휘발성 메모리 구성 원소(예컨대, DRAM 또는 SRAM) 또는 비-휘발성 메모리 구성 원소(예컨대, 플래시 메모리 또는 하드 드라이브))에 저장되고 컴퓨터(예를 들어, 컴퓨팅 하드웨어를 포함하는 스마트폰 또는 기타 모바일 장치를 포함한 모든 상용 컴퓨터)에서 실행되는 컴퓨터 실행 명령으로 구현할 수 있다. 상기 용어 컴퓨터-판독 가능 저장 매체(computer-readable storage media)는 신호 및 반송파 등의 통신 연결은 포함되지 않는

다. 개시된 기술들을 구현하기 위한 컴퓨터-실행 가능한 명령어들 및 개시된 실시양태 구현하는 동안 생성되고 사용되는 모든 데이터는 하나 이상의 컴퓨터-관독 가능한 저장 매체에 저장될 수 있다. 상기 컴퓨터-실행 가능한 명령어는 예를 들어, 전용 소프트웨어 애플리케이션 또는 웹 브라우저 또는 다른 소프트웨어 애플리케이션 (예컨대, 원격 컴퓨팅 애플리케이션)을 통해 액세스 또는 다운로드되는 소프트웨어 애플리케이션의 일부일 수 있다. 이러한 소프트웨어는 예를 들어 단일 로컬 컴퓨터(예를 들어, 임의의 적절한 상업적으로 이용 가능한 컴퓨터) 또는 하나 이상의 네트워크 컴퓨터를 사용하는 네트워크 환경(예를 들어, 인터넷, 광역 네트워크(wide-area network), 로컬-영역 네트워크, 클라이언트-서버 네트워크(예컨대, 클라우드 컴퓨팅 네트워크) 또는 기타 네트워크)에서 실행될 수 있다.

[0115] 명확성을 위해, 소프트웨어-기반 구현의 특정 선택된 양태만 설명한다. 당업자에게 잘 알려진 다른 세부 사항은 생략한다. 예를 들어, 개시된 기술은 특정 컴퓨터 언어 또는 프로그램에 한정되지 않음을 이해해야 한다. 예를 들어, 개시된 기술의 양태는 C++, 자바, 펄, 기타 적절한 프로그래밍 언어로 작성된 소프트웨어에 의해 구현될 수 있다. 마찬가지로, 상기 개시된 기술은 특정 컴퓨터 또는 하드웨어 유형에 제한되지 않는다. 적합한 컴퓨터 및 하드웨어의 특정 세부 사항은 잘 알려져 있으며 본 개시에서 상세히 설명할 필요는 없다.

[0116] 또한, 본원에 설명된 임의의 기능은 적어도 부분적으로는 소프트웨어 대신 하나 이상의 하드웨어 로직 구성원소에 의해 수행될 수 있음을 잘 이해해야 한다. 예를 들어, 사용될 수 있는 하드웨어 로직 구성 원소의 예시적인 유형에는 필드-프로그램머블 게이트 어레이(Field-programmable Gate Arrays, FPGA), 프로그램-특정 집적 회로(Program-specific Integrated Circuits, ASIC), 프로그램-특정 표준 제품(Program-specific Standard Products, ASSP), 시스템-온-칩 시스템(System-on-a-chip systems, SOC), 복합 프로그램머블 로직 디바이스(Complex Programmable Logic Devices, CPLD) 등이 포함되지만 이에 제한되지는 않는다.

[0117] 게다가, 소프트웨어-기반 실시양태 중 임의의 것(예를 들어, 컴퓨터가 개시된 방법 중 임의의 것을 수행하도록 하기 위한 컴퓨터 실행 가능한 명령어들을 포함)은 적절한 통신 수단을 통해 업로드, 다운로드 또는 원격으로 액세스될 수 있다. 이러한 적합한 통신 수단은 예를 들어, 인터넷, 월드 와이드 웹, 인트라넷, 소프트웨어 애플리케이션, 케이블(광섬유 케이블 포함), 자기 통신, 전자기 통신(RF, 마이크로파 및 적외선 통신 포함), 전자 통신 또는 기타 그러한 통신 수단을 포함한다. 상기-기재된 실시예들 및 실시양태들 중 어느 하나에서, 요청(예를 들어, 데이터 요청), 표시(예를 들어, 데이터 신호), 명령(예를 들어, 제어 신호) 또는 시스템, 구성 원소, 장치 등 간의 다른 통신의 제공은 유선 또는 무선 연결을 통해 적절한 전기 신호의 생성 및 전송에 의해 이루어질 수 있다.

[0118] 제작된 실시예 및 실험 결과

[0119] *MEO 나노입자(MEO Nanoparticles)*

[0120] 공개된 제조 기술에 따라 10가 산화물(Zr,Ce,Hf,Ti,La,Y,Gd,Ca,Mg,Mn)_{2-x} (10-MEO-MgMn으로 표시, 여기서 x는 산소 빈 공간을 나타냄) 나노입자를 합성하였다. 특히 전도성 탄소나노섬유(conductive carbon nanofibers, CNF)를 기질로 선택해 줄 가열에 활용함으로써 크기와 지속 시간을 조절할 수 있는 빠른 고온 가열을 구현하였다. 디메틸포름아미드 농도 8 wt.%의 폴리아크릴로니트릴 용액을 13kV의 전압과 15cm의 회전 거리에서 폴리아크릴로니트릴 섬유로 전기방사하였다. 이렇게 방적된 필름(as-spun films)을 먼저 공기 중에서 553K에서 6시간 동안 안정화시킨 다음 아르곤에서 1273K에서 2시간 동안 탄화시켜 기질로 CNF를 준비하였다. 각 원소의 여러 염 전구체를 용액상(0.05 mol/L)에서 동일한 몰량으로 혼합하고, 혼합된 전구체 염을 100 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ 의 로딩으로 CNF 기질 위에 균일하게 코팅하였다. 예를 들어, CeN₃O₉ · 6H₂O (99.0%), LaN₃O₉ · 6H₂O (99.99%), YN₃O₉ · 6H₂O (99.9%), CaN₂O₆ · 4H₂O (99.0%), MgN₂O₆ · 6H₂O (99.0%), GdN₃O₉ · 6H₂O (99.9%), MnN₂O₆ · 4H₂O (97.0%), FeN₃O₉ · 9H₂O (98.0%), CoN₂O₆ · 6H₂O (98.0%), CuN₂O₆ · 6H₂O (98.0%), NiN₂O₆ · 6H₂O (98.0%), InN₃O₉ · xH₂O (99.9%), CrN₃O₉ · 9H₂O (99.0%), ZnN₂O₆ · 6H₂O (98.0%), PdCl₂ (99.0%), HfCl₄ (99.9%), ZrCl₄ (99.9%), TiCl₄ (99.9%), VCl₃ (97.0%), 및 NbCl₅ (99.9%)를 에탄올/물 혼합물에 9/1의 부피 비율로 용해하여 다양한 소금 용액(0.05 mol/L)을 제조하였다. 다원소 합성을 위해 서로 다른 염을 선택해 등몰량으로 혼합하였다. 이러한 용액을 100mL/cm²의 부하로 CNF 필름에 로딩한 다음 고온 가열 전에 실온에서 건조시켰다.

[0121] 전기 줄 가열에 의한 고온 합성은 아르곤 대기(P_{O2}: ~1ppm) 또는 제어된 산소 분압(높은 P_{O2}: 공기 중)에서 수행되었다. CNF 또는 카본 페이퍼 필름을 5mm × 20mm 크기로 잘라 은 페이스트를 사용하여 유리 슬라이드로 지지

된 구리 전극에 접촉한 다음 전류 공급 장치에 연결하였다. 상기 물질에 다양한 입력 전류를 가하면 고온으로 인해 발광이 발생하고, 고속 카메라로 이를 기록하여 샘플 온도를 측정하였다. 고온 가열(예를 들어, 50밀리초 동안 1500K) 후 주사 전자 현미경(SEM) 이미징을 통해 CNF에 균일한 고밀도 나노입자가 형성된 것을 확인할 수 있었다. 예를 들어, 가열 시간이 짧으면 입자 크기가 작아지고(예를 들어, 10ms 가열 펄스의 경우 8nm) 크기 분포가 좁아지며, 가열 시간이 길면 입자 크기가 커지고(예를 들어, 500ms 가열 펄스의 경우 40nm) 크기 분포가 넓어지는 등 합성 시간을 조정하여 입자 크기와 분포를 더욱 맞춤화할 수 있다.

[0122] 10-MEO-MgMn 나노입자의 주사 투과 전자 현미경(STEM) 원소 매핑을 통해 제조된 나노입자 전체에 10가지 원소가 명백한 원소 분리나 상 분리 없이 균일하게 혼합되어 있음을 확인하였다. 10개의 양이온 원소와 각각의 1가 산화물(unary oxides)은 다양한 양이온 반경(0.74-1.16 Å)과 결정 구조(예를 들어, 형석(fluorite), 루틸(rutile), 암염)을 포함하여 매우 다른 물리화학적 특성을 가지고 있어 기존 제조 기술에서는 단일-상 균질 혼합을 방지할 수 없다. 대조적으로, 상기 기재된 기술은 MEO 나노입자 형성을 위한 다중-원소 혼합을 촉진하는 동시에 가열 지속 시간이 충분히 짧아 입자의 거칠어짐과 상 분리를 방지할 수 있다. 따라서 이 고유한 고속 가열 기술과 상기에서 논의한 세 가지 MEO 합성 전략을 통해 벌크 물질(bulk materials)에서 관찰되지도 않고 반드시 안정적이지 않은 조정 가능한 조성물(1가에서 10가 혼합까지)을 가진 산화물 나노입자 라이브러리가 달성되었다.

[0123] 일련의 산화물 시스템 형성에서 각 열역학적 파라미터를 평가하기 위해 밀도 기능 이론(DFT) 계산을 수행하였다. 예를 들어, 해당 단위 산화물에서 2가(Zr, Ti) O_2 의 형성 온도는 2828K로 예측된 반면, 4가(Zr, Ce, Hf, Ti) O_2 는 단 1075K의 온도에서 단일-상 구조를 형성할 수 있었다. 이 결과는 단일-상 MEO 형성(온도-구동 혼합)을 위해서는 높은 온도가 필요하며, 구성 원소 수가 많은 고-엔트로피 시스템의 경우 더 낮은 형성 온도가 엔트로피-구동 혼합 효과가 있음을 나타낸다. 상기 계산된 (Zr, Ce, Hf, Ti) O_2 의 깃스 자유 에너지는 P_{O_2} 가 증가함에 따라 감소하여 물질의 산화 주도의 안정화를 나타낸다. 또한, 형성된 단일-상 MEO의 격자 왜곡과 다양한 분해 경로를 고려하여 합리적인 구조적, 화학적 안정성을 예측한 DFT 계산 결과도 확인할 수 있다. 따라서, 상기 DFT 결과를 통해 온도, 산화, 엔트로피가 단일 상 MEO의 형성에 중요한 역할을 한다는 것을 확인할 수 있다.

[0124] 동역학적으로 다중-원소 혼합의 동역학적 장벽을 극복하기 위해서는 높은 온도가 중요하지만, 온도가 너무 높으면 입자의 거칠어짐, 응집, 상 분리(예를 들어, 금속 불순물)와 같은 입자 열화를 유발할 수 있다. 실험적으로, (Zr, Ce, Hf, Ti, Mn, Co) O_{2-x} 의 경우, ~1200K의 낮은 합성 온도에서 CNF 기질에서 균일한 나노입자 형성이 관찰되지 않았다. 오히려 불충분한 반응으로 인해 테라스 모양의 산화물이 존재하였다. 반면, 상기 합성 온도를 1800K로 올리면 입자 성장 및 응집(> 80 nm)이 가속화되고 탄화 환원으로 인해 금속 불순물(예를 들어, Co)이 유입된다. 따라서, 최적화된 온도(~1500K)를 사용하여 CNF에서 균일한 MEO 나노입자를 합성할 수 있으며, 예를 들어 모든 원소를 혼합하기에 충분한 에너지를 제공하는 동시에 형성된 산화물이 뭉쳐 탄소와 반응하는 것을 방지한다.

[0125] 고온 합성 및 엔트로피 안정화로 인해 MEO 나노입자는 자연스럽게 우수한 열 안정성을 갖는다. 실험적으로, 상기 MEO의 구조적 안정성은 3가 산화물(Ce, Gd, Y) O_{2-x} , 4가 산화물(Zr, Ce, Hf, Ti) O_2 및 10가 산화물 10-MEO-MgMn 나노입자를 298K 이상에서 인시투 STEM(상기 샘플은 이미지를 촬영하기 전에 1시간 동안 각 온도에서 안정화되었다)에 의해 1073K까지 가열하여 관찰하였다. 1073K에서, 상기 10-MEO-MgMn 나노입자는 우수한 형태 및 크기 안정성을 나타내며 상분리 없이 균일한 혼합을 유지한다. 대조적으로, 3가 및 4가 산화물에 대한 3가 샘플 및 원소 분리에 대한 형태 및 크기의 변화가 관찰되었다. 상기 MEO의 열 안정성에 대한 이러한 실험 결과는 역장 시뮬레이션과 일치하며 우리의 10가 MEO 나노입자의 우수한 열 안정성을 나타내며, 이는 열역학적 및 동역학적 안정성을 모두 갖춘 높은 엔트로피 구조 때문일 수 있다.

[0126] 개시된 고-처리량 합성 방법은 예를 들어 주기율표의 대부분의 원소를 혼합하여 대규모 MEO 나노입자 라이브러리의 기초 설계 및 신속한 탐색을 가능하게 한다. 이러한 MEO 나노입자는 메탄 연소와 같은 촉매 응용 분야에 특히 유리할 수 있다. 기존의 화염 연소에 비해 메탄의 촉매 연소는 저온에서 연료의 완전한 산화를 안정화하면서 동시에 배출량을 감소(예를 들어, NO_x 배출 최소화)시킬 수 있다. 그러나, 이러한 반응에 통상적으로 사용되는 PdO_x 촉매는 나노입자의 소결 및 반응 동안 PdO_x 의 금속성 Pd로의 변형으로 인해 비활성화되는 문제가 있다. 따라서 성능과 안정성이 강화된 백금 기반 촉매를 개발하면 촉매 CH_4 연소 공정의 에너지 효율을 효과적으로 개선할 수 있다.

- [0127] 상기 MEO 촉매를 형성할 때 알칼리 금속, 3d-5d 전이 금속 및 귀금속 Pd와 같은 다른 그룹의 원소가 포함될 수 있으며, 예를 들어, 산화 환원 프로세스에서 전자의 이동을 촉진하고, 산화환원 능력을 향상시키고, 더 많은 산소 결합을 생성하고, CH₄를 활성화하는 것과 같은 뚜렷한 촉매 기능을 제공한다. MEO 촉매는 상기 기재된 고온 합성 방법을 사용하여 각 촉매에 ~2wt.%의 산화물 로딩을 사용하여 제조하였다. 단일-원소 PdO_x 나노입자도 유사한 Pd 로딩으로 합성되었으며 이 연구에서 대조군으로 사용되었다. 제1 단계에서 탄소 종이에 지지된 4-MEO(X,Y)_{0.6}Mg_{0.3}Pd_{0.1}O_x(여기서 X와 Y는 서로 다른 금속 원소를 나타냄) 나노입자를 CH₄ 연소용 촉매로 스크리닝하고 PdO_x 대조군 샘플과 비교하였다.
- [0128] 상기 촉매 활성은 가스 시간당 공간 속도(gas hourly space velocity, GHSV)가 10,800 L/(g_{Pd} h)인 플러그 흐름 반응기를 사용하여 573-973K에서 체계적으로 측정되었으며 공급 가스에 대해 5 vol% CH₄ 및 20 vol% O₂, N₂에 의해 균형을 이룬다. 베어 탄소 종이 기질(bare carbon paper substrate)은 열중량 분석(TGA) 측정에 의해 973K 이하의 온도에서 공기 중에서 열화되지 않고 추가로 CH₄ 연소에 대해 불활성인 것으로 확인되었다. 모든 4-MEO 촉매의 경우, 상기 반응 시작 온도는 ~623K였으며, CH₄ 전환율은 반응 온도에 따라 증가하였다. 스크리닝된 4-MEO 촉매 중에서 (Zr,Ce)_{0.6}Mg_{0.3}Pd_{0.1}O_x가 최고의 성능(~823K에서 100% 전환)을 나타냈으며, 이는 대조군 PdO_x(823K에서 74% 전환)보다 훨씬 더 활성이다.
- [0129] 제2 단계에서는 4-MEO(예를 들어, (Zr,Ce)_{0.6}Mg_{0.3}Pd_{0.1}O_x) 중에서 스크리닝한 후에 3차원-5차원 전이 금속 중 8가지 상이한 원소를 (Zr,Ce)_{0.6}Mg_{0.3}Pd_{0.1}O_x에 추가하여 (Zr,Ce)_{0.6}(Z)_{0.1}5Mg_{0.1}5Pd_{0.1}O_x(Z = La, Y, Hf, Ti, Cr, Mn, Fe 및 Cu)의 조성을 가진 일련의 5-MEO를 구성한다. 상기 5-MEO 샘플의 촉매 활성을 623K에서 측정하고 4-MEO (Zr,Ce)_{0.6}Mg_{0.3}Pd_{0.1}O_x와 비교하였다. Z = La, Y, Hf, Ti, Cr, Mn일 때, 이러한 5-MEO는 (Zr,Ce)_{0.6}Mg_{0.3}Pd_{0.1}O_x보다 성능이 뛰어났으며 Fe와 Cu를 추가하면 독성 효과가 관찰되었다. 마지막으로, 제2 단계에서 스크리닝된 6가지 원소(예를 들어, La, Y, Hf, Ti, Cr, Mn)를 가장 성능이 좋은 (Zr,Ce)_{0.6}Mg_{0.3}Pd_{0.1}O_x(4-MEO-Pd)와 결합하여, MEO 촉매 중 엔트로피가 가장 높은 10가 산화물 (Zr,Ce)_{0.6}(Mg,La,Y,Hf,Ti,Cr,Mn)_{0.3}Pd_{0.1}O_{2-x} (10-MEO-PdO)가 합성되었다.
- [0130] 촉매 메탄 연소는 대기압에서 고정된-베드 유동 반응기에서 수행되었다. 개시된 고온 전략을 사용하여 탄소 종이 또는 Al₂O₃ 코팅 탄소 종이 위에 ~2 wt%의 10가 산화 나노입자를 형성하였다. 사용된 탄소 종이는 먼저 이산화탄소 대기에서 1173K에서 180분 동안 활성화되었다. 탄소 종지와 Al₂O₃ 코팅 탄소 종지는 973 K까지 안정적인 추가를 확인하였다. 대조 PdO_x 샘플의 경우, 상기 함침 방법(impregnation method) (예를 들어, 전구체를 먼저 탄소 종지에 로딩한 다음 샘플을 공기 대기가 있는 용광로에서 열-처리(3 K/min, 773 K, 120분)하여 동일한 Pd 로딩을 가진 입자를 준비)을 통해 동일한 Pd 로딩을 가진 입자를 제조하였다. 예를 들어, 50mg의 촉매(예를 들어, 산화물 로딩이 2 wt.%인 탄소 종이)를 마이크로 플로우 석영 반응기(microflow quartz reactor) (내경 7 mm)에 로딩하였다. 상기 촉매 베드(catalyst bed)는 반응기의 석영 울 플러그 사이에 배치되었다. 상기 촉매는 N₂(20 mL/min) 하에서 5 K/min의 속도로 473 K, 523 K 또는 573 K로 가열된 다음 가스 흐름이 반응물 공급(18 mL/min, 공간 속도 = 10,800 L (g_{pd} h)⁻¹ 또는 180 mL/min, 공간 속도 = 108,000 L (g_{pd} h)⁻¹)으로 전환되었다. 상기 반응물, CH₄(99.99%) 및 O₂(99.999%)는, N₂를 저울로 사용하여 CH₄:O₂ 몰 비율이 1:4인 보정된 질량 유량 제어기를 사용하여 반응기에 공동 공급하였다.
- [0131] 물이 존재하는 상태에서 촉매 성능을 테스트하기 위해, 303K에서 유지되는 증기 발생기를 사용하여 가스 공급에 ~4% H₂O를 첨가하였다. 상기 반응 온도는 473 K, 523 K, 또는 573 K 내지 973 K까지 단계적으로 높였으며, 전환이 일정해질 때까지 각 온도에서 반응을 수행하였다. 상기 반응물의 전환과 생성물의 형성을 결정하기 위해 실리카 모세관 컬럼(silica capillary column)과 장벽 이온화 방전(BID) 검출기(barrier ionization discharge (BID) detector)가 장착된 가스 크로마토그래프를 사용하였다. 상기 반응기 배출구와 GC 샘플링 루프 입구 사이의 모든 라인은 제품 응축을 방지하기 위해 423K로 열-추적되었다. 메탄 전환은 다음과 같이 계산되었다:

$$\text{CH}_4\text{conversion}(\%) = \frac{[\text{CH}_4]_{\text{inlet}} - [\text{CH}_4]_{\text{outlet}}}{[\text{CH}_4]_{\text{inlet}}} \times 100$$

[0132] (3)

[0133] 상기 10-MEO-PdO는 도 7A에 나타난 바와 같이 다른 촉매(단일 PdOx, 4-MEO 및 5-MEO)에 비해 높은 촉매 활성을 보였으며, 673K에서 완전한 전환에 도달하였다. 대조군 9-MEO (Zr,Ce)_{0.66}(Mg,La,Y,Hf,Ti,Cr,Mn)_{0.34}O_{2-x} 샘플(Pd 없음)은 CH₄ 연소에 대해 훨씬 덜 활성적이었으며(예를 들어, 도 7B 참조), 이는 향상된 촉매 성능을 위해 10-MEO-PdO 샘플에서 Pd를 안정화하는 것이 중요하다는 것을 나타낸다.

[0134] 도 7C에 나타난 바와 같이, 648K(973K에서 촉매 반응 후)에서 PdOx, 최고 성능의 4-MEO-Pd 및 10-MEO-PdO의 촉매 안정성도 지속적으로 평가 및 비교하였다. 상기 10-MEO-PdO 촉매의 높은 촉매 활성은 100시간 후에도 눈에 띄는 저하 없이 매우 안정적이었으며, 4-MEO-Pd의 CH₄ 전환은 26시간 후 31%에서 20%로 감소하였다. 대조적으로, 상기 PdOx 제어의 CH₄ 전환은 훨씬 더 빠르게 감소하여 22시간 후에 비활성화되었으며, 이는 고온에서 작동하는 동안 PdOx가 금속 Pd로 환원되기 때문일 수 있으며, 이후 연장된 안정성 테스트 후 XRD를 통해 확인되었다. 상기 내구성 트렌드는 전체적으로 향상된 촉매 안정성에 대한 높은 엔트로피 구조에서 양이온 상태의 Pd를 안정화시킬 수 있는 엔트로피 효과((Zr,Ce)_{0.6}(Mg,La,Y,Hf,Ti,Cr,Mn)_{0.3}Pd_{0.1}O_{2-x} > (Zr,Ce)_{0.6}Mg_{0.3}Pd_{0.1}Ox > PdOx)의 장점을 추가로 확인시켜 준다. 원소 매핑을 통해 100시간 내구성 테스트 후에도 10가 산화물 10-MEO-PdO 촉매의 특성을 분석한 결과, 구조적 균질성에 거의 변화가 없는 것을 관찰할 수 있었다.

[0135] 가혹하고 실용적인 응용 분야에서 촉매에 추가로 스트레스를 주기 위해 10-MEO-PdO 촉매는 물(~4%)이 있는 상태에서 메탄 연소에 대해 평가되었다. 탄소 종이 기질은 습한 조건에서 탄소 에칭이 가속화되는 것을 방지하기 위해 얇은 Al₂O₃ 코팅(원자층 증착을 사용하여 증착됨)으로 보호되었다. 상기 10-MEO-PdO 촉매는 이러한 가혹한 조건에서도 불구하고 ~673K에서 완전한 CH₄ 전환의 높은 활성을 보여주었다. 특히, 108,000 L (g_{pd} h)⁻¹의 더 높은 GHSV는 동역학적으로 제어된 체제에서 안정성 평가가 수행되었음을 보장한다. 특히, 상기 10-MEO-PdO 샘플은 100시간 연속 작동 동안 두 경우 모두 안정적인 성능을 보여 촉매 고유의 안정성을 입증하였다.

[0136] ME-카바이드 나노입자(ME-Carbide Nanoparticles)

[0137] Mo₂C는 초기에 2-단계 고온 변형 동안 상세한 메커니즘을 연구하기 위한 모델 재료로 선택되었다. 상기 CNF 기질은 먼저 금속염 전구체로 균일하게 코팅된 정전 방사 방법(electrostatic spinning method)을 사용하여 준비되었다. 폴리아닐린(Mw > 15,000)을 N,N-디메틸포름아미드(N,N-Dimethylformamide)에 8 wt. %로 용해되었다. CNF 전구체는 정전 방사 방법(예를 들어, 15kV)으로 적당한 두께로 제조하였다. CNF 필름은 공기 중에서 280℃에서 6시간 동안 CNF 전구체를 활성화하고 Ar에서 1000℃에서 2시간 동안 탄화 공정을 거쳐 얻어졌다. TiCl₄, ZrCl₄, VCl₄, NbCl₅ 및 MoCl₅를 각각 0.05M 농도의 알코올에 용해시켰다. 5개의 동등물 용액을 혼합하고 100 μL/cm²의 면적 밀도로 CNF 기질에 부었다.

[0138] 상기 로딩된 CNF 기질은 줄 가열 장치(예를 들어, 열 충격 장치)로 옮겨졌다. 예를 들어, 건조 후, 전구체 염이 혼합된 1 x 0.5cm CNF 기질을 은 페이스트를 사용하여 두 개의 구리 테이프(유리 시트에 고정됨) 사이에 접착시켰다. 그런 다음 결과 장치를 글로브 박스로 옮기고, 구리 테이프의 반대쪽 끝을 와이어로 전류원에 연결하였다. MEO 나노입자(예를 들어, MoO₂ 중간 나노입자)는 55ms 열 충격 공정 후에 얻을 수 있다. 고속 열 감지 카메라(high-speed thermal sensing camera)를 사용하여 가열 설정에서 나오는 감지된 광 스펙트럼을 사용하여 온도 프로파일을 결정하였다(예를 들어, 흑체 복사(blackbody radiation) 기반). 상기 줄 가열 설정은 빠른 가열(예를 들어, 램프 속도(ramp rate) > 10⁴K/s) 및 냉각(예를 들어, 램프 속도 > 10⁵K/s) 속도를 활성화하여, 직경이 ~20nm인 초소형 MoO₂ 나노입자가 CNF 기질에 균일하게 분포되도록 하였다. 이러한 나노입자의 X-선 회절 패턴은 성공적인 합성을 암시하는 MoO₂ 상과 잘 일치하였다.

[0139] 제2 단계에서 CNF 기질 위의 MoO₂ 나노입자를 얇고 균일한 폴리머 층(예를 들어, 50 μL/cm² 폴리비닐피롤리돈(PVP)/알코올 용액(0.05 g/mL))으로 코팅하였다. 제2 고온 처리(예를 들어, 탄화)를 수행하여 CNF 기질에 지지

된 최종 ME-카바이드 나노입자를 생성하였다. 상기 CNF 기질에 인가되는 전류를 서서히 증가시켜 시스템 온도를 2000K까지 서서히 상승시켜 1분간 유지한 후, 전기 신호를 차단하여 상온으로 급냉시킨, 결과 상기 CNF 기질에 ME-카바이드 나노입자가 생성된다.

[0140] 동일한 MEO에서 ME-카바이드로의 변환 프로세스를 위해 Ar 공기에서 기존의 용광로 가열을 사용하여 제어 실험을 병렬로 수행하였다. 용광로 시스템 제한으로 인해, 달성된 최고 가열 속도는 20K/분이었고 최고 온도는 1273K였다. 따라서, 전체 프로세스는 상기 개시된 줄 가열 방법에 비해 ~4-5배 더 길었다. 용광로에 의한 긴 가열 시간과 느린 냉각 속도로 인해 ME-카바이드 입자가 심하게 응집되어 있는 것으로 나타났다. 대조적으로, 상기 기재된 줄 가열 기술을 사용하여 형성된 모든 ME-카바이드 나노입자는 ~15 nm의 균일한 크기를 갖고 CNF 기질 상에 견고하게 매립되었다. 상기 기질 상의 ME-카바이드 나노입자(예를 들어, Mo_2C)의 균일한 분포는 X선 회절에 의해 확인되었다. Mo_2C 에 더하여, TiC , ZrC , VC 및 NbC 와 같은 다른 1가 금속 카바이드 나노입자도 동일한 방식으로 우수한 재료 품질로 제조되었다. 고-엔트로피 카바이드(high-entropy carbide, HEC) 나노입자(예를 들어, $(\text{TiZrVNBMo})\text{C}_x$)는 예를 들어 금속 염 전구체의 혼합물을 CNF 기질 상에 로딩한 후, 2단계 줄 가열을 통해 상기에서 언급한 1가 탄화물과 유사한 방식으로 제조되었다(예를 들어, 도 3B 및 4C 또는 4D).

[0141] 상기 선택된 카바이드 성분 중 Mo_2C 는 촉매 활성 성분으로서 HER(수소 발생 반응) 및 OER(산소 발생 반응) 공정에서 우수한 성능을 나타냈으며, TiC , ZrC , VC 및 NbC 를 첨가하면 안정성 향상을 위해 엔트로피를 증가시킬 수 있다. 탄화 시, 투과 전자 현미경(TEM)에 의해 확인된 바와 같이 ~20nm의 직경을 갖는 균일하게 분포된 HEC 나노입자가 CNF 기질 상에 형성되었다. 상기 TEM 이미지는 또한 에칭 메커니즘(etching mechanism) (예를 들어, 상기 CNF가 폴리머 코팅에 추가하여 탄소 공급원 역할을 하는 경우)으로 인해 CNF 기질 내에 포함된 HEC 나노입자를 보여주었다. 고-엔트로피 산화물(HEO) 나노입자와 HEC 나노입자의 X선 회절 패턴을 수집하고 상전이를 확인하기 위해 비교하였다. 짧은 합성 시간(예를 들어, 55ms)에도 불구하고, 상기 얻어진 HEO 나노입자는 결정성이 매우 높았다. 탄화 후, $(\text{TiZrVNBMo})\text{O}_x$ 나노입자는 완전히 $(\text{TiZrVNBMo})\text{C}_x$ 나노입자로 변환됨을 확인하였다.

[0142] 각각의 줄 가열 단계 후, $\text{Mo } 3d$ 및 $\text{Zr } 3d$ 스펙트럼을 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)으로 수집하였다. MoO_x 의 229.7, 232.9 및 235.9eV 피크는 각각 Mo_{4+} , $\text{Mo}_{6+}/\text{Mo}_{4+}$ 및 Mo_{6+} 에 해당한다. 대조적으로, MoC_x 는 탄소에 의한 금속 환원으로 인해 각각 Mo_{2+} 및 $\text{Mo}_{2+}/\text{Mo}_{5+}$ 에 해당하는 228.8 및 231.9 eV에서 두 개의 뚜렷한 피크를 나타낸다. 유사한 결과가 $\text{Zr } 3d$ 에 대해 XPS에 의해 얻어졌으며, 여기서 179.7 eV의 피크는 두 번째 주를 가열 단계에서 탄화 동안 Zr_{4+} 가 Zr_{2+} 로 부분적으로 환원되었음을 나타낸다.

[0143] 상기 제조된 HEC 나노입자의 전기촉매로서의 안정성을 평가하기 위해 HER을 모델 반응으로 사용하였다. 상기 전기화학적 테스트는 상대전극이 탄소막대이고 Ag/AgCl 기준전극이 있는 0.5M H_2SO_4 에서 수행되었다. 상기 CNF 기질에 고정된 HEC 나노입자는 작업 전극으로 직접 사용할 수 있다. LSV(Linear Sweep Voltammetry) 곡선은 0.1V에서 피크가 나타날 때까지 5mV/s의 스캔 속도로 수행하고 실온에서 가역 수소 전극(reversible hydrogen electrode, RHE)에 전위를 수정하였다. 상기 안정성은 일정한 전위(예를 들어, ~10mA/cm²의 전류 밀도)에서 테스트되었다. 도 8a는 각각의 CNF 기질 상에 지지된 MoO_2 , Mo_2C 및 $(\text{TiZrVNBMo})\text{O}_x$ 나노입자의 결과를 나타낸다. 상기 테스트된 샘플 중, $(\text{TiZrVNBMo})\text{C}_x$ 는 10mA/cm²의 전류 밀도에서 140mV의 가장 낮은 과전압을 나타냈다. 상기 전류 밀도(current density)는 또한 1가 카바이드, 1가 산화물 및 HEO 대응물(counterparts)과 비교하여 200mV의 과전압에서 $(\text{TiZrVNBMo})\text{C}_x$ 에 대해 가장 높았다.

[0144] HEC 나노입자의 안정성을 평가하기 위해, 도 8b에 도시된 바와 같이 장시간 작동 시간으로 크로노암페로메트리(chronoamperometry)를 수행하였다. MoO_2 의 전류 밀도는 10시간 이내에 ~0mA/cm²로 빠르게 감소했으며, 이는 산화물에 일반적이다. 반면 $(\text{TiZrVNBMo})\text{C}_x$ 나노입자는 약 10 mA/cm²의 전류 밀도에서 250시간 동안 안정적으로 유지되었다. 이러한 우수한 안정성은 카바이드의 공유 결합, 고-엔트로피 안정화 효과 및 합성 시 기질 에칭 프로세스에 기인할 수 있다. 장기 HER 작업 후 HEC에 대한 TEM 이미지는 우수한 구조적 안정성을 추가로 확인하였다. CNF 기질의 나노입자는 250시간 작동 후에도 눈에 띄는 응집이나 분리 없이 균일하게 분산된 상태를 유지한다.

[0145] MEI 나노입자(MEI Nanoparticles)

- [0146] MEI 나노입자를 합성하기 위해, 탄소 기질에 원하는 금속염 전구체 조합/비율을 적재하고 기질에 적용된 전력을 조정하여 온도 및 가열/냉각 속도를 정밀하게 제어하면서 가열하였다. 특히, MEI 나노입자는 탄소화된 목재 기질에서 줄 가열에 의해 합성되었다. 예를 들어, 참피나무(예: 크기 $1.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$)는 공기 중에서 533K에서 6시간 동안 5K/분의 가열 속도로 처리한 다음 아르곤 흐름에서 1273K에서 6시간 동안 유지되어 탄화되었다. 상기 생성된 기질은 표면 결함을 도입하기 위해 6시간 동안 CO_2 흐름에서 1023K에서 추가로 활성화되었다.
- [0147] H_2PtCl_6 , PdCl_2 , HAuCl_4 , FeCl_3 , CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 , SnCl_2 와 같은 금속염 전구체를 에탄올(0.05 mol/L)에 제공하였다. 상기 전구체 용액(2가 PtFe, 5가 $\text{PtFe}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}/\text{Pt}_{1}\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}$ 및 8가 $\text{Pt}_{0.8}\text{Pd}_{0.1}\text{Au}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}$)을 혼합하였다. $\sim 800\text{ }\mu\text{L}/\text{cm}^2$ 의 로딩에서 마이크로피펫을 사용하여 탄소 기질에 분배된다. 상기 탄소 기질의 반대쪽 끝을 유리 슬라이드에 매달고 은 페이스트로 두 개의 구리 전극에 연결하였다. 그런 다음 전구체가 적재된 탄소 기질을 353K 오븐에서 6시간 동안 건조하고 줄 가열 방법에 직접 사용하였다. 예를 들어, 조정 가능한 전류 소스는 Ar로 채워진 글러브박스(Ar-filled glovebox) 내의 전구체-로드된 탄소 기질에 연결되었다. 상이한 지속 시간(0.05초, 0.5초, 1분 및 5분)을 갖는 전기 펄스를 탄소 기질에 적용하여 원하는 온도 및 가열 시간(예를 들어, 도 5B에 도시된 바와 같음)을 생성하여 MEI 나노입자를 합성하였다.
- [0148] 먼저, 예를 들어, 상 분리 없이 서로 상이한 원소를 혼합하기 위해 $\sim 1100\text{K}$ 에서 수십 밀리초 동안 금속 전구체를 가열하여 고용체(HEA) 나노입자를 합성하였다. 그런 다음 무질서에서 질서로의 상 전이는 나노입자의 성장 및/또는 응집을 방지하면서 동시에 무질서한 HEA 구조에서 질서 있는 단일-상 MEI 구성으로 원하는 전이를 완료하기에 충분한 제한된 시간인 ~ 5 분 동안 재료를 $\sim 1100\text{K}$ 로 빠르게 재가열하여 달성된다. 마지막으로, 상기 단일-상 MEI 구조와 작은 입자 크기($\sim 5\text{nm}$)는 상기 물질을 급속 냉각($\sim 10^4\text{K/s}$)하여 보존된다.
- [0149] 제안된 합성의 다양성을 입증하기 위해 2가, 5가 및 8가 금속 간 나노입자를 제조하고 주사 투과 전자 현미경(STEM), 원자 분해능 STEM 및 에너지 분산형 X선 분광법(EDX)으로 특성화하였다. PtFe 2가 및 $\text{Pt}(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1})$ 5가 금속간 나노입자는 작은 입자 크기와 각각 $5.4 \pm 0.8\text{ nm}$ 및 $4.4 \pm 0.5\text{ nm}$ 의 좁은 크기 분포를 나타낸다. 2가 PtFe 나노입자의 HAADF-STEM(high-angle annular dark-field STEM) 이미지는 L_{10} 금속간 구조의 전형인 Fe 및 Pt 컬럼의 교대 층(alternating layers)을 보여준다. 2가 PtFe 샘플의 정렬된 L_{10} 구조는 [1-10] 방향을 따라 정렬된 L_{10} 의 (001), (110) 및 (111) 면(facets)에 각각 상응하는 STEM 이미지에서 3.71, 2.73 및 $2.20\text{ }\text{\AA}$ 의 평면 간 간격으로부터 추가로 확인되었다.
- [0150] 마찬가지로, 2가 $\text{Pt}(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1})$ 나노입자는 Fe, Co, Ni, Cu 원자의 어두운 기둥과 Pt 원자의 밝은 기둥이 번갈아 가며 나타났다. 원자 해상도 EDX 매핑은 잘 정의된 Pt 원자가 하나의 하위-격자에 있는 반면, Fe, Co, Ni 및 Cu 원자는 다른 하위-격자에 균일하게 분포되어 있으며 둘 다 L_{10} 구조를 가지고 있음을 나타낸다. 상기 장착된 확장 X선 흡수 미세 구조(EXAFS)에 따르면 Fe-Pt(6)의 배위수는 Fe-Cu(1.2), Cu-Fe(1.0), Co-Ni(2.0) 및 Ni-Co(2)보다 훨씬 더 크다. 이러한 결과는 2가 금속 간 결합에서 Fe-Cu, Cu-Fe, Co-Ni 및 Ni-Co 결합이 국소화되어 정렬된 구조에서 2차원 층 결합으로 제한되는 반면, Fe-Pt 결합은 금속 간 3차원 구조에서 발생하는 L_{10} 구조에 따른 것이다.
- [0151] 5원 MEI 나노입자는 또한 다른 금속 간 구조(예를 들어, $(\text{Pt}_{0.8}\text{Au}_{0.1}\text{Pd}_{0.1})_3(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})$ 의 L_{12} 상)뿐만 아니라 다른 원소 비율로 합성되어 가능한 금속 간 물질의 범위를 넓힐 수 있는 이 급속/제한 가열 방법의 잠재력을 보여준다. 마지막으로, 8가 $(\text{Pt}_{0.8}\text{Pd}_{0.1}\text{Au}_{0.1})(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Sn}_{0.1})$ 나노입자도 합성되어 (001), (110) 및 (111) 평면이 각각 3.73, 2.76 및 $2.34\text{ }\text{\AA}$ 의 간격을 가지며(예를 들어, 도 2D-2F의 STEM 이미지에 나타난 바와 같이) L_{10} 금속 간 구조를 형성한다. 따라서, 무질서에서 질서로의 전이에 기반한 개시된 프로세스는 다중 원소(예를 들어, 최대 8개)뿐만 아니라 상이한 원소 비율 및 다양한 금속 간 구조를 갖는 나노 스케일 MEI의 합성을 가능하게 한다.
- [0152] 대조적으로, 기존의 방법을 통해 상 분리 없이 나노 크기의 MEI를 합성하는 것은 매우 어렵다. 대조군으로서, $\text{Pt}_{0.8}\text{Pd}_{0.1}\text{Au}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Sn}_{0.1}$ 나노입자는 통상적인 어닐링(예를 들어, $\sim 1100\text{K}$, 3시간)에 의해 제조되었다. 이러한 8가 나노입자는 STEM 이미징 및 XRD에 따라 원하는 원자 순서 없이 상 분리된 이중 구조를 형성하는 것

으로 밝혀졌다. 상 분리는 전통적인 어닐링의 느린 가열/냉각 속도로 인해 8가 $Pt_{0.8}Pd_{0.1}Au_{0.1}Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Sn_{0.1}$ 나노입자의 큰 입자 크기와 분포($\sim 76.2 \pm 4.2$ nm)가 개시된 기술로 합성한 MEI 나노입자(~ 5 nm)와 달라지기 때문에 발생한다. 따라서, 상기 기재된 기술을 사용함으로써만 상 분리를 피할 수 있으며, 이는 이미 구성 원소가 잘 혼합된 HEA 나노입자로 MEI 나노입자를 시작함으로써 적어도 부분적으로 가능해진다. 상기 기술의 제한된 가열 시간은 또한 MEI 나노입자를 성공적으로 생산하기 위해 입자 성장을 방지 하면서 무질서에서 질서로의 전이를 가능하게 한다.

[0153] MEI 형성을 가능하게 하는 무질서에서 질서로의 상 전이를 추가로 조사하기 위해 다양한 시간 동안 $\sim 1100K$ 에서 가열하여 5가 $Pt(Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1})$ 샘플 어레이를 합성하였다. 그런 다음 XRD를 수행하여 주문 정도를 특성화 하였다. 계산된 가상 XRD 패턴에 따르면, 24.2° 에서 (001) 및 33.4° 에서 (110)의 회절 피크는 $Pt(Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1})$ 의 이상적인 $L1_0$ 금속 간 구조의 초격자 피크이다. 이러한 피크의 강도를 기반으로, 상기 식 (2)에 정의된 대로 LRO 매개변수를 사용하여 서로 다른 5가 샘플의 정렬 정도를 정량화할 수 있다. 0.05초의 줄 가열로 만든 샘플에 대해 초격자 회절 피크가 관찰되지 않았으며, 이는 짧은 가열 시간이 $Pt_1Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}$ 에 대해 무질서에서 질서로의 상 전이를 유도할 수 없음을 시사한다. 상기 가열 시간이 0.5 초에서 5분으로 증가함에 따라 $L1_0$, (001) 및 (110)의 특징적인 회절 피크가 점차 강해졌다. 그 결과, LRO는 도 9a에 나타난 바와 같이 10%(0.5초)에서 60%(1분)로, 최종적으로 $\sim 100\%$ (5분)로 증가하였다. 도 9b에 도시된 바와 같이, 5가 $Pt(Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1})$ MEI의 XRD 결과의 리트벨드(Rietveld) 정제는 또한 5분 동안 가열된 샘플의 완전히 정렬된 $L1_0$ 금속 간 구조의 형성을 나타내며, 여기서 Co, Ni, Cu 및 Fe 원소는 하나의 하위-격자를 차지하고 Pt는 다른 하위-격자를 차지한다.

[0154] 이 무질서에서 질서로의 전이 과정(0.5초에서 5분)은 서로 다른 가열 기간 동안 $\sim 1100K$ 에서 합성된 5가 $Pt(Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1})$ MEI 나노입자의 STEM 이미징과도 일치하며, (도 9C-9E에 나타냄), 무질서한 HEA 나노입자 구조가 ~ 5 분의 가열 과정에 걸쳐 MPEI 구조로 변환됨을 보여준다. 비혼화성 원소로 구성된 단일-상 MPEI로의 무질서에서 질서로의 상 전이는 나노스케일에서만 달성될 수 있다. 5가 $Pt(Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1})$ 나노입자의 경우, 완전히 정렬된 $L1_0$ 구조(LRO = 100%)가 4~5nm의 입자에서 얻어질 수 있다. 그러나, 더 큰 입자의 경우 LRO는 입자 합성 방법에 관계없이 입자 크기에 따라 감소한다(도 5D에 나타냄). 상기 입자 크기가 ~ 60 nm 이상으로 증가하면 입자는 STEM 및 EDX에 의해 확인된 바와 같이 무질서하거나 다른 상 분리된 이중 구조를 나타낸다.

[0155] 서로 다른 크기의 나노입자에 대한 몬테카를로(MC) 시뮬레이션(Monte Carlo (MC) simulations)을 수행하고 LRO 변화를 $1100K$ 에서 MC 단계(반응 시간에 해당)의 함수로 추적하여 나노 스케일에서의 전이를 더 잘 이해하였다. 3.1nm 및 4.6nm 크기의 입자의 LRO는 MC 단계에 따라 증가하다가 3×10^7 단계 내에서 모두 $\sim 100\%$ 에 도달하며, 이는 두 입자가 시뮬레이션 진행의 이 시점에서 무질서에서 질서로 상 전이가 완료되었음을 의미한다. 그러나 크기가 7.7nm인 입자의 경우 3×10^7 시뮬레이션 단계 후에 부분적인 무질서에서 질서로의 전이(LRO = 40%)만 달성할 수 있다. 상기 시뮬레이션된 가장 큰 입자는 10.8nm였으며, 동일한 수의 MC 시뮬레이션 단계 후에 LRO가 5%로 훨씬 더 낮았다. 이러한 발견은 XRD(예를 들어, 도 5C) 및 STEM을 사용한 실험적 관찰과 일치하며, 완전한 무질서에서 질서로의 상 전이가 주로 초소형 나노입자(< 5 nm)에서 달성되고 안정화된다.

[0156] 임의의 특정 이론에 얽매이지 않고 무질서에서 질서로의 전이에 대한 크기 효과는 표면 에너지의 차이에 기인할 수 있다. 예를 들어, MEI는 더 강한 원자-원자 상호작용을 형성하기 때문에 MEI는 HEA보다 표면 에너지가 낮을 수 있다. 작은 나노입자의 상대적인 표면적이 크기 때문에, MEI와 HEA 작은 나노입자 사이의 표면 에너지 차이(~ 5 nm)는 무질서에서 질서로의 전이를 추진하는 데 중요한 역할을 할 수 있다. 더 큰 입자(예를 들어, 10-20nm)는 무질서에서 질서로의 전이를 완료하기 위해 더 높은 에너지 장벽을 극복해야 할 수도 있다. 5 nm보다 상당히 큰 입자의 경우(예를 들어, 150 nm) 이러한 큰 에너지 장벽은 완전히 정렬된 MEI의 형성을 방해할 수 있다. 무질서에서 질서로의 전이는 열역학적으로 선호되어 상-안정화 MEI 나노입자(phase-stable MEI nanoparticles)를 형성할 수 있다. 4~5nm 크기의 MEI 나노입자의 낮은 엔탈피는 5가 및 8가 MEI와 그에 상응하는 무질서한 HEA 시작 물질에 대해 고온 산화물 용융 낙하 용액 열량계(high-temperature oxide melt drop solution calorimetry)를 수행하여 확인하였다. 열량계 측정에 따르면, 5가 HEA에서 MEI로의 엔탈피 변화는 $Pt(Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1})$ 화학식 당 $-0.20eV$ 였고, 8가 HEA에서 MEI로의 엔탈피 변화는 $(Pt_{0.8}Pd_{0.1}Au_{0.1})(Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Sn_{0.1})$ 화학식에 따라 $-0.32eV$ 였으며, 정렬된 MEI가 열역학적으로 선호됨을 나

타낸다.

[0157] 무질서에서 질서로의 상 전이는 1100 K에서 5가 Pt(Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}) 나노입자의 원자 배열에 대한 MC 모델링을 통해 추가로 시뮬레이션되었으며, 이는 다른 금속 간 전이 과정과 유사하게 무질서한 HEA 출발 물질의 원자가 확산하여 질서 있는 MEI를 형성하는 것으로 나타났다. 전이하는 동안 5가 MEI의 형성 엔탈피(ΔH)는 스핀-궤도 결합(spin-orbit coupling)을 통한 강한 상호 작용과 비-귀금속 3d와 귀금속 5d 상태 간의 혼성화에 의해 크게 감소한다. MC 모델링에 따르면, 엔탈피가 감소하면 넓은 온도 범위(~273-1500K)에서 MEI(G_0)의 깃스 자유 에너지가 HEA(G_d) 샘플(동일한 5가 조성물 PtFe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1} 기준)보다 낮게 나타난다, 1500K 이하의 온도(금속염의 분해 온도 이상)에서는, 상기 MEI의 낮은 엔탈피가 깃스 자유 에너지를 지배하므로 $G_0 < G_d$ 가 된다. 따라서, 상기 합성 온도(~1100K)에서, 무질서에서 질서로의 전이가 열역학적으로 선호되고($\Delta G_{d \rightarrow 0} = G_0 - G_d < 0$), 실온에서 정렬된 MEI는 열역학적으로 안정한 상이다.

[0158] 무질서에서 질서로의 전이를 완료하면, 상기 초소형 MEI 나노입자는 5가 Pt(Fe_{0.7}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}) MEI 나노입자인 시투 가열하고 동시에 STEM으로 상 변화를 모니터링하여 입증된 바와 같이 우수한 상 안정성을 나타낼 수 있다. 줄 가열에 의해 합성된 5가 MEI 나노입자는 ~1100K에서 13분의 추가 가열 후에도 완전히 정렬된 구조를 나타내었다. 상기 나노입자는 ~1100K에서 47분 동안 유지되었지만 여전히 상 변화가 관찰되지 않았으며, 이는 MEI 나노입자의 열적 안정성을 나타낸다. 대조적으로, ~1100K에서 2가 PtFe 나노입자(~5nm)는 규칙적인 금속간 구조(14분)를 나타내었지만, 점진적으로 무질서한 합금(60분)으로 변형되어 2가 금속 간 화합물에 비해 MEI의 우수한 열 안정성을 나타낸다.

[0159] 에탄올 산화 반응(EOR)의 전기 촉매로 사용하기 위해 케젠블랙 탄소 지지체(Ketjenblack carbon support) (도 S22)에 (Pt_{0.8}Pd_{0.1}Au_{0.1})(Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Sn_{0.1})의 8가 MEI 나노입자를 제조하였다. EOR은 도 9F의 연료 전지(900)와 같은 직접 알코올 연료 전지에서 핵심 반응이다. 특히, 상기 연료 세포(900)는 그 위에 가스 확산층(904)을 갖는 애노드(anode) (902), 캐소드(cathode) (910), 및 애노드(902)와 캐소드(910) 사이에 배치된 양성자 교환막(proton exchange membrane, PEM)(908)을 포함한다. 상기 PEM(908)은 예를 들어 8가 MEI 나노입자의 촉매 구조를 포함하는 촉매 층(906)을 추가로 포함할 수 있다. 에탄올은 PEM(908)의 애노드 측의 입구 흐름(912)을 통해 애노드(902)에서 산화되어 CO₂의 출구 흐름(914)을 형성한다. 동시에, 산소는 PEM(908)의 캐소드 측의 입구 흐름(916)을 통해 캐소드(910)에서 환원되어 H₂O의 출구 흐름(918)을 형성한다. 양성자는 PEM(908)을 통해 수송되고, 전자는 외부 회로(미도시)를 통해 애노드(902)에서 캐소드(910)로 수송되어 부하에 전력을 공급한다.

[0160] 그러나 EOR은 높은 표면적, 조정 가능한 조성 및 양호한 안정성을 갖는 효율적인 촉매를 필요로 하며, 이러한 특징은 애노드 촉매(906)로서 8가 MEI 나노입자((Pt_{0.8}Pd_{0.1}Au_{0.1})(Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Sn_{0.1}))를 사용함으로써 가능해질 수 있다. 도 9G는 (Pt_{0.8}Pd_{0.1}Au_{0.1})(Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Sn_{0.1}) MEI 나노입자, 2가 PtFe 금속 간 나노입자, 및 1M KOH 및 1M EtOH에서 테스트된 상업용 Pt/C 촉매에 대한 결과적인 EOR 정전압(CV) 곡선을 보여준다. 도 9G에 도시된 바와 같이, MEI 나노입자는 2가 PtFe 금속 간 화합물 및 상업적 Pt/C 촉매보다 각각 8배 및 12배 더 높은 개선된 EOR 활성을 나타낸다. 게다가, 상기 8가 MEI 나노입자는 장기간 촉매 작동 중에 우수한 내구성을 나타내며, 이는 재료의 다원소 구성, 정렬된 금속간 구조 및 나노 크기에 기인할 수 있다.

[0161] 기재된 기술의 추가적인 실시예

[0162] 기재된 주제의 전술한 구현을 고려하여, 본 출원은 하기에 열거된 항목에서 추가적인 실시예를 기재한다. 항목의 하나의 특징이 분리되어 있거나 상기 항목의 둘 이상의 특징이 결합되어 있다는 점에 유의해야 하며, 선택적으로, 하나 이상의 추가 항목의 하나 이상의 특징과 조합하여 본 출원의 개시 범위 내에 속하는 추가 실시예가 있다.

[0163] 항목 1. 하나 이상의 다중-원소 화합물(multi-element compound, MEC) 나노입자를 포함하는 구조로서, 각 MEC 나노입자는 하나 이상의 원소(element)를 포함하는 복수의 사이트를 가지며, 각 사이트(site)는 화합물 나노입자의 적어도 하나 이상의 다른 사이트와 화합물 결합을 형성하며,

[0164] 여기서, 하나 이상의 화합물 결합은 공유 결합, 이온 결합, 금속 결합 또는 전술한 것들의 임의의 조합을 포함하며,

- [0165] 각 MEC 나노입자는 적어도 3개 이상의 상이한 원소로 형성된 것을 포함하는 구조.
- [0166] 항목 2. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 1에 있어서, 상기 각 MEC 나노입자는 최대 단면-치수가 25nm이하인 것을 특징으로 하는 구조.
- [0167] 항목 3. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 1 내지 항목 2 중 어느 하나에 있어서, 상기 하나 이상의 MEC 나노입자는 다중-원소 산화물 나노입자(multi-element oxide nanoparticle), 다중-원소 탄화물 나노입자(multi-element carbide nanoparticle), 다중-원소 금속간 나노입자(multi-element intermetallic nanoparticle), 다중-원소 질화물 나노입자(multi-element nitride nanoparticle), 다중-원소 비정질 유리 나노입자(multi-element amorphous glass nanoparticle), 다중-원소 이붕화물 나노입자(multi-element diboride nanoparticle), 다중-원소 인화물 나노입자(multi-element phosphide nanoparticle), 다중-원소 황화물 나노입자(multi-element sulfide nanoparticle), 다중-원소 칼코게나이드 나노입자(multi-element chalcogenide nanoparticle), 다중-원소 실리사이드 나노입자(multi-element silicide nanoparticle), 또는 전술한 것들의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.
- [0168] 항목 4. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 1 내지 항목 3 중 어느 하나에 있어서,
- [0169] 기질을 추가로 포함하며,
- [0170] 상기 하나 이상의 MEC 나노입자는 기질의 하나 이상의 표면에 형성되고, 하나 이상의 MEC 나노입자는 기질의 하나 이상의 표면에 결합되거나, 또는 둘 다에 결합되는 기질인 것을 특징으로 하는 구조.
- [0171] 항목 5. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 4에 있어서, 상기 기질은 탄소 나노 섬유(carbon nanofiber (CNF)), 탄소 나노 튜브(carbon nanotube (CNT)), 메조 다공성 탄소 분자 체(mesoporous carbon molecular sieve (CMK)), 탄소 종이(carbon paper), 탄소 펠트(carbon felt), 탄소 블랙 파우더 또는 입자(carbon black powder or particle), 흑연 분말 또는 입자(graphite powder or particle), 그래핀(graphene), 탄화된 목재(carbonized wood), 반도체(semiconductor), 섬유(textile), 금속(metal), 유전체(dielectric), 산화물(oxide), 또는 전술한 것의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.
- [0172] 항목 6. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 1 내지 항목 5 중 어느 하나에 있어서, 상기 적어도 하나 이상의 MEC 나노입자는 다중-원소 산화물(multi-element oxide (MEO)) 나노입자를 포함하고, 상기 MEO 나노입자는 단일 균질 상(single homogenous phase)에서 적어도 3개 이상의 양이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.
- [0173] 항목 7. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 6에 있어서, 제6항에 있어서, 상기 MEO 나노입자는 단일 균질 상에서 5개 이상의 양이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.
- [0174] 항목 8. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 6 내지 항목 7 중 어느 하나에 있어서, 상기 MEO 나노입자는 암염(rock-salt), 스피넬(spinel), 루틸(rutile), 형석(fluorite), 텅스텐 브론즈(tungsten bronze), 및 페로브스카이트(perovskite)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 결정구조를 갖는 것을 특징으로 하는 구조.
- [0175] 항목 9. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 6 내지 항목 8 중 어느 하나에 있어서, 상기 MEO 나노입자를 형성하는 적어도 3개 이상의 양이온은 Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Gd, Hf, Ir, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Pb, Pd, Pr, Sm, Sn, Sr, Ta, Ti, V, Y, Zn, 및 Zr으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 구조.
- [0176] 항목 10. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 6 내지 항목 9 중 어느 하나에 있어서, 상기 적어도 3개 이상의 양이온은 적어도 하나 이상의 전이 금속(transition metal) 및 적어도 하나 이상의 귀금속(noble metal)을 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.
- [0177] 항목 11. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 6 내지 항목 10 중 어느 하나에 있어서, 상기 MEO 나노입자는 Pd를 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.
- [0178] 항목 12. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 6 내지 항목 11 중 어느 하나에 있어서, 상기 MEO 나노입자는 $(\text{Zr,Ce})_{0.6}(\text{Mg,La,Y,Hf,Ti,Cr,Mn})_{0.3}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_{2-x}$ 의 화학식을 갖는 10가 산화물이며, 여기서 x는 산소 공공(oxygen vacancy)을 나타내는 것을 특징으로 하는 구조.
- [0179] 항목 13. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 6 내지 항목 11 중 어느 하나에 있어서, 상기 MEO 나노입

자는 (Zr,Ce,Hf,Ti,La,Y,Gd,Ca,Mg,Mn)O_{2-x}의 화학식을 갖는 탈원소 사화물이며, 여기서 x는 산소 농극을 나타내는 것을 특징으로 하는 구조.

- [0180] 항목 14. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 6 내지 항목 13 중 어느 하나에 있어서, 상기 MEO 나노입자는 13.5 J/mol/K 이상의 구성 엔트로피를 갖는 것을 특징으로 하는 구조.
- [0181] 항목 15. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 6 내지 항목 14 중 어느 하나에 있어서, MEO 나노입자의 적어도 일부에 형성되고 이를 둘러싸는 코팅(coating)을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.
- [0182] 항목 16. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 15에 있어서, 상기 코팅은 C, O 및 H를 포함하는 폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.
- [0183] 항목 17. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 15 내지 항목 16 중 어느 하나에 있어서, 상기 코팅은 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol) (PVA), 폴리비닐피롤리딘(polyvinylpyrrolidone) (PVP), 폴리비닐리덴 디플루오라이드(polyvinylidene difluoride) (PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene) (PTFE), 또는 전술한 것의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.
- [0184] 항목 18. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 1 내지 항목 17 중 어느 하나에 있어서, 상기 하나 이상의 MEC 나노입자 중 적어도 하나 이상은 다중-원소 간 금속(MEI) 나노입자를 포함하고, 상기 MEI 나노입자는 단일 상에서 적어도 3개 이상의 금속 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.
- [0185] 항목 19. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 18에 있어서, 상기 MEI 나노입자는 약 4-6 nm의 최대 단면적 치수를 갖는 것을 특징으로 하는 구조.
- [0186] 항목 20. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 18 내지 항목 19 중 어느 하나에 있어서, 상기 MEI 나노입자는 제1 및 제2 하위-격자(sub-lattices)를 가지며, 상기 적어도 3개 이상의 금속 원소 중 하나는 상기 제1 하위-격자에 분포되고, 상기 적어도 3개 이상의 금속 원소 중 다른 하나는 상기 제2 하위-격자에 분포되는 것을 특징으로 하는 구조.
- [0187] 항목 21. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 20에 있어서, 상기 제1 하위-격자는 귀금속 원자의 무작위 분포를 가지며, 상기 제2 하위-격자는 비-귀금속 원자의 무작위 분포를 가지는 것을 특징으로 하는 구조.
- [0188] 항목 22. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 18 내지 항목 21 중 어느 하나에 있어서, 상기 MEI 나노입자는 기하학적으로 닫힌-패킹 상(geometrically closed-packed phase) 또는 위상학적으로 닫힌-패킹 상(topologically closed-packed phase)을 갖는 것을 특징으로 하는 구조.
- [0189] 항목 23. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 22에 있어서, 상기 기하학적으로 닫힌-패킹 상은 $L1_0$, $L1_1$, $L1_2$, 또는 B_2 의 격자 구조를 포함하고, 상기 위상학적으로 닫힌-패킹 상은 레이크 상(Laves phase), σ 상(σ phase), 또는 μ 상(μ phase)을 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.
- [0190] 항목 24. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 18 내지 항목 23 중 어느 하나에 있어서, 상기 MEI 나노입자는 5개 이상의 금속 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.
- [0191] 항목 25. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 18 내지 항목 24 중 어느 하나에 있어서, 상기 MEI 나노입자는 (Pt_{0.8}Pd_{0.1}Au_{0.1})(Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.1}Cu_{0.1}Sn_{0.1})의 화학식을 갖는 8가 나노입자인 것을 특징으로 하는 구조.
- [0192] 항목 26. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 18 내지 항목 25 중 어느 하나에 있어서, 상기 MEI 나노입자는 적어도 90% 이상의 장거리 정렬(long-range ordering (LRO))을 나타내는 것을 특징으로 하는 구조.
- [0193] 항목 27. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 18 내지 항목 26 중 어느 하나에 있어서, 상기 MEI 나노입자는 약 100%의 LRO를 나타내는 것을 특징으로 하는 구조.
- [0194] 항목 28. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 1 내지 항목 27 중 어느 하나에 있어서, 상기 하나 이상의 MEC 나노입자 중 적어도 하나 이상은 다중-원소 탄화물 나노입자(multi-element carbide nanoparticle)를 포함하고, 상기 다중-원소 탄화물 나노입자는 단일 균질 상(single homogenous phase)에 탄소 및 적어도 3개 이상의 금속 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.
- [0195] 항목 29. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 28에 있어서, 상기 다중-원소 탄화물 나노입자는 단일 균질 상에서 5개 이상의 금속 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.

- [0196] 항목 30. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 28 내지 항목 29 중 어느 하나에 있어서, 상기 다중-원소 탄화물 나노입자를 형성하는 적어도 3개 이상의 금속 원소는 Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Gd, Hf, Ir, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Pb, Pd, Pr, Sm, Sn, Sr, Ta, Ti, V, Y, Zn, 및 Zr으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 구조.
- [0197] 항목 31. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 28 내지 항목 30 중 어느 하나에 있어서, 상기 다중-원소 탄화물 나노입자는 $(\text{TiZrVNbMo})\text{C}_x$ 의 화학식을 갖는 5가 탄화물인 것을 특징으로 하는 구조.
- [0198] 항목 32. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 1 내지 항목 31 중 어느 하나에 있어서, 상기 구조는 열 화학 반응 또는 전기화학 반응에서 촉매로 사용하기 위해 구성되는 것을 특징으로 하는 구조.
- [0199] 항목 33. (a) 복수의 금속 염 전구체를 기질에 제공하는 단계로서, 상기 복수의 금속 염 전구체 중 적어도 하나 이상은 0를 포함하고, 상기 복수의 금속 염 전구체는 적어도 3개 이상의 상이한 금속 원소를 포함하는 단계;
- [0200] (b) 상기 기질은 적어도 10^4 K/s 이상의 제1 가열 속도로 초기 온도에서 제1 온도로 가열하는 단계;
- [0201] (c) 제1 온도에서 제1 기간 동안 상기 기질을 유지하는 단계; 및
- [0202] (d) 제1 기간의 끝에서, 상기 기질을 적어도 10^5 K/s 이상의 제1 냉각 속도로 제1 온도에서 제2 온도로 냉각하는 단계를 포함하는 방법으로서,
- [0203] 상기 초기 온도 및 제2 온도는 500K 미만이고,
- [0204] (b)의 가열하는 단계, (c)의 유지하는 단계 및 (d)의 냉각하는 단계는 상기 기질 상의 금속 염 전구체가 하나 이상의 다중-원소 산화물(multi-element oxide, MEO) 나노입자로 변환되도록 하고, 각각의 MEO 나노입자는 단일 균질 상에서 0 및 적어도 3개의 금속 원소를 포함하는 방법.
- [0205] 항목 34. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 33에 있어서, 상기 초기 온도, 제2 온도 또는 둘 모두는 약 290-300K인 것을 특징으로 하는 방법.
- [0206] 항목 35. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 33 내지 항목 34 중 어느 하나에 있어서, 상기 제1 온도는 1400K 내지 1600K의 범위이고, 제1 시간은 약 50-55 ms인 것을 특징으로 하는 방법.
- [0207] 항목 36. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 33 내지 항목 34 중 어느 하나에 있어서, 상기 제1 온도는 1200K 내지 1400K의 범위이고, 제1 시간은 약 200 ms인 것을 특징으로 하는 방법.
- [0208] 항목 37. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 33 내지 항목 36 중 어느 하나에 있어서, 상기 (b)의 가열하는 단계, (c)의 유지하는 단계 및 (d)의 냉각하는 단계는 희귀가스(noble gas)의 대기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0209] 항목 38. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 37에 있어서, 상기 희귀가스는 Ar을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0210] 항목 39. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 33 내지 항목 38 중 어느 하나에 있어서, 상기 복수의 금속 염 전구체는 Ni, Cu 또는 Fe를 포함하고, 상기 (b)의 가열하는 단계, (c)의 유지하는 단계 및 (d)의 냉각하는 단계는 산소 분압을 갖는 대기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0211] 항목 40. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 39에 있어서, 상기 대기는 주변 공기를 포함하고/포함하거나 상기 대기는 적어도 15% 이상의 산소(예를 들어, 예: ~20.95% vol)를 함유하고/함유하거나, 상기 대기의 산소 분압이 적어도 150 mbar 이상(예를 들어, ~212.3 mbar)인 것을 특징으로 하는 방법.
- [0212] 항목 41. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 33 내지 항목 40 중 어느 하나에 있어서, 상기 적어도 3개 이상의 금속 원소는 Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Gd, Hf, Ir, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Pb, Pd, Pr, Sm, Sn, Sr, Ta, Ti, V, Y, Zn, 및 Zr으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0213] 항목 42. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 33 내지 항목 41 중 어느 하나에 있어서, 상기 복수의 금속 염 전구체는 10개의 상이한 금속 원소를 포함하고, 그 중 적어도 하나 이상은 귀금속인 것을 특징으로 하는 방법.

- [0214] 항목 43. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 42에 있어서, 상기 귀금속은 Pd인 것을 특징으로 하는 방법.
- [0215] 항목 44. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 33 내지 항목 43 중 어느 하나에 있어서, 상기 MEO 나노입자는 $(\text{Zr,Ce})_{0.6}(\text{Mg,L a,Y,Hf,Ti,Cr,Mn})_{0.3}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_{2-x}$ 의 화학식을 갖는 10가 산화물이며, 여기서 x는 산소 공극을 나타내는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0216] 항목 45. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 33 내지 항목 43 중 어느 하나에 있어서, 상기 MEO 나노입자는 $(\text{Zr,Ce,Hf,Ti,L a,Y,Gd,Ca,Mg,Mn})\text{O}_{2-x}$ 의 화학식을 갖는 10가 산화물이며, 여기서 x는 산소 공극을 나타내는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0217] 항목 46. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 33 내지 항목 45 중 어느 하나에 있어서, 상기 기질은 탄소 나노 섬유(carbon nanofiber (CNF)), 탄소 나노 튜브(carbon nanotube (CNT)), 메조 다공성 탄소 분자 체(mesoporous carbon molecular sieve (CMK)), 탄소 종이(carbon paper), 탄소 펠트(carbon felt), 탄소 블랙 파우더 또는 입자(carbon black powder or particle), 흑연 분말 또는 입자(graphite powder or particle), 그래핀(graphene), 탄화된 목재(carbonized wood), 반도체(semiconductor), 섬유(textile), 금속(metal), 유전체(dielectric), 산화물(oxide), 또는 전술한 것의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0218] 항목 47. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 33 내지 항목 46 중 어느 하나에 있어서, 상기 가열하는 단계는 직접 줄 가열(direct Joule heating), 전도성 가열(conduction heating), 복사 가열(radiative heating), 마이크로웨이브 가열(microwave heating), 레이저 가열(laser heating), 플라스마 가열(plasma heating), 또는 전술한 것의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0219] 항목 48. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 33 내지 항목 47 중 어느 하나에 있어서, 상기 냉각하는 단계는 (i) 복사, 전도 또는 둘 다에 의한 수동 냉각, (ii) 전도, 대류 또는 둘 다에 의한 능동 냉각, (iii) 열 흡수에 의해 유도된 상 또는 화학적 전이에 의한 능동 냉각 또는 (iv) (i), (ii) 및 (iii)의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0220] 항목 49. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 33 내지 항목 48 중 어느 하나에 있어서, 상기 (d)의 냉각하는 단계 이후,
- [0221] (e) 하나 이상의 MEO 나노입자를 적어도 부분적으로 둘러싸고 코팅을 제공하는 단계;
- [0222] (f) 상기 기질을 제1 가열 속도보다 느린 제2 가열 속도로 제3 온도에서 제4 온도로 가열하는 단계;
- [0223] (g) 상기 기질을 제4 온도에서 제2 기간 동안 유지하는 단계; 및
- [0224] (h) 제2 기간의 끝에서, 상기 기질을 적어도 10^5 K/s 이상의 제2 냉각 속도로 제4 온도에서 제5 온도로 냉각하는 단계를 추가로 포함하며,
- [0225] 여기서, 상기 제3 온도 및 상기 제5 온도는 500K 미만이고,
- [0226] (f)의 가열하는 단계, (g)의 유지하는 단계, 및 (h)의 냉각하는 단계는 하나 이상의 MEO 나노입자 및 코팅이 하나 이상의 다중-원소 탄화물 나노입자로 변환되도록 하고, 각각의 다중-원소 탄화물 나노입자는 탄소 및 단일 균질 상에서 적어도 3개 이상의 금속 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0227] 항목 50. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 33 내지 항목 48 중 어느 하나에 있어서, 상기 (d)의 냉각하는 단계 이후,
- [0228] (e) 하나 이상의 MEO 나노입자를 적어도 부분적으로 둘러싸고 코팅을 제공하는 단계;
- [0229] (f) 상기 기질을 적어도 10^4 K/s이상의 제3 가열 속도로 제3 온도에서 제4 온도로 가열하는 단계;
- [0230] (g) 상기 기질을 제4 온도에서 시간 간격(time interval) 동안 유지하는 단계;
- [0231] (h) 시간 간격의 끝에서, 상기 기질을 적어도 10^5 K/s 이상의 제2 냉각 속도로 제4 온도에서 제5 온도로 냉각하는 단계; 및
- [0232] (i) (f)의 가열하는 단계, (g)의 유지하는 단계 및 (h)의 냉각하는 단계를 한 번 이상 반복하여 제2 기간을 정

의하는 단계를 추가로 포함하며,

- [0233] 여기서, 상기 제3 온도 및 상기 제5 온도는 500K 미만이고,
- [0234] (f)의 가열하는 단계, (g)의 유지하는 단계, (h)의 냉각하는 단계, (i)의 반복하는 단계는 하나 이상의 ME0 나노입자 및 코팅이 하나 이상의 다중-원소 탄화물 나노입자로 변환되도록 하고, 각각의 다중-원소 탄화물 나노입자는 탄소 및 단일 균질 상에서 적어도 3개 이상의 금속 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0235] 항목 51. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 49 내지 항목 50 중 어느 하나에 있어서, 상기 제3 온도, 제5 온도 또는 둘 모두는 약 290-300K인 것을 특징으로 하는 방법.
- [0236] 항목 52. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 49 내지 항목 51 중 어느 하나에 있어서, 상기 제4 온도는 제1 온도보다 적어도 200K 이상 더 높고, 제2 기간은 제1 기간보다 적어도 100배 이상 더 큰 것을 특징으로 하는 방법.
- [0237] 항목 53. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 49 내지 항목 52 중 어느 하나에 있어서, 제4 온도는 약 2000K이고, 제2 기간은 약 60초인 것을 특징으로 하는 방법.
- [0238] 항목 54. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 49 내지 항목 53 중 어느 하나에 있어서, 상기 코팅은 C, O 및 H를 포함하는 폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0239] 항목 55. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 49 내지 항목 54 중 어느 하나에 있어서, 상기 코팅은 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐리덴 디플루오라이드(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 또는 상기 전술한 것들의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0240] 항목 56. (a) 기질에 하나 이상의 고엔트로피 합금(high entropy alloy (HEA)) 나노입자를 제공하는 단계로서, 각 HEA 나노입자는 적어도 5개 이상의 상이한 금속 원소를 포함하며;
- [0241] (b) 상기 기질을 적어도 10^4 K/s 이상의 제1 가열 속도로 제1 온도로 가열하는 단계;
- [0242] (c) 상기 기질을 제1 온도에서 제1 기간 동안 유지하는 단계; 및
- [0243] (d) 제1 기간의 종료 시, 상기 기질을 적어도 10^5 K/s 이상의 제1 냉각 속도로 제1 온도에서 제2 온도로 냉각하는 단계를 포함하는 방법으로서,
- [0244] 상기 제2 온도는 500K 미만이고,
- [0245] 상기 제1 온도는 1000K 이상이고, 상기 제1 기간은 1분 내지 10분의 범위 내에 있고,
- [0246] 상기 (b)의 가열하는 단계, 상기 (c)의 유지하는 단계, 및 상기 (d)의 냉각하는 단계는 하나 이상의 HEA 나노입자가 하나 이상의 다중-원소간 금속(MEI) 나노입자로 변환되도록 하고, 각 MEI 나노입자는 단일 상에서 적어도 5개 이상의 금속 원소를 포함하는 방법.
- [0247] 항목 57. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 56에 있어서,
- [0248] (a1) 복수의 금속 염 전구체를 상기 기질에 제공하는 단계로서, 상기 복수의 금속 염 전구체는 적어도 5개의 상이한 금속 원소를 포함하며;
- [0249] (a2) 상기 기질을 적어도 10^4 K/s의 제2 가열 속도로 초기 온도에서 제3 온도로 가열하는 단계;
- [0250] (a3) 상기 기질을 제3 온도에서 제2 시간 동안 유지하는 단계; 및
- [0251] (a4) 제2 시간의 끝에서, 상기 기질을 적어도 105 K/s의 제2 냉각 속도로 제3 온도에서 제4 온도로 냉각하는 단계를 포함하는 (a)를 제공하며;
- [0252] 상기 초기 온도 및 제4 온도는 500K 미만이고,
- [0253] 제3 온도는 1000K보다 크고, 제2 기간은 10ms 내지 100ms의 범위에 포함되고,
- [0254] (a2)의 가열하는 단계, (a3)의 유지하는 단계, 및 (a4)의 냉각하는 단계는 상기 기질 상의 금속염 전구체가 하나 이상의 HEA 나노입자로 변환되도록 하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0255] 항목 58. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 57에 있어서, 상기 초기 온도, 제2 온도 및 제4 온도 중

하나, 일부 또는 전부가 약 290-300K인 것을 특징으로 하는 방법.

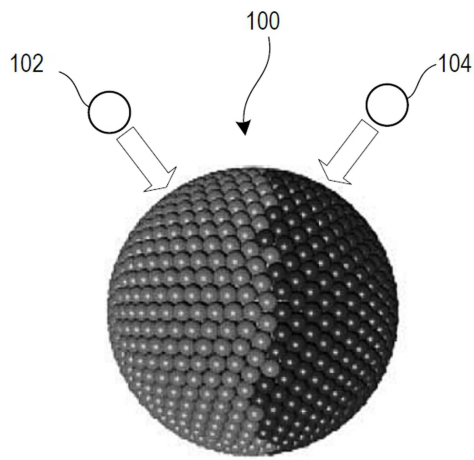
- [0256] 항목 59. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 57 내지 항목 58 중 어느 하나에 있어서, 상기 제3 온도는 약 1100K이고, 상기 제2 기간은 약 50-55 ms인 것을 특징으로 하는 방법.
- [0257] 항목 60. (a) 기질에 하나 이상의 무질서한 나노입자(disordered nanoparticles)를 제공하는 단계로서, 상기 하나 이상의 무질서한 나노입자는 적어도 3개 이상의 상이한 금속 원소를 포함하고, 장거리 정렬(LRO)이 50% 미만이며;
- [0258] (b) 상기 기질을 적어도 10^4 K/s 이상의 제1 가열 속도로 제1 온도로 가열하는 단계;
- [0259] (c) 상기 기질을 제1 온도에서 제1 기간 동안 유지하는 단계; 및
- [0260] (d) 제1 기간의 종료 시, 상기 기질을 적어도 10^5 K/s 이상의 제1 냉각 속도로 제1 온도에서 제2 온도로 냉각하는 단계를 포함하는 방법으로서,
- [0261] 상기 제2 온도는 500K미만이고,
- [0262] 상기 제1 온도는 1000K 이상이고, 상기 제1 기간은 1분 내지 10분의 범위 내에 있고,
- [0263] 상기 (b)의 가열하는 단계, 상기 (c)의 유지하는 단계, 및 상기 (d)의 냉각하는 단계는 하나 이상의 무질서한 나노입자가 하나 이상의 다중-원소간 금속(MEI) 나노입자로 변환되도록 하고, 각 MEI 나노입자는 단일 상에서 적어도 3개 이상의 금속 원소를 포함하는 방법.
- [0264] 항목 61. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 60에 있어서,
- [0265] (a1) 복수의 금속 염 전구체를 상기 기질에 제공하는 단계로서, 상기 복수의 금속 염 전구체는 적어도 3개의 상이한 금속 원소를 포함하며;
- [0266] (a2) 상기 기질을 적어도 10^4 K/s의 제2 가열 속도로 초기 온도에서 제3 온도로 가열하는 단계;
- [0267] (a3) 상기 기질을 제3 온도에서 제2 시간 동안 유지하는 단계; 및
- [0268] (a4) 제2 시간의 끝에서, 상기 기질을 적어도 10^5 K/s의 제 2 냉각 속도로 제3 온도에서 제4 온도로 냉각하는 단계를 포함하는 (a)를 제공하며;
- [0269] 상기 초기 온도 및 제4 온도는 500K 미만이고,
- [0270] 제3 온도는 1000K보다 크고, 제2 기간은 10ms 내지 100ms의 범위에 포함되고,
- [0271] (a2)의 가열하는 단계, (a3)의 유지하는 단계, 및 (a4)의 냉각하는 단계는 상기 기질 상의 금속염 전구체가 하나 이상의 무질서한 나노입자로 변환되도록 하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0272] 항목 62. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 61에 있어서, 상기 초기 온도, 제2 온도 및 제4 온도 중 하나, 일부 또는 전부가 약 290-300K인 것을 특징으로 하는 방법.
- [0273] 항목 63. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 61 내지 항목 62 중 어느 하나에 있어서, 상기 제3 온도는 약 1100K이고, 상기 제2 기간은 약 50-55 ms인 것을 특징으로 하는 방법.
- [0274] 항목 64. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 56 내지 항목 63 중 어느 하나에 있어서, 상기 제1 온도는 약 1100K이고, 상기 제1 기간은 약 5분인 것을 특징으로 하는 방법.
- [0275] 항목 65. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 56 내지 항목 64 중 어느 하나에 있어서, 상기 각 MEI 나노입자는 기하학적으로 닫힌-패킹 상(geometrically closed-packed phase) 또는 위상학적으로 닫힌-패킹 상(topologically closed-packed phase)을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0276] 항목 66. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 65에 있어서, 상기 기하학적으로 닫힌-패킹 상은 $L1_0$, $L1_1$, $L1_2$, 또는 B_2 의 격자 구조를 포함하고, 상기 위상학적으로 닫힌-패킹 상은 레이크 상(Laves phase), σ 상(σ phase), 또는 μ 상(μ phase)을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0277] 항목 67. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 56 내지 항목 66 중 어느 하나에 있어서, 상기 하나 이상

의 MEI 나노입자는 7개 이상의 금속 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

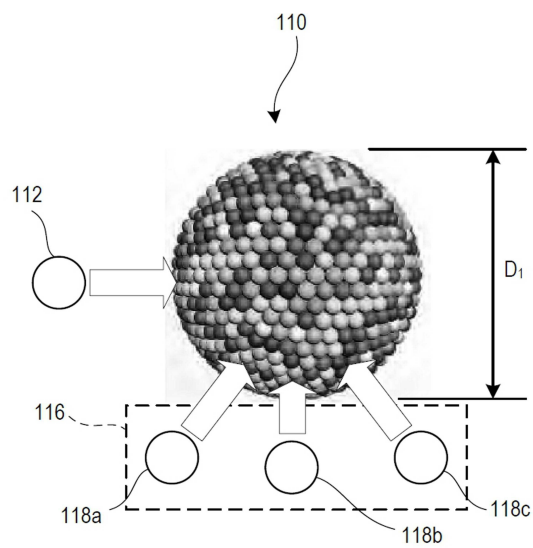
- [0278] 항목 68. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 56 내지 항목 67 중 어느 하나에 있어서, 상기 각 MEI 나노입자는 $(\text{Pt}_{0.8}\text{Pd}_{0.1}\text{Au}_{0.1})(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Sn}_{0.1})$ 의 화학식을 갖는 8가 나노입자인 것을 특징으로 하는 방법.
- [0279] 항목 69. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 56 내지 항목 68 중 어느 하나에 있어서, 상기 각 MEI 나노입자는 적어도 90% 이상의 장거리 정렬(LRO)을 나타내는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0280] 항목 70. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 56 내지 항목 69 중 어느 하나에 있어서, 각 MEI 나노입자는 약 100%의 LRO를 나타내는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0281] 항목 71. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 1 내지 항목 32 중 어느 하나의 다중-원소 화합물 나노입자의 제조 시스템으로서, 상기 시스템은 펄스(pulsed) 세미-연속 가열 메커니즘(semi-continuous heating mechanism)을 포함하는 시스템.
- [0282] 항목 72. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 71에 있어서, 상기 펄스 또는 세미-연속 가열 시스템은 직접 줄 가열(direct Joule heating), 전도성 가열(conduction heating), 복사 가열(radiative heating), 마이크로웨이브 가열(microwave heating), 레이저 가열(laser heating), 플라즈마 가열(plasma heating), 또는 전술한 것의 임의의 조합 또는 임의의 다른 가열 수단을 포함하는 것을 특징으로 하는 시스템.
- [0283] 항목 73. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 71 내지 항목 72 중 어느 하나에 있어서, 급속 냉각 메커니즘(rapid cooling mechanism)을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 시스템.
- [0284] 항목 74. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 73에 있어서, 상기 급속 냉각 메커니즘은 (i) 복사, 전도 또는 둘 다에 의한 수동 냉각, (ii) 전도, 대류 또는 둘 다에 의한 능동 냉각, (iii) 열 흡수에 의해 유도된 상 또는 화학적 전이에 의한 능동 냉각, (vi) 임의의 다른 급속 냉각, 또는 (v) (i), (ii), (iii) 및 (iv)의 임의의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 시스템.
- [0285] 항목 75. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 71 내지 항목 74 중 어느 하나에 있어서, 펄스 가열 메커니즘 및/또는 급속 냉각 메커니즘에 작동가능하게 결합되고 이를 제어하도록 구성된 컨트롤러를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 시스템.
- [0286] 항목 76. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 75에 있어서, 상기 컨트롤러는 하나 이상의 프로세서 및 컴퓨터 판독 가능 저장 매체를 포함하는 것을 특징으로 하는 시스템.
- [0287] 항목 77. 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 76에 있어서, 상기 컴퓨터 판독 가능 저장 매체는 하나 이상의 프로세서에 의해 실행될 때, 하나 이상의 프로세서에 의해 실행될 때 컨트롤러가 본원의 임의의 항목 또는 실시예, 특히 항목 33-70 중 어느 하나의 방법의 하나 이상의 양태를 수행하도록 제어 신호를 수행 및/또는 발행하는 것을 특징으로 하는 시스템.
- [0288] 결론
- [0289] 예를 들어, 도 1B-1E, 2B-2G, 3-7D, 및 8A-9G 및 항목 1-77과 관련하여 본원에 예시되거나 설명된 임의의 특징은 본 명세서에 예시되거나 설명된 임의의 다른 특징과 조합될 수 있으며, 예를 들어, 도 1B-1E, 2B-2G, 3-7D, 및 8A-9G 및 항목 1-77과 관련하여 본원에서 달리 예시되거나 구체적으로 설명되지 않은 재료, 구조, 방법 및 실시양태를 제공한다. 본원에 기재된 모든 기능은 서로 독립적이며 구조적으로 불가능한 경우를 제외하고 본원에 기재된 다른 기능과 조합하여 사용할 수 있다.
- [0290] 개시된 기술의 원리가 적용될 수 있는 많은 가능한 실시예의 관점에서, 예시된 실시양태는 단지 실시예일 뿐이며 기재된 기술의 범위를 제한하는 것으로 간주되어서는 안 된다는 것을 인식해야 한다. 오히려, 상기 범위는 다음 청구범위에 의해 정의된다. 따라서 우리는 이러한 주장의 범위와 정신에 속하는 모든 것을 주장한다.

도면

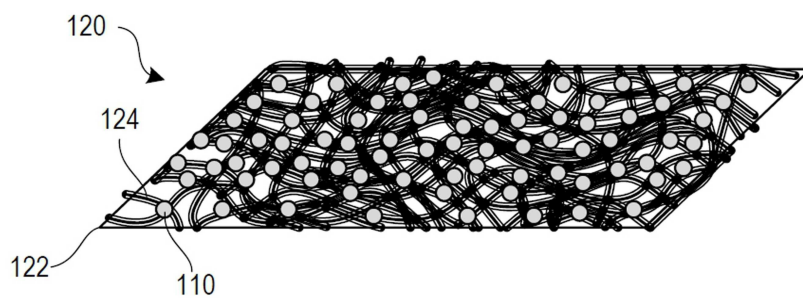
도면1a



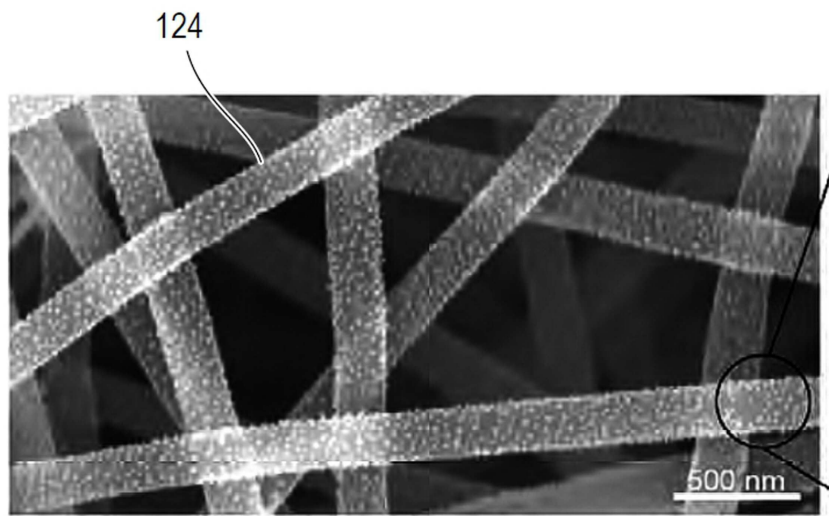
도면1b



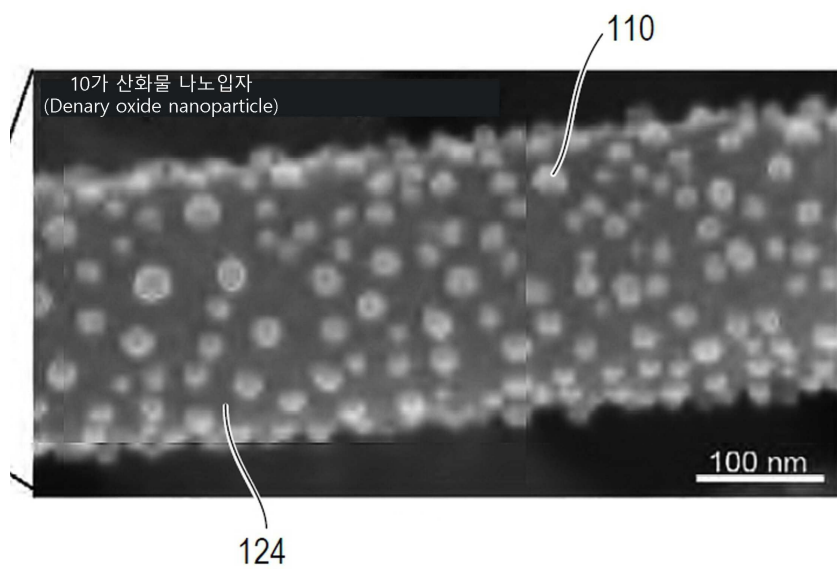
도면1c



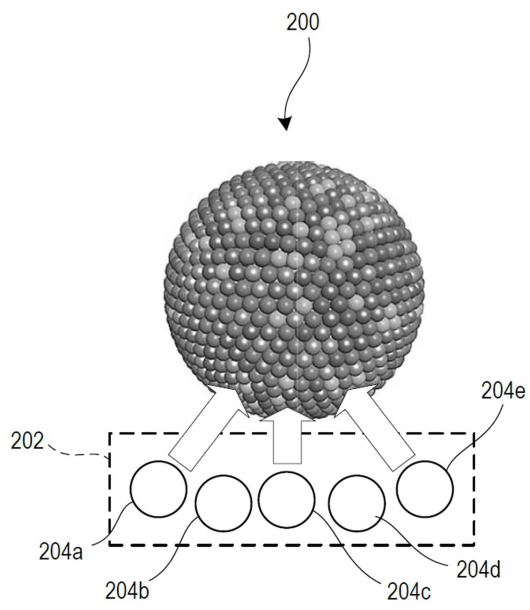
도면1d



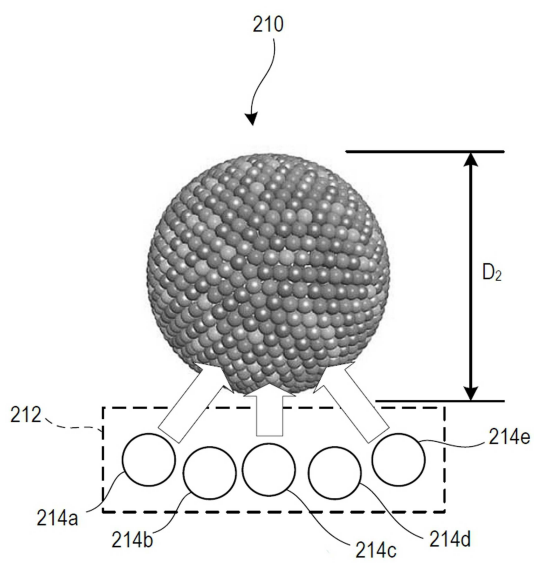
도면1e



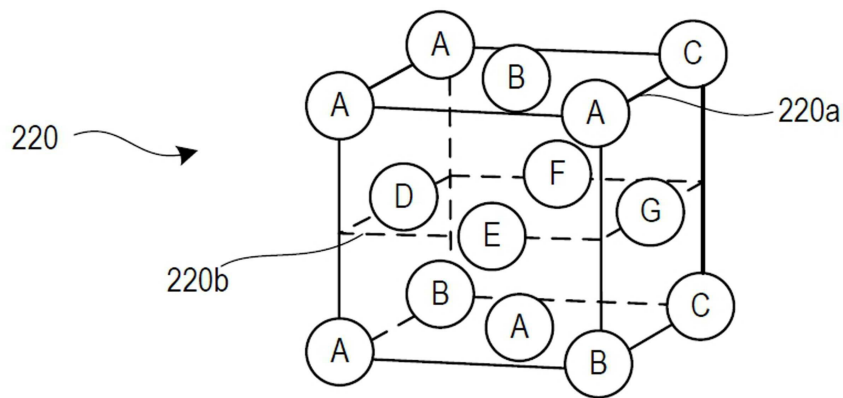
도면2a



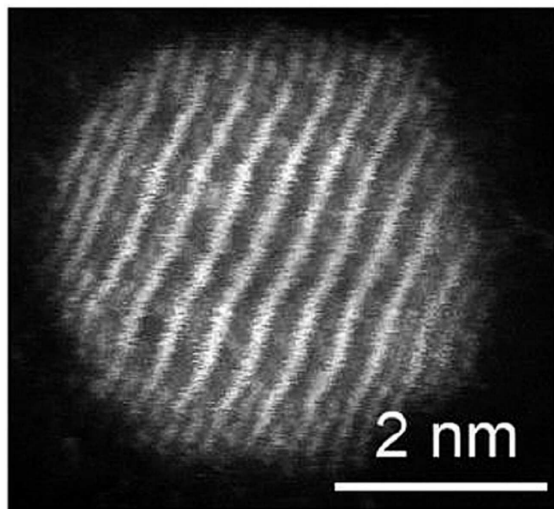
도면2b



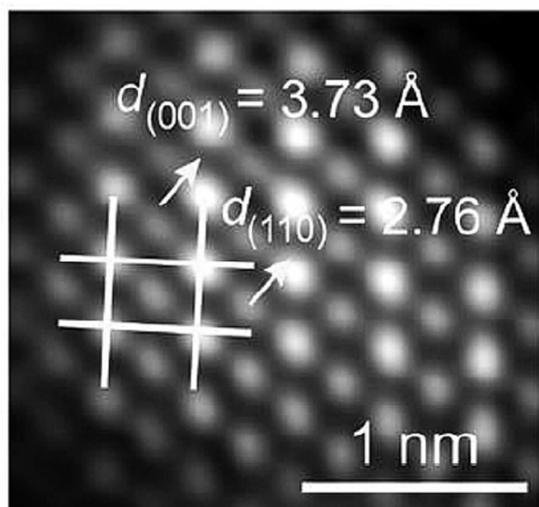
도면2c



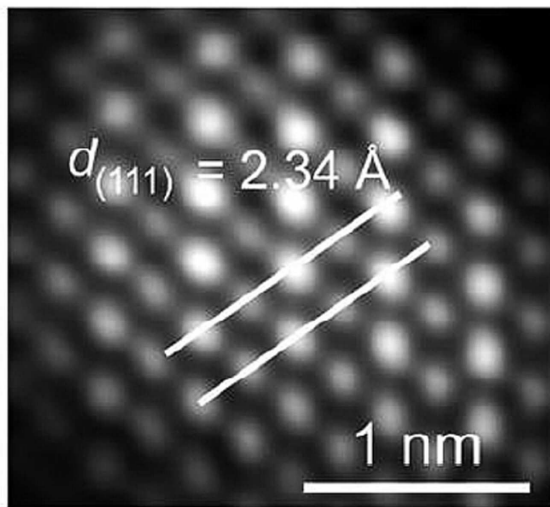
도면2d



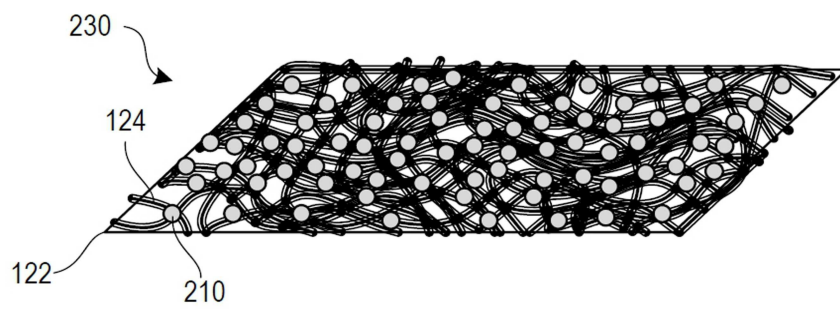
도면2e



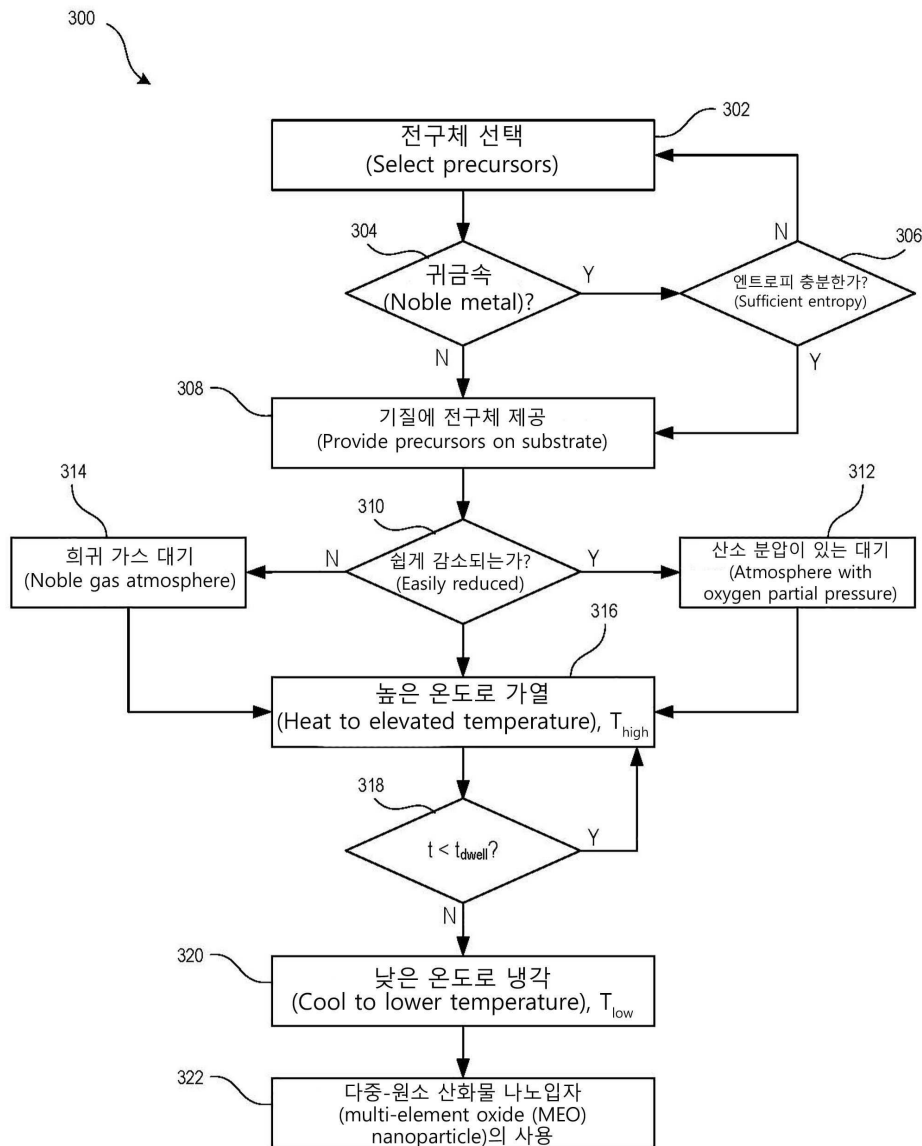
도면2f



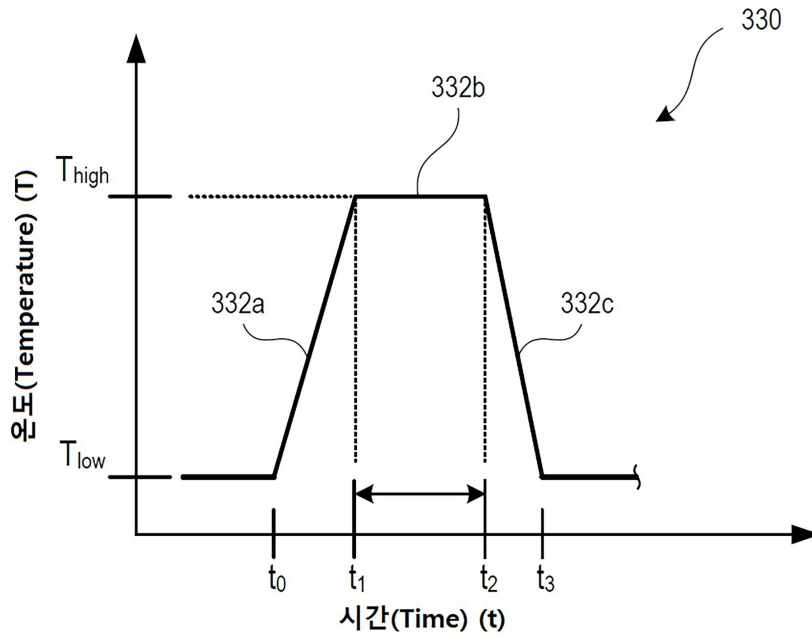
도면2g



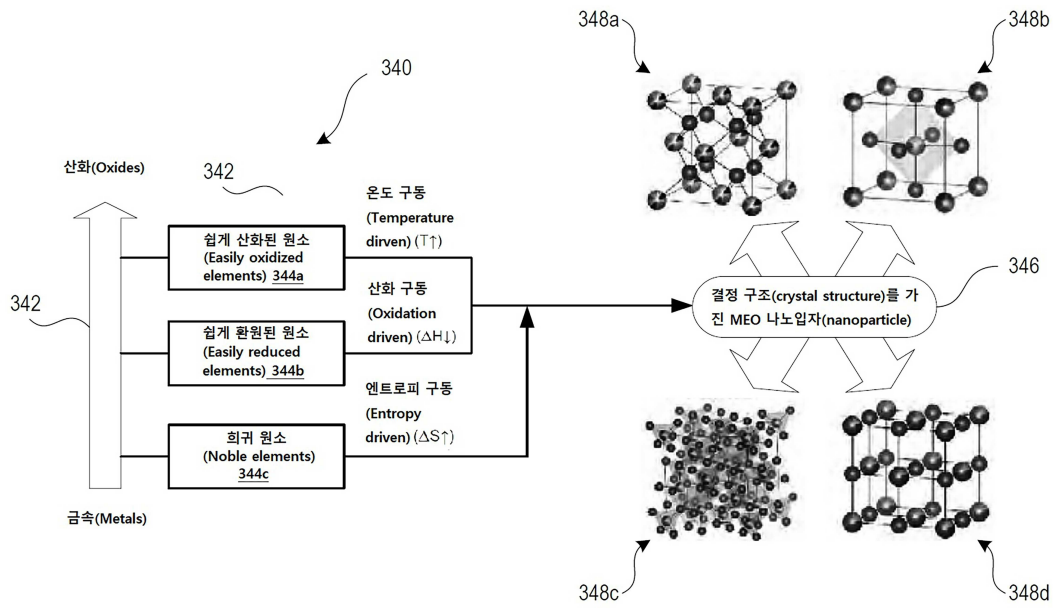
도면 3a



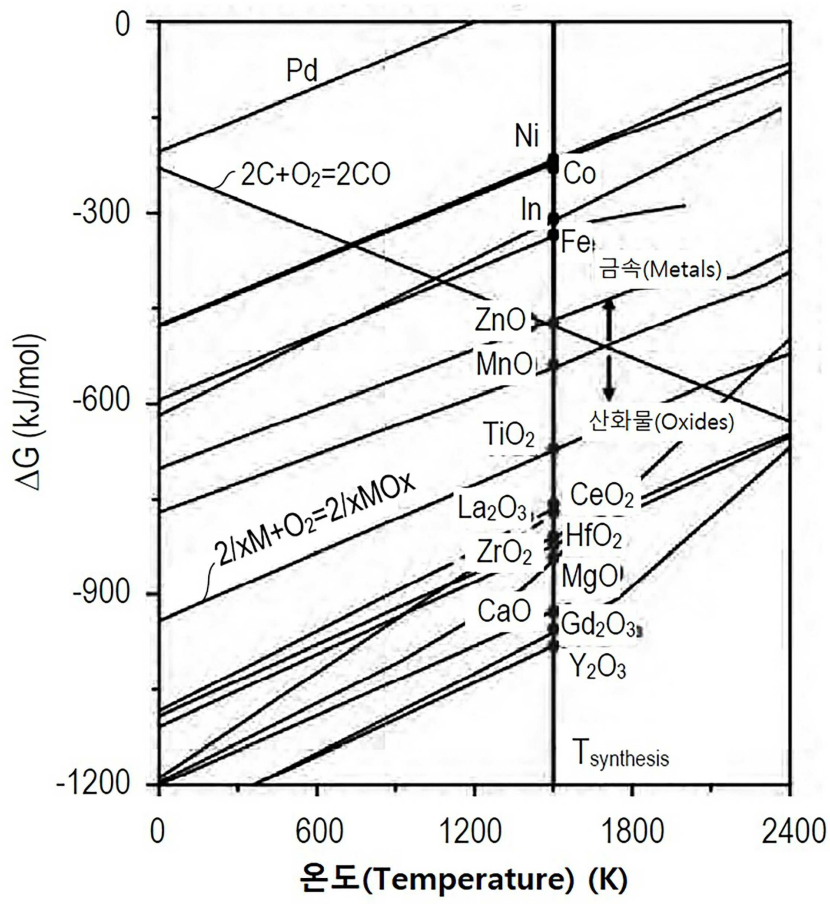
도면3b



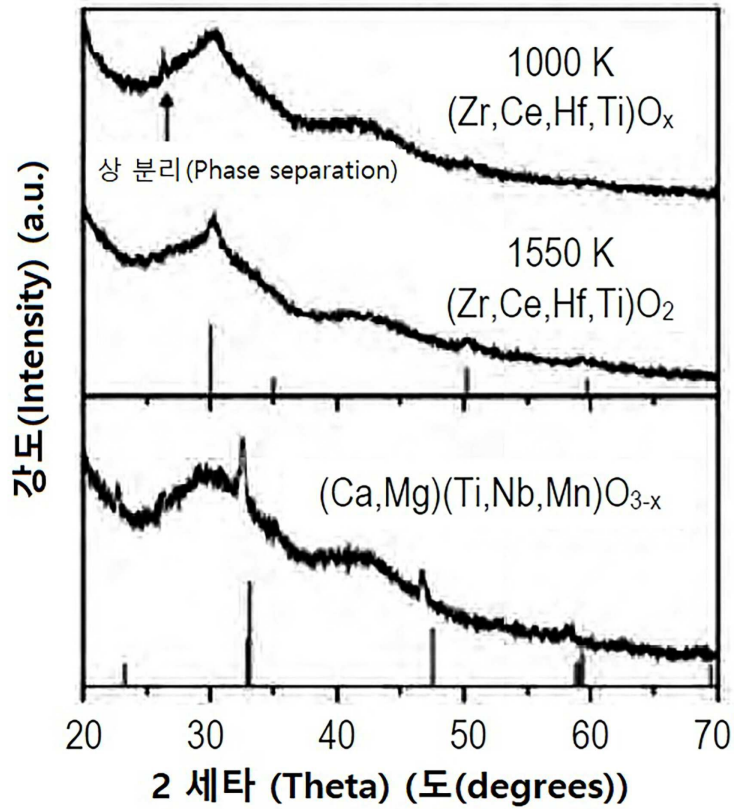
도면3c



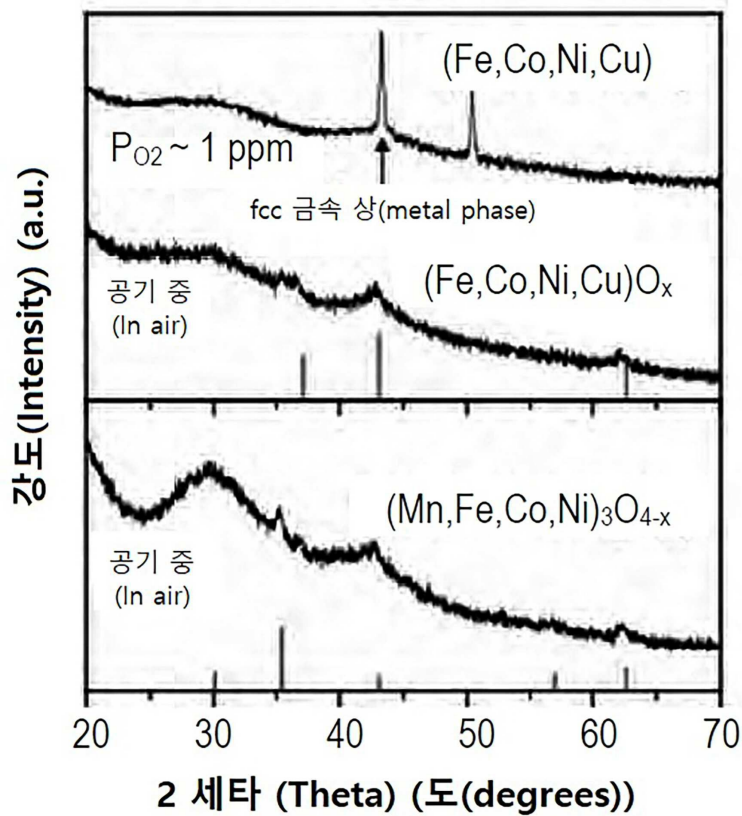
도면3d



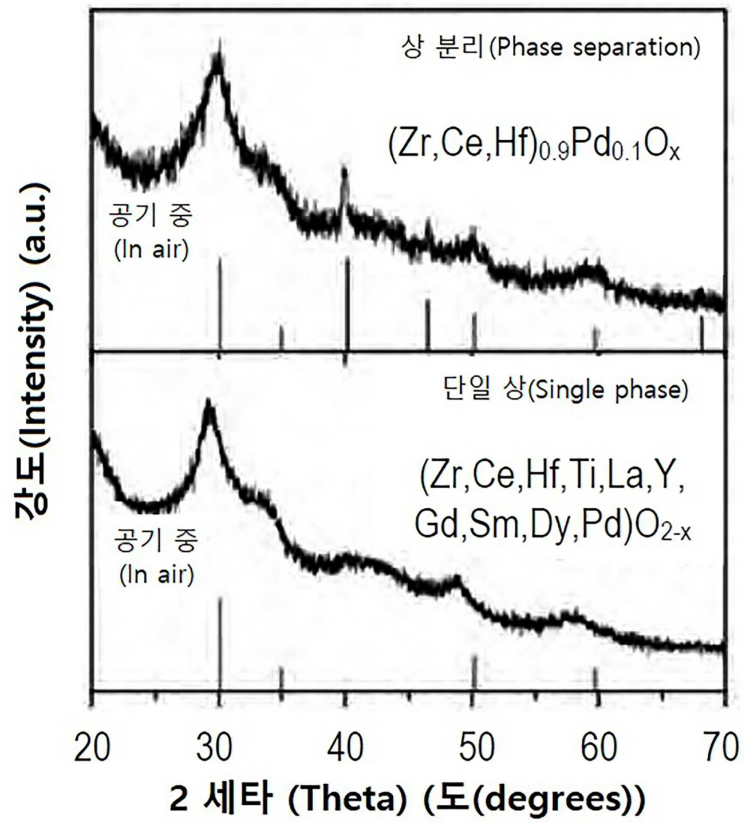
도면3e



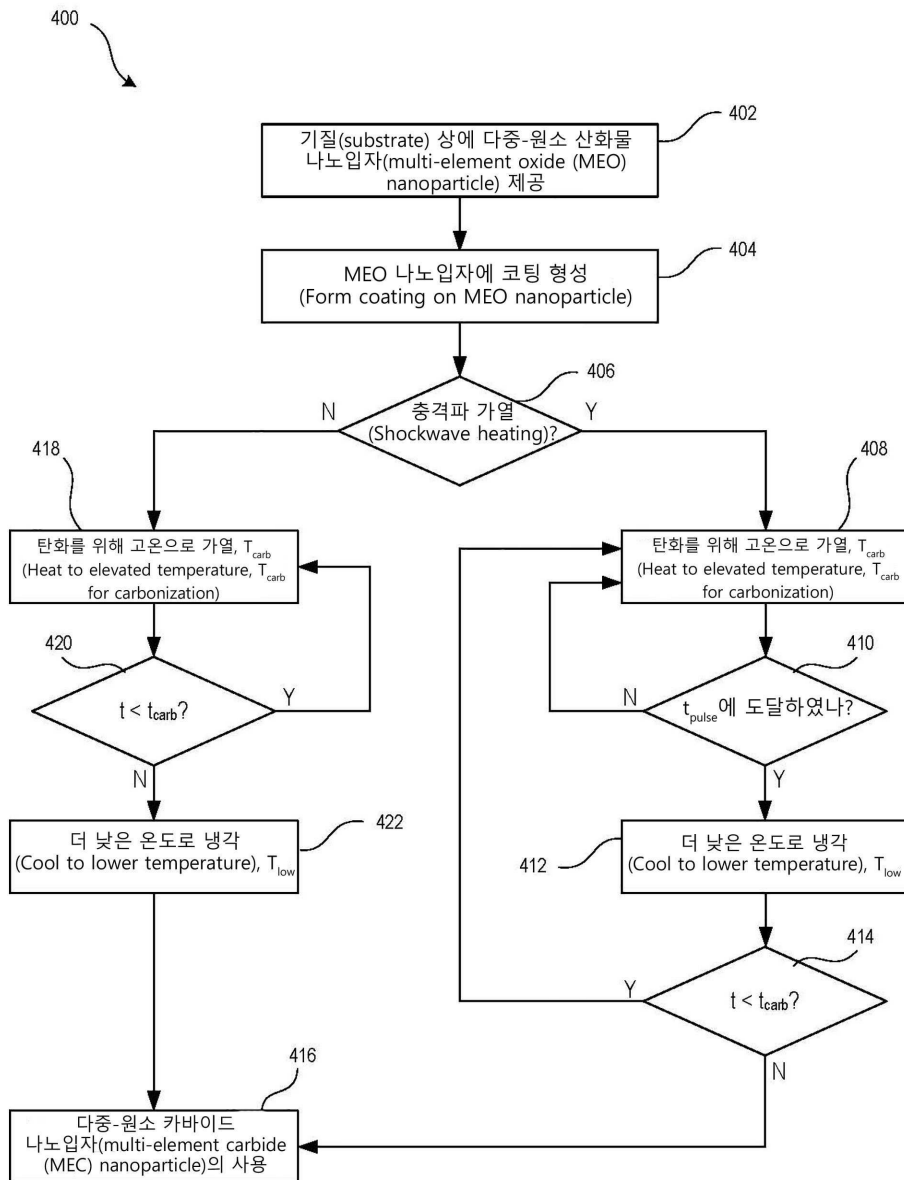
도면3f



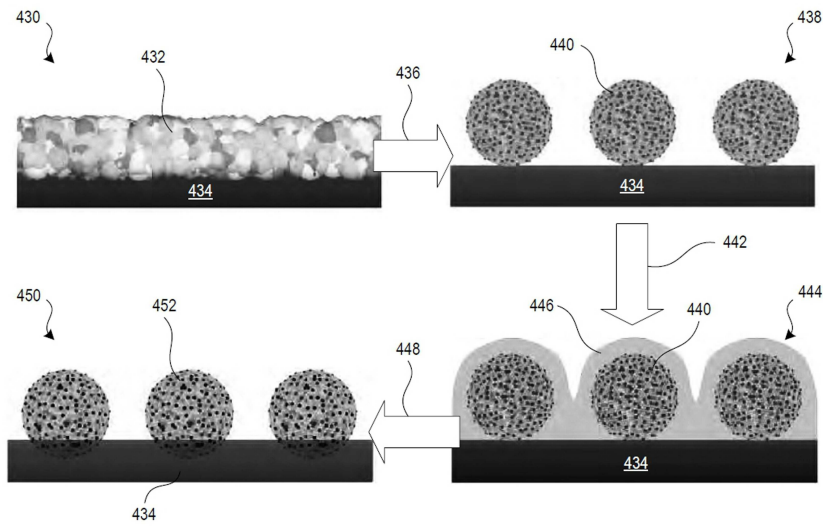
도면3g



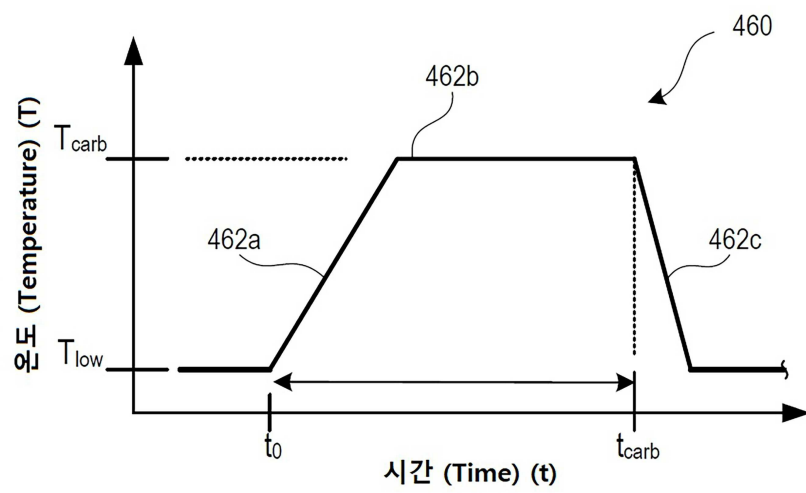
도면4a



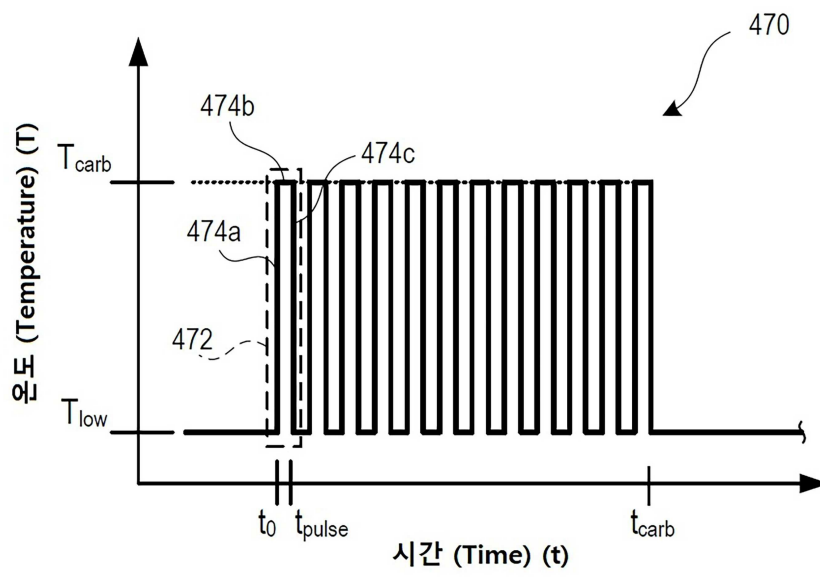
도면4b



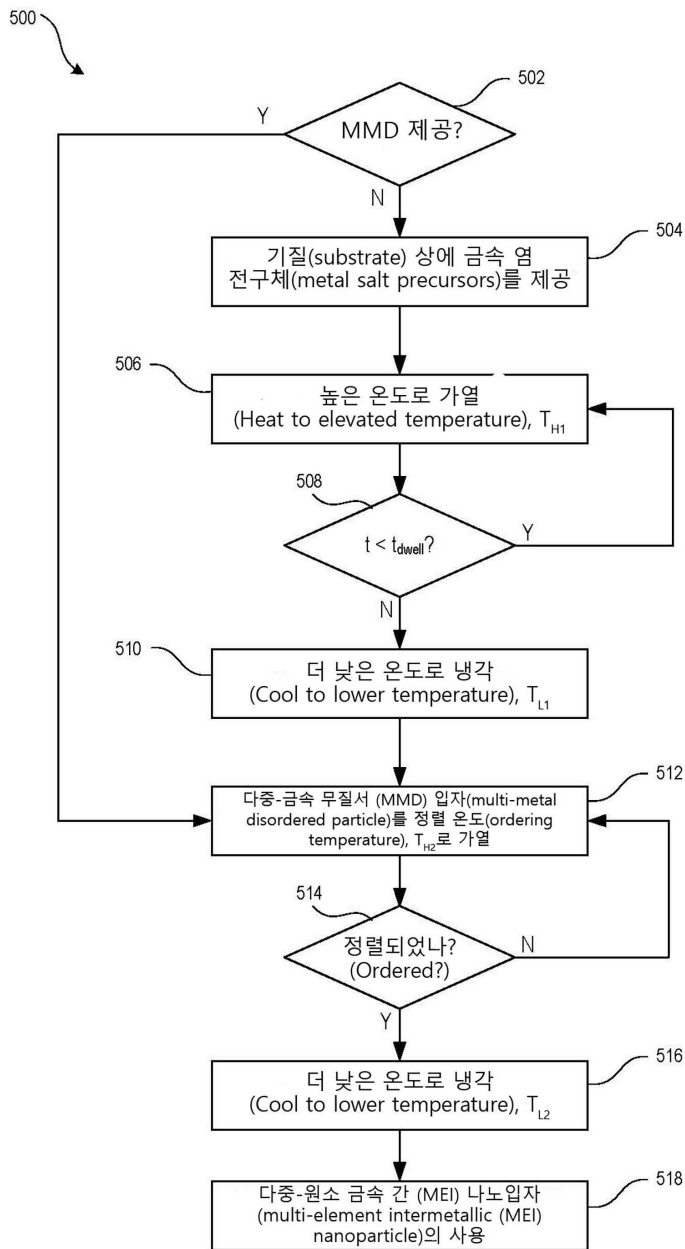
도면4c



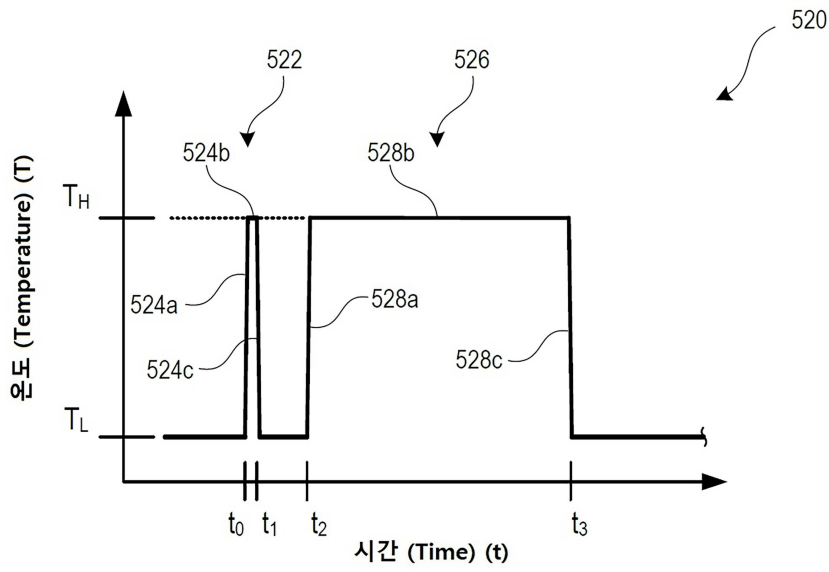
도면4d



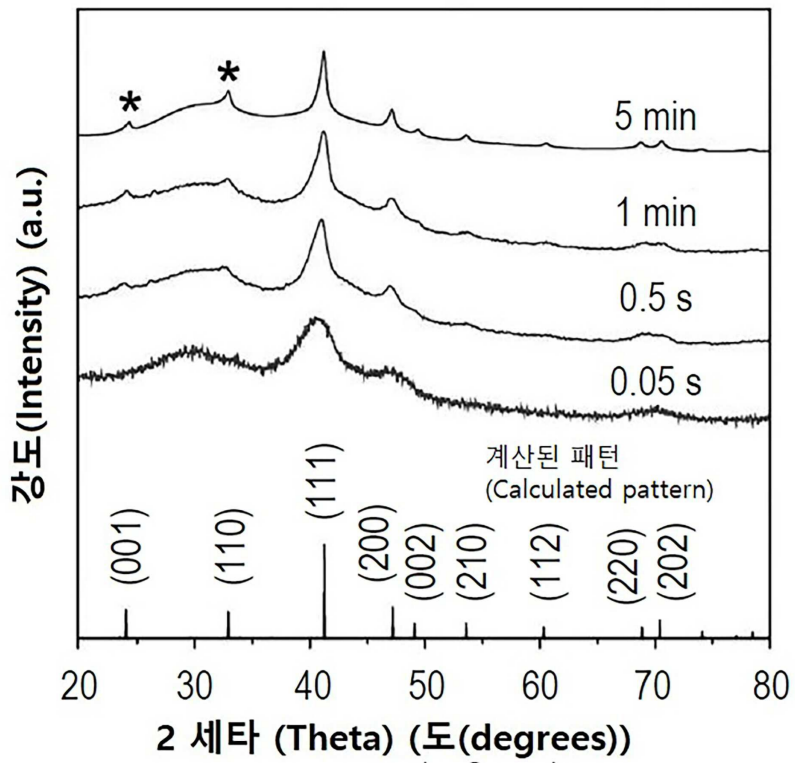
도면5a



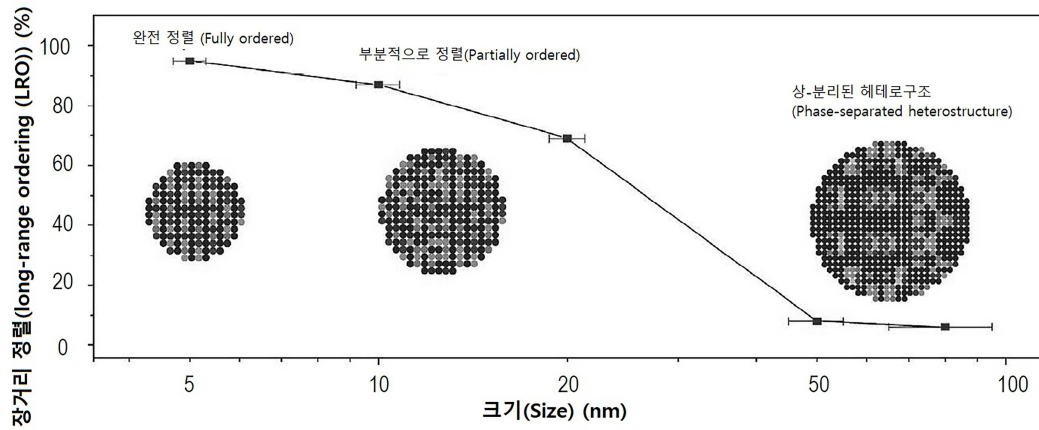
도면5b



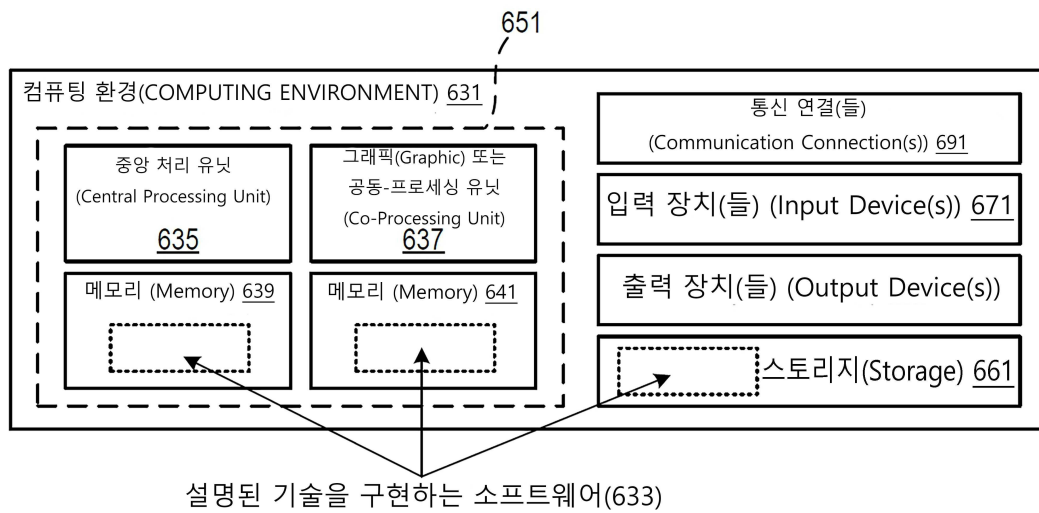
도면5c



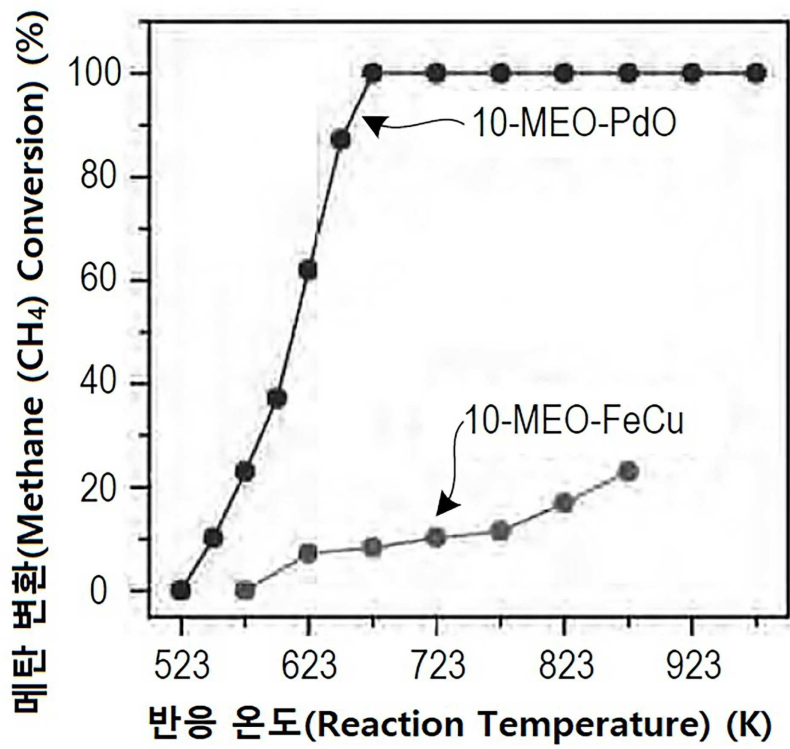
도면5d



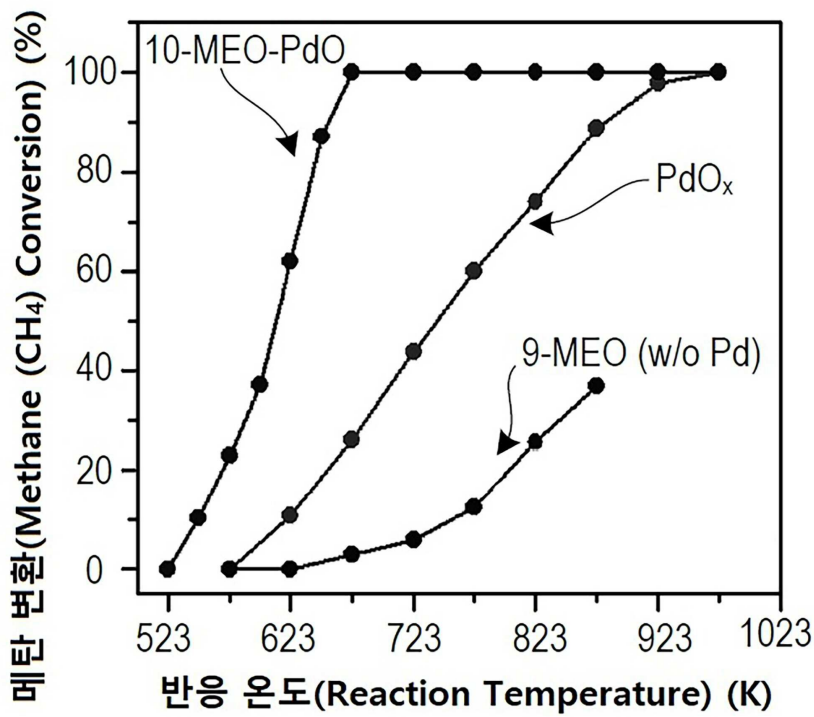
도면6



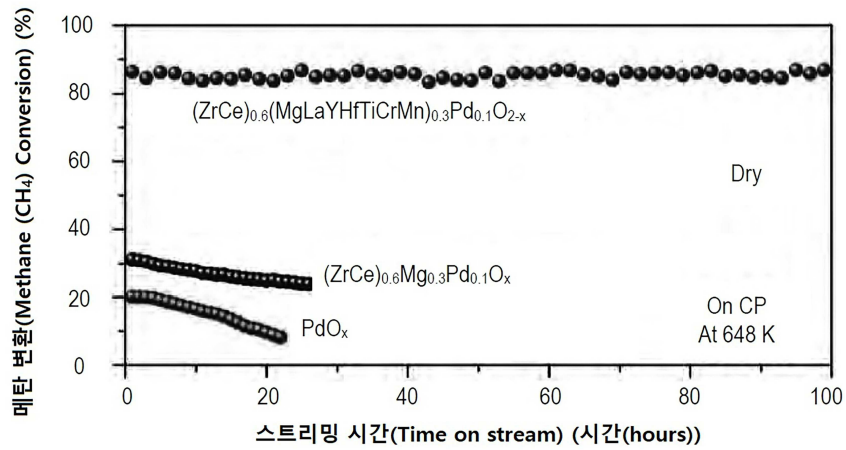
도면7a



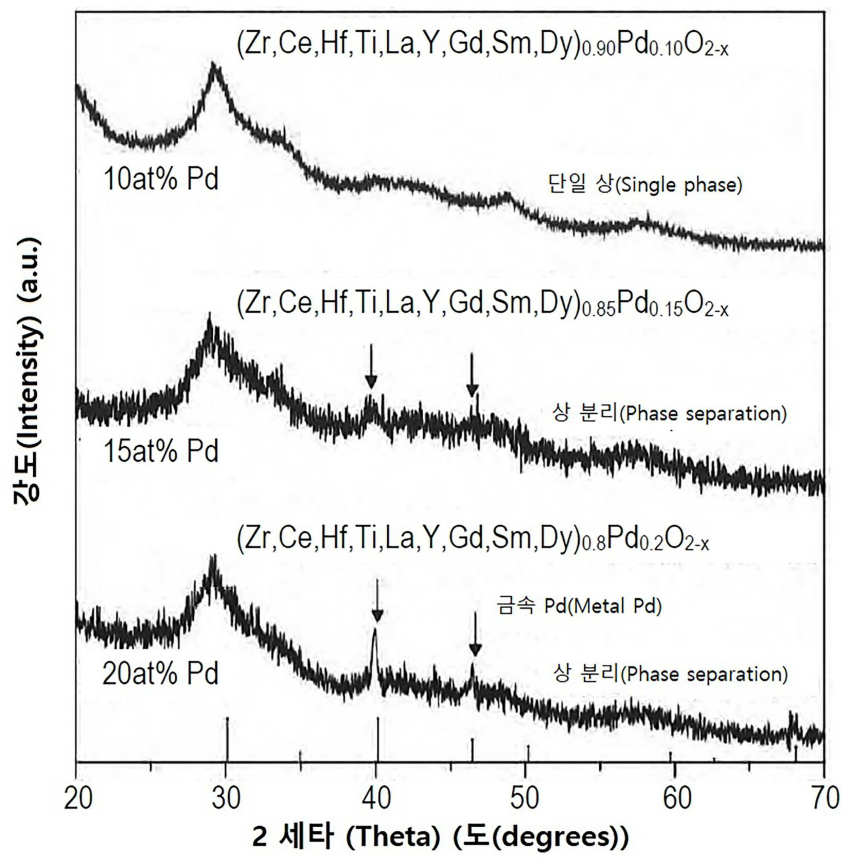
도면7b



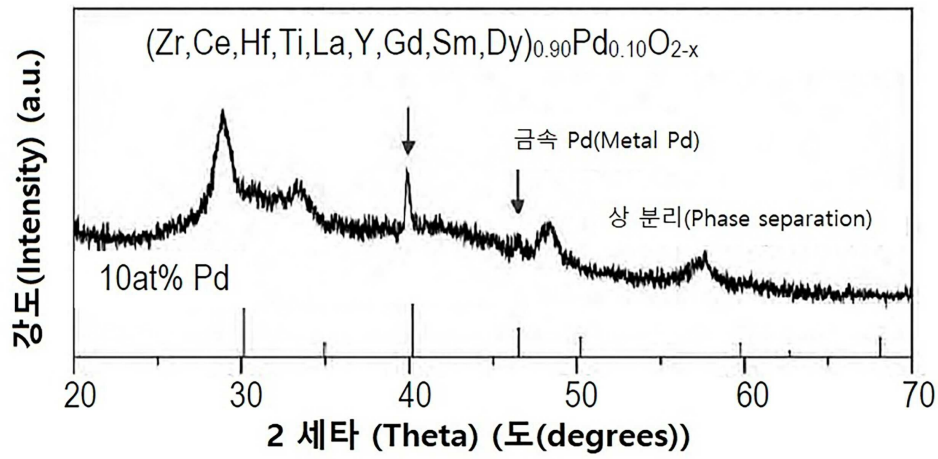
도면7c



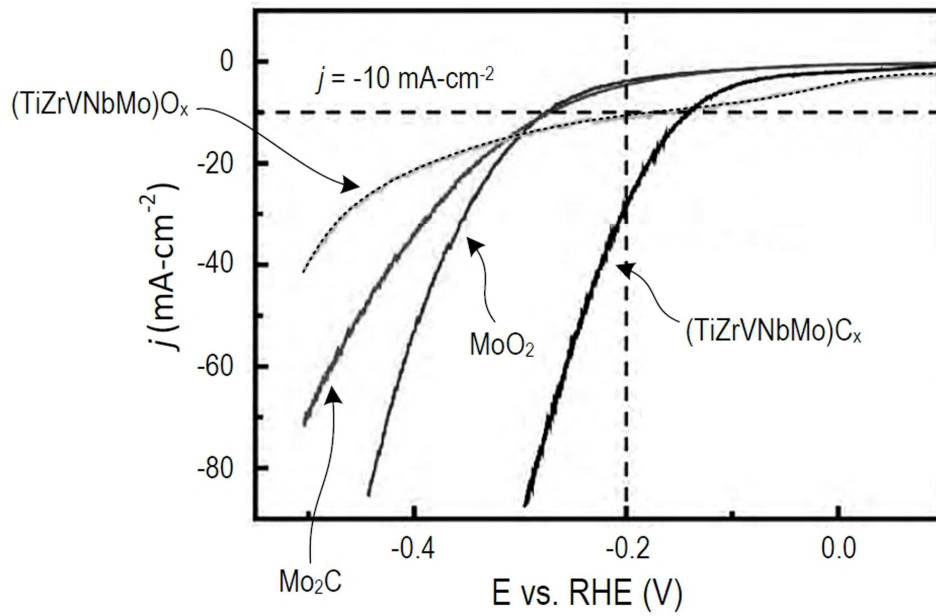
도면7d



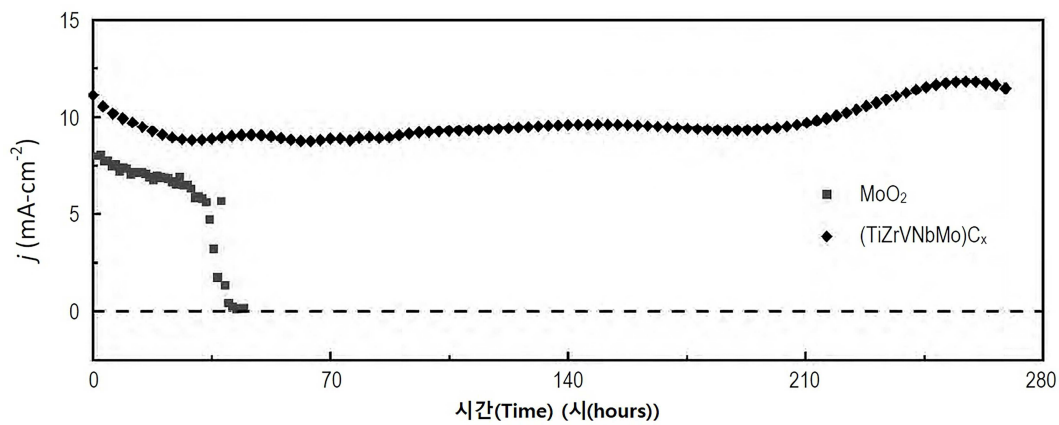
도면7e



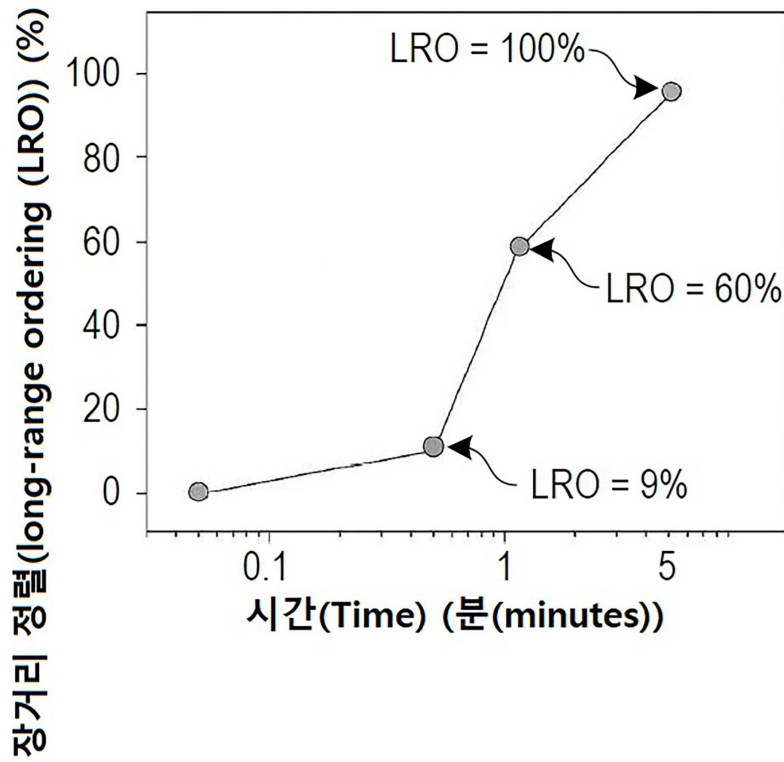
도면8a



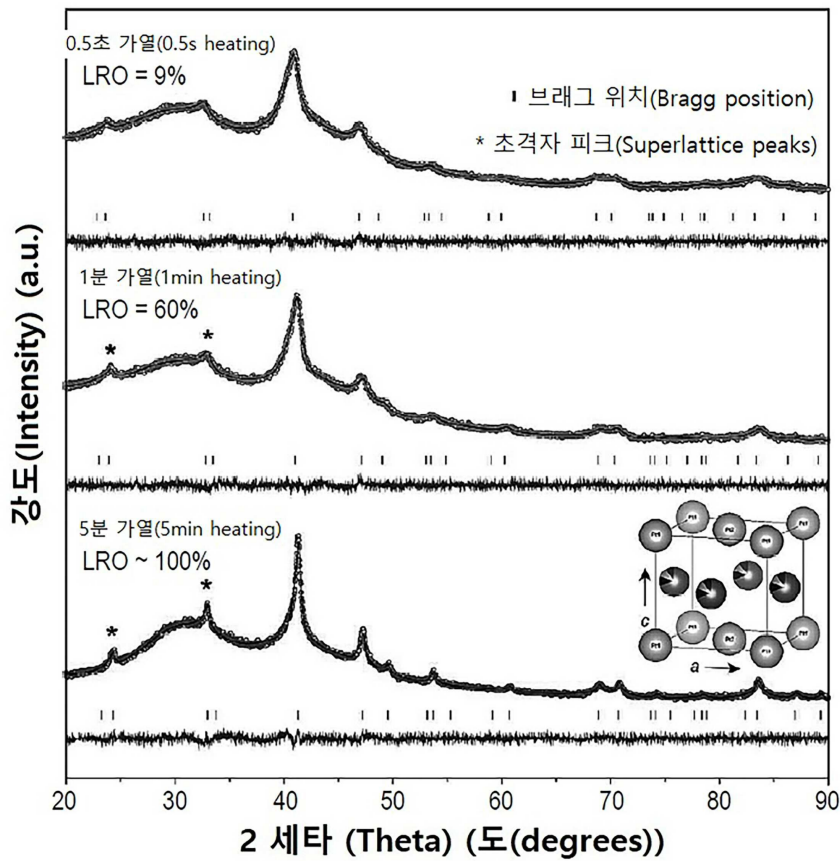
도면8b



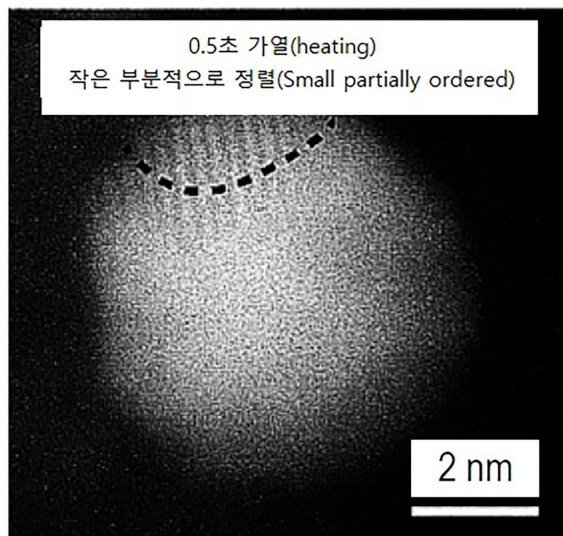
도면9a



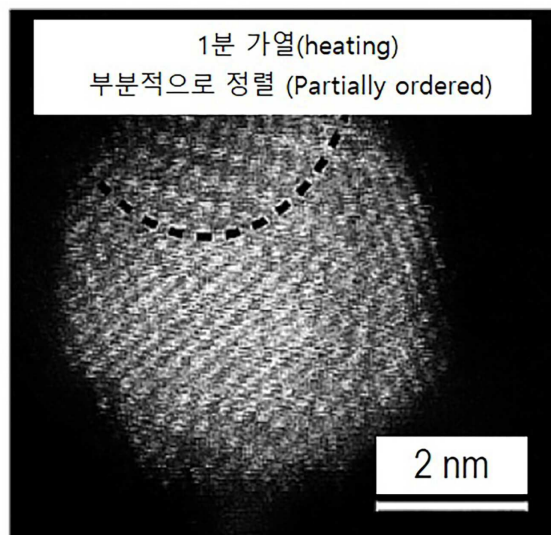
도면9b



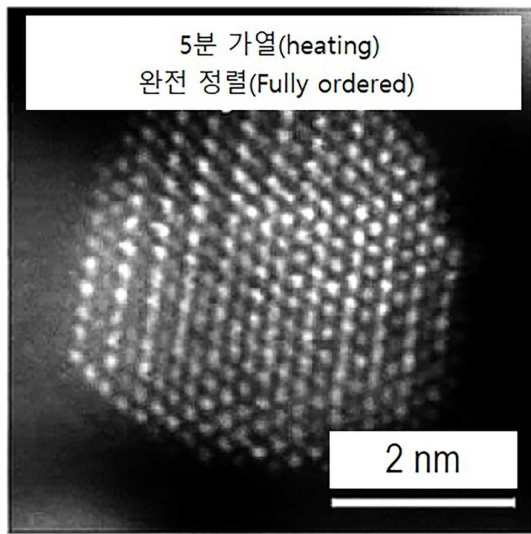
도면9c



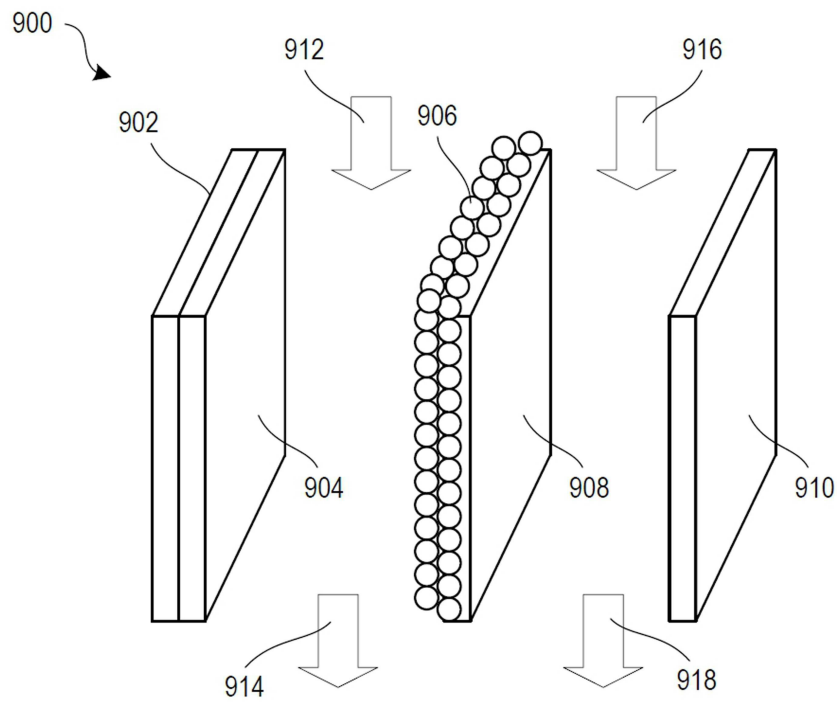
도면9d



도면9e



도면9f



도면9g

