

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2015년 12월 17일 (17.12.2015)



(10) 국제공개번호  
**WO 2015/190888 A1**

- (51) 국제특허분류:  
B22F 9/18 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/005969
- (22) 국제출원일: 2015년 6월 12일 (12.06.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2014-0072464 2014년 6월 13일 (13.06.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)  
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김광현 (KIM, Kwanghyun); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김상훈 (KIM, Sang Hoon); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 황교현 (HWANG, Gyo Hyun); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 조준연 (CHO, Jun Yeon); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 정순성 (CHUNG, Soon-Sung); 135-911 서울시 강남구 테헤란로 19길 5, 삼보빌딩 6층, Seoul (KR).

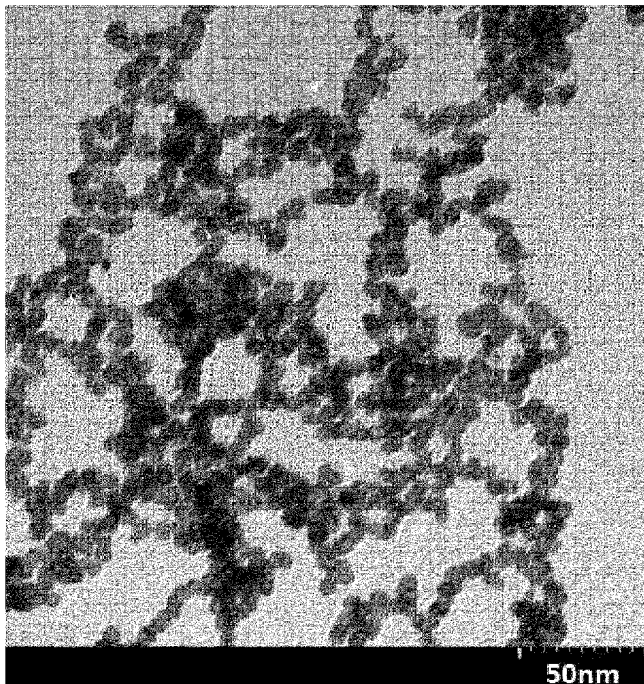
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, 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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING HOLLOW METAL NANOPARTICLES, AND HOLLOW METAL NANOPARTICLES MANUFACTURED THEREBY

(54) 발명의 명칭: 중공 금속 나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 중공 금속 나노입자



(57) Abstract: The present application relates to a method for manufacturing hollow metal nanoparticles and the hollow metal nanoparticles manufactured thereby, and, more specifically, to a hollow metal nanoparticle manufacturing method comprising the steps of: preparing a solution including a first metal salt, a second metal salt, a stabilizing agent, and a solvent; and forming hollow metal nanoparticles by mixing the solution and a reducing agent. The hollow metal nanoparticles manufactured by the manufacturing method of the present invention have a very small size and a larger specific surface area, as compared to conventional nanoparticles, and thus can show superior activity to the conventional nanoparticles and can be used in various fields such as a drug delivery carrier and a gas sensor.

(57) 요약서: 본 출원은 중공 금속 나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 중공 금속 나노입자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 제 1 금속염, 제 2 금속염, 안정화제 및 용매를 포함하는 용액을 제조하는 단계; 및 상기 용액 및 환원제를 혼합하여 중공 금속 나노입자를 형성하는 단계를 포함하는 중공 금속 나노입자의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 중공 금속 나노입자는 종래의 나노입자에 비하여 크기가 매우 작고, 비표면적 이 더 넓으므로 종래의 나노입자에 비하여 우수한 활성을 나타낼 수 있으며 촉매, 의약품 전달체, 가스센서 등 다양한 분야에서 사용될 수 있다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 중공 금속 나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 중공 금속 나노입자

#### 기술분야

- [1] 본 출원은 2014년 6월 13일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2014-0072464호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 출원은 중공 금속 나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 중공 금속 나노입자에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [3] 나노 입자는 나노 스케일의 입자 크기를 가지는 입자로서, 전자전이에 필요한 에너지가 물질의 크기에 따라 변화되는 양자 크기 제한 현상(quantum confinement effect) 및 넓은 비표면적으로 인하여 벌크 상태의 물질과는 전혀 다른 광학적, 전기적, 자기적 특성을 나타낸다. 따라서, 이러한 성질 때문에 촉매 분야, 전기자기 분야, 광학 분야, 의학 분야 등에서의 이용가능성에 대한 많은 관심이 집중되어 왔다. 나노 입자는 벌크와 분자의 중간체라고 할 수 있으며, 두 가지 방향에서의 접근방법, 즉 "Top-down" 접근방법과 "Bottom-up" 접근방법의 측면에서 나노 입자의 합성이 가능하다.
- [4] 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.
- [5] 한편, 종래에는 중공 금속 나노입자를 제조하기 위하여 Ag, Cu, Co, Ni 등의 환원전위가 낮은 입자를 합성한 후, 이들보다 환원 전위가 높은 금속, 예를 들어 Pt, Pd 또는 Au와 전위차 치환방법으로 Ag, Cu, Co, Ni 등의 입자 표면을 치환하고, 표면 치환 후 산처리를 통하여 내부에 남아있는 Ag, Cu, Co, Ni 등을 녹여냄으로써 중공 금속 나노입자를 제조하였다. 이 경우 산으로 후처리를 해야 하는 공정상의 문제가 있고, 전위차 치환법은 자연적인 반응이기 때문에 조절할 수 있는 인자가 별로 없어 균일한 입자를 제조하기가 어렵다.
- [6] 또한, 카본에 담지되지 않은 상태로 중공 금속 나노입자를 제조하는 경우는 입자 형상이 불규칙적이고 입자의 크기가 큰 문제점이 있었다. 따라서, 입자의 크기가 작고 균일한 중공 금속 나노입자를 제조할 수 있는 좀 더 용이한 방법의 개발이 요구되었다.

#### 발명의 상세한 설명

#### 기술적 과제

- [7] 본 출원이 해결하려는 과제는, 상술한 문제점을 해결하기 위해 환경 오염이 없고, 비교적 저렴한 비용으로 용이하게 대량 생산이 가능한 중공 금속 나노입자의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [8] 또한, 본 출원이 해결하려는 다른 과제는, 상기 제조방법으로 제조된 중공 금속 나노입자를 제공하는 것이다.
- [9] 본 출원의 해결하려는 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 과제 해결 수단

- [10] 본 출원의 하나의 실시상태는 제1 금속염, 제2 금속염, 안정화제 및 용매를 포함하는 용액을 제조하는 단계; 및 상기 용액 및 환원제를 혼합하여 중공 금속 나노입자를 형성하는 단계를 포함하는 중공 금속 나노입자의 제조방법을 제공한다.
- [11] 본 출원의 또 하나의 실시상태는 상기 제조방법에 의하여 제조된 중공 금속 나노입자를 제공한다.

### 발명의 효과

- [12] 본 출원의 하나의 실시상태에 따른 제조방법에 의할 경우 수 나노미터로 균일한 크기의 중공 금속 나노입자의 대량 생산이 가능하고, 비용 절감 효과가 있으며, 계면활성제를 사용하지 않으므로 공정이 간단하고, 제조 공정에서 유기 용매를 사용하지 않으므로 환경 오염이 없는 장점이 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [13] 도 1은 실험예 1에 따라 제조된 중공 금속 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다.
- [14] 도 2는 실험예 2에 따라 제조된 중공 금속 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다.
- [15] 도 3은 실험예 3에 따라 제조된 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다.
- [16] 도 4은 실험예 4에 따라 제조된 중공 금속 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다.
- [17] 도 5은 실험예 5에 따라 제조된 중공 금속 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다.
- [18] 도 6은 실험예 6에 따라 제조된 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다.
- [19] 도 7은 실험예 7에 따라 제조된 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다.
- [20] 도 8은 실험예 7에 따라 제조된 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다.

## 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [21] 본 출원의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 구현예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 출원은 이하에서 개시되는 구현예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 구현예들은 본 출원의 개시가 완전하도록 하며, 본 출원이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 출원은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 도면에서 표시된 구성요소의 크기 및 상대적인 크기는 설명의 명료성을 위해 과장된 것일 수 있다.
- [22] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 기술 및 과학적 용어를 포함하는 모든 용어는 본 출원이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [23] 이하, 본 출원을 상세히 설명한다.
- [24] 본 명세서에서, 중공이란, 중공 금속 나노입자의 코어 부분이 비어 있는 것을 의미한다. 또한, 상기 중공은 중공 코어와 같은 의미로 쓰일 수도 있다. 상기 중공은 할로우(hollow), 구멍, 보이드(void), 포러스(porous)의 용어를 포함한다. 상기 중공은 내부 물질이 50 부피% 이상, 구체적으로 70 부피% 이상, 더욱 구체적으로 80 부피% 이상 존재하지 않는 공간을 포함할 수 있다. 또는 내부의 50 부피% 이상, 구체적으로 70 부피% 이상, 더욱 구체적으로 80 부피% 이상이 비어 있는 공간을 포함할 수도 있다. 또는 내부의 공극률이 50 부피% 이상, 구체적으로 70 부피% 이상, 더욱 구체적으로 80 부피% 이상인 공간을 포함한다.
- [25] 본 출원의 하나의 실시상태에 따른 제조방법은 제1 금속염, 제2 금속염, 안정화제 및 용매를 포함하는 용액을 제조하는 단계; 및 상기 용액 및 환원제를 혼합하여 중공 금속 나노입자를 형성하는 단계를 포함한다.
- [26] 본 출원의 일 실시상태에 따르면 상기 용액 및 환원제의 혼합은 상기 용액에 환원제를 첨가하는 것일 수 있다.
- [27] 본 출원의 하나의 실시상태에서, 상기 제조방법은 계면활성제를 제1 금속염 대비 0.1 mol% 이하로 사용할 수 있다.
- [28] 본 출원의 하나의 실시상태에서, 상기 제조방법에서 계면활성제는 제1 금속염 대비 0 mol%일 수 있다.
- [29] 본 출원의 하나의 실시상태에서, 상기 제조방법은 계면활성제를 사용하지 않을 수 있다. 상기 제조방법은 계면활성제를 사용하지 않으므로, 비용 절감 효과가 있어 대량생산에도 유리한 장점이 있고, 친환경적인 공정이란 점에서 장점이 있다. 계면활성제를 사용하는 경우에는 계면활성제가 금속 이온에 인접하여 입자 표면을 둘러싸거나 중공 내부에도 남아 있을 수도 있어서 촉매 반응에

사용될 때 반응물의 접근이 용이하지 않게 되는 문제점이 있다. 그래서 계면활성제를 제거해야 하는 후공정이 필요하게 된다. 따라서, 본 출원의 하나의 실시상태에 따른 계면활성제를 사용하지 않는 경우에는, 제조방법이 단순해지는 장점이 있고, 비용 절감 효과가 있어서 대량 생산에도 유리하다.

- [30] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 제1 금속염 또는 제2 금속염은 용액상에서 이온화하여 금속 이온 또는 금속 이온을 포함하는 원자단 이온을 제공할 수 있는 것이다. 제1 금속염은 제1 금속을 포함하고, 제2 금속염은 제2 금속을 포함할 수 있다. 여기서, 제1 금속은 제2 금속과 상이한 것일 수 있다.
- [31] 여기서, 제1 금속 또는 제2 금속은 서로 상이한 것이고, 주기율표상 3 ~ 15족에 속하는 금속, 준금속(metalloid), 란타넘족 금속 및 악티늄족 금속으로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있다.
- [32] 본 출원의 하나의 실시상태에서 제1 금속은 구체적으로 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), Cr(크롬), 타이타늄(Ti), 금(Au), 세륨(Ce), 은(Ag) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다. 더욱 구체적으로, 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), Cr(크롬), 타이타늄(Ti), 세륨(Ce) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있고, 더욱 더 구체적으로 니켈(Ni)일 수 있다.
- [33] 본 출원의 하나의 실시상태에서 제2 금속은 제1 금속과 상이한 것이며, 구체적으로 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), Cr(크롬), 타이타늄(Ti), 금(Au), 세륨(Ce), 은(Ag) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다. 더욱 구체적으로, 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 은(Ag) 및 금(Au)으로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있고, 더욱 더 구체적으로 백금(Pt)일 수 있다.
- [34] 본 출원의 하나의 실시상태에서 제1 금속염은 하기 화학식 1로 표시될 수 있고, 제2 금속염은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.
- [35] [화학식 1]
- [36] XAm
- [37] [화학식 2]
- [38] BpYCq
- [39] 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, X 및 Y는 각각 독립적으로 주기율표상 3 내지 15족에 속하는 금속, 준금속(metalloid), 란타넘족 금속 및 악티늄족 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 이온일 수 있다.
- [40] 상기 화학식 1에서, X는 구체적으로 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 금속의 이온일 수 있고, 더욱 구체적으로 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), Cr(크롬), 타이타늄(Ti), 세륨(Ce) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 이온일 수 있고, 더욱 더 구체적으로 니켈(Ni) 이온일 수 있다.

- [41] 상기 화학식 2에서, Y는 X와 상이한 것이며, 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 금속의 이온일 수 있고, 더욱 구체적으로 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag) 및 팔라듐(Pd)으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 이온일 수 있으며, 더욱 더 구체적으로 백금(Pt) 이온일 수 있다.
- [42] 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, A 및 C는 각각 독립적으로 1가 음이온인 리간드일 수 있고, 구체적으로 각각 독립적으로  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  및  $\text{I}^-$ 로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [43] 상기 화학식 2에서, B는 주기율표상 1족에 속하는 원소의 이온일 수 있고,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  및  $\text{NH}_4^+$ 로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [44] 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, m은 2 또는 3일 수 있고, p는 0, 2 또는 4일 수 있으며, q은 2, 4 또는 6일 수 있다.
- [45] 제1 금속염은 구체적으로  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  또는  $\text{RuCl}_3$ 일 수 있고, 제2 금속염은 구체적으로  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  또는  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ 일 수 있다.
- [46] 예를 들어, 제1 금속염은  $\text{Ni}^{2+}$ 의 양이온을 제공할 수 있고, 상기 제2 금속염은  $\text{PtCl}_4^{2-}$ 의 음이온을 제공할 수 있어서, 이  $\text{Ni}^{2+}$ 의 양이온과  $\text{PtCl}_4^{2-}$ 의 음이온이 함께 중공 금속 나노입자의 셸 부분을 형성할 수 있다.
- [47] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 제1 금속염과 제2 금속염의 몰비는 1:5 내지 10:1, 구체적으로 2:1 내지 5:1일 수 있다. 상기 범위일 경우 중공 금속 나노입자의 셸을 형성하기에 바람직하다.
- [48] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 용매는 제1 금속염 및 제2 금속염을 용해시키는 것으로, 구체적으로 물을 포함할 수 있다.
- [49] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 용매는 물일 수 있다. 이 경우, 본 발명은 용매로 유기 용매를 사용하지 않으므로, 제조 공정 중에서 유기 용매를 처리하는 후처리 공정이 필요하지 않게 되고, 따라서 비용 절감 효과 및 환경 오염 방지 효과가 있다.
- [50] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 용액을 형성하는 단계는  $4^\circ\text{C}$  이상  $100^\circ\text{C}$  미만의 범위의 온도에서 수행할 수 있다. 구체적으로  $4^\circ\text{C}$  이상  $80^\circ\text{C}$  이하의 온도에서 수행할 수 있다. 만약, 용매를 유기 용매를 사용하면  $100^\circ\text{C}$ 가 넘는

고온에서 제조해야 하는 문제가 있어 공정상의 비용이 많이 들게 된다. 본 출원의 하나의 실시상태에 따른 제조방법에 의할 경우 100 °C 미만의 저온에서 제조할 수 있으므로 제조 방법이 단순하여 공정상의 이점이 있고, 비용 절감 효과가 크다.

- [51] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 용액을 형성하는 단계는 5분 내지 120분 동안, 더욱 구체적으로 10분 내지 90분 동안, 더욱 더 구체적으로 20분 내지 60분 동안 수행할 수 있다.
- [52] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 용액 및 환원제의 혼합 속도는 0.1 ml/h 초과일 수 있다. 상기 혼합은 상기 용액에 환원제를 첨가하는 속도일 수 있다.
- [53] 예컨대, 도 1 내지 3은 실험예 1 내지 3에 따라 제조된 중공 금속 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다. 환원제의 첨가 속도를 0.1ml/h로 한 실험예 3에 따른 도 3의 나노입자는 중공(hollow)형성이 어려운 것을 확인할 수 있다. 반면, 환원제의 첨가 속도를 각각 400ml/h 및 100ml/h로 한 실험예 1 및 2에 따른 도 1 및 2의 나노입자는 중공이 균일하게 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [54] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 환원제는 표준 환원 -0.23V 이하, 구체적으로 -4V 이상 -0.23V 이하의 강한 환원제이면서, 용해된 금속 이온을 환원시켜 금속 입자로 석출시킬 수 있는 환원력을 갖는 것이라면 특별히 한정되지 않는다.
- [55] 이러한 환원제는 예를 들어,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{LiAlH}_4$  및  $\text{LiBEt}_3\text{H}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [56] 약한 환원제를 사용할 경우, 반응속도가 느리고, 용액의 후속적인 가열이 필요하는 등 연속공정화 하기 어려워 대량생산에 문제가 있을 수 있으며, 특히, 약한 환원제의 일종인 에틸렌 글리콜을 사용할 경우, 높은 점도에 의한 흐름 속도 저하로 연속공정에서의 생산성이 낮은 문제점이 있다.
- [57] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 안정화제는 인산이나트륨, 인산이칼륨, 시트르산이나트륨 및 시트르산삼나트륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [58] 상기 안정화제의 함량은 몰 단위로 제1 금속염 또는 제2 금속염의 3배 이상 30배 미만일 수 있고, 구체적으로 5 내지 25배, 더욱 구체적으로 10 내지 25배일 수 있다. 안정화제의 함량이 상기 범위 내에 있을 때, 중공 금속 나노입자를 균일하게 형성할 수 있다.
- [59] 안정화제를 사용하지 않는 경우에는 중공 금속 나노입자의 형성이 어렵고, 제1 금속염 및 제2 금속염이 서로 뭉쳐서 부정형의 입자가 합성될 수 있으므로, 상기 범위 내로 안정화제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [60] 본 출원의 하나의 실시상태에서, 상기 중공 금속 나노입자의 평균 입경을 100%라고 할 때 각각의 중공 금속 나노입자의 입경은 80% 내지 120%의 범위 내에 포함될 수 있다. 즉, 상기 중공 금속 나노입자의 입경은 중공 금속 나노입자의 평균 입경의 80% 내지 120%일 수 있다. 상기 범위를 벗어나는 경우,

중공 금속 나노입자의 크기가 전체적으로 불균일해지므로, 중공 금속 나노입자들에 의해 요구되는 특유의 물성치를 확보하기 어려울 수 있다. 예를 들어, 상기 범위를 벗어나는 중공 금속 나노입자들을 연료전지의 촉매로 사용할 경우, 연료전지의 효율 개선 효과가 다소 미흡해 질 수 있다.

- [61] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 용액에 및 환원제를 혼합하여 중공 금속 나노입자를 형성하는 단계는 4°C 이상 100°C 미만의 범위의 온도에서 수행할 수 있다. 구체적으로 4°C 이상 80°C 이하의 온도에서 수행할 수 있다. 100 °C 미만의 저온에서 제조할 수 있으므로 제조 방법이 단순하여 공정상의 이점이 있고, 비용 절감 효과가 크다.
- [62] 예컨대, 도 1, 도 4 및 도 5는 각각 실험예 1, 4 및 5에 따라 제조된 중공 금속 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다.
- [63] 도 1, 도 4 및 도 5의 나노입자는 각각 14°C, 25°C 및 60°C의 온도조건에서 제조된 것으로서, 상기 온도조건 모두에서 중공이 균일하게 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [64] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 중공 금속 나노입자를 형성하는 단계는 5분 내지 120분 동안, 더욱 구체적으로 10분 내지 90분 동안, 더욱 더 구체적으로 20분 내지 60분 동안 수행할 수 있다.
- [65] 본 출원의 하나의 실시상태에 따른 제조방법은 상기 중공 금속 나노입자를 형성시키는 단계 이후에, 용액에 포함된 중공 금속 나노입자를 석출하기 위하여 중공 금속 나노입자를 포함하는 용액을 원심 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 원심 분리 후 분리된 중공 금속 나노입자만을 회수할 수 있다. 필요에 따라, 중공 금속 나노입자를 소성하는 단계를 추가적으로 수행할 수 있다.
- [66] 본 출원의 하나의 실시상태에 따르면 수 나노크기로 균일한 크기를 가지는 중공 금속 나노입자를 제조할 수 있다. 종래의 방법으로는 수 나노크기의 중공 금속 나노입자를 제조하기 어려웠을 뿐만 아니라 균일한 크기로 제조하는 것은 더욱 어려웠던 데 반하여, 본 출원의 제조방법에 의하면 수 나노미터 크기의 균일한 중공 금속 나노입자를 간단하게 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [67] 본 출원의 하나의 실시상태에 따라 제조된 중공 금속 나노입자들의 평균 입경은 30 나노미터 이하일 수 있고, 20 나노미터 이하일 수 있으며, 10 나노미터 이하일 수 있고, 6 나노미터 이하일 수 있다. 또한 1 나노미터 이상일 수 있다.
- [68] 상기 중공 금속 나노입자에서 셸부의 두께는 0 나노미터 초과 5 나노미터 이하일 수 있고, 0 나노미터 초과 3 나노미터 이하일 수 있으며, 0 나노미터 초과 1 나노미터 이하일 수 있다.
- [69] 본 출원의 하나의 실시상태에 따르면, 평균 입경이 1 나노미터 미만인 중공 금속 나노입자를 형성하는 것은 어려울 수 있고, 중공 금속 나노입자의 입경이 30 나노미터 이하인 경우, 나노 입자를 여러 분야에서 이용할 수 있는 장점이 크다. 또한, 중공 금속 나노입자의 입경이 20 나노미터 이하인 경우, 10 나노미터 이하인 경우, 6 나노미터 이하인 경우, 더욱 바람직하다. 형성된 중공 금속

나노입자가 예를 들어 연료전지의 촉매로 사용되면, 연료전지의 효율이 현저하게 상승될 수 있다.

[70] 본 출원의 하나의 실시상태는, 상기 제조방법에 의해 제조되는 중공 금속 나노입자를 제공한다.

[71] 본 출원의 하나의 실시상태에 따른 중공 금속 나노입자는 구 형상일 수 있다.

[72] 본 출원의 하나의 실시상태에 따른 중공 금속 나노입자는 중공 코어(core); 및 제1 금속 및/또는 제2 금속을 포함하는 적어도 하나의 셸(shell)을 포함하는 중공 금속 나노입자일 수 있다.

[73] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 셸은 중공 외부의 적어도 일 영역에 존재할 수 있고, 중공 외부의 전면에 존재할 수도 있다. 상기 셸이 중공 외부의 일부 영역에 존재할 경우 불연속적인 면의 형태로 존재할 수도 있다.

[74] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 셸은 단일층일 수도 있고, 두 층 이상일 수도 있다.

[75] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 셸이 단일층인 경우, 제1 금속 및 제2 금속이 혼합된 형태로 존재할 수 있다. 이때, 균일하게 또는 불균일하게 혼합될 수도 있다.

[76] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 셸이 단일층인 경우, 제1 금속과 제2 금속의 원자백분을 비는 1:5 내지 10:1일 수 있다.

[77] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 셸이 단일층인 경우, 셸에서 제1 금속 및 제2 금속이 그라데이션의 상태로 존재할 수 있고, 셸 중에서 중공 코어에 접하는 부분에는 제1 금속이 50 부피 % 이상, 또는 70 부피 % 이상으로 존재할 수 있고, 셸 중에서 외부와 접하는 표면 부분에는 제2 금속이 50 부피 % 이상, 또는 70 부피 % 이상으로 존재할 수 있다.

[78] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 셸이 단일층인 경우, 제1 금속 또는 제2 금속만을 포함할 수도 있다.

[79] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 셸은 적어도 일 영역이 다공성 형태로 형성될 수도 있다. 이때 셸은 제1 금속 또는 제2 금속만을 포함하거나 제1 금속 및 제2 금속을 함께 포함할 수도 있다. 이때 셸의 공극률은 20 부피% 이하, 10 부피% 이하일 수 있다.

[80] 본 출원의 하나의 실시상태에 따른 중공 금속 나노입자는 중공 코어; 제1 금속을 포함하는 하나 또는 둘 이상의 제1 셸; 및 제2 금속을 포함하는 하나 또는 둘 이상의 제2 셸을 포함할 수 있다.

[81] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 제1 셸은 중공 외부의 적어도 일 영역에 존재할 수 있고, 전면에 존재할 수도 있다. 상기 제1 셸이 중공 외부의 일부 영역에 존재할 경우 불연속적인 면의 형태로 존재할 수도 있다.

[82] 상기 제2 셸은 제1 셸의 외측 표면의 적어도 일 영역에 존재할 수 있고, 제1 셸의 외측 표면의 전면을 둘러싼 형태로 존재할 수 있다. 상기 제2 셸이 제1 셸의 외측 표면의 일부 영역에 존재할 경우 불연속적인 면의 형태로 존재할 수도 있다.

- [83] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 중공 금속 나노입자는 중공 코어, 음전하를 가지는 제2 금속 이온이 중공 외부의 적어도 일 영역에 존재하는 제1 셀 및 다시 양전하를 가지는 제1 금속 이온이 제1 셀의 외측 표면의 적어도 일 영역에 존재하는 제2 셀을 포함할 수 있다.
- [84] 본 출원의 하나의 실시상태에서 상기 중공 금속 나노입자는 중공 코어, 양전하를 가지는 제1 금속 이온이 중공 외부의 적어도 일 영역에 존재하는 제1 셀 및 다시 음전하를 가지는 제2 금속 이온이 제1 셀의 외측 표면의 적어도 일 영역에 존재하는 제2 셀을 포함할 수 있다.
- [85] 본 출원의 하나의 실시상태에 따른 제조방법에 의하여 제조된 상기 중공 금속 나노입자는 일반적으로 나노입자가 사용될 수 있는 분야에서 기존의 나노입자를 대체하여 사용될 수 있다. 본 출원의 상기 중공 금속 나노입자는 종래의 나노입자에 비하여 크기가 매우 작고, 비표면적이 더 넓으므로, 종래의 나노입자에 비하여 우수한 활성을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 본 출원의 제조방법에 따라 제조된 중공 금속 나노입자는 촉매, 의약 전달체(drug delivery), 가스 센서 등 다양한 분야에서 사용될 수 있다. 상기 중공 금속 나노입자는 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

- [86] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [87] <실험예 1>
- [88] 14°C의 온도조건에서, 제1 금속염으로  $\text{NiCl}_2$  0.03mmol과, 제2 금속염으로  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  0.01mmol, 안정화제로 시트르산삼나트륨(Trisodium Citrate) 0.18mmol을 물 40ml에 첨가하고, 용해시켜 용액을 형성하여 30분 교반하였다. 이때  $\text{NiCl}_2$ 과  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ 의 몰비는 3:1이었다.
- [89] 계속해서, 환원제인  $\text{NaBH}_4$  0.03mmol을 400ml/h의 속도로 용액에 첨가하여 30분 동안 반응시켰다. 10,000rpm에서 10분간 원심 분리한 후, 위층의 상청액을 버리고 남은 침전물을 물 20ml에 재분산한 후, 원심분리 과정을 한번 더 반복하여 중공 코어와 Ni과 Pt를 포함하는 셀로 이루어지는 중공 금속 나노입자를 제조하였다.
- [90] 도 1은 실험예 1에 따라 제조된 중공 금속 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다. 도 1의 HR-TEM에 대한 Scherrer equation 계산법에 의해서 얻은 중공 금속 나노입자들의 입경은 대략 5 nm 정도였다.

- [91] 구체적으로, 형성된 중공 금속 나노입자들의 입경은 도 1을 기초로 그래픽 소프트웨어(MAC-View)를 사용하여 200개 이상의 중공 금속 나노입자에 대해 측정하였고, 얻어진 통계 분포를 통해 얻은 평균 입경은 5nm였다.
- [92] <실험예 2>
- [93] 환원제의 첨가 속도를 100ml/h로 한 것을 제외하고는, 실험예 1과 동일하게 수행하여 중공 금속 나노입자를 제조하였다.
- [94] 도 2는 실험예 2에 따라 제조된 중공 금속 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다. 도 2의 HR-TEM에 대한 Scherrer equation 계산법에 의해서 얻은 중공 금속 나노입자들의 입경은 대략 16nm 정도였다.
- [95] 구체적으로, 형성된 중공 금속 나노입자들의 입경은 도 2를 기초로 그래픽 소프트웨어(MAC-View)를 사용하여 200개 이상의 중공 금속 나노입자에 대해 측정하였고, 얻어진 통계 분포를 통해 얻은 평균 입경은 16nm였다.
- [96] <실험예 3>
- [97] 환원제의 첨가 속도를 0.1ml/h로 한 것을 제외하고는, 실험예 1과 동일하게 수행하여 중공 금속 나노입자를 제조하였다.
- [98] 도 3은 실험예 3에 따라 제조된 금속 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다. 도 3의 HR-TEM에 대한 Scherrer equation 계산법에 의해서 얻은 중공 금속 나노입자들의 입경은 대략 12nm 정도였다.
- [99] 구체적으로, 형성된 금속 나노입자들의 입경은 도 3을 기초로 그래픽 소프트웨어(MAC-View)를 사용하여 200개 이상의 중공 금속 나노입자에 대해 측정하였고, 얻어진 통계 분포를 통해 얻은 평균 입경은 12nm였다.
- [100] 도 1 내지 3에 따르면, 환원제의 첨가 속도를 0.1ml/h로 한 실험예 3에 따른 도 3의 나노입자는 중공(hollow)형성이 어려운 것을 확인 할 수 있다. 반면, 환원제의 첨가 속도를 각각 400ml/h 및 100ml/h로 한 실험예 1 및 2에 따른 도 1 및 2의 나노입자는 중공이 균일하게 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [101] 따라서, 환원제의 첨가 속도는 0.1 ml/h 초과인 것이 더욱 바람직하다.
- [102] <실험예 4>
- [103] 25°C의 온도조건에서 수행한 것을 제외하고는, 실험예 1과 동일하게 수행하여 중공 금속 나노입자를 제조하였다.
- [104] 도 4는 실험예 4에 따라 제조된 중공 금속 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다. 도 4의 HR-TEM에 대한 Scherrer equation 계산법에 의해서 얻은 중공 금속 나노입자들의 입경은 대략 17nm 정도였다.
- [105] 구체적으로, 형성된 중공 금속 나노입자들의 입경은 도 4를 기초로 그래픽 소프트웨어(MAC-View)를 사용하여 200개 이상의 중공 금속 나노입자에 대해 측정하였고, 얻어진 통계 분포를 통해 얻은 평균 입경은 17nm였다.
- [106] <실험예 5>
- [107] 60°C의 온도조건에서 수행한 것을 제외하고는, 실험예 1과 동일하게 수행하여 중공 금속 나노입자를 제조하였다.

- [108] 도 5는 실험예 5에 따라 제조된 중공 금속 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다. 도 5의 HR-TEM에 대한 Scherrer equation 계산법에 의해서 얻은 중공 금속 나노입자들의 입경은 대략 13nm 정도였다.
- [109] 구체적으로, 형성된 중공 금속 나노입자들의 입경은 도 5를 기초로 그래픽 소프트웨어(MAC-View)를 사용하여 200개 이상의 중공 금속 나노입자에 대해 측정하였고, 얻어진 통계 분포를 통해 얻은 평균 입경은 13nm였다.
- [110] <실험예 6>
- [111] 안정화제인 시트르산삼나트륨(Trisodium Citrate)을 0.3mmol 사용한 것을 제외하고는, 실험예 1과 동일하게 수행하였으며, 그 결과를 TEM 이미지로 측정하여 도 6에 나타내었다.
- [112] 도 6에서 대부분의 나노입자는 중공이 형성되지 않은 것을 확인할 수 있다.
- [113] <실험예 7>
- [114] 안정화제를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실험예 1과 동일하게 수행하였으며, 그 결과를 TEM 이미지로 측정하여 도 7 및 8에 나타내었다.
- [115] 도 7 및 8에서 대부분의 나노입자는 중공이 형성되지 않았으며, 부정형의 입자로 뭉쳐서 합성된 것을 확인할 수 있다.
- [116] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

## 청구범위

- [청구항 1] 제1 금속염, 제2 금속염, 안정화제 및 용매를 포함하는 용액을 제조하는 단계; 및 상기 용액 및 환원제를 혼합하여 중공 금속 나노입자를 형성하는 단계를 포함하는 중공 금속 나노입자의 제조방법.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,  
상기 제조방법은 계면활성제를 사용하지 않는 것인 중공 금속 나노입자의 제조방법.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,  
상기 제조방법은 계면활성제를 제1 금속염 대비 0.1 mol% 이하로 사용하는 것인 중공 금속 나노입자의 제조방법.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,  
상기 환원제의 첨가 속도는 0.1ml/h 초과인 것인 중공 금속 나노입자의 제조방법.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,  
상기 환원제의 표준 환원 전위는 -0.23V 이하인 것인 중공 금속 나노입자의 제조방법.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,  
상기 환원제는  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{LiAlH}_4$  및  $\text{LiBEt}_3\text{H}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 것인 중공 금속 나노입자의 제조방법.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,  
상기 안정화제는 인산이나트륨, 인산이칼륨, 시트르산이나트륨 및 시트르산삼나트륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것인 중공 금속 나노입자의 제조방법.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,  
상기 안정화제의 함량은 몰단위로 제1 금속염 또는 제2 금속염의 3배 이상 30배 미만인 것인 중공 금속 나노입자의 제조방법.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서,  
상기 용매는 물인 것인 중공 금속 나노입자의 제조방법.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서,  
제1 금속염은 하기 화학식 1로 표시되고, 제2 금속염은 하기 화학식 2로 표시되는 것인 중공 금속 나노입자의 제조방법:  
[화학식 1]  
 $\text{XAm}$   
[화학식 2]  
 $\text{BpYCq}$   
상기 화학식 1 또는 화학식 2에서,  
X 및 Y는 각각 독립적으로 주기율표상 3 내지 15족에 속하는 금속,

준금속(metalloid), 란타넘족 금속 및 악티늄족 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 이온이며,

A 및 C는 각각 독립적으로 1가 음이온인 리간드이고,

B는 주기율표상 1족에 속하는 원소의 이온이며,

m은 2 또는 3이고, p는 0, 2 또는 4이고, q은 2, 4 또는 6이다.

[청구항 11] 청구항 10에 있어서,

상기 X는 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) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 이온인 것인 중공 금속 나노 입자의 제조방법.

[청구항 12] 청구항 10에 있어서,

상기 Y는 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag) 및 팔라듐(Pd)으로 이루어진 군에서

선택되는 금속의 이온인 것인 중공 금속 나노입자의 제조방법.

[청구항 13] 청구항 10에 있어서,

상기 A 및 C는 각각 독립적으로  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$ , F, Cl, Br 및 I로

이루어진 군에서 선택되는 것인 중공 금속 나노입자의 제조방법.

[청구항 14] 청구항 10에 있어서,

상기 B는  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  및  $\text{NH}_3^+$ 로 이루어진 군에서 선택되는 것인 중공 금속 나노입자의 제조방법.

[청구항 15] 청구항 1에 있어서,

상기 용액 중에서 제1 금속염과 제2 금속염의 몰비는 1:5 내지 10:1인 것인 중공 금속 나노입자의 제조방법.

[청구항 16] 청구항 1에 있어서,

상기 중공 금속 나노입자는  $4^\circ\text{C}$  이상  $100^\circ\text{C}$  미만의 온도에서 제조되는 것인 중공 금속 나노입자의 제조방법.

[청구항 17] 청구항 1에 있어서,

각각의 중공 금속 나노입자의 입경은 중공 금속 나노입자의 평균 입경의 80% 내지 120%인 것인 중공 금속 나노입자의 제조방법.

[청구항 18] 청구항 1에 있어서,

상기 중공 금속 나노입자의 평균 입경은 20 나노미터 이하인 것인 중공 금속 나노입자의 제조방법.

[청구항 19] 청구항 1에 있어서,

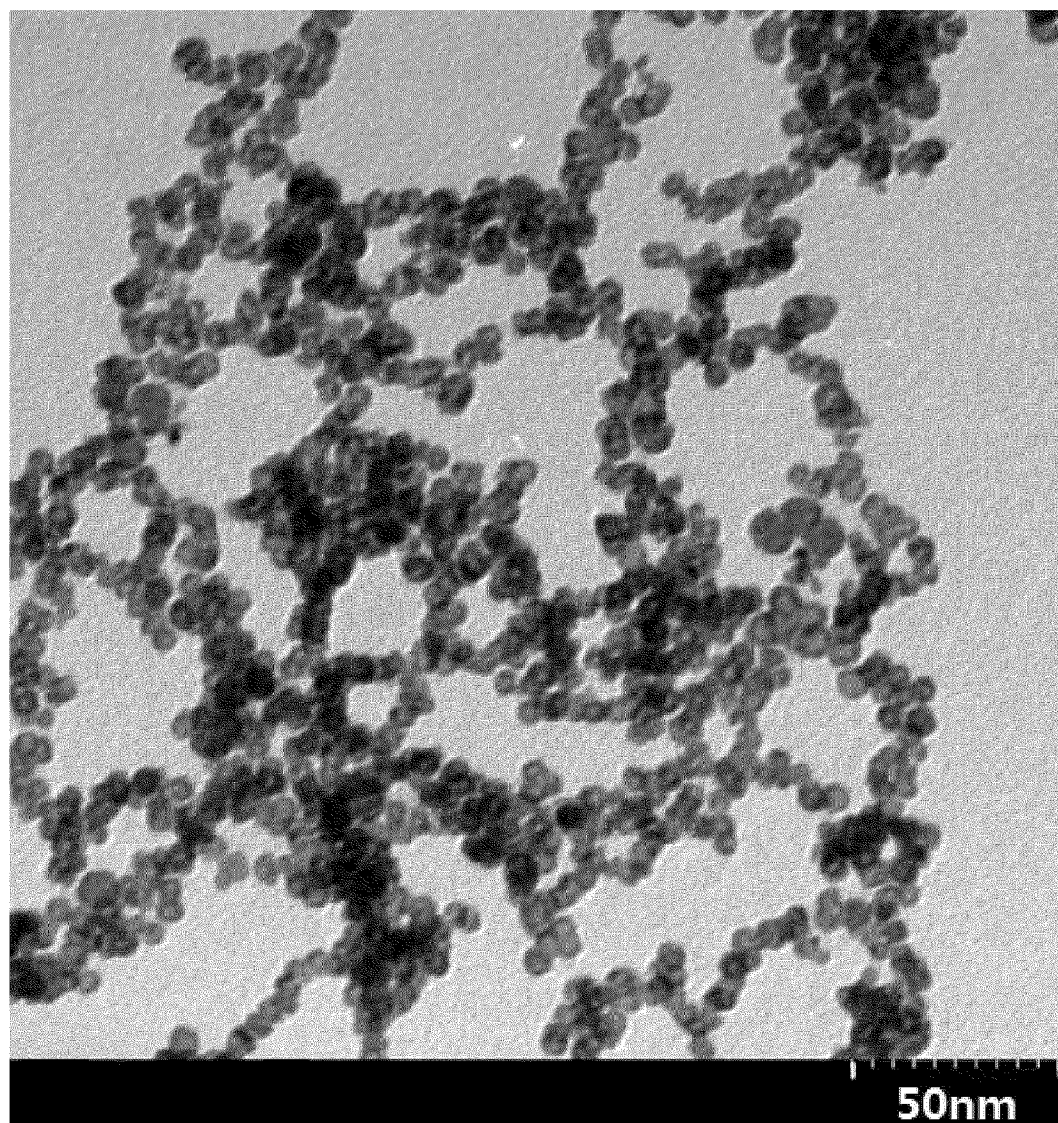
상기 중공 금속 나노입자의 평균 입경은 10 나노미터 이하인 것인 중공 금속 나노입자의 제조방법.

[청구항 20] 청구항 1에 있어서,

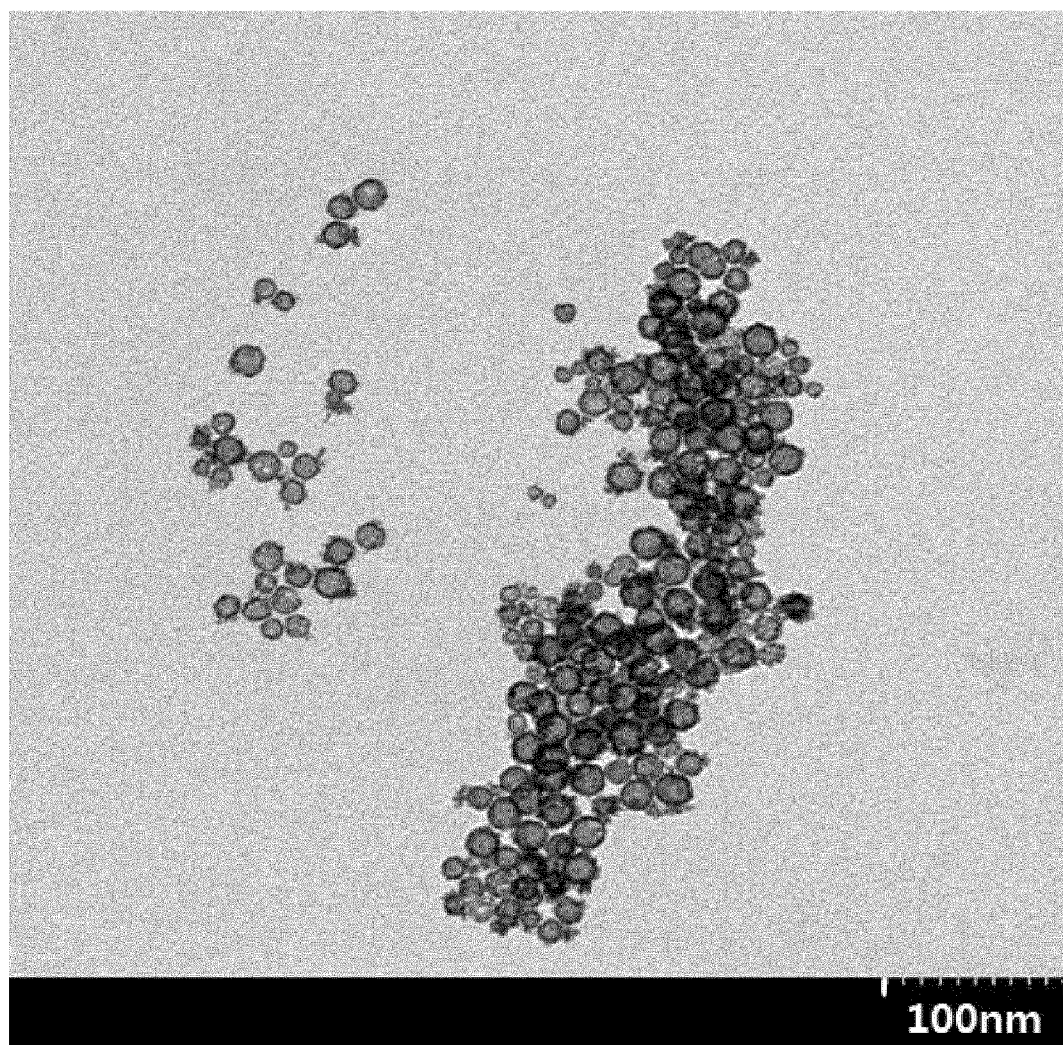
상기 중공 금속 나노입자의 평균 입경은 6 나노미터 이하인 것인 중공 금속 나노입자의 제조방법.

- [청구항 21] 청구항 1에 있어서,  
상기 중공 금속 나노입자는 구 형상인 것인 중공 금속 나노입자의  
제조방법.
- [청구항 22] 청구항 1에 있어서,  
상기 중공의 부피는 중공 금속 나노입자의 전체 부피의 50 부피% 이상인  
것인 중공 금속 나노입자의 제조방법.
- [청구항 23] 청구항 1에 있어서,  
상기 중공 금속 나노입자는  
중공 코어(core); 및  
제1 금속 및 제2 금속을 포함하는 적어도 하나의 셸(shell)을 포함하는  
것인 중공 금속 나노입자의 제조방법.
- [청구항 24] 청구항 1 내지 23 중 어느 한 항의 제조방법에 의하여 제조된 중공 금속  
나노입자.

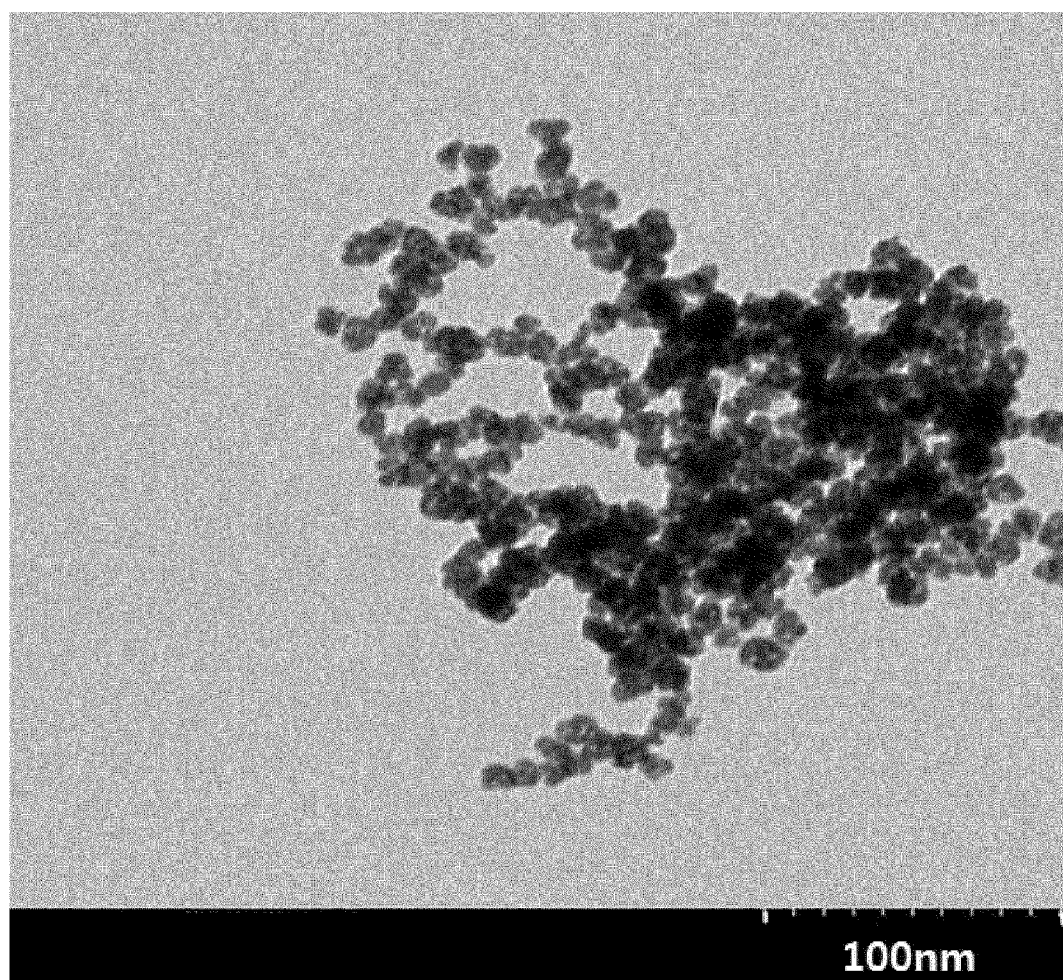
[도1]



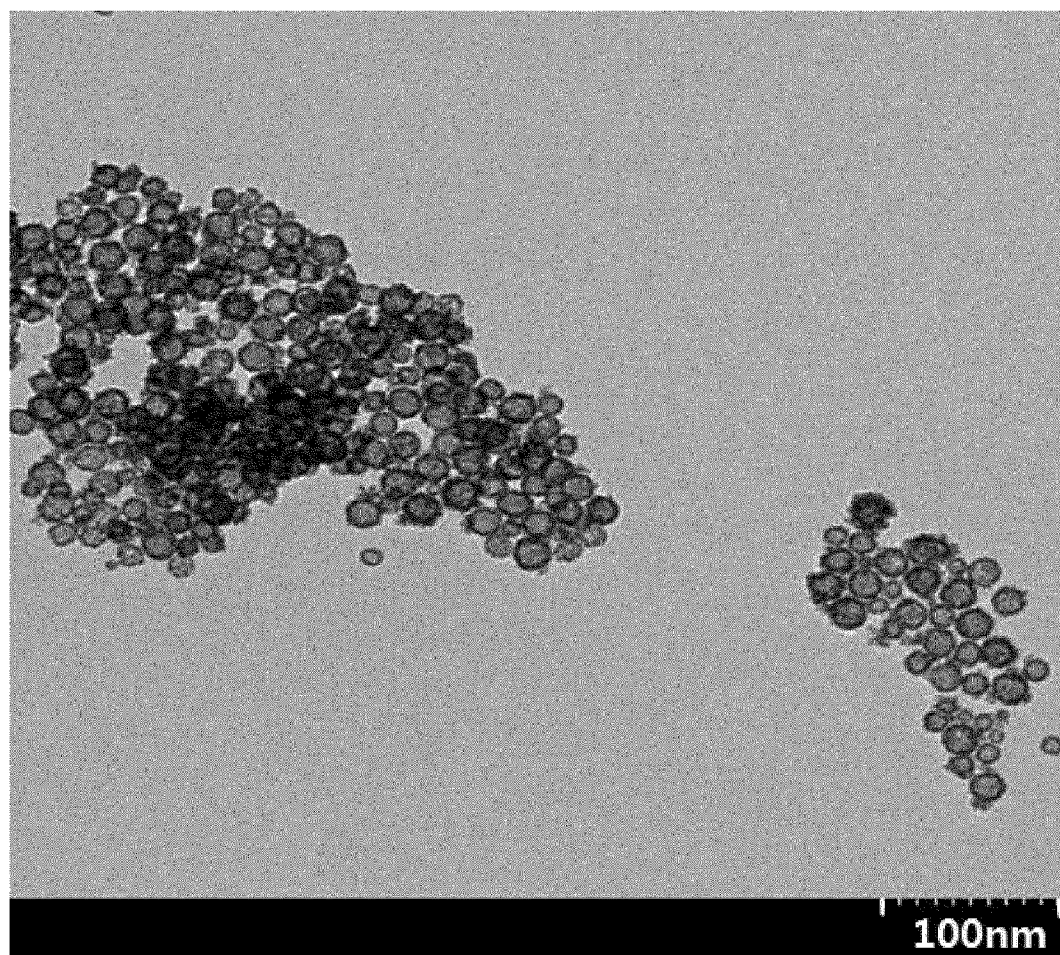
[도2]



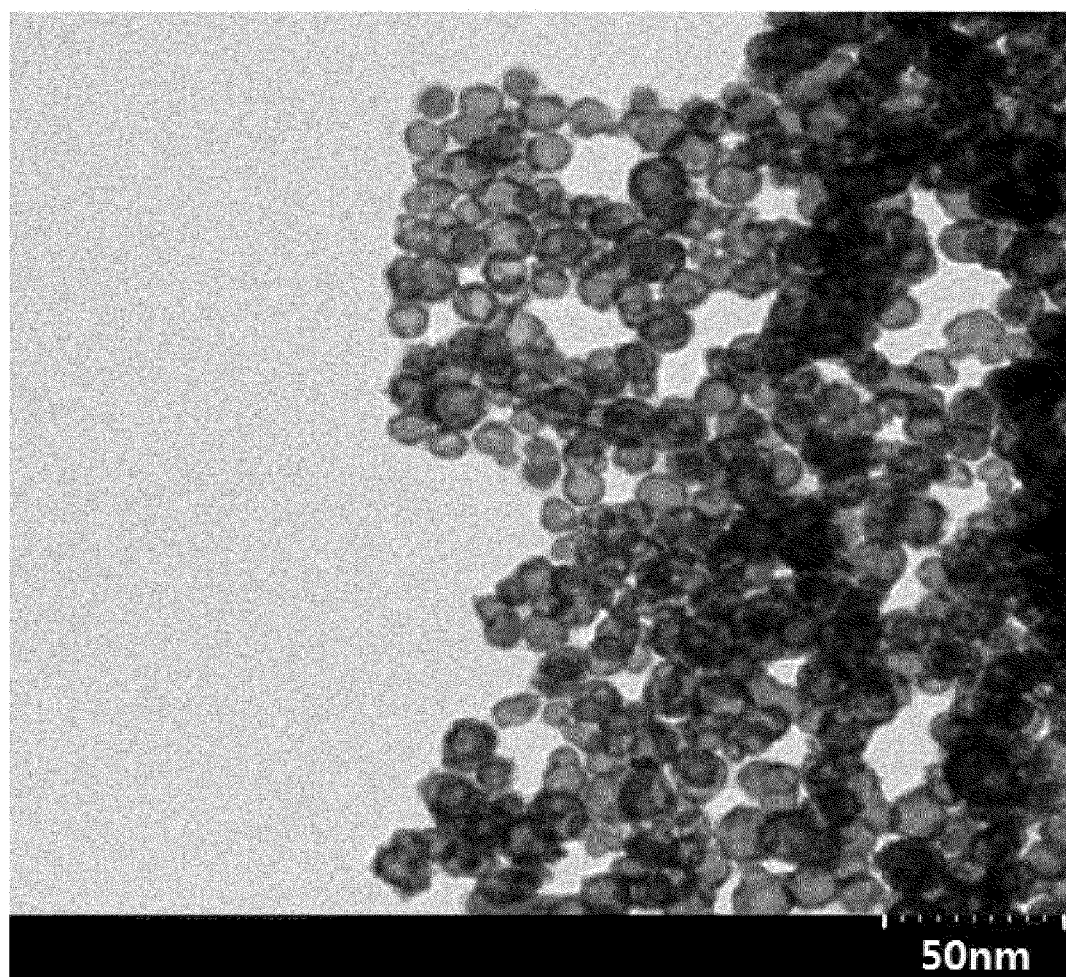
[도3]



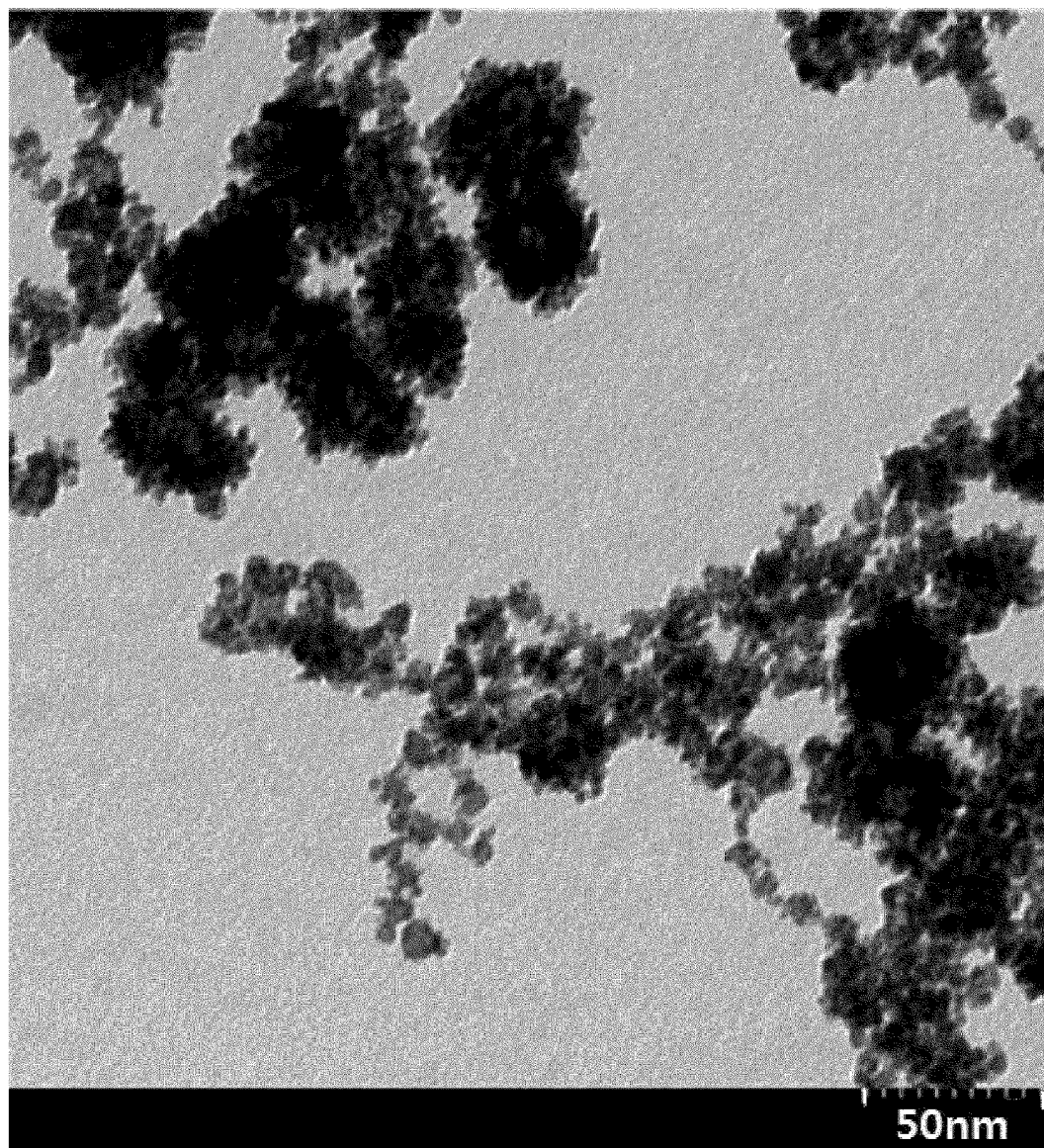
[도4]



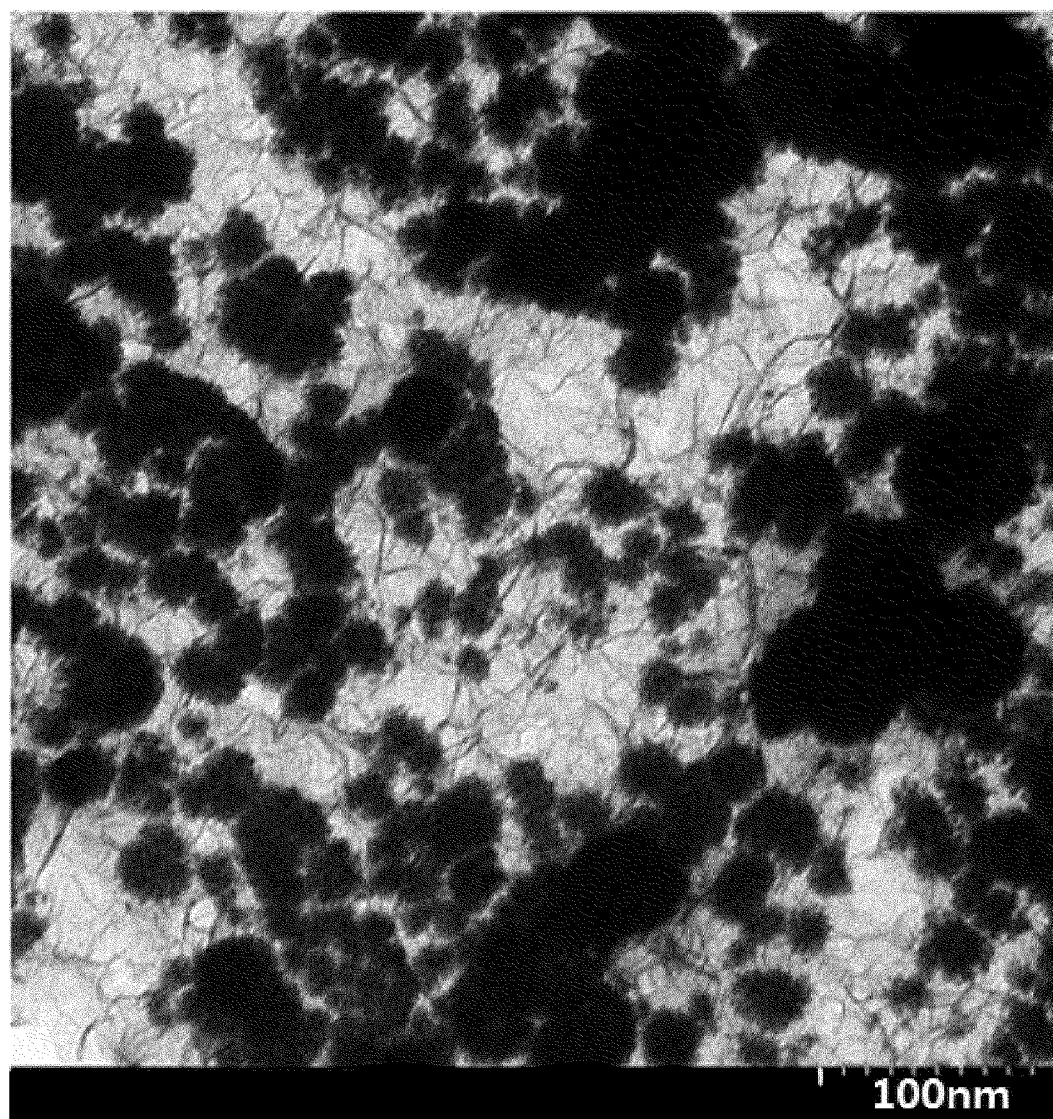
[도5]



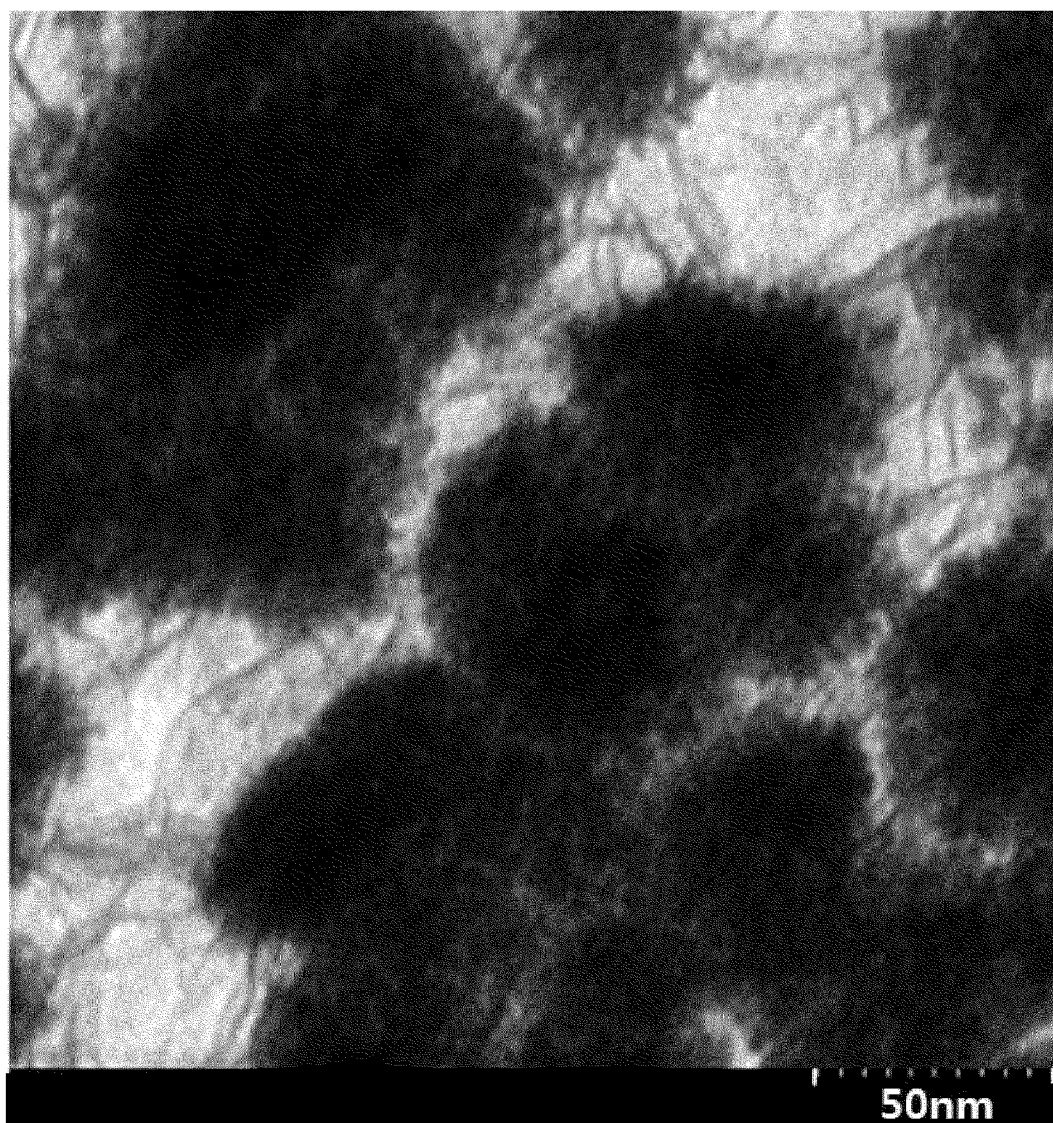
[도6]



[도7]



[도8]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2015/005969****A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****B22F 9/18(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 9/18; B01J 13/00; B01J 31/12; B22F 1/00; B82Y 30/00; B01J 23/42; B22F 9/24; H01L 31/042

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) &amp; Keywords: nanoparticle, hollow particle, reducing agent, solvent, stabilizer, surfactant, core and shell

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                       | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | KR 10-2013-0126472 A (LG CHEM, LTD.) 20 November 2013<br>See paragraphs [0014]-[0027], [0046]-[0054], [0069] and claims 1-20.            | 1-24                  |
| Y         | KR 10-1350639 B1 (LG CHEM, LTD.) 14 January 2014<br>See paragraphs [0060]-[0064], [0104] and claims 1, 11-12, 22, 25-31.                 | 1-24                  |
| A         | KR 10-2014-0007107 A (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION)<br>17 January 2014<br>See paragraphs [0017]-[0027] and claim 1.         | 1-24                  |
| A         | KR 10-2014-0052271 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)<br>07 May 2014<br>See paragraphs [0015]-[0018], [0046] and claims 1-12. | 1-24                  |
| A         | KR 10-1173989 B1 (KOLON INDUSTRIES, INC.) 16 August 2012<br>See paragraphs [0028]-[0032] and claims 1-4.                                 | 1-24                  |



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

"I" 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**11 SEPTEMBER 2015 (11.09.2015)**

Date of mailing of the international search report

**11 SEPTEMBER 2015 (11.09.2015)**

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/KR2015/005969**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| KR 10-2013-0126472 A                      | 20/11/2013          | CN 104220168 A          | 17/12/2014          |
|                                           |                     | EP 2810714 A1           | 10/12/2014          |
|                                           |                     | JP 2015-515365 A        | 28/05/2015          |
|                                           |                     | KR 10-1443518 B1        | 24/09/2014          |
|                                           |                     | WO 2013-168912 A1       | 14/11/2013          |
| KR 10-1350639 B1                          | 14/01/2014          | CN 103857484 A          | 11/06/2014          |
|                                           |                     | CN 103945960 A          | 23/07/2014          |
|                                           |                     | JP 2014-534332 A        | 18/12/2014          |
|                                           |                     | JP 2015-501387 A        | 15/01/2015          |
|                                           |                     | KR 10-1529855 B1        | 17/06/2015          |
|                                           |                     | KR 10-2013-0126539 A    | 20/11/2013          |
|                                           |                     | KR 10-2013-0126541 A    | 20/11/2013          |
|                                           |                     | US 2014-0308537 A1      | 16/10/2014          |
|                                           |                     | US 2014-0342157 A1      | 20/11/2014          |
|                                           |                     | US 2015-0118496 A1      | 30/04/2015          |
|                                           |                     | US 8992660 B2           | 31/03/2015          |
|                                           |                     | WO 2013-169078 A1       | 14/11/2013          |
|                                           |                     | WO 2013-169079 A1       | 14/11/2013          |
| KR 10-2014-0007107 A                      | 17/01/2014          | KR 10-1363709 B1        | 19/02/2014          |
| KR 10-2014-0052271 A                      | 07/05/2014          | KR 10-1458068 B1        | 06/11/2014          |
| KR 10-1173989 B1                          | 16/08/2012          | KR 10-2007-0017741 A    | 13/02/2007          |

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

**B22F 9/18(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B22F 9/18; B01J 13/00; B01J 31/12; B22F 1/00; B82Y 30/00; B01J 23/42; B22F 9/24; H01L 31/042

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: 나노입자, 중공입자, 환원제, 용매, 안정화제, 계면활성제, 코어 및 쉘

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                            | 관련 청구항 |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Y     | KR 10-2013-0126472 A (주식회사 엘지화학) 2013.11.20<br>단락 [0014]-[0027], [0046]-[0054], [0069] 및 청구항 1-20 참조. | 1-24   |
| Y     | KR 10-1350639 B1 (주식회사 엘지화학) 2014.01.14<br>단락 [0060]-[0064], [0104] 및 청구항 1, 11-12, 22, 25-31 참조.     | 1-24   |
| A     | KR 10-2014-0007107 A (서울대학교산학협력단) 2014.01.17<br>단락 [0017]-[0027] 및 청구항 1 참조.                          | 1-24   |
| A     | KR 10-2014-0052271 A (한국과학기술연구원) 2014.05.07<br>단락 [0015]-[0018], [0046] 및 청구항 1-12 참조.                | 1-24   |
| A     | KR 10-1173989 B1 (코오롱인더스트리 주식회사) 2012.08.16<br>단락 [0028]-[0032] 및 청구항 1-4 참조.                         | 1-24   |

☐ 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 09월 11일 (11.09.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 09월 11일 (11.09.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

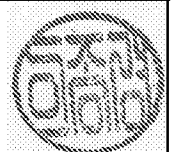
 대한민국 특허청  
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

이종경

전화번호 +82-42-481-3360



| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌                                                                                                                                                                                                                                                                    | 공개일                                                                                                                                                                                |
|-----------------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| KR 10-2013-0126472 A  | 2013/11/20 | CN 104220168 A<br>EP 2810714 A1<br>JP 2015-515365 A<br>KR 10-1443518 B1<br>WO 2013-168912 A1                                                                                                                                                                              | 2014/12/17<br>2014/12/10<br>2015/05/28<br>2014/09/24<br>2013/11/14                                                                                                                 |
| KR 10-1350639 B1      | 2014/01/14 | CN 103857484 A<br>CN 103945960 A<br>JP 2014-534332 A<br>JP 2015-501387 A<br>KR 10-1529855 B1<br>KR 10-2013-0126539 A<br>KR 10-2013-0126541 A<br>US 2014-0308537 A1<br>US 2014-0342157 A1<br>US 2015-0118496 A1<br>US 8992660 B2<br>WO 2013-169078 A1<br>WO 2013-169079 A1 | 2014/06/11<br>2014/07/23<br>2014/12/18<br>2015/01/15<br>2015/06/17<br>2013/11/20<br>2013/11/20<br>2014/10/16<br>2014/11/20<br>2015/04/30<br>2015/03/31<br>2013/11/14<br>2013/11/14 |
| KR 10-2014-0007107 A  | 2014/01/17 | KR 10-1363709 B1                                                                                                                                                                                                                                                          | 2014/02/19                                                                                                                                                                         |
| KR 10-2014-0052271 A  | 2014/05/07 | KR 10-1458068 B1                                                                                                                                                                                                                                                          | 2014/11/06                                                                                                                                                                         |
| KR 10-1173989 B1      | 2012/08/16 | KR 10-2007-0017741 A                                                                                                                                                                                                                                                      | 2007/02/13                                                                                                                                                                         |