

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-507356

(P2016-507356A)

(43) 公表日 平成28年3月10日 (2016.3.10)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 23/89 (2006.01)	B 0 1 J 23/89 M	4 G 1 6 9
B 0 1 J 35/08 (2006.01)	B 0 1 J 35/08 B	4 K 0 1 7
B 0 1 J 37/16 (2006.01)	B 0 1 J 35/08 A	4 K 0 1 8
B 2 2 F 1/02 (2006.01)	B 0 1 J 37/16	
B 2 2 F 9/24 (2006.01)	B 2 2 F 1/02 A	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 31 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-546402 (P2015-546402)
(86) (22) 出願日 平成25年12月27日 (2013.12.27)
(85) 翻訳文提出日 平成27年6月8日 (2015.6.8)
(86) 国際出願番号 PCT/KR2013/012287
(87) 国際公開番号 W02014/104805
(87) 国際公開日 平成26年7月3日 (2014.7.3)
(31) 優先権主張番号 10-2012-0155418
(32) 優先日 平成24年12月27日 (2012.12.27)
(33) 優先権主張国 韓国 (KR)

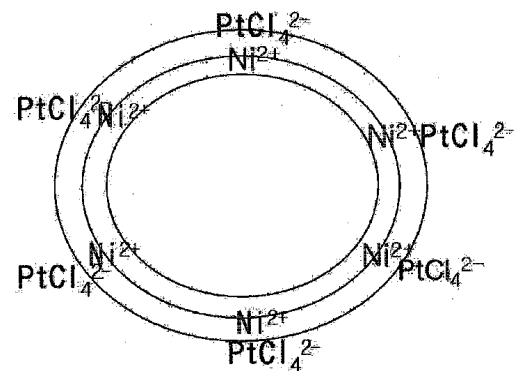
(71) 出願人 500239823
エルジー・ケム・リミテッド
大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ
イーデロ・128
(74) 代理人 110000877
龍華国際特許業務法人
(72) 発明者 チョ、ジュン ヨン
大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ
イーデロ・128 エルジー・ケム・リミ
テッド内
(72) 発明者 キム、サン フーン
大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ
イーデロ・128 エルジー・ケム・リミ
テッド内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒

(57) 【要約】

本発明は担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

中空コア部（core部）と、第1金属および第2金属を含むシェル部（shell部）とを含む中空金属ナノ粒子が担体に担持され、

前記中空金属ナノ粒子の平均粒径は30nm以下である、担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

【請求項 2】

前記中空金属ナノ粒子の平均粒径は20nm以下である、請求項1に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

【請求項 3】

前記中空金属ナノ粒子の平均粒径は10nm以下である、請求項1に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

【請求項 4】

前記中空金属ナノ粒子の分散度は20%以上50%以下である、請求項1に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

【請求項 5】

前記シェル部は、第1金属を含む少なくとも1つの第1シェル、および第2金属を含む少なくとも1つの第2シェルを含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

【請求項 6】

前記シェル部は、第1金属および第2金属を含む少なくとも1つのシェルを含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

【請求項 7】

前記シェル部の厚さは5nm以下である、請求項1から6のいずれか一項に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

【請求項 8】

前記シェル部の厚さは3nm以下である、請求項1から6のいずれか一項に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

【請求項 9】

前記中空金属ナノ粒子の元素分析データにおいて、第1金属および第2金属のうち少なくともいずれか1つの原子百分率を示すメジャーピークが少なくとも2つ存在する、請求項1から8のいずれか一項に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

【請求項 10】

前記中空金属ナノ粒子の粒径を100%とする時、

粒径の1つの終点から0%～30%の領域内に第1金属の原子百分率を示す少なくとも1つのメジャーピークが存在し、

粒径の他の終点から0%～30%の領域内に第1金属の原子百分率を示す他の少なくとも1つのメジャーピークが存在する、請求項9に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

【請求項 11】

前記中空金属ナノ粒子の粒径を100%とする時、

粒径の1つの終点から0%～30%の領域内に第2金属の原子百分率を示す少なくとも1つのメジャーピークが存在し、

粒径の他の終点から0%～30%の領域内に第2金属の原子百分率を示す他の少なくとも1つのメジャーピークが存在する、請求項9に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

【請求項 12】

第1金属または第2金属の原子百分率を示すピークが粒径の全領域において複数存在する、請求項9に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

【請求項 13】

第 1 金属の原子百分率を示すメジャーピークが少なくとも 2 つ存在し、

第 2 金属の原子百分率を示すメジャーピークが少なくとも 2 つ存在する、請求項 9 に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

【請求項 14】

前記第 1 金属の原子百分率を示すメジャーピークが少なくとも 2 つ存在し、

前記第 2 金属の原子百分率を示すピークが粒径の全領域において複数存在する、請求項 9 に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

【請求項 15】

前記第 2 金属の原子百分率を示すメジャーピークが少なくとも 2 つ存在し、

前記第 1 金属の原子百分率を示すピークが粒径の全領域において複数存在する、請求項 9 に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。 10

【請求項 16】

前記粒子の断面の元素分析データは、エネルギー分散型スペクトロメータ (Energy Dispersive Spectrometer: EDS) を利用して得られる、請求項 9 から 15 のいずれか一項に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

【請求項 17】

前記中空コアの体積は、前記中空金属ナノ粒子の全体体積の 50 体積%以上である、請求項 1 から 16 のいずれか一項に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

【請求項 18】

前記中空金属ナノ粒子の粒径は、中空金属ナノ粒子の平均粒径の 80%~120%の範囲内である、請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。 20

【請求項 19】

前記シェル部の第 1 金属と第 2 金属の原子百分率比は 1:5~10:1 である、請求項 1 から 18 のいずれか一項に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

【請求項 20】

前記シェル部は、前記中空コア部の外側面の全体に形成される、請求項 1 から 19 のいずれか一項に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

【請求項 21】

前記第 1 金属および第 2 金属は、各々独立して、周期律表上の 3~15 族に属する金属、半金属 (metalloid)、ランタノイド金属およびアクチノイド金属からなる群から選択される、請求項 1 から 20 のいずれか一項に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。 30

【請求項 22】

前記第 1 金属および第 2 金属は、各々独立して、白金 (Pt)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、モリブデン (Mo)、オスミウム (Os)、イリジウム (Ir)、レニウム (Re)、パラジウム (Pd)、バナジウム (V)、タングステン (W)、コバルト (Co)、鉄 (Fe)、セレンウム (Se)、ニッケル (Ni)、ビスマス (Bi)、スズ (Sn)、クロム (Cr)、チタニウム (Ti)、金 (Au)、セリウム (Ce)、銀 (Ag) および銅 (Cu) からなる群から選択される、請求項 1 から 20 のいずれか一項に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。 40

【請求項 23】

前記第 1 金属は白金 (Pt)、銀 (Ag)、パラジウム (Pd) および金 (Au) からなる群から選択され、

前記第 2 金属はルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、モリブデン (Mo)、オスミウム (Os)、イリジウム (Ir)、レニウム (Re)、パラジウム (Pd)、バナジウム (V)、タングステン (W)、コバルト (Co)、鉄 (Fe)、セレンウム (Se)、ニッケル (Ni)、ビスマス (Bi)、スズ (Sn)、クロム (Cr)、チタニウム (Ti)、セリウム (Ce)、銀 (Ag) および銅 (Cu) からなる群から選択される、請求 50

項 1 から 20 のいずれか一項に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

【請求項 24】

前記第 1 金属はルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、モリブデン (Mo)、オスミウム (Os)、イリジウム (Ir)、レニウム (Re)、パラジウム (Pd)、バナジウム (V)、タングステン (W)、コバルト (Co)、鉄 (Fe)、セレンウム (Se)、ニッケル (Ni)、ビスマス (Bi)、スズ (Sn)、クロム (Cr)、チタニウム (Ti)、セリウム (Ce)、銀 (Ag) および銅 (Cu) からなる群から選択され、

前記第 2 金属は白金 (Pt)、銀 (Ag)、パラジウム (Pd) および金 (Au) からなる群から選択される、請求項 1 から 20 のいずれか一項に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

10

【請求項 25】

前記中空金属ナノ粒子は球形状である、請求項 1 から 24 のいずれか一項に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

【請求項 26】

前記中空金属ナノ粒子は、中空コアの内部にアニオン性界面活性剤またはカチオン性界面活性剤を含む、請求項 1 から 25 のいずれか一項に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

【請求項 27】

前記担体は、炭素系物質または無機物微粒子である、請求項 1 から 26 のいずれか一項に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

20

【請求項 28】

前記炭素系物質は、カーボンブラック、炭素ナノチューブ (CNT)、グラファイト (Graphite)、グラフェン (Graphene)、活性炭、メソポーラスカーボン (Mesoporous Carbon)、炭素繊維 (Carbon fiber) およびカーボンナノワイヤー (Carbon nano wire) からなる群から選択される、請求項 27 に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

【請求項 29】

前記無機物微粒子は、アルミナ、シリカ、チタニアおよびジルコニアからなる群から選択される、請求項 27 または 28 に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

30

【請求項 30】

前記担体に担持された中空金属ナノ粒子は、第 1 金属塩、第 2 金属塩および界面活性剤を溶媒に添加して溶液を形成するステップ、前記溶液に担体を添加して分散させるステップ、および前記溶液に還元剤を添加して担体に担持された中空金属ナノ粒子を形成するステップを含む製造方法によって製造され、

前記溶液を形成するステップは、前記界面活性剤がミセルを形成し、前記ミセルの外部に前記第 1 金属塩および前記第 2 金属塩が囲むことを含み、

前記中空金属ナノ粒子は、前記ミセルが中空に形成されることを含み、請求項 1 から 29 のいずれか一項に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

【請求項 31】

前記溶液を形成するステップは安定化剤をさらに添加する、請求項 30 に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

40

【請求項 32】

前記中空金属ナノ粒子を形成するステップ後に、

中空金属ナノ粒子内部の界面活性剤を除去するステップをさらに含む、請求項 30 または 31 に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

【請求項 33】

前記溶媒は水を含む、請求項 30 から 32 のいずれか一項に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

【請求項 34】

50

前記製造方法は常温で行われる、請求項 30 から 33 のいずれか一項に記載の担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は 2012 年 12 月 27 日に韓国特許庁に提出された韓国特許出願第 10-2012-0155418 号の出願日の利益を主張し、その内容の全ては本明細書に含まれる。

【0002】

本発明は担体に担持された中空金属ナノ粒子を含む触媒に関する。

10

【背景技術】

【0003】

ナノ粒子はナノスケールの大きさを有する粒子であり、電子遷移に必要なエネルギーが物質の大きさに応じて変化する量子閉じ込め効果 (quantum confinement effect) および広い比表面積によってバルク状態の物質とは全く異なる光学的、電気的、磁気的特性を示す。したがって、このような性質のため、触媒分野、電気・磁気分野、光学分野、医学分野などにおける利用可能性に関する大いなる関心が集中してきた。ナノ粒子はバルクと分子の中間体と言え、2つの方向における接近方法、すなわち、「Top-down」接近方法と「Bottom-up」接近方法の側面でナノ粒子の合成が可能である。

20

【0004】

金属ナノ粒子の合成方法には、ガンマ線を用いた方法、電気化学的方法などがあるが、従来の方法は、均一な大きさと形状を有するナノ粒子の合成が困難であるか、有機溶媒を用いることによって環境汚染、高費用 (high cost) などが問題となるなどの色々な理由で高品質のナノ粒子の経済的な大量生産が困難であった。

【0005】

一方、従来には、中空金属ナノ粒子を製造するために、Ag、Cu、Co、Niなどの還元電位が低い粒子を合成した後、これらより還元電位が高い金属、例えば、Pt、PdまたはAuと電位差置換法によってAg、Cu、Co、Niなどの粒子表面を置換し、表面置換後に酸処理を通じて内部に残っているAg、Cu、Co、Niなどを溶かし出すことによって中空金属ナノ粒子を製造した。この場合、酸で後処理を行わなければならないという工程上の問題があり、電位差置換法は自然的な反応であるため、調節できる因子が特にないので均一な粒子を製造することが困難である。したがって、より容易で均一な中空金属ナノ粒子を製造できる方法が必要であった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】韓国公開特許第10-2005-0098818号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0007】

本発明が解決しようとする課題は、担体に担持された高品質の均一な大きさを有する中空金属ナノ粒子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一実施状態は、中空コア (core) 部と、第1金属および第2金属を含むシェル (shell) 部とを含む中空金属ナノ粒子が担体に担持され、前記中空金属ナノ粒子の平均粒径は30nm以下である、担体に担持された中空金属ナノ粒子を提供する。

【0009】

また、本発明の一実施状態によれば、前記担体に担持された中空金属ナノ粒子は、第1

50

金属塩、第2金属塩および界面活性剤を溶媒に添加して溶液を形成するステップ、前記溶液に担体を添加して分散させるステップ、および前記溶液に還元剤を添加して担体に担持された中空金属ナノ粒子を形成するステップを含む製造方法によって製造され、前記溶液を形成するステップは、前記界面活性剤がミセルを形成し、前記ミセルの外部に前記第1金属塩および前記第2金属塩が囲むことを含み、前記中空金属ナノ粒子は、前記ミセル領域が中空で形成されることを含むことを特徴とする、担体に担持された中空金属ナノ粒子を提供する。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、数ナノメートルで均一な大きさの中空金属ナノ粒子を提供することができ、担体と中空金属ナノ粒子間の接着力や分散力に優れて様々な分野で応用できるという長所がある。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施例1によって製造された担体に担持された中空金属ナノ粒子のうち界面活性剤が含まれた中空金属ナノ粒子の模型を示すものである。

【図2】実施例1によって製造された担体に担持された中空金属ナノ粒子のうち界面活性剤が除去された状態の中空金属ナノ粒子の模型を示すものである。

【図3】実施例2によって製造された担体に担持された中空金属ナノ粒子のうち界面活性剤が含まれた中空金属ナノ粒子の模型を示すものである。

【図4】実施例2によって製造された担体に担持された中空金属ナノ粒子のうち界面活性剤が除去された状態の中空金属ナノ粒子の模型を示すものである。

【図5】実施例1～4によって製造された中空金属ナノ粒子が担体に担持された断面を示すものである。

【図6】一般的な担体に担持のナノ粒子が担体上で集まる現象が現れることを示すものである。

【図7】実施例1によって製造された担体に担持された中空金属ナノ粒子の透過電子顕微鏡（TEM）イメージを示すものである。

【図8】実施例1によって製造された担体に担持された中空金属ナノ粒子の透過電子顕微鏡（TEM）イメージを示すものである。

【図9】実施例3によって製造された担体に担持された中空金属ナノ粒子の透過電子顕微鏡（TEM）イメージを示すものである。

【図10】実施例4によって製造された担体に担持された中空金属ナノ粒子の透過電子顕微鏡（TEM）イメージを示すものである。

【図11】実施例2によって製造された担体に担持された中空金属ナノ粒子の透過電子顕微鏡（TEM）イメージを示すものである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明についてより詳細に説明する。

【0013】

本明細書において、中空とは、中空金属ナノ粒子のコア部分が空いていることを意味する。また、前記中空は中空コアと同じ意味として用いられることもできる。前記中空は、ホロー（hollow）、穴、ボイド（void）、ポーラス（porous）の用語を含む。前記中空は、内部物質が50体積%以上、具体的には70体積%以上、より具体的には80体積%以上存在しない空間を含むことができる。または、内部の50体積%以上、具体的には70体積%以上、より具体的には80体積%以上が空いている空間を含むこともできる。または、内部の孔隙率が50体積%以上、具体的には70体積%以上、より具体的には80体積%以上である空間を含む。

【0014】

本発明の一実現例は、中空コア（core）部と、第1金属および第2金属を含むシェ

10

20

30

40

50

ル (shell) 部とを含む中空金属ナノ粒子が担体に担持され、前記中空金属ナノ粒子の平均粒径は 30 nm 以下である、担体に担持された中空金属ナノ粒子を提供する。

【0015】

本発明の一実現例において、前記中空金属ナノ粒子の平均粒径は 30 nm 以下であっても良く、より具体的には 20 nm 以下であっても良く、または 10 nm 以下であっても良い。または、前記中空金属ナノ粒子の平均粒径は 6 nm 以下であっても良い。前記中空金属ナノ粒子の平均粒径は 1 nm 以上であっても良い。中空金属ナノ粒子の粒径が 30 nm 以下である場合に、ナノ粒子を色々な分野で利用できるという長所が大きい。また、中空金属ナノ粒子の粒径が 20 nm 以下である場合に より好ましい。また、中空金属ナノ粒子の粒径が 10 nm 以下、または 6 nm 以下である場合に、粒子の表面積がより広くなるため、色々な分野で利用できる応用可能性がより大きくなるという長所がある。例えば、前記粒径範囲で形成された中空金属ナノ粒子が触媒として用いられれば、その効率が顕著に上昇する。

10

【0016】

本発明の一実現例によれば、前記中空金属ナノ粒子の平均粒径は、グラフィックソフトウェア (MAC-VIEW) を利用して 200 個以上の中空金属ナノ粒子に対して測定し、得られた統計分布を通じて平均粒径を測定した値を意味する。

【0017】

本発明の一実現例によれば、前記中空金属ナノ粒子の平均粒径は 1 nm 以上 30 nm 以下であっても良い。

20

【0018】

本発明の一実現例によれば、前記中空金属ナノ粒子の平均粒径は 1 nm 以上 20 nm 以下であっても良い。

【0019】

本発明の一実現例によれば、前記中空金属ナノ粒子の平均粒径は 1 nm 以上 15 nm 以下であっても良い。

【0020】

本発明の一実現例によれば、前記中空金属ナノ粒子の平均粒径は 1 nm 以上 12 nm 以下であっても良い。

【0021】

本発明の一実現例によれば、前記中空金属ナノ粒子の平均粒径は 1 nm 以上 10 nm 以下であっても良い。

30

【0022】

本発明の一実現例によれば、前記中空金属ナノ粒子の平均粒径は 1 nm 以上 6 nm 以下であっても良い。

【0023】

本発明の一実現例によれば、前記中空金属ナノ粒子の分散度は 20 % 以上 50 % 以下、または 20 % 以上 40 % 以下であっても良い。具体的には、本発明の一実現例によれば、前記中空金属ナノ粒子の分散度は 25 % 以上 40 % 以下、または 25 % 以上 35 % 以下であっても良い。

40

【0024】

本発明の一実現例によれば、前記中空金属ナノ粒子の分散度を測定するために Micromeritics 社製の AutoChem II 2920 装置を利用した。具体的には、前記分散度の測定のために前記装置を利用し、400 °C で試料を前処理した後、吸着ガスとして CO を用いてパルスドージング (pulse dosing) をして CO を飽和させた後にドージング (dosing) を中止し、CO の吸着量を計算した。

【0025】

本発明の一実現例によれば、前記中空金属ナノ粒子の分散度は下記のように計算することができる。

分散度 (%) = {化学吸着位置 (Chemisorption site) / 担持金属

50

原子性 (supported metal atomicity) } \times 100

【0026】

前記分散度は担体において表面に現れた中空金属ナノ粒子の比率を示すものであり、この数値が高ければ担体表面に現れた中空金属ナノ粒子の比率が高いことを意味する。すなわち、前記分散度の数値が高いほど、担体に担持された中空金属ナノ粒子の分布が均一に分布していることを意味する。

【0027】

本発明の一実現例によれば、前記中空金属ナノ粒子は、中空コア (core) と、第1金属および第2金属を含むシェル部とを含むことができる。

【0028】

本発明の一実現例によれば、前記シェル部は、第1金属を含む少なくとも1つの第1シェル (shell)、および第2金属を含む少なくとも1つの第2シェルを含むことができる。前記第2シェルは第1シェルの外側表面の少なくとも一領域に存在しても良く、第1シェルの外側表面の全面を囲んだ形態で存在しても良い。前記第2シェルが第1シェルの外側表面の一部領域に存在する場合に不連続的な面の形態で存在しても良い。

【0029】

本発明の一実現例によれば、前記シェル部は、第1金属および第2金属を含む少なくとも1つのシェル (shell) を含むことができる。具体的には、前記中空金属ナノ粒子は、中空コア (core) と、第1金属および第2金属を含む少なくとも1つのシェル (shell) とを含むことができる。

【0030】

本発明の一実現例において、前記シェル部の厚さは0 nm超過5 nm以下、より具体的には0 nm超過3 nm以下であっても良い。また、本発明の一実現例において、前記シェル部の厚さは1 nm超過2 nm以下であっても良い。

【0031】

例えば、前記中空金属ナノ粒子の平均粒径は30 nm以下であり、シェル部の厚さが0 nm超過5 nm以下であっても良く、より具体的には、前記中空金属ナノ粒子の平均粒径は20 nm以下または10 nm以下であり、シェル部の厚さが0 nm超過3 nm以下であっても良い。本発明の一実現例によれば、前記中空金属ナノ粒子の中空の粒径は1 nm以上10 nm以下、具体的には1 nm以上4 nm以下であっても良い。また、各々のシェルの厚さは0.25 nm以上5 nm以下、具体的には0.25 nm以上3 nm以下であっても良い。前記シェル部は第1金属および第2金属が混合して形成されたシェルであっても良く、各々、第1金属および第2金属の混合比率が異なるように別途に形成された第1シェルおよび第2シェルを含む複数のシェルであっても良い。または第1金属だけを含む第1シェルおよび第2金属だけを含む第2シェルを含む複数のシェルであっても良い。

【0032】

本発明の一実現例によれば、前記中空金属ナノ粒子の中空の体積は、前記中空金属ナノ粒子の全体体積の50体積%以上、具体的には70体積%以上、より具体的には80体積%以上であっても良い。

【0033】

本発明の前記製造方法によって製造された前記担体に担持された中空金属ナノ粒子は、一般的にナノ粒子が用いられる分野で従来のナノ粒子の代わりに用いられることができる。本発明の前記担体に担持された中空金属ナノ粒子は、従来のナノ粒子に比べて大きさが非常に小さく、比表面積がより広いため、従来のナノ粒子に比べて優れた活性を示すことができる。具体的には、本発明の前記担体に担持された中空金属ナノ粒子は、触媒、ドラッグ・デリバリー (drug delivery)、ガスセンサーなどの様々な分野に用いられることができる。前記担体に担持された中空金属ナノ粒子は、触媒として化粧品、殺虫剤、動物栄養剤または食品補充剤において活性物質製剤として用いられることもでき、電子製品、光学用品または重合体において顔料として用いられることもできる。

【0034】

本発明の一実現例によれば、前記中空金属ナノ粒子の元素分析データにおいて、第1金属および第2金属のうち少なくともいずれか1つの原子百分率を示すメジャーピークが少なくとも2つ存在しても良い。

【0035】

本明細書中の粒子の元素分析データにおける粒子内に含まれた原子百分率を示すグラフにおいて、ピークとはグラフの傾きが正の値から負の値に変わってその形状が尖った点を意味する。

【0036】

本発明の一実施状態において、メジャーピークは、粒子の元素分析データにおいて、粒子内に含まれた原子百分率を示すピークのうち、ピークを連結した連結線の峰の各々の頂点に位置したピークを意味する。ここで、各峰の頂点に位置したピークは1つであっても良いが、同一の原子百分率値を有する2以上であっても良い。

10

【0037】

本発明のまた1つの実施状態において、メジャーピークは、粒子の元素分析データにおいて、粒子内に含まれた原子百分率を示すピークのうち、ピークを連結した連結線の峰のうちのピークの平均値より高い高さを有する峰の各々の頂点に位置したピークを意味する。ここで、ピークの平均値とは、原子百分率を示す全てのピークの平均値を意味する。

【0038】

本発明のまた1つの実施状態において、メジャーピークは、粒子の元素分析データにおいて、粒子内に含まれた原子百分率を示すピークのうち、ピークを連結した連結線の峰のうちの1番目または2番目に高い高さを有する峰の頂点に位置したピークを意味する。

20

【0039】

本発明の一実現例において、前記中空金属ナノ粒子の粒径を100%とする時、粒径の1つの終点から0%~30%の領域内に第1金属の原子百分率を示す少なくとも1つのメジャーピークが存在し、粒径の他の終点から0%~30%の領域内に第1金属の原子百分率を示す他の少なくとも1つのメジャーピークが存在しても良い。

【0040】

また、本発明の一実現例において、前記中空金属ナノ粒子の粒径を100%とする時、粒径の1つの終点から0%~30%の領域内に第2金属の原子百分率を示す少なくとも1つのメジャーピークが存在し、粒径の他の終点から0%~30%の領域内に第2金属の原子百分率を示す他の少なくとも1つのメジャーピークが存在しても良い。

30

【0041】

この時、中空金属ナノ粒子の粒径は、第1金属のピークが連結されたグラフの始点や1つの終点から他の終点までを意味し、始点または終点は、第1金属のピークが連結されたグラフが始まる地点、または第1金属のピークが連結されたグラフの縦値が0となる地点を意味する。

【0042】

本発明の一実現例において、前記第2金属の原子百分率を示すメジャーピークが少なくとも2つ存在しても良い。この時、前記中空金属ナノ粒子の粒径を100%とする時、粒径の1つの終点から0%~30%の領域内に第2金属の原子百分率を示す少なくとも1つのメジャーピークが存在し、粒径の他の終点から0%~30%の領域内に第2金属の原子百分率を示す他の少なくとも1つのメジャーピークが存在しても良い。

40

【0043】

また、中空金属ナノ粒子の粒径は、第2金属のピークが連結されたグラフの始点や1つの終点から他の終点までを意味し、始点または終点は、第2金属のピークが連結されたグラフが始まる地点、または第2金属のピークが連結されたグラフの縦値がゼロとなる地点を意味する。

【0044】

本発明の一実現例において、前記第1金属または第2金属の原子百分率を示すピークが粒径の全領域において複数存在しても良い。

50

【0045】

本発明の一実現例において、前記中空金属ナノ粒子は、中空コア（core）部と、第1金属および第2金属を含むシェル（shell）部とを含み、粒子の元素分析データにおいて、第1金属の原子百分率を示すメジャーピークが少なくとも2つ存在し、第2金属の原子百分率を示すピークが粒径の全領域において複数存在しても良い。

【0046】

本発明の一実現例において、前記中空金属ナノ粒子は、中空コア（core）部と、第1金属および第2金属を含むシェル（shell）部とを含み、粒子の元素分析データにおいて、第2金属の原子百分率を示すメジャーピークが少なくとも2つ存在し、第1金属の原子百分率を示すピークが粒径の全領域において複数存在しても良い。

10

【0047】

本発明の一実現例において、前記中空金属ナノ粒子は、中空コア（core）部と、第1金属および第2金属を含むシェル（shell）部とを含み、粒子の元素分析データにおいて、第1金属の原子百分率を示すメジャーピークが少なくとも2つ存在し、第2金属の原子百分率を示すメジャーピークが少なくとも2つ存在しても良い。

【0048】

前記粒子の断面の元素分析データは、エネルギー分散型スペクトロメータ（Energy Dispersive Spectrometer：EDS）を利用して得ることができる。具体的には、前記断面の元素分析データは、粒子を上方から透過してみた時、2次元領域においてどの元素が測定されるかを確認するものである。すなわち、前記中空金属ナノ粒子の場合は、シェル部が相対的に中空が位置する領域より元素が密集して分布するため、メジャーピーク形態で観察が可能である。さらに、元素量が相対的に微量である場合、全領域において複数のピークとして観察されることができる。

20

【0049】

本発明の一実現例によれば、前記中空金属ナノ粒子のシェル部は第1金属および第2金属を含む金属で形成されることができる。すなわち、本発明の前記中空金属ナノ粒子のシェル部は、金属酸化物でない、金属で形成されることができる。

【0050】

本発明の前記シェル部は中空外部の全面に存在し、前記中空を囲む形態で存在しても良い。具体的には、本発明の一実現例によれば、前記シェル部は、中空コア部の外側面の全体に形成されることができる。すなわち、本発明の前記シェル部は、前記中空金属ナノ粒子の形態を構成することができる。

30

【0051】

本発明の一実現例によれば、前記中空金属ナノ粒子は球形状であっても良い。この場合、本発明の前記シェル部の形態は中空コアを含む球形状であっても良い。

【0052】

本発明の前記球形状とは、完全な球状だけを意味するのではなく、略球形状のものを含むことができる。例えば、前記中空金属ナノ粒子は、球形状の外表面が平坦でなくても良く、1つの中空金属ナノ粒子において曲率半径が一定でなくても良い。

【0053】

本発明の一実現例において、前記シェル部は単一層のシェルであっても良く、2層以上のシェルであっても良い。

40

【0054】

本発明の一実現例において、前記シェル部は、第1金属を含む第1シェル、および第2金属を含む第2シェルを含む複数のシェルを含むことができる。

【0055】

本発明の一実現例において、前記シェル部が単一層である場合、第1金属および第2金属が混合された形態で存在しても良い。この時、均一にまたは不均一に混合されても良い。

【0056】

50

本発明の一実現例によれば、前記シェル部の第1金属と第2金属の原子百分率比は1：5～10：1であっても良い。

【0057】

本発明の一実現例において、前記シェル部が単一層である場合、シェルにおいて第1金属の比率がグラデーションの状態が存在しても良い。第2金属の比率はシェルにおいて一定の比率で存在しても良く、第1金属はグラデーション形態の比率で存在しても良い。

【0058】

一例として、シェルの断面を基準とする時、中心部において第1金属の比率が最も高く、シェルの両端に行くほど第1金属の比率が低くなることができる。すなわち、中空コアと隣接した部分からシェルの中心に行くほど第1金属の比率が高くなり、シェルの中心からシェルの外側縁に行くほど第1金属の比率が低くなることができる。この時、シェルの中心部に第1金属の比率が最も高い地点が存在しても良い。

【0059】

他の例として、シェル中において中空コアに接する部分には第1金属が50体積%以上、または70体積%以上で存在しても良く、シェル中において外部と接する表面部分には第2金属が50体積%以上、または70体積%以上で存在しても良い。

【0060】

または、前記シェルが各々第1金属および第2金属の混合比率が異なるように別途に形成された第1シェルまたは第2シェルであっても良い。この時、各々のシェルにおいて、第1金属：第2金属の原子百分率比が1：5～10：1であっても良い。

【0061】

本発明の一実現例において、前記シェル部が2層以上である場合、各々のシェルは第1金属または第2金属だけを含むこともできる。例えば、中空金属ナノ粒子は、中空コア、第1金属を含む1つまたは2つ以上の第1シェル、および第2金属を含む1つまたは2つ以上の第2シェルを含むことができる。

【0062】

本発明の一実現例において、前記第1シェルは中空外部の全面に存在しても良い。

【0063】

前記第2シェルは第1シェルの外側表面の少なくとも一領域に存在しても良く、第1シェルの外側表面の全面を囲んだ形態で存在しても良い。前記第2シェルが第1シェルの外側表面の一部領域に存在する場合に不連続的な面の形態で存在しても良い。

【0064】

本発明の一実現例において、前記中空金属ナノ粒子は、中空コア、前記中空コアの外側表面の全体に形成された第1金属を含む第1シェル、および前記第1シェルの外側表面の全体に形成された第2金属を含む第2シェルを含むことができる。または、本発明の一実現例において、前記中空金属ナノ粒子は、前記中空コアの外側表面の全体に形成された第1金属および第2金属を含む単一層のシェルを含むことができる。この場合、中空コアに陽電荷を有する界面活性剤を含むこともできる。

【0065】

本発明の一実現例において、前記第1金属は周期律表上の3～15族に属する金属、半金属（metalloid）、ランタノイド金属およびアクチノイド金属からなる群から選択されたものであっても良く、具体的には白金（Pt）、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、モリブデン（Mo）、オスミウム（Os）、イリジウム（Ir）、レニウム（Re）、パラジウム（Pd）、バナジウム（V）、タングステン（W）、コバルト（Co）、鉄（Fe）、セレンウム（Se）、ニッケル（Ni）、ビスマス（Bi）、スズ（Sn）、クロム（Cr）、チタニウム（Ti）、金（Au）、セリウム（Ce）、銀（Ag）および銅（Cu）からなる群から選択された1つであっても良い。

【0066】

本発明の一実現例において、前記第2金属は、第1金属とは互いに異なるものであっても良い。第2金属は周期律表上の3～15族に属する金属、半金属（metalloid

10

20

30

40

50

）、ランタノイド金属およびアクチノイド金属からなる群から選択されたものであっても良く、具体的には白金（Pt）、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、モリブデン（Mo）、オスミウム（Os）、イリジウム（Ir）、レニウム（Re）、パラジウム（Pd）、バナジウム（V）、タングステン（W）、コバルト（Co）、鉄（Fe）、セレンウム（Se）、ニッケル（Ni）、ビスマス（Bi）、スズ（Sn）、クロム（Cr）、チタニウム（Ti）、金（Au）、セリウム（Ce）、銀（Ag）および銅（Cu）からなる群から選択された少なくともいずれか1つであっても良い。

【0067】

具体的な例として、第1金属は白金（Pt）、銀（Ag）、パラジウム（Pd）および金（Au）からなる群から選択されたものであっても良く、より具体的には白金（Pt）であっても良い。この時、具体的に、第2金属はルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、モリブデン（Mo）、オスミウム（Os）、イリジウム（Ir）、レニウム（Re）、パラジウム（Pd）、バナジウム（V）、タングステン（W）、コバルト（Co）、鉄（Fe）、セレンウム（Se）、ニッケル（Ni）、ビスマス（Bi）、スズ（Sn）、クロム（Cr）、チタニウム（Ti）、セリウム（Ce）、銀（Ag）および銅（Cu）からなる群から選択されたものであっても良く、より具体的にはニッケル（Ni）であっても良い。

【0068】

具体的な他の例として、第1金属はルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、モリブデン（Mo）、オスミウム（Os）、イリジウム（Ir）、レニウム（Re）、パラジウム（Pd）、バナジウム（V）、タングステン（W）、コバルト（Co）、鉄（Fe）、セレンウム（Se）、ニッケル（Ni）、ビスマス（Bi）、スズ（Sn）、クロム（Cr）、チタニウム（Ti）、セリウム（Ce）、銀（Ag）および銅（Cu）からなる群から選択されたものであっても良く、より具体的にはニッケル（Ni）であっても良い。この時、第2金属は白金（Pt）、銀（Ag）、パラジウム（Pd）および金（Au）からなる群から選択されたものであっても良く、より具体的には白金（Pt）であっても良い。

【0069】

本発明の一実現例は、中空コア、第1金属を含む少なくとも1つの第1シェル、および／または第2金属を含む少なくとも1つの第2シェルを含む中空金属ナノ粒子を提供することができる。

【0070】

本発明の一実現例は、中空コアと、第1金属および第2金属を含む少なくとも1つのシェルとを含む中空金属ナノ粒子を提供することができる。

【0071】

本発明の一実現例において、前記シェルは単一層であっても良く、2層以上であっても良い。

【0072】

本発明の一実現例において、前記シェルが単一層である場合、第1金属および第2金属が混合された形態で存在しても良い。この時、均一にまたは不均一に混合されても良い。

【0073】

本発明の一実現例において、前記シェルが単一層である場合、第1金属と第2金属の原子百分率比は1：5～10：1であっても良い。

【0074】

本発明の一実現例において、前記シェルが単一層である場合、シェルにおいて第1金属および第2金属がグラデーションの状態で存在しても良く、シェル中において中空コアに接する部分には第1金属が50体積%以上、または70体積%以上で存在しても良く、シェル中において外部と接する表面部分には第2金属が50体積%以上、または70体積%以上で存在しても良い。

【0075】

10

20

30

40

50

本発明の一実現例において、前記シェルが単一層である場合、第1金属または第2金属だけを含むこともできる。

【0076】

本発明の一実現例において、形成される複数の中空金属ナノ粒子の粒径は、中空金属ナノ粒子の平均粒径の80%~120%の範囲内であっても良い。具体的には、前記中空金属ナノ粒子の粒径は、中空金属ナノ粒子の平均粒径の90%~110%の範囲内であっても良い。前記範囲を外れる場合、中空金属ナノ粒子の大きさが全体的に不均一になるため、中空金属ナノ粒子によって求められる特有の物性値を確保し難い。例えば、中空金属ナノ粒子の平均粒径の80%~120%範囲を外れる中空金属ナノ粒子が触媒として用いられる場合、触媒の活性が多少不十分になる。

10

【0077】

本発明の一実現例において、前記中空ナノ粒子は、中空コアの内部にアニオン性界面活性剤またはカチオン性界面活性剤を含むことができる。

【0078】

本発明の一実現例において、前記担体は、炭素系物質または無機物微粒子を用いることができる。炭素系物質はカーボンブラック、炭素ナノチューブ(CNT)、グラファイト(Graphite)、グラフェン(Graphene)、活性炭、メソポーラスカーボン(Mesoporous Carbon)、炭素繊維(Carbon fiber)およびカーボンナノワイヤー(Carbon nano wire)からなる群から選択されるものを用いることができ、前記カーボンブラックとしてはデンカブラック、ケッチェンブラックまたはアセチレンブラックなどが挙げられる。前記無機物微粒子としてはアルミナ、シリカ、チタニアおよびジルコニアからなる群から選択されるものを用いることもできる。

20

【0079】

本発明の一実現例は、第1金属塩、第2金属塩および界面活性剤を溶媒に添加して溶液を形成するステップ、前記溶液に還元剤を添加して中空金属ナノ粒子を形成するステップ、および前記中空金属ナノ粒子を担体に担持するステップを含み、前記溶液を形成するステップは、前記界面活性剤がミセルを形成し、前記ミセルの外部に前記第1金属塩および前記第2金属塩が囲むことを含み、前記中空金属ナノ粒子を形成するステップは、前記ミセル領域が中空で形成されることを含む、担体に担持された中空金属ナノ粒子の製造方法を提供する。

30

【0080】

本発明の一実現例によれば、前記中空金属ナノ粒子を担体に担持するステップは、前記中空金属ナノ粒子を形成するステップ後に担体を添加するものであっても良い。

【0081】

本発明の一実現例は、担体、第1金属塩、第2金属塩および界面活性剤を溶媒に添加して組成物を形成するステップ、および前記組成物に還元剤を添加して担体に担持された中空金属ナノ粒子を形成するステップを含み、前記溶液を形成するステップは、前記界面活性剤がミセルを形成し、前記ミセルの外部に前記第1金属塩および前記第2金属塩が囲むことを含み、前記中空金属ナノ粒子は、前記ミセル領域が中空で形成されることを含む、担体に担持された中空金属ナノ粒子の製造方法を提供する。

40

【0082】

本発明の一実現例によれば、前記組成物を形成するステップは、前記第1金属塩、第2金属塩および界面活性剤を溶媒に添加して形成された溶液と前記担体を混合するものであっても良い。

【0083】

本発明の一実現例によれば、前記組成物を形成するステップは、前記第1金属塩、第2金属塩および界面活性剤を溶媒に添加して形成された溶液に前記担体を添加して分散させるものであっても良い。

【0084】

50

本発明の一実施例によれば、前記担体は溶媒に担体が分散した溶液であっても良い。

【0085】

具体的には、本発明の一実施例によれば、前記担体に担持された中空金属ナノ粒子を形成するステップは、前記還元剤を添加する前に前記溶液に前記担体を添加すること、または担体が含まれた溶液に第1金属塩、第2金属塩および界面活性剤を添加することであっても良い。すなわち、本発明の一実施例による製造方法によれば、前記中空金属ナノ粒子を担体上で製造することができる。この場合、製造方法の中間ステップにおいて担体を添加するため、担体と製造された中空金属ナノ粒子との接着力が良くなって、中空金属ナノ粒子の安定性に優れるという長所がある。

【0086】

本発明の一実施例による製造方法によれば、前記担体上において中空金属ナノ粒子の分散度が優れるという長所もある。分散度が優れたほど反応に参加できる活性点が多くなるので反応性が良くなる効果がある。また、中空金属ナノ粒子と担体とのインタラクション (interaction) が良くなるので耐久性が向上できるという長所がある。

【0087】

本発明の一実施例による製造方法によれば、還元電位差を利用しないので第1金属と第2金属間の還元電位を考慮しないという長所がある。金属イオン間の電荷 (charge) を利用するので、従来の製造方法に比べて単純で大量生産が容易な方法であるという長所がある。

【0088】

また、本発明の一実施例による製造方法によれば、担体上において中空金属ナノ粒子を直接合成できるという長所がある。

【0089】

前記溶液を形成するステップは安定化剤をさらに添加することができる。本発明の一実施例によれば、前記安定化剤は、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、クエン酸二ナトリウムおよびクエン酸三ナトリウムからなる群から選択される1つまたは2つ以上を含むものであっても良い。

【0090】

本発明の一実施例において、前記第1金属塩は、溶液上でイオン化して第1金属の金属イオンを提供できるものであれば、特に限定されない。第1金属塩は第1金属を含むことができる。ここで、第1金属は、第2金属とは異なるものであっても良い。

【0091】

本発明の一実施例によれば、前記第1金属塩の第1金属は周期律表上の3~15族に属する金属、半金属 (metalloid)、ランタノイド金属およびアクチノイド金属からなる群から選択されたものであっても良く、具体的には白金 (Pt)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、モリブデン (Mo)、オスミウム (Os)、イリジウム (Ir)、レニウム (Re)、パラジウム (Pd)、バナジウム (V)、タングステン (W)、コバルト (Co)、鉄 (Fe)、セレンウム (Se)、ニッケル (Ni)、ビスマス (Bi)、スズ (Sn)、クロム (Cr)、チタニウム (Ti)、金 (Au)、セリウム (Ce)、銀 (Ag) および銅 (Cu) からなる群から選択された少なくともいずれか1つであってても良い。より具体的にはルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、モリブデン (Mo)、オスミウム (Os)、イリジウム (Ir)、レニウム (Re)、パラジウム (Pd)、バナジウム (V)、タングステン (W)、コバルト (Co)、鉄 (Fe)、セレンウム (Se)、ニッケル (Ni)、ビスマス (Bi)、スズ (Sn)、クロム (Cr)、チタニウム (Ti)、セリウム (Ce)、銀 (Ag) および銅 (Cu) からなる群から選択されたものであっても良く、さらに具体的にはニッケル (Ni) であってても良い。

【0092】

本発明の一実施例において、前記第2金属塩は、溶液上でイオン化して第2金属の金属イオンを提供できるものであれば、特に限定されない。第2金属塩は第2金属を含むことができる。ここで、第2金属は、第1金属とは異なるものであっても良い。

【0093】

本発明の一実現例によれば、前記第2金属塩の第2金属は周期律表上の3～15族に属する金属、半金属（metalloid）、ランタノイド金属およびアクチノイド金属からなる群から選択されたものであっても良く、具体的には白金（Pt）、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、モリブデン（Mo）、オスミウム（Os）、イリジウム（Ir）、レニウム（Re）、パラジウム（Pd）、バナジウム（V）、タングステン（W）、コバルト（Co）、鉄（Fe）、セレンウム（Se）、ニッケル（Ni）、ビスマス（Bi）、スズ（Sn）、クロム（Cr）、チタニウム（Ti）、金（Au）、セリウム（Ce）、銀（Ag）および銅（Cu）からなる群から選択された1つであっても良い。より具体的には白金（Pt）、パラジウム（Pd）および金（Au）からなる群から選択されたものであっても良く、さらに具体的には白金（Pt）であっても良い。

10

【0094】

本発明の一実現例において、前記第1金属塩および第2金属塩は、各々、第1金属および第2金属の硝酸化物（Nitrate、 NO_3^- ）、塩化物（Chloride、 Cl^- ）、臭化物（Bromide、 Br^- ）、ヨウ化物（Iodide、 I^- ）のようなハロゲン化物（Halide）、水酸化物（Hydroxide、 OH^- ）または硫酸化物（Sulfate、 SO_4^- ）であっても良いが、これらに限定されない。

【0095】

本発明の一実現例によれば、前記第1金属および前記第2金属は前記中空金属ナノ粒子を形成することができる。具体的には、前記第1金属および第2金属は前記中空金属ナノ粒子のシェル部を形成することができ、前記シェル部は第1シェルおよび第2シェルを含むことができる。

20

【0096】

具体的には、本発明の一実現例によれば、前記シェル部は、第1金属を含む第1シェル、および第2金属を含む第2シェルで形成されることができる。

【0097】

また、本発明の一実現例によれば、前記第1シェルと前記第2シェルは互いに異なる金属を含むことができる。

【0098】

または、本発明の前記シェル部は、前記第1金属および第2金属を含む1つのシェルを含むことができる。

30

【0099】

前記第2金属塩は第2シェルの形態を形成しても良く、第1金属塩と混合されて共に第1シェルを形成する形態を形成しても良い。

【0100】

本発明の一実現例によれば、前記第1金属塩はミセルを形成する界面活性剤の外囲を囲む形態となっても良い。また、前記第2金属塩は前記第1金属塩を囲む形態となっても良い。前記第1金属塩および前記第2金属塩は、還元剤によって各々第1金属および第2金属を含むシェル部を形成しても良い。

【0101】

本発明の一実現例において、前記第1金属塩と第2金属塩のモル比は1：5～10：1、具体的には2：1～5：1であっても良い。第1金属塩のモル数が第2金属塩のモル数より少なければ、第1金属が中空を含む第1シェルを形成し難い。また、第1金属塩のモル数が第2金属塩のモル数より10倍を超過すれば、第2金属塩が第1シェルを囲む第2シェルを形成し難い。

40

【0102】

本発明の一実現例によれば、前記溶媒は水を含む溶媒であっても良い。具体的には、本発明の一実現例において、前記溶媒は第1金属塩および第2金属塩を溶解させるものであり、水または水と C_1-C_6 のアルコールの混合物であっても良く、具体的には水であっても良い。本発明の中空金属ナノ粒子は、溶媒として有機溶媒を用いないため、製造工程

50

中で有機溶媒を処理する後処理工程が必要でなく、よって、費用節減の効果および環境汚染の防止効果がある。

【0103】

本発明の一実現例によれば、前記界面活性剤は前記溶液中においてミセルを形成することができる。前記ミセルの外側面の電荷の種類に応じて前記界面活性剤の電荷を区分することができる。すなわち、ミセルの外側面の電荷がアニオン性である場合、前記ミセルを形成する界面活性剤はアニオン性界面活性剤であっても良い。また、ミセルの外側面の電荷がカチオン性である場合、前記ミセルを形成する界面活性剤はカチオン性界面活性剤であっても良い。

【0104】

本発明の一実現例において、前記界面活性剤はアニオン性界面活性剤であっても良い。具体的には、カリウムラウレート、トリエタノールアミンステアレート、アンモニウムラウリルスルフェート、リチウムドデシルスルフェート、ナトリウムラウリルスルフェート、ナトリウムドデシルスルフェート、アルキルポリオキシエチレンスルフェート、ナトリウムアルギネート、ジオクチルナトリウムスルホスクシネート、ホスファチジルグリセロール、ホスファチジルイノシトール、ホスファチジルセリン、ホスファチジン酸およびその塩、グリセリルエステル、ナトリウムカルボキシメチルセルロース、胆汁酸およびその塩、コール酸、デオキシコール酸、グリココール酸、タウロコール酸、グリコデオキシコール酸、アルキルスルホネート、アリールスルホネート、アルキルホスフェート、アルキルホスホネート、ステアリン酸およびその塩、カルシウムステアレート、ホスフェート、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ジオクチルスルホスクシネート、ナトリウムスルホコハク酸のジアルキルエステル、リン脂質およびカルシウムカルボキシメチルセルロースからなる群から選択されるものであっても良い。

【0105】

前記界面活性剤がアニオン性界面活性剤である場合、ミセルを形成する界面活性剤の外側面がアニオン性を帯びるため、カチオン性を帯びる第1金属塩で囲まれることができる。さらに、前記第1金属塩は、アニオン性を帯びる第2金属塩で囲まれることができる。

【0106】

本発明の一実現例によれば、前記アニオン性界面活性剤がミセルを形成する領域は、前記カチオン性を帯びる第1金属塩および前記アニオン性を帯びる第2金属塩が存在しなくなるので中空を形成することができる。すなわち、還元剤によって前記第1金属塩および前記第2金属塩が第1金属および第2金属を含むシェル部で形成される場合、前記ミセルをなす領域は金属を含まない中空コアとなることができる。

【0107】

本発明の一実現例において、前記界面活性剤はカチオン性界面活性剤であっても良い。具体的には、第4級(quarternary)アンモニウム化合物、塩化ベンザルコニウム、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、キトサン、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、アシルカルニチンヒドロクロリド、アルキルピリジニウムハライド、セチルピリジニウムクロリド、カチオン性脂質、ポリメチルメタクリレートトリメチルアンモニウムブロミド、スルホニウム化合物、ポリビニルピロリドン-2-ジメチルアミノエチルメタクリレートジメチルスルフェート、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ホスホニウム化合物、ベンジル-2-(2-クロロエチル)エチルアンモニウムブロミド、ココナツトリメチルアンモニウムクロリド、ココナツトリメチルアンモニウムブロミド、ココナツメチルジヒドロキシエチルアンモニウムクロリド、ココナツメチルジヒドロキシエチルアンモニウムブロミド、デシルトリエチルアンモニウムクロリド、デシルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムクロリドブロミド、 C_{12-15} -ジメチルヒドロキシエチルアンモニウムクロリド、 C_{12-15} -ジメチルヒドロキシエチルアンモニウムクロリドブロミド、ココナツジメチルヒドロキシエチルアンモニウムクロリド、ココナツジメチルヒドロキシエチルアンモニウムブロミド、ミリスチルトリメチルアンモニウムメチルスルフェート、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、ラウリルジメチ

ルベンジルアンモニウムブロミド、ラウリルジメチル（エテノキシ）４アンモニウムクロリド、ラウリルジメチル（エテノキシ）４アンモニウムブロミド、 N -アルキル（ $C_{12} - 18$ ）ジメチルベンジルアンモニウムクロリド、 N -アルキル（ $C_{14} - 18$ ）ジメチルベンジルアンモニウムクロリド、 N -テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロリドー水和物、ジメチルジデシルアンモニウムクロリド、 N -アルキル（ $C_{12} - 14$ ）ジメチル１-ナフチルメチルアンモニウムクロリド、トリメチルアンモニウムハライドアルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、エトキシ化アルキルアミドアルキルジアルキルアンモニウム塩、エトキシ化トリアルキルアンモニウム塩、ジアルキルベンゼンジアルキルアンモニウムクロリド、 N -ジデシルジメチルアンモニウムクロリド、 N -テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロリドー水和物、 N -アルキル（ $C_{12} - 14$ ）ジメチル１-ナフチルメチルアンモニウムクロリド、ドデシルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、ジアルキルベンゼンアルキルアンモニウムクロリド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、アルキルベンジルメチルアンモニウムクロリド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムブロミド、 C_{12} トリメチルアンモニウムブロミド、 C_{15} トリメチルアンモニウムブロミド、 C_{17} トリメチルアンモニウムブロミド、ドデシルベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、ポリジアルキルジメチルアンモニウムクロリド、ジメチルアンモニウムクロリド、アルキルジメチルアンモニウムハロゲン化物、トリセチルメチルアンモニウムクロリド、デシルトリメチルアンモニウムブロミド、ドデシルトリエチルアンモニウムブロミド、テトラデシルトリメチルアンモニウムブロミド、メチルトリオクチルアンモニウムクロリド、POLYQUAT 10、テトラブチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド、コリンエステル、塩化ベンザルコニウム、塩化ステアラルコニウム、セチルピリジニウムブロミド、セチルピリジニウムクロリド、四級化（quaternized）ポリオキシエチルアルキルアミンのハライド塩、MIRAPOL（ポリクオタニウム-2）、Alkquat（アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、Rhodiaによって製造）、アルキルピリジニウム塩、アミン、アミン塩、イミドアゾリニウム塩、プロトン化四級アクリルアミド、メチル化四級ポリマー、カチオン性グアーガム、塩化ベンザルコニウム、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド、トリエタノールアミンおよびポロキサミンからなる群から選択されるものであっても良い。

10

20

30

【0108】

前記界面活性剤がカチオン性界面活性剤である場合、ミセルを形成する界面活性剤の外側面がカチオン性を帯びるため、アニオン性を帯びる第１金属塩で囲まれることができる。さらに、前記第１金属塩は、カチオン性を帯びる第２金属塩で囲まれることができる。

【0109】

本発明の一実現例によれば、前記カチオン性界面活性剤がミセルを形成する領域は、前記アニオン性を帯びる第１金属塩および前記カチオン性を帯びる第２金属塩が存在しなくなるので中空を形成することができる。すなわち、還元剤によって前記第１金属塩および前記第２金属塩が第１金属および第２金属を含むシェル部で形成される場合、前記ミセルをなす領域は金属を含まない中空コアとなることができる。

40

【0110】

本発明の一実現例によれば、前記溶液を形成するステップは、非イオン性界面活性剤をさらに添加するものであっても良い。

【0111】

本発明の一実現例において、前記非イオン性界面活性剤は、具体的にはポリオキシエチレン脂肪（fatty）アルコールエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油誘導体、ソルビタンエステル、グリセリルエステル、グリセロールモノステアレート、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールエステル、セチルアルコール、セトステアリルアルコール、ステアリルア

50

ルコール、アリアルアルキルポリエーテルアルコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体、ポロキサマー、ポロキサミン、メチルセルロース、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタルレート、非結晶性セルロース、多糖類、デンプン、デンプン誘導体、ヒドロキシエチルデンプン、ポリビニルアルコール、トリエタノールアミンステアレート、アミノオキシド、デキストラン、グリセロール、アカシアガム、コレステロール、トラガカントおよびポリビニルピロリドンからなる群から選択されるものであっても良い。

【0112】

前記非イオン性界面活性剤はシェルの表面に吸着され、溶液内で形成された中空金属ナノ粒子が均一に分散できるようにする役割を果たす。そのため、中空金属粒子が塊になったり凝集したりして沈殿することを防止し、中空金属ナノ粒子が均一な大きさに形成されるようにする。

【0113】

本発明の一実現例によれば、前記溶液中における界面活性剤の濃度は、溶媒に対する臨界ミセル濃度（critical micelle concentration、CMC）の0.2倍以上5倍以下であっても良い。例えば、1倍であっても良い。

【0114】

具体的には、本発明の一実現例において、前記溶媒として水が選択される場合、溶液中における界面活性剤の濃度は、水に対する臨界ミセル濃度（critical micelle concentration、CMC）の0.2倍以上5倍以下であっても良い。

【0115】

前記界面活性剤の濃度が臨界ミセル濃度の0.2倍未満であれば、界面活性剤がミセルを形成することができず、中空粒子を形成することができないこともある。一方、界面活性剤の濃度が臨界ミセル濃度の5倍超過であれば、球状でない棒状や板状が形成され、中空金属ナノ粒子を形成することができないこともある。

【0116】

本発明の一実現例によれば、ミセルを形成する前記界面活性剤および／またはミセルを囲む第1および第2金属塩を調節して前記中空金属ナノ粒子の大きさを調節することができる。

【0117】

本発明の一実現例によれば、ミセルを形成する前記界面活性剤のチェーン長さによって中空金属ナノ粒子の大きさを調節することができる。具体的には、界面活性剤のチェーン長さが短ければ、ミセルの大きさが小さくなって、中空大きさも小さくなり、それによって中空金属ナノ粒子の大きさが小さくなる。

【0118】

本発明の一実現例によれば、前記界面活性剤のチェーンの炭素数は15個以下であっても良い。具体的には、前記チェーンの炭素数は8個以上15個以下であっても良い。または、前記チェーンの炭素数は10個以上12個以下であっても良い。

【0119】

本発明の一実現例によれば、ミセルを形成する界面活性剤の対イオン（counter ion）の種類を調節して前記中空金属ナノ粒子の大きさを調節することができる。具体的には、界面活性剤の対イオンの大きさが大きいほど、界面活性剤の外側端のヘッド部分との結合力が弱くなって中空の大きさが大きくなり、それによって前記中空金属ナノ粒子の大きさが大きくなる。

【0120】

本発明の一実現例によれば、前記界面活性剤がアニオン性界面活性剤である場合、前記界面活性剤は対イオン（counter ion）として NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ または Li^+ を含むものであっても良い。

10

20

30

40

50

【0121】

具体的には、界面活性剤の対イオンが NH_4^+ である場合、界面活性剤の対イオンが K^+ である場合、界面活性剤の対イオンが Na^+ である場合、界面活性剤の対イオンが Li^+ である場合の順に中空ナノ粒子の大きさが小さくすることができる。これは、後述する実施例によって確認することができる。

【0122】

本発明の一実現例によれば、前記界面活性剤がカチオン性界面活性剤である場合、前記界面活性剤は対イオンとして I^- 、 Br^- または Cl^- を含むものであっても良い。

【0123】

具体的には、界面活性剤の対イオンが I^- である場合、界面活性剤の対イオンが Br^- である場合、界面活性剤の対イオンが Cl^- である場合の順に中空ナノ粒子の大きさが小さくすることができる。

10

【0124】

本発明の一実現例によれば、ミセルを形成する前記界面活性剤の外側端のヘッド部分の大きさを調節して前記中空金属ナノ粒子の大きさを調節することができる。さらに、ミセルの外面に形成された界面活性剤のヘッド部分の大きさを大きくする場合、界面活性剤のヘッド部分間の反発力が大きくなって、中空が大きくなり、それによって前記中空金属ナノ粒子の大きさが大きくなる。

【0125】

本発明の一実現例によれば、前記中空金属ナノ粒子の大きさは、前述された要素が複合的に作用して決定されることができる。

20

【0126】

本発明の一実現例によれば、前記製造方法は常温で行うことができる。すなわち、前記製造方法の各ステップは常温で行うことができる。具体的には 4°C 以上 35°C 以下の範囲の温度、より具体的には 15°C 以上 28°C 以下で行うことができる。

【0127】

本発明の一実現例において、前記溶液を形成するステップは常温、具体的には 4°C 以上 35°C 以下の範囲の温度、より具体的には 15°C 以上 28°C 以下で行うことができる。溶媒として有機溶媒を用いれば、 100°C を超過する高温で製造しなければならないという問題がある。本発明の中空金属ナノ粒子は常温で製造することができるため、製造方法が単純であるので工程上の利点があり、費用節減の効果が大きい。

30

【0128】

本発明の一実現例において、前記溶液を形成するステップは5分～120分間、より具体的には10分～90分間、さらに具体的には20分～60分間行うことができる。

【0129】

本発明の一実現例によれば、前記中空金属ナノ粒子を担体に担持するステップは、前記中空金属ナノ粒子を製造した後、前記中空金属ナノ粒子の分散液を担体の分散液に滴加した後攪拌するものであっても良い。

【0130】

本発明の一実現例によれば、前記中空金属ナノ粒子を担体に担持するステップは常温で行うことができる。具体的には 4°C 以上 35°C 以下の範囲の温度、より具体的には 15°C 以上 28°C 以下で行うことができる。

40

【0131】

本発明の一実現例において、前記担体を添加して分散させるステップは常温、具体的には 4°C ～ 35°C の範囲の温度で行うことができる。本発明の中空金属ナノ粒子は常温で製造することができるため、製造方法が単純であるので工程上の利点があり、費用節減の効果が大きい。

【0132】

本発明の一実現例において、前記分散させるステップは5分～120分間、より具体的には10分～90分間、さらに具体的には20分～60分間攪拌して行うことができる。

50

【0133】

本発明の一実現例による製造方法は、中空金属ナノ粒子が形成される前に第1金属塩と第2金属塩が担体に分散するため、金属塩が均一に分散するという長所がある。そのため、中空金属ナノ粒子が形成された時、粒子同士の凝集がより少なめに生じる。また、中空金属ナノ粒子と担体との接着力または結合力が良くなるという長所がある。

【0134】

本発明の一実現例において、前記溶液に還元剤を添加して中空金属ナノ粒子を形成するステップ、および前記溶液に還元剤を添加して担体に担持された中空金属ナノ粒子を形成するステップも常温、具体的には4℃以上35℃以下の範囲の温度、より具体的には15℃以上28℃以下で行うことができる。本発明の中空金属ナノ粒子は常温で製造することができるため、製造方法が単純であるので工程上の利点があり、費用節減の効果が大きい。

10

【0135】

前記中空金属ナノ粒子を形成するステップは溶液と還元剤を一定時間反応させるが、具体的には5分～120分間、より具体的には10分～90分間、さらに具体的には20分～60分間反応させて行うことができる。

【0136】

本発明の一実現例において、前記還元剤は標準還元-0.23V以下、具体的には-4V以上-0.23V以下の強い還元剤であり、且つ、溶解された金属イオンを還元させて金属粒子として析出させる還元力を有するものであれば、特に限定されない。

20

【0137】

このような還元剤は、例えば、 NaBH_4 、 NH_2NH_2 、 LiAlH_4 および LiEt_3H からなる群から選択された少なくともいずれか1つであっても良い。

【0138】

弱い還元剤を用いる場合、反応速度が遅く、溶液の後続的な加熱が必要であるなどの点で連続工程化が難しいので大量生産に問題があり、特に、弱い還元剤の一種であるエチレングリコールを用いる場合、高粘度による流れ速度の低下によって連続工程における生産性が低いという問題点がある。

【0139】

本発明の一実現例において、前記製造方法は、中空金属ナノ粒子を形成するステップ後に中空内部の界面活性剤を除去するステップをさらに含むことができる。除去方法は特に制限されず、例えば、水で洗浄する方法を利用することができる。前記界面活性剤は、アニオン性界面活性剤またはカチオン性界面活性剤であっても良い。

30

【0140】

本発明の一実現例による製造方法によれば、担体、第1金属塩、第2金属塩および界面活性剤を溶媒に添加して組成物を形成するステップ、および前記組成物に還元剤を添加して担体に担持された中空金属ナノ粒子を形成するステップ後に、洗浄後の遠心分離または洗浄後のフィルターを用いた濾過工程を行うステップがさらに追加されることができる。

【0141】

また、本発明の一実現例による製造方法によれば、第1金属塩、第2金属塩および界面活性剤を溶媒に添加して溶液を形成するステップ、前記溶液に還元剤を添加して中空金属ナノ粒子を形成するステップ、および前記溶液に担体を添加して中空金属ナノ粒子を担体に担持するステップ後に、洗浄後の遠心分離または洗浄後のフィルターを用いた濾過工程を行うステップがさらに追加されることができる。

40

【実施例】

【0142】

以下、本発明を具体的に説明するために実施例を挙げて詳細に説明する。但し、本発明の実施例は色々な他の形態に変形されることができ、本発明の範囲は後述する実施例に限定されるものではない。本発明の実施例は当業界で平均的な知識を有する者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

50

【0143】

<実施例1>

第1金属塩として $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0.03mmol、第2金属塩として K_2PtCl_4 0.01mmol、安定化剤としてクエン酸三ナトリウム(*Trisodium Citrate*) 0.12mmol、アニオン性界面活性剤としてナトリウムドデシルスルフェート(*Sodium dodecyl sulfate: SDS*) 0.48mmolを蒸留水30mlに添加し、溶解させて溶液を形成し、30分間攪拌した。この時、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ と K_2PtCl_4 のモル比は3:1であり、この時、計算された前記SDSの濃度は水に対する臨界ミセル濃度(CMC)の約2倍であった。

【0144】

次に、カーボンブラック(*Vulcan XC 72*) 6mgを溶液に添加し、30分間攪拌して分散させた。

【0145】

次に、還元剤の NaBH_4 0.16mmolを溶液に添加して30分間反応させた。10,000rpmで10分間遠心分離した後、上層の上清液を捨て、残った沈殿物を水20mlに再分散した後、遠心分離過程を再度繰り返し行い、カーボン担体に担持された中空コアとシェルとからなる中空金属ナノ粒子を製造した。

【0146】

前記実施例1によって製造された担体に担持された中空金属ナノ粒子のうち界面活性剤が含まれた中空金属ナノ粒子の模型を図1に示し、界面活性剤が除去された状態の中空金属ナノ粒子の模型を図2に示す。

【0147】

図7と図8は、実施例1によって製造された担体に担持された中空金属ナノ粒子の透過電子顕微鏡(TEM)イメージを示すものである。図7のHR-TEM結果において、中空金属ナノ粒子の粒径を測った時に9.3nm、15.3nm、17.1nm、19.5nm、19.7nmであったため、約20nm以下の大きさであり、10nm以下の大きさの粒子も確認することができた。形成された中空金属ナノ粒子の粒径は図5に基づいてグラフィックソフトウェア(*MAC-View*)を利用して200個以上の中空金属ナノ粒子に対して測定し、得られた統計分布を通じ、平均粒径が15nmであり、標準偏差は5nmと計算された。

【0148】

前記実施例1によって製造された担体に担持された中空金属ナノ粒子の分散度は35%であった。

【0149】

前記分散度の測定のために、*Micromeritics*社製の*AutoChem II 2920*装置を利用し、吸着ガスはCOを用いた。

【0150】

<実施例2>

第1金属塩として K_2PtCl_4 0.01mmol、第2金属塩として NiCl_2 0.01mmol、カチオン性界面活性剤としてセチルトリメチルアンモニウムブロミド(*Cetyltrimethyl ammonium bromide: CTAB*) 0.02mmolを蒸留水20mlに添加し、溶解させて溶液を形成し、30分間攪拌した。この時、 K_2PtCl_4 と NiCl_2 のモル比は1:1であり、この時、計算された前記CTABの濃度は水に対する臨界ミセル濃度(CMC)の約1倍であった。

【0151】

次に、カーボンブラック(*Vulcan XC 72*) 6mgを溶液に添加し、30分間攪拌して分散させた。

【0152】

次に、還元剤の NaBH_4 0.2mmolと蒸留水2mlを溶液に添加して30分間反応させた。10,000rpmで10分間遠心分離した後、上層の上清液を捨て、残っ

10

20

30

40

50

た沈殿物を水 20 ml に再分散した後、遠心分離過程を再度繰り返し行い、カーボン担体に担持された中空コアとシェルとからなる中空金属ナノ粒子を製造した。

【0153】

前記実施例 2 によって製造された担体に担持された中空金属ナノ粒子のうち界面活性剤が含まれた中空金属ナノ粒子の模型を図 3 に示し、界面活性剤が除去された状態の中空金属ナノ粒子の模型を図 4 に示す。また、図 11 は、実施例 2 によって製造された担体に担持された中空金属ナノ粒子の透過電子顕微鏡 (TEM) イメージを示すものである。

【0154】

前記実施例 2 によって製造された担体に担持された中空金属ナノ粒子の分散度は 28 % であった。

10

【0155】

前記分散度の測定のために、Micromeritics 社製の AutoChem II 2920 装置を利用し、吸着ガスは CO を用いた。

【0156】

<実施例 3>

第 1 金属塩として $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0.03 mmol、第 2 金属塩として K_2PtCl_4 0.01 mmol、安定化剤としてクエン酸三ナトリウム (Trisodium Citrate) 0.12 mmol、アニオン性界面活性剤としてアンモニウムラウリルスルフェート (Ammonium Lauryl Sulfate: ALS) 0.02 mmol を蒸留水 26 ml に添加し、溶解させて溶液を形成し、30 分間攪拌した。この時、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ と K_2PtCl_4 のモル比は 3 : 1 であり、この時、計算された前記 ALS の濃度は水に対する臨界ミセル濃度 (CMC) の約 2 倍であった。

20

【0157】

次に、カーボンブラック (Vulcan XC 72) 6 mg を溶液に添加し、30 分間攪拌して分散させた。

【0158】

次に、還元剤の NaBH_4 0.16 mmol を溶液に添加して 30 分間反応させた。10,000 rpm で 10 分間遠心分離した後、上層の上清液を捨て、残った沈殿物を水 20 ml に再分散した後、遠心分離過程を再度繰り返し行い、カーボン担体に担持された中空コアとシェルとからなる中空金属ナノ粒子を製造した。

30

【0159】

図 9 は、実施例 3 によって製造された担体に担持された中空金属ナノ粒子の透過電子顕微鏡 (TEM) イメージを示すものである。

【0160】

前記実施例 3 によって製造された担体に担持された中空金属ナノ粒子の分散度は 33 % であった。

【0161】

前記分散度の測定のために、Micromeritics 社製の AutoChem II 2920 装置を利用し、吸着ガスは CO を用いた。

【0162】

<実施例 4>

実施例 3 においてカーボンブラックに担持した後に還元剤を添加して中空金属ナノ粒子を製造したことは異なり、実施例 4 においては還元剤を添加して中空金属ナノ粒子を製造した後にカーボンブラックに担持した。具体的に説明すれば下記の通りである。

40

【0163】

第 1 金属塩として $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0.03 mmol、第 2 金属塩として K_2PtCl_4 0.01 mmol、安定化剤としてクエン酸三ナトリウム (Trisodium Citrate) 0.12 mmol、アニオン性界面活性剤としてアンモニウムラウリルスルフェート (Ammonium Lauryl Sulfate: ALS) 0.02 mmol を蒸留水 26 ml に添加し、溶解させて溶液を形成し、30 分間攪拌した。この時

50

、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ と K_2PtCl_4 のモル比は3：1であり、この時、測定された前記ALSの濃度は水に対する臨界ミセル濃度（CMC）の約2倍であった。

【0164】

次に、還元剤の NaBH_4 0.16mmolを溶液に添加して30分間反応させて中空ナノ粒子を製造した。製造された中空ナノ粒子溶液にカーボンブラック（Vulcan XC 72）6mgを添加し、30分間攪拌して分散させた。10,000rpmで10分間遠心分離した後、上層の上清液を捨て、残った沈殿物を水20mlに再分散した後、遠心分離過程を再度繰り返し行い、カーボン担体に担持された中空コアとシェルとからなる中空金属ナノ粒子を製造した。

【0165】

実施例4によって製造された担体に担持された中空金属ナノ粒子の透過電子顕微鏡（TEM）イメージを図10に示す。この時、粒径の大きさは20nmであった。

【0166】

前記実施例4によって製造された担体に担持された中空金属ナノ粒子の分散度は24%であった。

【0167】

前記分散度の測定のために、Micromeritics社製のAutoChem II 2920装置を利用し、吸着ガスはCOを用いた。

【0168】

図5は、実施例1～4によって製造された中空金属ナノ粒子が担体に担持された断面を示すものである。また、図6は、一般的な担体に担持のナノ粒子が担体上で集まる現象が現れることを示すものである。

【0169】

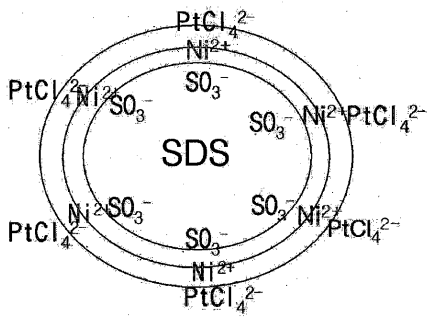
以上、添付図面を参照して本発明の実施例を説明したが、本発明は前記実施例に限定されるものではなく互いに異なる様々な形態で製造されることができ、本発明が属する技術分野で通常の知識を有した者であれば本発明の技術的思想や必須の特徴を変更せずに他の具体的な形態で実施できるということを理解するであろう。したがって、以上で記述した実施例は全ての面で例示的であって、限定的ではないことを理解しなければならない。

10

20

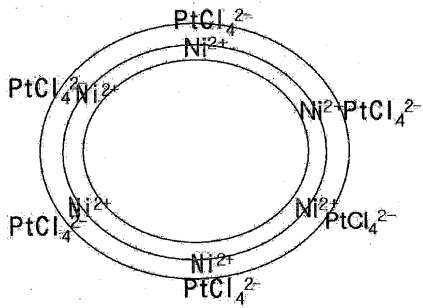
【図 1】

【図 1】



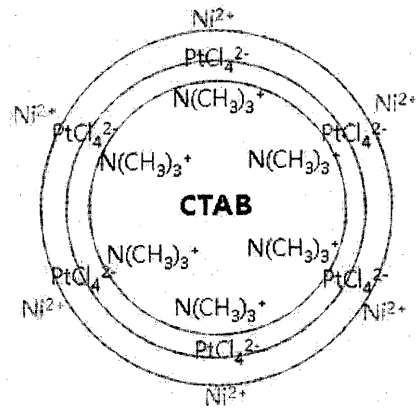
【図 2】

【図 2】



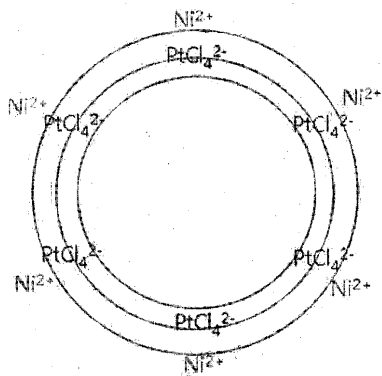
【図 3】

【図 3】

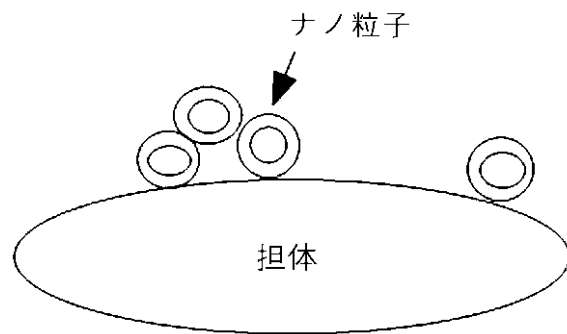


【図 4】

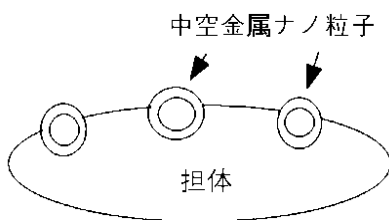
【図 4】



【図 6】

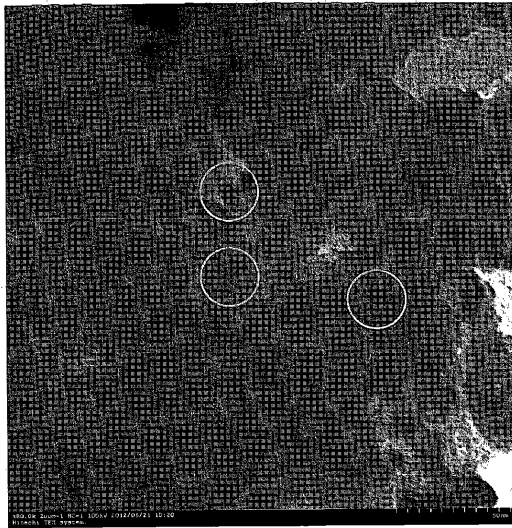


【図 5】



【図 11】

【図 11】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/012287

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B22F 1/00(2006.01)i, B22F 9/24(2006.01)i, B82B 1/00(2006.01)i, B82B 3/00(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B22F 1/00; C01F 17/00; B82B 1/00; H01B 1/08; B82B 3/00; H01M 4/90; C01G 49/08; C01B 13/00; B22F 9/24; H01M 4/88 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: hallow, core, shell, carrier, nanoparticles, metal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2010-0258759 A1 (ARCHER et al.) 14 October 2010 See abstract; paragraphs [0022]-[0025]; claims 1-26; and figures 1A-1C.	1-9,16-34
A		10-15
Y	KR 10-2011-0060589 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY et al.) 08 June 2011 See abstract; paragraph [0022]; and claims 1-4.	1-9,16-34
Y	US 6752979 B1 (TALBOT et al.) 22 June 2004 See abstract; column 4, lines 25-51; and claim 1.	30-34
A	KR 10-2011-0040006 A (RESEARCH AFFAIRS OF KHU) 20 April 2011 See abstract; paragraphs [0020], [0026], [0027]; and claim 1.	1-34
A	KR 10-2010-0011029 A (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 03 February 2010 See abstract; paragraphs [0018]-[0024]; claim 1; and figure 1.	1-34
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 APRIL 2014 (11.04.2014)		Date of mailing of the international search report 11 APRIL 2014 (11.04.2014)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/012287

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2010-0258759 A1	14/10/2010	CN 101501790 A EP 2038899 A2 US 2013-130109 A1 WO 2008-048716 A2 WO 2008-048716 A3	05/08/2009 25/03/2009 23/05/2013 24/04/2008 04/09/2008
KR 10-2011-0060589 A	08/06/2011	US 2011-0129763 A1 US 8110521 B2	02/06/2011 07/02/2012
US 6752979 B1	22/06/2004	AT 427908 T AU 2002-14847 A1 AU 2002-214847 B2 CA 2429412 A1 CA 2429412 C CN 1476413 A0 CN 1476413 B DE 60138308 D1 EP 1355853 A1 EP 1355853 A4 EP 1355853 B1 ES 2326623 T3 HK 1060108 A1 JP 05116933 B2 JP 2004-513869 A JP 2012-229161 A KR 10-0865422 B1 MY 138293 A NZ 526591 A TW 1243798 B US 2005-0025698 A1 WO 02-42201 A1 ZA 200304743 A	15/04/2009 03/06/2002 09/11/2006 30/05/2002 12/05/2009 18/02/2004 13/04/2011 20/05/2009 29/10/2003 08/06/2005 08/04/2009 16/10/2009 13/11/2009 09/01/2013 13/05/2004 22/11/2012 24/10/2008 29/05/2009 24/03/2005 21/11/2005 03/02/2005 30/05/2002 28/06/2004
KR 10-2011-0040006 A	20/04/2011	KR 10-1094884 B1	15/12/2011
KR 10-2010-0011029 A	03/02/2010	KR 10-0987498 B1	13/10/2010

국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2013/012287

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B22F 1/00(2006.01)i, B22F 9/24(2006.01)i, B82B 1/00(2006.01)i, B82B 3/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B22F 1/00; C01F 17/00; B82B 1/00; H01B 1/08; B82B 3/00; H01M 4/90; C01G 49/08; C01B 13/00; B22F 9/24; H01M 4/88

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 중공, 코어, 셀, 담체, 나노입자, 금속

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	US 2010-0258759 A1 (ARCHER 외) 2010.10.14 요약; 단락 [0022]-[0025]; 청구항 1-26; 및 도면 1A-1C 참조.	1-9, 16-34
A		10-15
Y	KR 10-2011-0060589 A (현대자동차주식회사 외) 2011.06.08 요약; 단락 [0022]; 및 청구항 1-4 참조.	1-9, 16-34
Y	US 6752979 B1 (TALBOT 외) 2004.06.22 요약; 절령 4, 라인 25-51; 및 청구항 1 참조.	30-34
A	KR 10-2011-0040006 A (경희대학교 산학협력단) 2011.04.20 요약; 단락 [0020], [0026], [0027]; 및 도면 1 참조.	1-34
A	KR 10-2010-0011029 A (고려대학교 산학협력단) 2010.02.03 요약; 단락 [0018]-[0024]; 청구항 1; 및 도면 1 참조.	1-34

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

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

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

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

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

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 04월 11일 (11.04.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 04월 11일 (11.04.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

최현규

전화번호 +82-42-481-8288

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2009년 7월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2013/012287

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2010-0258759 A1	2010/10/14	CN 101501790 A EP 2038899 A2 US 2013-130109 A1 WO 2008-048716 A2 WO 2008-048716 A3	2009/08/05 2009/03/25 2013/05/23 2008/04/24 2008/09/04
KR 10-2011-0060589 A	2011/06/08	US 2011-0129763 A1 US 8110521 B2	2011/06/02 2012/02/07
US 6752979 B1	2004/06/22	AT 427908 T AU 2002-14847 A1 AU 2002-214847 B2 CA 2429412 A1 CA 2429412 C CN 1476413 A0 CN 1476413 B DE 60138308 D1 EP 1355853 A1 EP 1355853 A4 EP 1355853 B1 ES 2326623 T3 HK 1060108 A1 JP 05116933 B2 JP 2004-513869 A JP 2012-229161 A KR 10-0865422 B1 MY 138293 A NZ 526591 A TW I243798 B US 2005-0025698 A1 WO 02-42201 A1 ZA 200304743 A	2009/04/15 2002/06/03 2006/11/09 2002/05/30 2009/05/12 2004/02/18 2011/04/13 2009/05/20 2003/10/29 2005/06/08 2009/04/08 2009/10/16 2009/11/13 2013/01/09 2004/05/13 2012/11/22 2008/10/24 2009/05/29 2005/03/24 2005/11/21 2005/02/03 2002/05/30 2004/06/28
KR 10-2011-0040006 A	2011/04/20	KR 10-1094884 B1	2011/12/15
KR 10-2010-0011029 A	2010/02/03	KR 10-0987498 B1	2010/10/13

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2009년 7월)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)
B 8 2 Y 30/00 (2011.01)	B 2 2 F	9/24	C
B 0 1 J 35/02 (2006.01)	B 8 2 Y	30/00	
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	B 0 1 J	35/02	H
	B 2 2 F	9/24	E
	B 2 2 F	1/00	M
	B 2 2 F	1/00	K

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(72)発明者 フワン、ギョ ヒュン

大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨイーデロ・1 2 8 エルジー・ケム・リミテッド内

(72)発明者 キム、クワンギュン

大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨイーデロ・1 2 8 エルジー・ケム・リミテッド内

Fターム(参考) 4G169 AA03 AA08 AA09 BA01A BA02A BA04A BA05A BA08A BC22A BC25A
BC31A BC32A BC33A BC43A BC50A BC54A BC58A BC59A BC60A BC64A
BC66A BC67A BC68A BC68B BC70A BC71A BC72A BC73A BC74A BC75A
BC75B BD09A CD08 DA05 EB18X EB18Y EC27 FB43
4K017 AA02 CA08 CA09 DA09 EJ01 FB07
4K018 BA01 BA02 BA03 BA04 BA09 BA13 BA20 BB03 BB05 BC22
BD10