

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 2월 25일 (25.02.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/028065 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/64 (2006.01) *H01M 8/02* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/008623
- (22) 국제출원일: 2015년 8월 18일 (18.08.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0107953 2014년 8월 19일 (19.08.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김상훈 (KIM, Sang Hoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 조준연 (CHO, Jun Yeon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김광현 (KIM, Kwanghyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 방정업 (BANG, Jungup); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 황교현 (HWANG, Gyo Hyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(KR). 최란 (CHOI, Ran); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 정순성 (CHUNG, Soon-Sung); 06253 서울시 강남구 강남대로 318, 타워 837 빌딩, 6층, Seoul (KR).

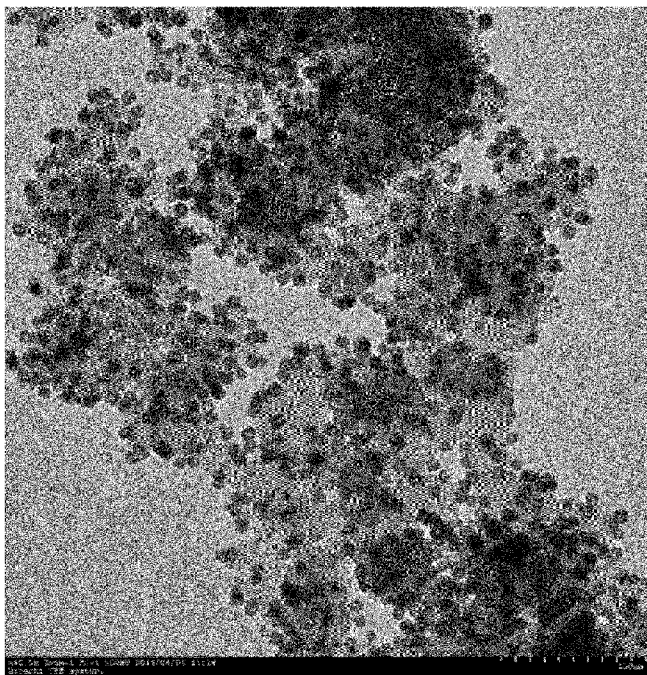
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CARRIER-NANOPARTICLE COMPLEX AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭: 담체-나노입자 복합체 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present application relates to a carrier-nanoparticle complex and a preparation method thereof. More specifically, the present application provides a carrier-nanoparticle complex, a preparation method thereof and a catalyst comprising the carrier-nanoparticle complex, the carrier-nanoparticle complex comprising: one or more hollow metal nanoparticles comprising a hollow core and a shell portion surrounding the hollow core; and a carbon-based carrier which carries the hollow metal nanoparticles, and wherein at least a portion of the carrier surface is coated with a polymer electrolyte comprising one or more amine groups.

(57) 요약서: 본 출원은 담체-나노입자 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로는 중공 코어, 및 상기 중공 코어를 둘러싸는 쉘부를 포함하는 1 이상의 중공금속 나노입자; 및 상기 중공 금속 나노입자가 담지된 탄소 기반의 담체를 포함하고, 상기 담체 표면의 적어도 일부는 1 이상의 아민기를 포함하는 고분자 전해질로 코팅된 담체-나노입자 복합체, 그 제조방법 및 상기 담체-나노입자 복합체를 포함하는 촉매를 제공한다.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, **공개:**
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 담체-나노입자 복합체 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 출원은 2014년 8월 19일에 한국 특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2014-0107953호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [2] 본 명세서는 담체-나노입자 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 연료전지 촉매의 담지체로 카본 블랙(Carbon Black)이 일반적으로 사용되고 있다. 하지만 카본 블랙을 담지체로 사용한 경우에는 탄소의 부식으로 인한 내구성의 문제가 발생한다.
- [4] 이러한 문제점을 개선하기 위해 부식 저항성이 강한 결정성 탄소인 카본나노튜브(Carbonnanotube, CNT), 카본나노파이버(Carbonnanofiber, CNF), 카본나노케이지(Carbonnanocage, CNC) 등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나, 이러한 결정성 탄소는 표면 발수성이 강하여 극성 용매에서 분산이 잘되지 않는 문제점이 있다. 이러한 이유로 백금을 탄소 담지체에 로딩하는 과정에서 백금이 고르게 분산되지 않고 뭉치게 되는 문제점이 있었다.
- [5] [선행기술문헌]
- [6] 한국 공개 공보: 10-2005-0098818

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 명세서는 담체-나노입자 복합체 및 이의 제조방법을 제공한다.

과제 해결 수단

- [8] 본 명세서의 일 실시상태는 중공 코어, 및 상기 중공 코어를 둘러싸는 쉘부를 포함하는 1 이상의 중공 금속 나노입자; 및 상기 중공 금속 나노입자가 담지된 탄소 기반의 담체를 포함하고, 상기 담체 표면의 적어도 일부는 1 이상의 아민기를 포함하는 고분자 전해질로 코팅된 담체-나노입자 복합체를 제공한다.
- [9] 본 명세서의 일 실시상태는 탄소 기반의 담체 표면의 적어도 일 영역을 1 이상의 아민기를 포함하는 고분자 전해질로 코팅하는 담체 코팅 단계; 상기 탄소 기반의 담체 및 2 종 이상의 금속 전구체를 용매에 첨가하여 용액을 형성하는 용액 형성 단계; 및 상기 용액에 환원제를 첨가하여 담체에 담지된 1 이상의 중공 금속 나노입자를 형성하는 나노입자 형성 단계를 포함하는 상기 담체-나노입자 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [10] 본 명세서의 일 실시상태는 상기 담체-나노입자 복합체를 포함하는 촉매를 제공한다.

발명의 효과

- [11] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 담체-나노입자 복합체는 나노입자의 분산성이 우수한 장점이 있다.
- [12] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 담체-나노입자 복합체는 열적 안정성이 우수한 장점이 있다.
- [13] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 담체-나노입자 복합체는 균일한 크기의 중공 금속 나노입자를 포함하여 균일한 성능을 발휘할 수 있다.
- [14] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 담체-나노입자 복합체의 제조방법은 간단한 공정으로 제조 가능하여 시간 및 비용을 절감할 수 있는 장점이 있다.
- [15] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 담체-나노입자 복합체의 제조방법은 유기 용매를 사용하지 않을 수 있으므로, 환경 오염 및 고비용의 문제를 해결할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [16] 도 1은 실시예 1에 따른 담체-나노입자 복합체의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다.
- [17] 도 2는 실시예 1에 따른 담체-나노입자 복합체를 400 °C Ar 분위기 하에서 1시간 동안 열처리한 후의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다.
- [18] 도 3은 비교예 1에 따른 담체-나노입자 복합체의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다.
- [19] 도 4는 비교예 1에 따른 담체-나노입자 복합체를 400 °C Ar 분위기 하에서 1시간 동안 열처리한 후의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다.
- [20] 도 5는 실시예 1에 따른 담체-나노입자 복합체의 EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy) 측정 범위를 화살표로 나타낸 것이다.
- [21] 도 6은 도 5의 EDS 측정 범위에서의 EDS 측정 결과를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [22] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [23] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.
- [24] 본 명세서의 일 실시상태는 중공 코어, 및 상기 중공 코어를 둘러싸는 셸부를 포함하는 1 이상의 중공 금속 나노입자; 및 상기 중공 금속 나노입자가 담지된 탄소 기반의 담체를 포함하고, 상기 담체 표면의 적어도 일부는 1 이상의 아민기를 포함하는 고분자 전해질로 코팅된 담체-나노입자 복합체를 제공한다.
- [25] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 상기 담체-나노입자 복합체는 촉매일 수 있다.
- [26] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 적어도 하나의 상기 중공 금속 나노입자는 상기 고분자 전해질의 아민기와 결합하여 상기 탄소 기반의 담체에 담지되는 것일 수 있다.
- [27] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 담체-나노입자 복합체에 따르면, 상기 담체

표면의 일 영역에 아민기를 포함하는 고분자 전해질을 코팅하여, 상기 아민기와 상기 중공 금속 나노입자의 결합을 유도할 수 있다. 이에 따라, 상기 중공 금속 나노입자의 뭉침 현상을 완화하여, 상기 중공 나노입자의 분산성을 증대시킬 수 있다.

- [28] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 탄소 기반의 담체 표면의 50 % 이상 100 % 이하는 상기 고분자 전해질로 코팅될 수 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 탄소 기반의 담체 표면의 75 % 이상 100 % 이하는 상기 고분자 전해질로 코팅될 수 있다.
- [29] 본 명세서의 상기 고분자 전해질이란 전하를 가지는 고분자를 의미할 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자 전해질은 전하를 갖는 합성 고분자 또는 이온 교환 수지 등이 될 수 있다.
- [30] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 중공 금속 나노입자의 셸부는 2종 이상의 금속을 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 중공 금속 나노입자의 셸부는 2종 또는 3종의 금속의 합금을 주성분으로 구성될 수 있다. 다만, 상기 중공 금속 나노입자의 셸부는 2종 이상의 금속 외에, 불순물을 포함할 수 있다.
- [31] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 중공 금속 나노입자는 금속 산화물을 주성분으로 하는 것은 아니다.
- [32] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 셸부는 제1 금속 및 제2 금속을 포함하고, 상기 제2 금속의 환원전위는 상기 제1 금속의 환원전위보다 낮은 것일 수 있다. 상기 제1 금속과 상기 제2 금속의 환원전위의 차이에 의하여 갈바닉 치환반응이 일어나 나노입자의 중공이 원활하게 형성될 수 있다.
- [33] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 금속은 Pt, Pd 또는 Au 등의 귀금속이고, 상기 제2 금속은 제1 금속보다 환원전위가 낮은 금속일 수 있다. 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 제2 금속은 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 주석(Sn) 또는 구리(Cu)일 수 있다.
- [34] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 중공 금속 나노입자의 평균 입경은 30 nm 이하일 수 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 중공 금속 나노입자의 평균 입경은 20 nm 이하일 수 있다. 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 중공 금속 나노입자의 평균 입경은 15 nm 이하일 수 있다. 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 중공 금속 나노입자의 평균 입경은 10 nm 이하일 수 있다.
- [35] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 중공 금속 나노입자의 평균 입경은 1 nm 이상 또는 5 nm 이상일 수 있다.
- [36] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 담체-나노입자 복합체는 균일한 크기의 중공 금속 나노입자를 포함하여 균일한 성능을 발휘할 수 있다.
- [37] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 중공 금속 나노입자의 평균 입경은 그래픽 소프트웨어(MAC-View)를 사용하여 200개 이상의 중공 금속 나노입자에

- 대해 측정하고, 얻어진 통계 분포를 통해 평균 입경을 측정한 값을 의미한다.
- [38] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 중공 금속 나노입자의 입경은 30 nm 이하일 수 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 중공 금속 나노입자의 입경은 20 nm 이하일 수 있다. 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 중공 금속 나노입자의 입경은 15 nm 이하일 수 있다. 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 중공 금속 나노입자의 입경은 10 nm 이하일 수 있다.
- [39] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 중공 금속 나노입자의 입경은 1 nm 이상 또는 5 nm 이상일 수 있다.
- [40] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 중공 금속 나노입자는 구 형상일 수 있다. 구체적으로, 상기 중공 금속 나노입자의 상기 쉘부의 형태는 중공 코어를 포함하는 구 형상일 수 있다.
- [41] 본 명세서의 상기 구 형상이란, 완전한 구형만을 의미하는 것은 아니고, 대략적으로 구 형태의 모양인 것을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 중공 금속 나노입자는 구 형상의 외표면이 평탄하지 않을 수 있으며, 하나의 중공 금속 나노입자에서 곡률반경이 일정하지 않을 수도 있다.
- [42] 본 명세서에서 상기 중공이란 중공 금속 나노입자의 코어 부분이 비어 있는 것을 의미한다. 또한, 상기 중공은 중공 코어와 같은 의미로 쓰일 수도 있다.
- [43] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 중공 금속 나노입자의 중공의 부피는 상기 중공 금속 나노입자 전체 부피의 10 % 이상 90 % 이하일 수 있다.
- [44] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 중공 금속 나노입자의 쉘부는 백금(Pt), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 몰리브덴(Mo), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 레늄(Re), 팔라듐(Pd), 바나듐(V), 텅스텐(W), 코발트(Co), 철(Fe), 셀레늄(Se), 니켈(Ni), 비스무트(Bi), 주석(Sn), 크롬(Cr), 티타늄(Ti), 금(Au), 세륨(Ce), 은(Ag) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택되는 2 이상의 금속을 포함하는 것일 수 있다.
- [45] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 전해질은 PAH(polyallylamine hydrochloride)계 물질을 포함할 수 있다.
- [46] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 과반 이상의 상기 중공 금속 나노입자는 200 °C 이상의 온도에서 중공 구조가 유지되는 것일 수 있다.
- [47] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 담체-나노입자 복합체에 따르면, 상기 아민기와 결합된 상기 중공 금속 나노입자는 열적 안정성이 증대되는 효과를 나타낸다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 과반 이상의 상기 중공 금속 나노입자는 200 °C 이상, 또는 300 °C 이상의 온도에서 중공 구조를 유지할 수 있다.
- [48] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 중공 금속 나노입자는 800 °C 이하의 온도에서 중공 구조를 유지할 수 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 중공 금속 나노입자는 600 °C 이하 또는 500 °C 이하의 온도에서 중공 구조를 유지할 수 있다.
- [49] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 과반 이상의 상기 중공 금속 나노입자가

중공 구조를 유지하는 한계 온도는 800 °C 일 수 있다. 또는, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 과반 이상의 상기 중공 금속 나노입자가 중공 구조를 유지하는 한계 온도는 600 °C, 또는 500 °C 일 수 있다.

- [50] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 탄소 기반의 담체는 카본블랙, 탄소나노튜브(CNT), 그래파이트(Graphite), 그래핀(Graphene), 활성탄, 다공성 탄소(Mesoporous Carbon), 탄소섬유(Carbon fiber) 및 탄소 나노 와이어(Carbon nano wire)로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [51] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 중공 나노입자의 함량은 상기 담체-나노입자 복합체에 대하여 5 중량% 이상 60 중량% 이하일 수 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 중공 나노입자의 함량은 상기 담체-나노입자 복합체에 대하여 5 중량% 이상 50 중량% 이하일 수 있다.
- [52] 상기 중공 나노입자의 함량이 상기 범위를 초과하는 경우, 중공 나노입자 간에 뭉침 현상이 발생하여 성능이 저하될 수 있다.
- [53] 본 명세서의 일 실시상태는 탄소 기반의 담체 표면의 적어도 일 영역을 1 이상의 아민기를 포함하는 고분자 전해질로 코팅하는 담체 코팅 단계; 상기 탄소 기반의 담체 및 2 종 이상의 금속 전구체를 용매에 첨가하여 용액을 형성하는 용액 형성 단계; 및 상기 용액에 환원제를 첨가하여 담체에 담지된 1 이상의 중공 금속 나노입자를 형성하는 나노입자 형성 단계를 포함하는 상기 담체-나노입자 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [54] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 담체-나노입자 복합체의 제조방법은 간단한 공정으로 제조 가능하여 시간 및 비용을 절감할 수 있는 장점이 있다.
- [55] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 담체 코팅 단계는 상기 1 이상의 아민기를 포함하는 고분자 전해질 및 탄소 기반의 담체를 포함하는 수용액을 교반하는 과정을 포함할 수 있다.
- [56] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 용액 형성 단계의 상기 용액은 캡핑제를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 캡핑제는 시트르산삼나트륨(trisodium citrate)일 수 있다.
- [57] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 금속 전구체는 제1 금속 전구체 및 제2 금속 전구체를 포함하고, 상기 제1 금속 전구체와 상기 제2 금속 전구체의 몰비는 1:1 내지 1:5일 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 금속 전구체와 상기 제2 금속 전구체의 몰비는 1:2 내지 1:4일 수 있다.
- [58] 상기 제1 금속 전구체와 상기 제2 금속 전구체의 몰비가 상기 범위를 벗어나는 경우, 중공 금속 나노입자의 형성이 잘 되지 않는 문제가 발생한다.
- [59] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 금속 전구체의 함량은 0.1 mM 이상 2 mM 이하일 수 있으며, 상기 제2 금속 전구체의 함량은 0.1 mM 이상 4 mM 이하일 수 있다.
- [60] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 환원제는 표준 환원 -0.23 V 이하, 구체적으로, -4 V 이상 -0.23 V 이하의 강한 환원제일 수 있다. 또한 상기

환원제는 용해된 금속 이온을 환원시켜 금속 입자로 석출시킬 수 있는 환원력을 갖는 것이라면 특별히 한정되지 않는다.

- [61] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 환원제는 NaBH_4 , NH_2NH_2 , LiAlH_4 및 LiBH_4 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [62] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 용액 형성 단계의 용매는 물을 포함할 수 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 용액 형성 단계의 상기 용액은 수용액일 수 있다.
- [63] 금속 나노 입자의 합성방법에는 용액 상에서 환원제로 금속 이온을 환원시키는 방법, 감마선을 이용한 방법, 전기화학적 방법 등이 있으나, 기존의 방법들은 균일한 크기와 모양을 갖는 나노 입자 합성이 어렵거나, 유기 용매를 이용함으로써 환경 오염, 고비용(high cost) 등이 문제되는 등 여러 가지 이유로 고품질 나노 입자의 경제적인 대량 생산이 힘들었다. 이에 반하여, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 담체-나노입자 복합체의 제조방법은 유기 용매를 사용하지 않을 수 있으므로, 환경 오염 및 고비용의 문제를 해결할 수 있다.
- [64] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 나노 입자 형성 단계는 10°C 내지 80°C 의 분위기에서 상기 환원제를 첨가하는 것일 수 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 나노 입자 형성 단계는 50°C 내지 80°C 의 분위기에서 상기 환원제를 첨가하는 것일 수 있다.
- [65] 본 명세서의 일 실시상태는 상기 담체-나노입자 복합체를 포함하는 촉매를 제공한다.
- [66] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 담체-나노입자 복합체는 일반적으로 나노입자가 사용될 수 있는 분야에서 기존의 나노입자를 대체하여 사용될 수 있다.
- [67] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 담체-나노입자 복합체는 종래의 나노입자에 비하여 크기가 매우 작고, 비표면적이 더 넓으므로, 종래의 나노입자에 비하여 우수한 활성을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 담체-나노입자 복합체는 촉매, 드러그 딜리버리(drug delivery), 가스 센서 등 다양한 분야에서 사용될 수 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 담체-나노입자 복합체는 촉매로서 화장품, 살충제, 동물 영양제 또는 식품 보충제에서 활성 물질 제제로서 사용될 수도 있으며, 전자 제품, 광학 용품 또는 중합체에서 안료로서 사용될 수도 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [68] 이하, 본 명세서를 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[69] [실시예 1]

[70] 제1 금속의 전구체로 K_2PtCl_4 0.05 mmol, 제2 금속의 전구체로 $NiCl_2$ 0.1 mmol과, 시트르산삼나트륨(trisodium citrate) 0.5 mmol 및 PAH(polyallylamine hydrochloride)로 처리한 카본을 증류수 100 ml에 첨가한 용액을 30 분 동안 교반하였다. 상기 용액을 70 °C로 가열한 후 증류수 5 ml에 녹인 환원제 $NaBH_4$ 0.5 mmol을 상기 용액에 첨가하여 2 시간 이상 반응시켰다. 이후, 상기 용액을 14,000 rpm에서 20 분간 원심 분리한 후, 위층의 상청액을 버리고 남은 침전물을 증류수 20 ml에 재분산한 후, 원심분리 과정을 한번 더 반복하여 카본 담체-나노입자 복합체를 제조하였다.

[71] 실시예 1에 따른 담체-나노입자 복합체의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 도 1에 나타내었다.

[72] 실시예 1에 따른 담체-나노입자 복합체의 고온 안정성을 측정하기 위하여, 400 °C의 Ar 분위기 하에서 1시간 동안 열처리를 하였으며, 상기 열처리를 한 후의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 도 2에 나타내었다.

[73] 열처리 후의 실시예 1에 따른 담체-나노입자 복합체는 대부분 중공 구조를 유지한 것을 도 2의 이미지에서 확인할 수 있다.

[74] 실시예 1에 따른 담체-나노입자 복합체에 있어서, PAH의 아민기와 중공 금속 나노입자가 결합한 것은 EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy)를 이용하여 확인 하였다. 구체적으로, 도 5는 실시예 1에 따른 담체-나노입자 복합체의 EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy) 측정 범위를 화살표로 나타낸 것이다. 또한, 도 6은 도 5의 EDS 측정 범위에서의 EDS 측정 결과를 나타낸 것이다.

[75] 도 6은, 탄소 담체의 표면에 아민기의 N, 중공 금속 나노 입자의 Pt 및 Ni이 동일 위치에 분포하고 있는 것을 확인 할 수 있다. 이를 통하여, 실시예 1에 따른 담체-나노입자 복합체는 PAH의 아민기와 중공 금속 나노입자가 결합하여 탄소 담체 표면에 중공 금속 나노입자가 담지된 것을 알 수 있다.

[76] [비교예 1]

[77] 제1 금속의 전구체로 K_2PtCl_4 0.05 mmol, 제2 금속의 전구체로 $CoCl_2$ 0.15 mmol과, 시트르산삼나트륨(trisodium citrate) 0.5 mmol 및 산처리된 카본을 증류수 40 ml에 첨가한 용액을 형성하여 30 분 동안 교반하였다. 상기 용액을 60 °C로 가열한 후 증류수 5 ml에 녹인 환원제 $NaBH_4$ 0.5 mmol을 상기 용액에 첨가하여 2시간 이상 반응시켰다. 이후 상기 용액을 14,000 rpm에서 20 분간 원심 분리한 후, 위층의 상청액을 버리고 남은 침전물을 증류수 20 ml에 재분산한 후, 원심분리 과정을 한번 더 반복하여 카본 담체-나노입자 복합체를 제조하였다.

[78] 비교예 1에 따른 담체-나노입자 복합체의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 도 3에 나타내었다.

[79] 비교예 1에 따른 담체-나노입자 복합체의 고온 안정성을 측정하기 위하여, 400 °C의 Ar 분위기 하에서 1시간 동안 열처리를 하였으며, 상기 열처리를 한 후의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 도 4에 나타내었다.

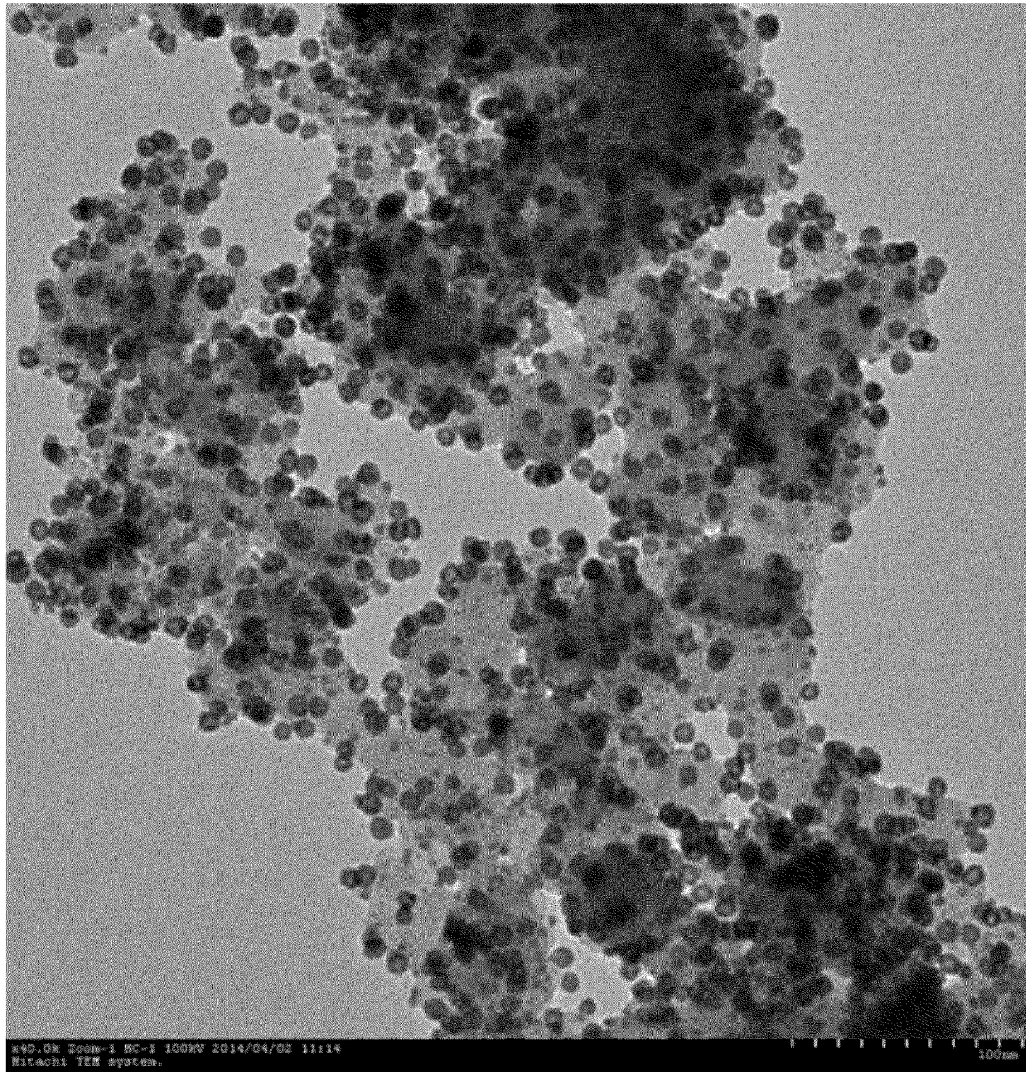
- [80] 열처리 후의 비교예 1에 따른 담체-나노입자 복합체는 대부분 중공 구조가 파괴되어 나노입자의 내부가 채워진 것을 도 4의 이미지에서 확인할 수 있다.

청구범위

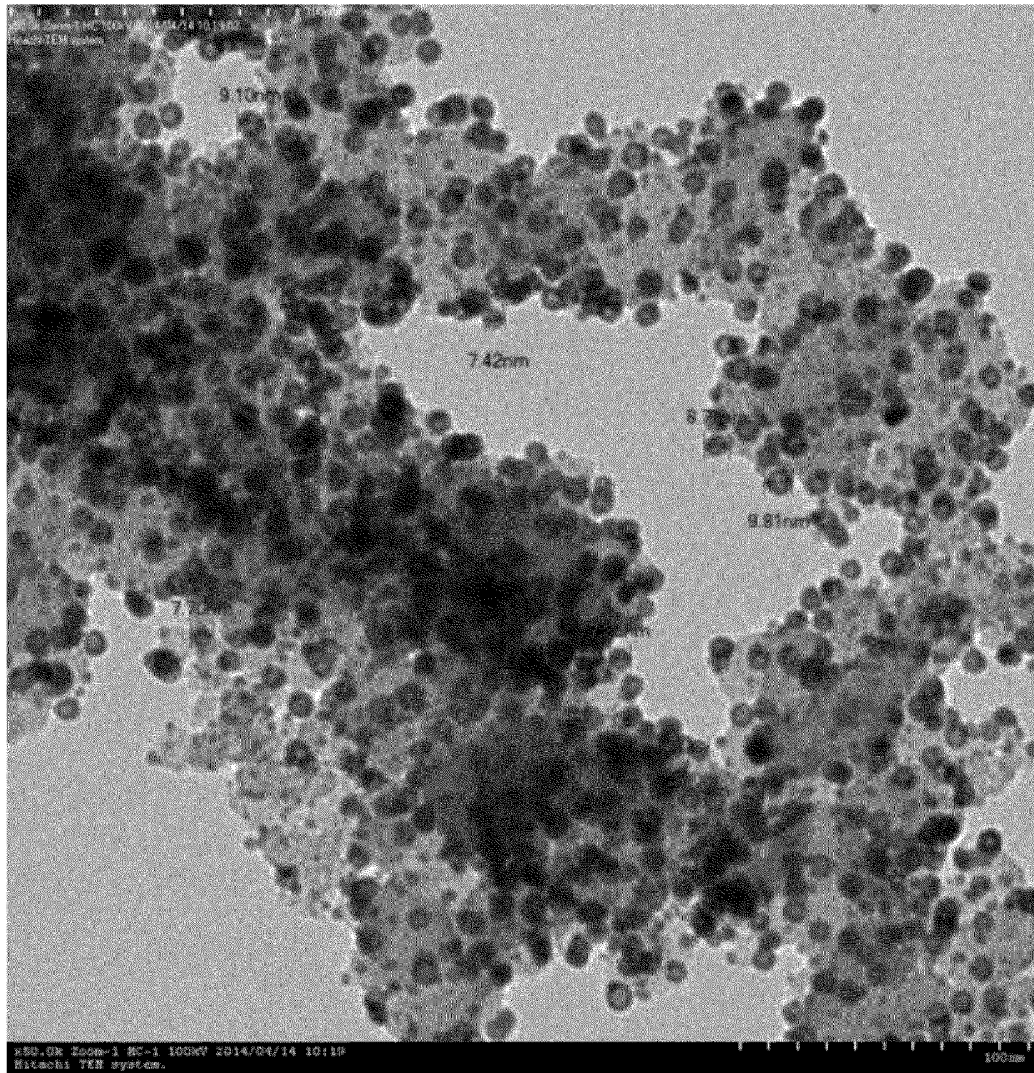
- [청구항 1] 중공 코어, 및 상기 중공 코어를 둘러싸는 셸부를 포함하는 1 이상의 중공 금속 나노입자; 및 상기 중공 금속 나노입자가 담지된 탄소 기반의 담체를 포함하고,
상기 담체 표면의 적어도 일부는 1 이상의 아민기를 포함하는 고분자 전해질로 코팅된 담체-나노입자 복합체.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
적어도 하나의 상기 중공 금속 나노입자는 상기 고분자 전해질의 아민기와 결합하여 상기 탄소 기반의 담체에 담지되는 것인 담체-나노입자 복합체.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 중공 금속 나노입자의 셸부는 2종 이상의 금속을 포함하는 것인 담체-나노입자 복합체.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 셸부는 제1 금속 및 제2 금속을 포함하고, 상기 제 2 금속의 환원전위는 상기 제1 금속의 환원전위보다 낮은 것인 담체-나노입자 복합체.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 중공 금속 나노입자의 평균 입경은 30 nm 이하인 것인 담체-나노입자 복합체.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 중공 금속 나노입자는 구 형상인 것인 담체-나노입자 복합체.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 중공 금속 나노입자의 중공의 부피는 상기 중공 금속 나노입자 전체 부피의 10 % 이상 90 % 이하인 것인 담체-나노입자 복합체.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 중공 금속 나노입자의 셸부는 백금(Pt), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 몰리브덴(Mo), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 레늄(Re), 팔라듐(Pd), 바나듐(V), 텅스텐(W), 코발트(Co), 철(Fe), 셀레늄(Se), 니켈(Ni), 비스무트(Bi), 주석(Sn), 크롬(Cr), 타이타늄(Ti), 금(Au), 세륨(Ce), 은(Ag) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택되는 2 이상의 금속을 포함하는 것인 담체-나노입자 복합체.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서,
상기 고분자 전해질은 PAH(polyallylamine hydrochloride)계 물질을 포함하는 담체-나노입자 복합체.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서,
과반 이상의 상기 중공 금속 나노입자는 200 °C 이상의 온도에서 중공

- 구조가 유지되는 것인 담체-나노입자 복합체.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서,
상기 탄소 기반의 담체는 카본블랙, 탄소나노튜브(CNT),
그래파이트(Graphite), 그래핀(Graphene), 활성탄, 다공성 탄소(Mesoporous Carbon), 탄소섬유(Carbon fiber) 및 탄소 나노 와이어(Carbon nano wire)로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 포함하는 것인 담체-나노입자 복합체.
- [청구항 12] 청구항 1에 있어서,
상기 중공 나노입자의 함량은 상기 담체-나노입자 복합체에 대하여 5 중량% 이상 60 중량% 이하인 것인 담체-나노입자 복합체.
- [청구항 13] 탄소 기반의 담체 표면의 적어도 일 영역을 1 이상의 아민기를 포함하는 고분자 전해질로 코팅하는 담체 코팅 단계;
상기 탄소 기반의 담체 및 2 종 이상의 금속 전구체를 용매에 첨가하여 용액을 형성하는 용액 형성 단계; 및
상기 용액에 환원제를 첨가하여 담체에 담지된 1 이상의 중공 금속 나노입자를 형성하는 나노입자 형성 단계를 포함하는
청구항 1 내지 12 중 어느 한 항에 따른 담체-나노입자 복합체의 제조방법.
- [청구항 14] 청구항 13에 있어서,
상기 담체 코팅 단계는 상기 1 이상의 아민기를 포함하는 고분자 전해질 및 탄소 기반의 담체를 포함하는 수용액을 교반하는 과정을 포함하는 것인 담체-나노입자 복합체의 제조방법.
- [청구항 15] 청구항 13에 있어서,
상기 용액 형성 단계의 상기 용액은 캡핑제를 더 포함하는 것인 담체-나노입자 복합체의 제조방법.
- [청구항 16] 청구항 13에 있어서,
상기 금속 전구체는 제1 금속 전구체 및 제2 금속 전구체를 포함하고,
상기 제1 금속 전구체와 상기 제2 금속 전구체의 몰비는 1:1 내지 1:5 인 것인 담체-나노입자 복합체의 제조방법.
- [청구항 17] 청구항 13에 있어서,
상기 용액 형성 단계의 용매는 물을 포함하는 것인 담체-나노입자 복합체의 제조방법.
- [청구항 18] 청구항 13에 있어서,
상기 나노 입자 형성 단계는 10 °C 내지 80 °C 의 분위기에서 상기 환원제를 첨가하는 것인 담체-나노입자 복합체의 제조방법.
- [청구항 19] 청구항 1 내지 12 중 한 항에 따른 담체-나노입자 복합체를 포함하는 촉매.

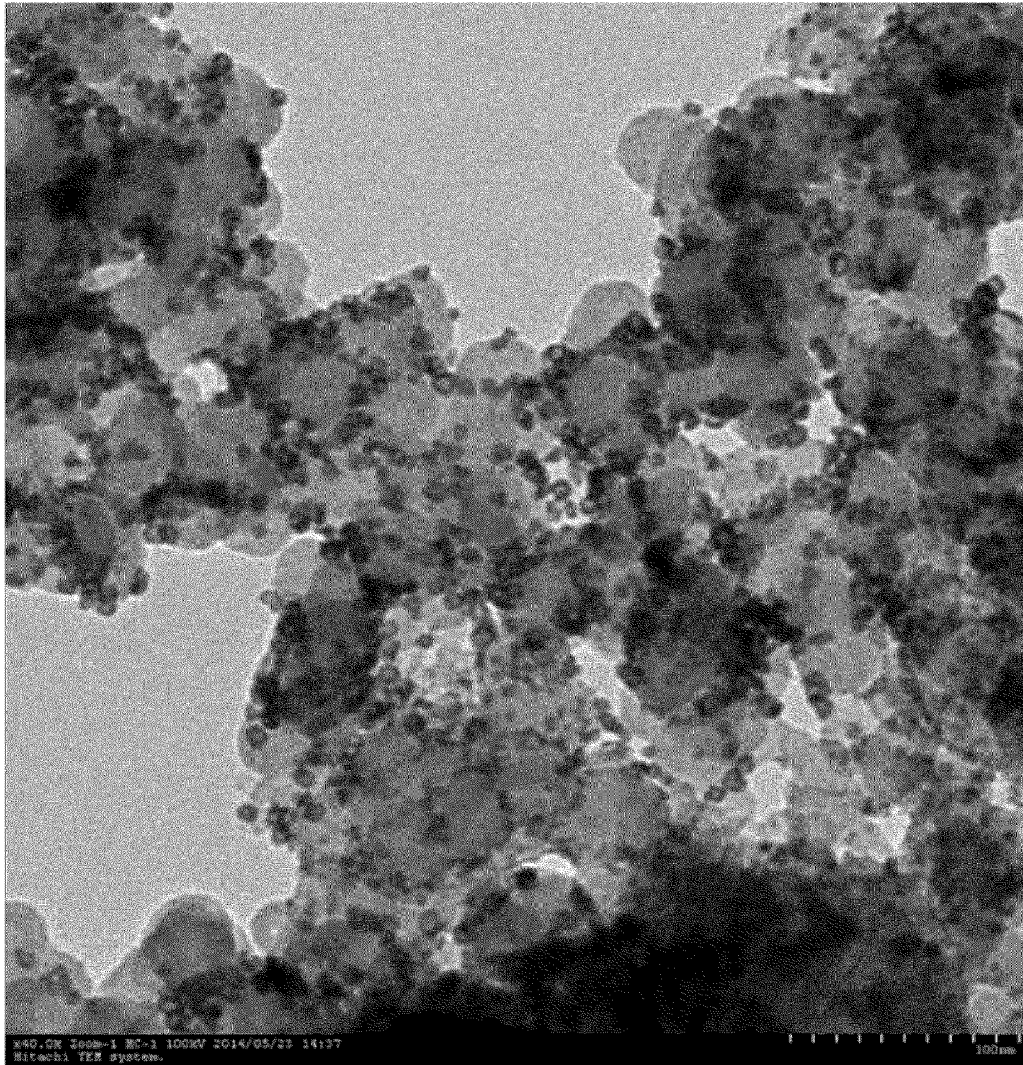
[도1]



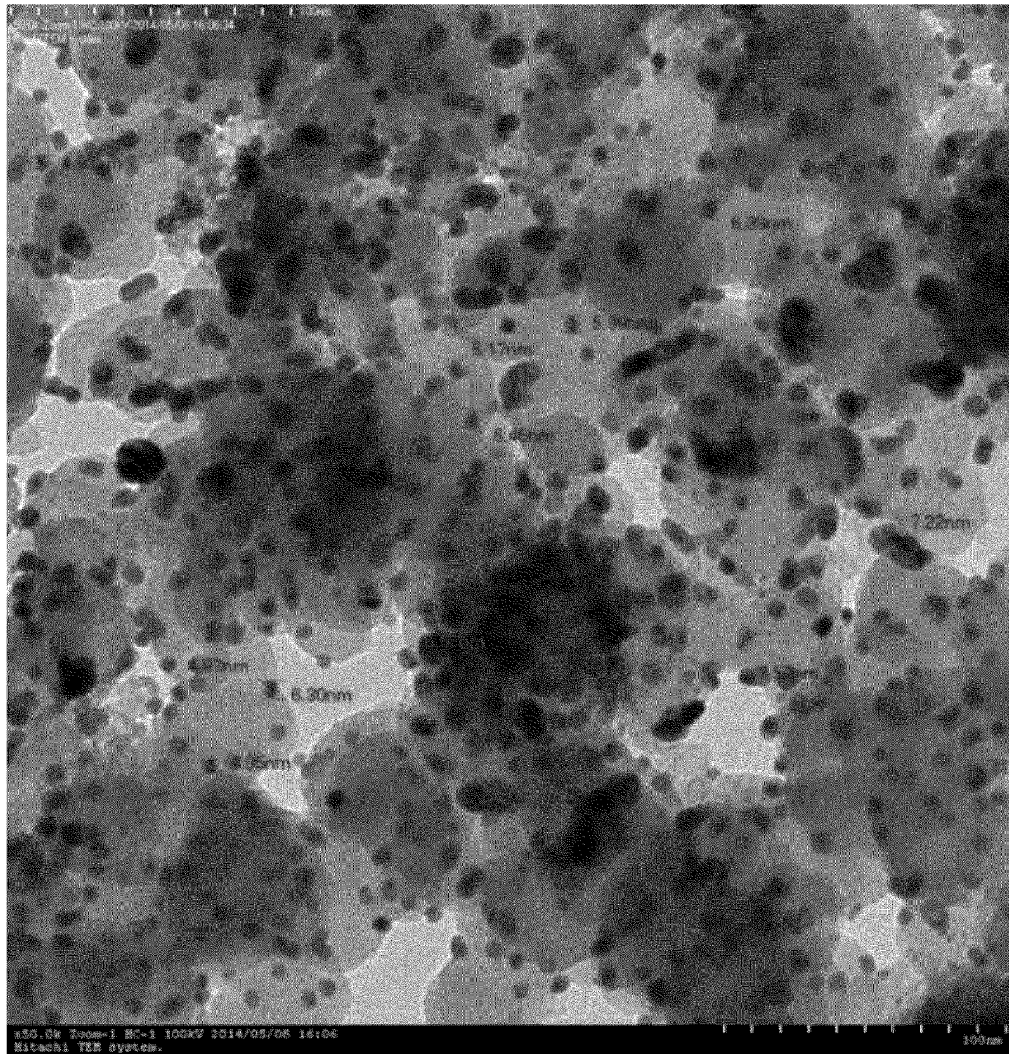
[도2]



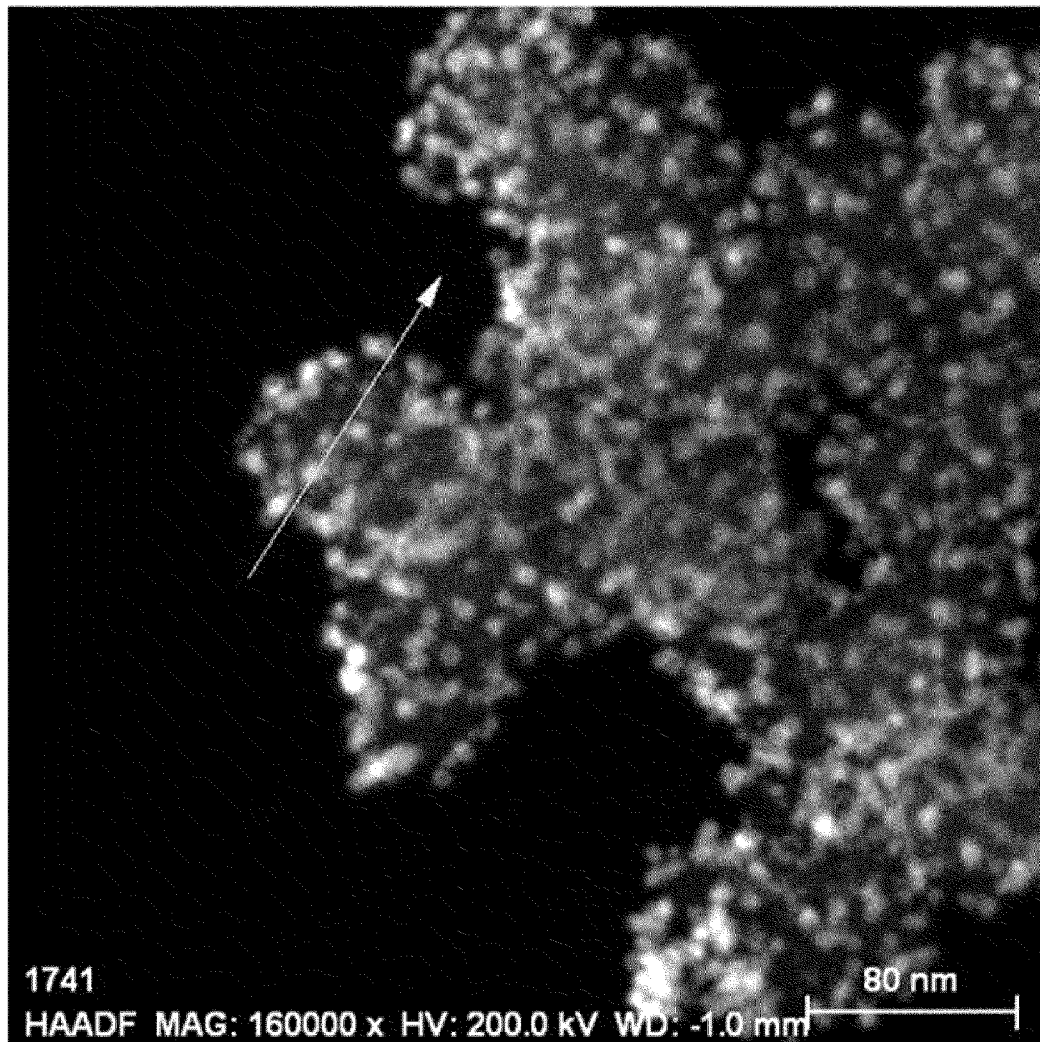
[도3]



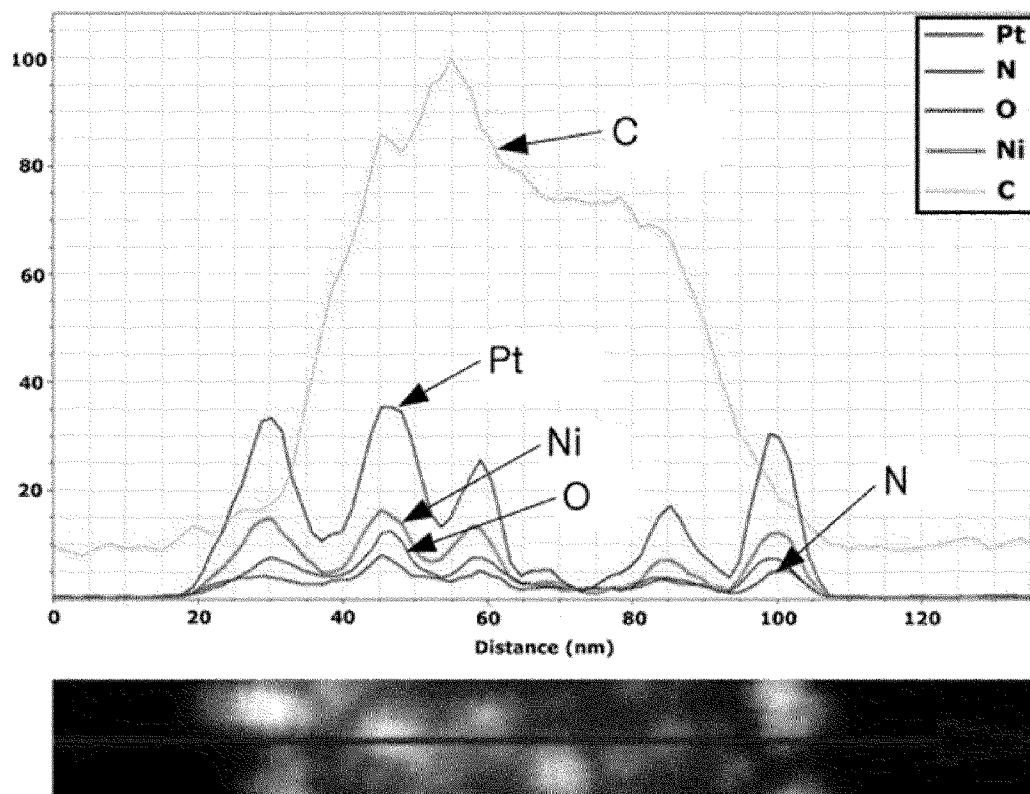
[54]



[도5]



[도6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/008623**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01M 4/64(2006.01)i, H01M 8/02(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)

H01M 4/64; B22F 1/02; B01J 13/00; B01J 31/12; B82Y 30/00; B22F 1/00; B01J 32/00; B01J 23/42; H01M 4/92; H01M 8/02

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: hollow, metal nanoparticle, hollow core, shell, carbon carrier, amine group, polymer electrolyte, polyallylamine hydrochloride, carrier catalyst

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-0953545 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 21 April 2010 See claims 1-2, 5, 7, 10; paragraphs [0028], [0055], [0068], [0072], [0079]; example 1.	1-19
Y	KR 10-2014-0085368 A (LG CHEM, LTD.) 07 July 2014 See claims 1, 17, 22-23, 25, 27, 31; paragraphs [0094], [0149]; example 1.	1-19
A	KR 10-2014-0052271 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 07 May 2014 See claims 1-9, 12, 17.	1-19
A	KR 10-2013-0081130 A (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) 16 July 2013 See claims 1, 4, 8.	1-19
A	KR 10-2013-0126472 A (LG CHEM, LTD.) 20 November 2013 See claims 1-2, 7-8.	1-19



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

09 DECEMBER 2015 (09.12.2015)

Date of mailing of the international search report

09 DECEMBER 2015 (09.12.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/008623

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0953545 B1	21/04/2010	CN 100342971 C	17/10/2007
		CN 100672796 A	28/09/2005
		JP 03896137 B2	22/03/2007
		JP 2005-270976 A	06/10/2005
		US 2005-0215427 A1	29/09/2005
		US 2008-0026936 A1	31/01/2008
		US 7229942 B2	12/06/2007
		US 7691773 B2	06/04/2010
KR 10-2014-0085368 A	07/07/2014	CN 104884194 A	02/09/2015
		EP 2913123 A1	02/09/2015
		KR 10-1557561 B1	07/10/2015
		WO 2014-104805 A1	03/07/2014
KR 10-2014-0052271 A	07/05/2014	KR 10-1458068 B1	06/11/2014
KR 10-2013-0081130 A	16/07/2013	KR 10-1340984 B1	12/12/2013
KR 10-2013-0126472 A	20/11/2013	CN 104220168 A	17/12/2014
		EP 2810714 A1	10/12/2014
		EP 2810714 A4	21/10/2015
		JP 2015-515365 A	28/05/2015
		KR 10-1443518 B1	24/09/2014
		WO 2013-168912 A1	14/11/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/64(2006.01)i, H01M 8/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/64; B22F 1/02; B01J 13/00; B01J 31/12; B82Y 30/00; B22F 1/00; B01J 32/00; B01J 23/42; H01M 4/92; H01M 8/02

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, 금속 나노입자, 중공 코어, 셀, 탄소 담체, 아민기, 고분자 전해질, 폴리알릴아민 하이드로클로라이드, 담지 촉매

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-0953545 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2010.04.21 청구항 1-2, 5, 7, 10; 단락 [0028], [0055], [0068], [0072], [0079]; 실시예 1 참조.	1-19
Y	KR 10-2014-0085368 A (주식회사 엘지화학) 2014.07.07 청구항 1, 17, 22-23, 25, 27, 31; 단락 [0094], [0149]; 실시예 1 참조.	1-19
A	KR 10-2014-0052271 A (한국과학기술연구원) 2014.05.07 청구항 1-9, 12, 17 참조.	1-19
A	KR 10-2013-0081130 A (부산대학교 산학협력단) 2013.07.16 청구항 1, 4, 8 참조.	1-19
A	KR 10-2013-0126472 A (주식회사 엘지화학) 2013.11.20 청구항 1-2, 7-8 참조.	1-19

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

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

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 12월 09일 (09.12.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 12월 09일 (09.12.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0953545 B1	2010/04/21	CN 100342971 C CN 100672796 A JP 03896137 B2 JP 2005-270976 A US 2005-0215427 A1 US 2008-0026936 A1 US 7229942 B2 US 7691773 B2	2007/10/17 2005/09/28 2007/03/22 2005/10/06 2005/09/29 2008/01/31 2007/06/12 2010/04/06
KR 10-2014-0085368 A	2014/07/07	CN 104884194 A EP 2913123 A1 KR 10-1557561 B1 WO 2014-104805 A1	2015/09/02 2015/09/02 2015/10/07 2014/07/03
KR 10-2014-0052271 A	2014/05/07	KR 10-1458068 B1	2014/11/06
KR 10-2013-0081130 A	2013/07/16	KR 10-1340984 B1	2013/12/12
KR 10-2013-0126472 A	2013/11/20	CN 104220168 A EP 2810714 A1 EP 2810714 A4 JP 2015-515365 A KR 10-1443518 B1 WO 2013-168912 A1	2014/12/17 2014/12/10 2015/10/21 2015/05/28 2014/09/24 2013/11/14