



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년06월16일
(11) 등록번호 10-0838644
(24) 등록일자 2008년06월10일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0009144

(22) 출원일자 2007년01월29일

심사청구일자 2007년01월29일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020040063010 A*

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교

(72) 발명자

홍난영

대전 서구 탄방동 산호아파트 103동 909호

김동표

대전 유성구 어은동 한빛아파트 131동 905호

왕하오

씨에프씨 키 랩, 퍼스트 칼리지, 내셔널 유니버시티 오브 디펜스테크놀로지, 창샤시티, 후난 프로빈스, 피.알.차이나, 410073.

(74) 대리인

권오식, 김종관, 박창희

전체 청구항 수 : 총 24 항

심사관 : 박종철

(54) 탄소주형체를 이용한 속빈 금속 구 나노 구조체 및제조방법

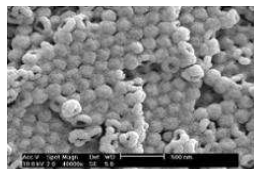
(57) 요약

본 발명은 금속 구의 내부가 비어있고, 금속 구에 나노 기공이 존재하며, 금속 구와 최 인접 금속 구가 상호연결(interconnection)되어 있으며, 상기의 상호 연결된 금속 구들의 크기가 균일하며, 상기 금속 구를 금속 나노 구조체를 구성하는 기본 형태로 하여 3차원적으로 규칙적인 구조를 갖는 금속 나노 구조체와 희생 주형체법을 이용한 상기 금속 나노 구조체의 제조 방법을 제공하고자 한다.

본 발명은 금속염인 백금, 루테튬, 은 등의 단독 또는 혼합염과 NaBH_4 의 액상 환원반응을 3차원 정렬된 마크로 다공성(macroporous) 탄소 주형체(template) 표면에서 일으킴으로써 해당 금속-탄소 복합체를 제조한 후, 공기분위기에서 650°C 로 가열 산화처리하여 탄소 희생 주형체를 제거함으로써 속이 빈 금속 구 구조체를 제조하는 방법이다. 속빈 금속 구 구조체의 표면적의 범위는 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하이며, 특히 3차원 정렬된 속빈 Pt-Ru 구 구조체의 수소 흡착 능력은 0.5 H/M 이상이었다.

본 발명에서는 다양한 크기와 모양을 가진 다공성 탄소 주형체를 사용함으로써 속빈 기공의 크기가 50nm 내지 $1 \mu\text{m}$ 범위인 금속 구 구조체의 제조는 물론, 금속 스폰지, 금속 나노 튜브의 제조도 가능하다. 본 발명에서 다양한 금속염 용액을 주형체에 혼입하여 주형체 표면에서 상온 환원 침작반응을 일으킴으로써 금속 촉매로서의 특성은 물론 수소 흡착능이 우수하여 수소 저장재료로도 활용이 가능하다.

대표도 - 도2a



(56) 선행기술조사문헌

KR1020050054389 A*

KR100489215 B1

JP2003221601 A

KR100573406 B1

KR100681766 B1

KR1020050116171 A

KR1020050117112 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

특허청구의 범위

청구항 1

실리카 주형체가 제거되어 전사되는 매크로 기공에 의해 속 빈 구 형상을 가지며, 미세 금속 입자들로 구성되어, 상기 미세 금속 입자들 사이에 형성된 나노 기공을 갖는 속 빈 금속구로 구성되며,

상기 속 빈 금속구와 최인접한 속 빈 금속구 사이에 다공성 탄소 주형체가 제거되어 전사되는 메조 기공을 가지며, 상기 속 빈 금속구가 최밀충전구조로 배열되어 있는 금속 나노 구조체.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 금속 나노 구조체는 전이금속 및 희토류 금속으로 구성된 군에서 선택된 단일 금속 또는 복수 선택된 금속들의 고용체임을 특징으로 하는 금속 나노 구조체.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 금속 나노 구조체는 Ru, Pt, Ag, Pd, Rh, Ce, Cu, Zr 및 La에서 선택된 단일 금속 또는 복수의 금속들의 고용체임을 특징으로 하는 금속 나노 구조체.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 금속 나노 구조체는 최밀충전구조의 실리카 주형체를 희생체로 하여 다공성 탄소 주형체를 얻은 후,

상기 다공성 탄소 주형체를 금속염 수용액으로 함침시키고, 상기 금속염 수용액에 함침된 다공성 탄소 주형체에 환원제를 첨가하여 얻어진 금속 탄소 복합체를 산화 분위기에서 열처리하여 상기 금속 탄소 복합체의 탄소를 제거함으로써 제조되어,

상기 실리카 주형체에 의해 상기 매크로 기공을 가지며, 상기 탄소 주형체에 의해 메조 기공을 가지며, 상기 열처리에 의해 나노기공을 갖는 것을 특징으로 하는 금속 나노 구조체.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 매크로 기공의 지름은 50nm 내지 1 μ m임을 특징으로 하는 금속 나노 구조체.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 나노 기공의 지름은 10Å 내지 100Å임을 특징으로 하는 금속 나노 구조체.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 나노 기공은 원통형임을 특징으로 하는 금속 나노 구조체.

청구항 9

삭제

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 금속 나노 구조체의 표면적이 $10\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $800\text{m}^2/\text{g}$ 임을 특징으로 하는 금속 나노 구조체.

청구항 11

삭제

청구항 12

제 1항에 있어서,

상기 속 빈 금속구와 최인접한 속 빈 금속구가 금속 막대에 의해 상호 연결됨을 특징으로 하는 금속 나노 구조체.

청구항 13

(i) 실리카 구로 구성된 실리카 주형체를 제조하는 단계;

(ii) 상기 실리카 주형체를 이용하여 탄소 실리카 복합체를 제조하는 단계;

(iii) 상기 탄소 실리카 복합체로부터 실리카를 제거하여 다공성 탄소 주형체를 제조하는 단계;

(iv) 상기 다공성 탄소 주형체를 금속염 수용액으로 함침시키는 단계;

(v) 상기 금속염 수용액에 함침된 다공성 탄소 주형체에 환원제를 첨가하여 금속염을 환원시켜 금속 탄소 복합체를 제조하는 단계; 및

(vi) 상기 금속 탄소 복합체를 산화 분위기에서 열처리하여, 상기 금속 탄소 복합체의 탄소를 제거하고 속 빈 금속구로 구성된 나노 구조체를 제조하는 단계;

를 포함하는 속 빈 금속구 나노 구조체의 제조방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

제 13항에 있어서,

(iii) 단계의 상기 다공성 탄소 주형체의 기공의 지름이 50nm 내지 $1\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 속 빈 금속구 나노 구조체의 제조방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

제 13항에 있어서,

(ii) 단계의 상기 탄소 실리카 복합체는 상기 실리카 주형체를 페놀레진이 용해된 테트라하이드로퓨란에 함침한 후 열처리하여 탄화시켜 제조하는 것을 특징으로 하는 속 빈 금속구 나노 구조체의 제조방법.

청구항 19

제 13항에 있어서,

(iii) 단계의 실리카의 제거는 불산 수용액으로 상기 탄소 실리카 복합체의 실리카를 용해 제거하는 것을 특징으로 하는 속 빈 금속구 나노 구조체의 제조방법.

청구항 20

제 13항에 있어서,

(iii) 단계의 상기 다공성 탄소 주형체의 기공의 크기는 상기 실리카 주형체에 의해 조절되며,

(vi) 단계의 상기 속 빈 금속구의 내부 기공의 크기는 상기 다공성 탄소 주형체의 기공 크기에 의해 조절되는 것을 특징으로 하는 속 빈 금속구 나노 구조체의 제조방법.

청구항 21

제 20항에 있어서,

(iii) 단계의 상기 다공성 탄소 주형체의 기공은 최밀충전구조의 배열을 갖는 것을 특징으로 하는 속 빈 금속구 나노 구조체의 제조방법.

청구항 22

제 13항에 있어서,

(iii) 단계의 상기 다공성 탄소 주형체는 1nm내지 100nm의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 속 빈 금속구 나노 구조체의 제조방법.

청구항 23

제 13항에 있어서,

(iv) 단계의 상기 금속염은 전이금속염 및 희토류금속염으로 구성된 군으로부터 선택된 단독염 혹은 혼합염임을 특징으로 하는 속 빈 금속구 나노 구조체의 제조방법.

청구항 24

제 23항에 있어서,

(iv) 단계의 상기 금속염은 Ru, Pt, Ag, Pd, Rh, Ce, Cu, Zr 및 La의 염으로 구성된 군으로부터 선택된 단독염 혹은 혼합염임을 특징으로 하는 속 빈 금속구 나노 구조체의 제조방법.

청구항 25

제 13항에 있어서,

상기 속 빈 금속구 나노 구조체는 상기 실리카 주형체가 전사되어 매크로 기공을 가지며, 상기 탄소 주형체가 전사되어 메조 기공을 가지며, 상기 열처리에 의해 나노기공을 갖는 것을 특징으로 하는 속 빈 금속구 나노 구조체의 제조방법.

청구항 26

제 13항에 있어서,

(v) 단계의 상기 환원제는 NaBH_4 또는 LiAlH_4 임을 특징으로 하는 속 빈 금속구 나노 구조체의 제조방법.

청구항 27

제 13항에 있어서,

상기 (iv) 단계 또는 상기 (v) 단계가 상온에서 수행되는 것을 특징으로 하는 속 빈 금속구 나노 구조체의 제조방법.

청구항 28

제 13항에 있어서,

(iv) 단계의 상기 함침은 2 내지 4시간 수행되며, (v) 단계의 상기 환원 반응은 4 내지 8시간 수행되는 것을 특징으로 하는 속 빈 금속구 나노 구조체의 제조방법.

청구항 29

제 13항에 있어서,

(vi) 단계의 상기 열처리 온도는 500℃ 내지 650℃ 인 것을 특징으로 하는 속 빈 금속구 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 30

제 13항에 있어서,

(iv) 단계의 상기 금속염 수용액의 농도는 0.1몰 내지 1몰인 것을 특징으로 하는 속 빈 금속구 나노 구조체의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <11> 본 발명은 미세 금속 입자(grain)들로 구성된 속빈 금속 구를 기본 형태로 하여 상기 금속 구가 최밀충전구조로 규칙적으로 배열된 금속 나노 구조체를 제공하고자 한다.
- <12> 또한 본 발명은 다공성 탄소 주형체를 제조하고, 상기 다공성 탄소 주형체를 금속염 수용액으로 함침시킨 후, 상기 금속염 수용액에 함침된 다공성 탄소 주형체에 환원제를 첨가하여 금속염을 환원시켜 금속 탄소 복합체를 제조한 후 상기 금속 탄소 복합체를 열처리하여 상기 다공성 탄소 주형체를 제거함으로써 금속 나노 구조체를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.
- <13> 나노 기술은 작게는 1nm이하의 크기는 수백 nm에 이르는 나노미터(nm) 크기의 물질이나 구조를 다루는 기술로서, 나노 기술과 나노 물질을 이용하여 기기나 장치의 극 소형화는 물론, 물질의 크기가 나노미터로 작아지면서 귀금속 물질의 플라즈몬(palsmon) 흡수 특성, 반도체 물질의 청색 이동(blue shift), 반도체 물질의 띠허조절(band gap engineering)특성등과 같이 벌크(bulk)에서 나타나는 특성과 다른 새로운 특성의 활용의 중요성이 대두되고 있다.
- <14> 나노 물질의 또 다른 큰 장점은 단위 중량을 기준으로 매우 큰 표면적과 표면 에너지를 가진다는 점이다. 따라서 큰 비표면적과 큰 활성도(activity)를 가지는 나노 크기의 전이 금속은 촉매 분야에서 대단히 유망한 물질로 대두되고 있다.
- <15> 따라서 나노 물질과 나노 기술의 실용화를 위해, 기기나 장치의 초소형화, 새로운 물리적 전자적 광학적 특성, 큰 비표면적과 활성도 등의 장점들을 가지는 나노 기술과 나노 물질에 대한 연구가 1990년대 초를 시발로 하여 대단히 활발하게 진행되고 있다.
- <16> 특히 마크로 다공성과 메조 다공성 물질은 촉매, 분리, 포토닉 결정(photonic crystal), 나노일렉트로닉스(nanoelectronics) 등의 응용분야로 인해 다양한 개발이 요구 되고 있다.
- <17> 이러한 다공성 물질로 나노튜브, 나노로드, 나노와이어, 나노섬유, 필터 멤브레인과 속빈 세라믹 구, 세라믹 구 등이 맞춤형 희생 주형체를 활용하여 다양한 구조물로 제작되고 있다.
- <18> 희생 주형체법은 다양한 마크로, 메조 다공성 물질을 제조하기 위하여 주형체로서 탄소, 고분자, 금속, 세라믹과 복합체를 이용하고 있으며, 최근에는 폴리스타이렌 라텍스 구(polystyrene latex shpere), 레진 구(resin sphere), 막소포(vesicles), 액적, 미니 에멀전(miniemulsions), 마이크로 에멀전(microemulsions), 고분자 미셀(polymer micelles), 고분자 계면활성제 복합 미셀(polymer surfactant complex micelles)을 포함한 다양한 희생 주형체에 무기물을 침착시킴으로써 무기물 속빈 구(inorganic hollow spheres)를 제조하는 방법들이 보고

된 바 있다.

- <19> 주형체로부터 속빈 구 조립체를 제조하는 기본 방법은 구형의 주형체 표면을 먼저 해당 전구체로 코팅시키고, 안정한 상으로 상을 전환시키는 전환 과정 이후, 주형체를 제거하여 속빈 구 조립체를 얻는 방법이다. 또한, 상기 과정에 의해 합성된 기존의 조립체는 속빈 구들이 대부분 정렬된 구조를 가지지 않고 무질서하게 분산되어 있거나, 비정형적으로 응집되어 있거나, 단순히 물리적으로 쌓여져 있는 구조이다.
- <20> 최근에 본 그룹은 정렬된 탄소주형체로부터 SiC/SiCN 속빈 구 조립체 제조를 보고하였는데[H. Wang, J. S. Yu, X. D. Lia and D. P. Kim, Chem. Commun., 2004, 2352.] 현재까지 탄소 주형체를 이용하여 산화물 구 또는 다공성 산화물을 제조한 사례[Zhibin Lei, Jianmin Li, Yanxiong Ke, Yugen Zhang, Hangchang Zhang, Fanqing Li and Jinyun Xing, J. Mater. Chem., 2001, 11, 2930-2933.]는 있으나, 속빈 금속 구 나노 구조체를 제조한 예는 보고된 바 없다.
- <21> 본 발명은 희생 주형체를 활용하여 3차원으로 정렬된(3-dimensional) 나노기공구조를 포함하는 금속계 속빈 구(hollow sphere) 나노 구조체를 제조하는 방법을 포함하며, 첫째로, 3차원 정렬된 다공성 탄소 주형체(template)를 희생물질로 사용하고, 다음으로 희생 주형체에 금속염인 백금, 루테튬, 은 등의 단독염 또는 혼합염을 함침시키고 NaBH_4 의 환원반응에 의해 금속으로 환원한 다음, 주형체로 사용한 다공성 탄소 주형체를 500°C 내지 650°C 온도로 공기분위기에서 태워 기공의 크기가 50nm 내지 $1\mu\text{m}$ 범위인 속빈 금속 구 나노 구조체를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <22> 본 발명에 의한 50nm 내지 $1\mu\text{m}$ 기공 크기를 갖는 속빈 금속 구 나노 구조체의 표면적의 범위는 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 이하이며, 특히 3차원 정렬된 속빈 Pt-Ru 구 나노 구조체의 수소 흡착 능력은 0.5 H/M 이상으로 우수하다.
- <23> 본 발명에 따른 속빈 금속 구 나노 구조체는 금속 스폰지, 금속 나노 튜브 형태의 제조도 가능하며, 그 응용 특성으로 연료전지 영역, 특히 직접 메탄올 연료전지(DMFC: direct methanol fuel cells)에서 고효율의 높은 표면적 촉매로 폭넓게 활용될 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <24> 본 발명은 금속 구의 내부가 비어있고, 금속 구에 나노 기공이 존재하며, 금속 구와 최 인접 금속 구가 상호연결(interconnection)되어 있으며, 상기의 상호 연결된 금속 구들의 크기가 균일하며, 상기 금속 구를 금속 나노 구조체를 구성하는 기본 형태로 하여, 상기 금속 구가 최밀충전구조로 규칙적으로 배열된 구조를 갖는 금속 나노 구조체와 희생주형체법을 이용한 상기 금속 나노 구조체의 제조 방법을 제공하고자 한다.

발명의 구성 및 작용

- <25> 본 발명은 상기의 종래 기술의 문제점을 해결하고 종래의 기술보다 더 큰 비표면적을 가지는 금속 나노 구조체와 그 제조방법을 제공하고자 하다.
- <26> 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다.
- <27> 또한, 금속 나노 구조체의 특성과 제조에 대한 실시예들에 있어 동일한 기술적 구성 및 작용에 대한 반복되는 설명은 생략하기로 한다.
- <28> 본 발명은 미세 금속 입자(grain)들로 구성되고 지름이 $10\text{\AA}$ 내지 $100\text{\AA}$ 인 나노 기공을 가지는 속빈 금속 구(hollow metal sphere)를 나노 금속 구조체를 구성하는 기본 형태로 하여, 상기 금속 구와 최 인접 금속 구가 상호연결(interconnection)되어 있으며, 상기의 상호 연결된 금속 구들의 크기가 균일하며, 상기 금속 구가 최밀충전구조로 규칙적으로 배열된 구조를 갖는 금속 나노 구조체와 희생 주형체법을 이용한 상기 금속 나노 구조체의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- <29> 상기 금속 나노 구조체는 다공성 탄소 주형체(template)를 제조하고, 상기 다공성 탄소 주형체를 금속염 수용액으로 함침시킨 후, 상기 금속염 수용액에 함침된 다공성 탄소 주형체에 환원제를 첨가하여 금속염을 환원시켜 금속 탄소 복합체를 제조한 후 상기 금속 탄소 복합체를 열처리하여 상기 다공성 탄소 주형체를 제거함으로써 제조된다.

- <30> 상기 다공성 탄소 주형체는 실리카 주형체를 희생체로 하여 제조된다. 상기 다공성 탄소 주형체를 제조하기 위한 첫 번째 단계로 각기 다른 크기의 실리카 구 현탁액을 졸-겔법에 의해 합성하고, 주형체로 사용하기 위해 조밀육방구조(hexagonal close packed) 또는 면심입방구조(face centered cubic)인 최밀충전구조의 쌓임구조를 가지며 단단한 실리카 주형체를 제조한다. 다공성 탄소 주형체를 제조하기 위하여 가격이 저렴한 상업용 페놀레진(CB-8057, 강남화학, Korea)을 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran (THF))에 40wt% 용액으로 제조한 후 상기 실리카 주형체에 함침시켜, 실리카 구 사이의 빈 공간을 채운다. 다음으로 페놀레진으로 함침된 실리카 복합체로부터 용매를 제거한 후, 아르곤을 포함한 불활성 기체 분위기에서 160℃에서 3시간 가교 후, 가교된 복합체를 불활성 기체 분위기에서 750℃까지 40℃/h의 승온 속도로 가온 한 후 750℃에서 1시간 열처리하여 탄화시켜 탄소 실리카 복합체를 제조한다. 상기 탄소 실리카 복합체의 실리카를 50 wt%의 불산(HF) 수용액으로 용해 제거하고, 잔류 불산은 증류수로 반복하여 세척한 다음 110℃에서 건조하여 최밀충전구조를 갖는 다공성 탄소 주형체를 제조한다.
- <31> 이때, 제조한 다공성 탄소 주형체의 두께는 페놀레진 용액의 농도와 실리카 주형체의 쌓임 구조에 따라 조절되며 바람직하게 1nm 내지 100nm이하의 두께를 갖는 것이 바람직하고 더욱 바람직하게는 15 nm 내지 30nm의 두께를 가지는 것이 더욱 바람직하다.
- <32> 상기 방법으로 제조된 다공성 탄소 주형체의 기공은 실리카 구가 용해 제거되며 생성된 기공으로 이하 매크로 기공이라 칭한다. 다공성 탄소 주형체의 기공(매크로 기공)의 구조는 실리카 주형체의 실리카 구에 의해 전사된 기공이므로 기공의 구조는 실리카 주형체의 구조에 의해 조절 가능하며, 조밀육방구조 또는 면심입방구조의 최밀충전구조를 가진다. 또한 실리카 구의 지름을 50nm 내지 1μm로 조절함에 따라 상기 다공성 탄소 주형체의 기공(매크로 기공)의 지름은 50nm 내지 1μm로 조절될 수 있다.
- <33> 다공성 탄소 주형체의 기공 크기는 실리카 주형체 크기가 감소함에 따라 감소하지만, BET 표면적과 기공 부피는 반대로 증가한다. 이는 좀더 작은 크기의 실리카 주형체를 사용하면 실리카와 함침된 고분자 전구체 사이에서 단위 부피내의 접촉면이 더 높아지므로 다공성 탄소가 높은 기공 부피와 높은 표면적을 가지게 된다. 통상 지름이 150nm의 실리카 구로 구성된 실리카 주형체를 사용하여 300 m²/g의 표면적과 1.32 cm³/g의 기공 부피를 가진 다공성 탄소 주형체를 얻었다. 제조한 다공성 탄소는 다양한 크기의 매크로 기공이 3차원으로 정렬 연결되어서 높은 표면적과 기공 부피를 가진다.
- <34> 본 발명에서 금속 나노 구조체 제조를 위하여 사용하는 금속염은 전이 금속염 및 희토류 금속염으로 구성된 군으로부터 선택된 단독염 혹은 혼합염이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 Ru, Pt, Ag, Pd, Rh, Ce, Cu, Zr 및 La의 염으로 구성된 군으로부터 선택된 단독염 혹은 혼합염이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 RuCl₃ · xH₂O, H₂PtCl₆ · 6H₂O, AgNO₃, H₂PdCl₆, H₂RhCl₅, CuCl₂ · 2H₂O, CuCl₂ · H₂O, Cu(NO₃)₂, ZrOCl₂ · 8H₂O, Zr(NO₃)₄ · xH₂O, LaCl₃, La(NO₃)₃ 및 Ce(NO₃)₃으로 구성된 군에서 선택된 단독염 혹은 혼합염이 더욱 바람직하다. 금속 환원 반응으로 채택되는 시약은 일반적인 환원제를 사용할 수 있으며 바람직하게는 NaBH₄ 또는 LiAlH₄를 이용한 환원반응이 바람직하다.
- <35> 다공성 탄소 주형체를 제조한 후, 금속 나노 구조체를 제조하기 위해 다공성 탄소 주형체를 0.1 몰 내지 1 몰 농도의 금속염 수용액에 2 시간 내지 4시간 함침시킨 후, 0.1 몰 내지 1몰 농도의 NaBH₄ 또는 LiAlH₄ 수용액을 첨가하여 4시간 내지 8시간 반응시키고, 주형체로 사용된 다공성 탄소 주형체를 공기를 포함한 산화분위기에서 500℃~650℃로 산화 열처리함으로써 금속 나노 구조체를 제조하게 된다.
- <36> 상기 다공성 탄소 주형체를 금속염 수용액에 함침 시키는 시간이 2시간 이하로 짧을 경우에는 금속염이 다공성 탄소 주형체의 내벽에 충분히 흡착하지 못하게 되고, 4시간 이상으로 함침시켜도 탄소 주형체에 금속염의 흡착 정도가 증가하지 않으므로 탄소 주형체가 금속염 수용액에 함침되는 시간은 2시간 내지 4시간이 바람직하다. 상기 금속염 수용액에 함침된 탄소 주형체에 환원제를 첨가하여 상온 환원 반응 시키는 시간은 4시간 내지 8시간으로, 4시간 이하의 반응 시간에서는 환원 반응이 충분히 일어나지 못하고, 8시간 이상의 반응 시간에서는 금속염의 환원 반응이 더 이상 활발히 진행되지 않으므로 환원 반응 시간은 4시간 내지 8시간이 바람직하다.
- <37> 상기의 방법으로 제조된 금속 나노 구조체는 크기가 균일한 금속 구들이 3차원적으로 규칙적으로 쌓여있는 구조를 가지며 서로 연결되어 있는 형태가 된다. 상기 금속 나노 구조체를 이루는 기본 형태가 되는 상기 금속 구는 금속염의 환원 반응과 산화 열처리에 의해 생성된 미세 금속 입자들로 구성되고 구 환산 지름이 10Å 내지 100Å의 나노 기공을 가지며, 실리카 주형체가 제거되며 탄소 주형체에 만들어지는 매크로 기공에 의해 속빈

구 형상을 갖게 된다. 따라서 상기 속빈 금속 구는 무수한 나노 기공과 미세 금속 입자들로 만들어진 금속막으로 이루어진 구 형태가 되는 것이다.

- <38> 속빈 금속 구의 내부 기공이 다공성 탄소 주형체의 매크로 기공에 의해 생성되므로, 금속 구의 내부 기공 또한 이하 매크로 기공이라 지칭한다. 또한 다공성 탄소 주형체를 산화 열처리하여 제거함에 의해 생성된 기공은 상기 금속 구와 최 인접한 금속 구 사이의 기공으로 전사되므로 금속 구와 최 인접한 금속 구 사이의 기공을 이하 메조 기공이라 칭한다.
- <39> 상기 속빈 금속 구의 외부지름은 50nm내지1 μ m 크기으로써 희생체인 다공성 탄소 주형체의 기공(매크로 기공)크기를 조절하여 상기 속빈 금속 구의 크기를 조절 할 수 있으며, 상기 금속 구의 외부지름은 다공성 탄소 주형체의 기공의 지름과 비례한다.
- <40> 그 중에서 작은 기공 크기의 다공성 탄소 주형체로부터 제조한 금속 나노 구조체는 크기가 큰 기공을 갖는 다공성 탄소 주형체로부터 제조한 금속 나노 구조체와 비교하여 전사율이 다소 감소한다. 이는 작은 기공의 다공성 탄소 주형체에 금속염 수용액의 내부 코팅 시 함침 효율이 감소하기 때문이다.
- <41> 속빈 구조물이 형성되기 위해서는 금속염 수용액이 높은 표면적을 가진 다공성 탄소 주형체 내부로 함침되어 내벽에 먼저 흡수되어야 한다. 그리고 NaBH_4 를 포함한 환원제에 의한 상온 표면 환원반응에 의해 수소기체 발생과 함께 형성된 나노 금속입자가 다공성 탄소의 내벽에 균일하게 코팅되어 속빈 금속 구로 이루어진 금속 나노 구조체를 만들게 된다.
- <42> 즉 상기 속빈 금속 구는 상온에서 기본 환원반응으로 합성되며, 다공성 탄소 주형체의 단단한 뼈대와 화학적으로 높은 안정성으로 인해 주형체로써 충분히 안정하므로, 수축이 거의 일어나지 않아 설계된 희생체의 치수(dimension) 그대로 속빈 나노 구조물을 제조할 수 있다.
- <43> 또한 금속염 수용액의 금속염 농도를 조절하여 상기 속빈 금속 구의 금속 막 두께를 조절 할 수 있다.
- <44> 금속 나노 구조체의 구조는 다공성 탄소 주형체의 기공의 구조에 의해 조절 될 수 있으며, 다공성 탄소 주형체의 기공(매크로 기공)의 구조가 금속 나노 구조체의 구조로 전사된다. 상기 다공성 탄소 주형체의 기공(매크로 기공)의 구조는 조밀육방구조 또는 면심입방구조의 최밀충전구조이다. 상기 다공성 탄소 주형체의 기공의 구조에 의해 전사된 금속 나노 구조체의 구조는 크기가 균일한 금속 구들이 규칙적으로 배열된 최밀충전구조를 가지게 된다. 상기 최밀충전구조는 조밀육방구조 또는 면심입방구조이며, 최밀충전구조의 금속 나노 구조체는 금속 구와 최인접한 금속 구의 수가 12개 인 12 배위수를 가진다.
- <45> 또한 실리카 주형체에서 실리카 구끼리 형성된 넥(neck)이 다공성 탄소 주형체에 전사되고, 상기 넥에 의해 만들어진 다공성 탄소 주형체의 작은 창으로부터 전사된 금속 막대가 배위 금속 구들을 상호 연결시켜서 기계적으로강한 속빈 금속 구 나노 구조체를 제조할 수 있다.
- <46> 상기 금속 나노 구조체의 금속 물질은 전이금속 또는 희토류 금속으로 구성된 군에서 선택된 단일 금속 또는 복수 선택된 금속들의 고용체가 될 수 있으며, 바람직하게는 Ru, Pt, Ag, Pd, Rh, Ce, Cu, Zr 및 La에서 선택된 단일 금속 또는 복수의 금속들의 고용체인 것이 바람직하다.
- <47> 본 발명에 따라 다양한 크기와 모양을 가진 주형체를 사용하여 50nm 내지 1 μ m 범위인 속빈 금속 나노 구조체의 제조는 물론, 금속 스폰지, 금속 나노 튜브의 제조도 가능하다. 본 발명에서 다양한 금속염 용액을 주형체에 혼입하여 주형체 표면에서 상온 환원 침작반응을 일으킴으로써 수소 흡착능이 우수한 다양한 형태의 금속 촉매로서 활용할 수 있다.
- <48> 간단한 제법으로 제조한 속빈 금속 구는 3차원적으로 정렬되었으며 광학, 음향양자(phonon)와 촉매 응용에 탁월한 물질로 응용이 가능하다. 또한 본 발명의 제법은 다공성 탄소 주형체를 태우는데 필요한 공기 또는 산소를 포함하는 산화성 분위기 하에서 650 $^{\circ}\text{C}$ 까지도 미세한 금속 입자들의 조대화(grain growth)와 치밀화(densification)가 거의 일어나지 않으며 구조가 안정하게 유지되는 특징이 있다. 또한 본 발명의 금속 나노 구조체의 제조 방법을 활용하여 본 발명의 금속 나노 구조체를 의도적으로 산화처리하여 속빈 금속 산화물 구 구조체를 합성할 수도 있다. 본 발명의 장점은 기계적으로 안정한 속빈 구를 제조할 수 있을 뿐만 아니라 구조적 안정도가 높은 최대 수 센티미터(cm) 크기의 다공성 구조물 덩어리 제조도 가능하다.
- <49> 본 발명에 따라 금속염인 백금, 루테튬, 은 등의 단독 또는 혼합염과 NaBH_4 의 환원반응을3차원 정렬된 다공성 탄소 주형체를 희생체로 사용하여 제조된 기공의 크기가 50nm 내지 1 μ m 범위인 속빈 금속 나노 구조체의 BET

측정 장치로 측정한 표면적의 범위는 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하이며, 속빈 Pt-Ru 구 구조체의 수소 흡착 능력은 0.5 H/M 이상이었다.

- <50> 따라서 본 발명에 의한 속빈 금속 구 나노 구조체는 금속 스폰지, 금속 나노 튜브 형태의 제조도 가능하며, 그 응용 특성으로 연료전지 영역, 특히 직접 메탄올 연료전지(DMFC: direct methanol fuel cells)에서 고효율의 높은 표면적 촉매로 폭넓게 활용될 수 있다. 또한 금속 촉매로서의 특성은 물론 수소 흡착능이 우수하여 수소 저장재료로도 활용이 가능하다.
- <51> 실시예에서 실리카 주형체를 만들기 위해 사용되는 실리카 구는 하기의 졸-겔 법에 의해 제조될 수 있고, 상업적으로 제조 판매되는 다양한 크기의 실리카 겔을 이용할 수 있다.
- <52> 졸-겔법에 의한 실리카 구의 제조를 위해 에탄올과 암모니아 용액을 혼합한 후 테트라오쏘실리케이트(tetraorthosilicate, TEOS) (Aldrich)를 넣어 6시간 정도 실온에서 혼합하여 실리카 현탁액을 제조한다. 제조한 실리카 현탁액을 원심 분리를 이용하여 상층의 용매를 제거하고, 증류수를 가한 다음 충분히 씻어 주고 다시 원심 분리를 이용하여 상층의 용매를 제거한다. 상기의 과정을 두번 반복한 후, 70°C 에서 건조시켜 실리카 구를 합성한다. 상기의 졸-겔법에서 실리카 구의 크기는 테트라오쏘실리케이트 양을 조절함으로써 조절된다.
- <53>
- <54> 이하, 첨부한 도들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 금속 나노 구조체의 실시예들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위한 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.
- <55> (실시예 1)
- <56> 지름이 250nm인 실리카 구를 에탄올에 분산 시킨 후, 상온에서 침강분리법을 이용하여 조밀육방구조의 규칙적인 쌓임구조를 갖도록 만들었다. 이렇게 쌓여진 실리카 구들을 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 오븐에서 건조하여 실리카 주형체를 제조하였다.
- <57> 상기 실리카 주형체를 페놀레진(CB-8057, 강남화학, Korea)의 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran (THF)) 40wt% 용액에 함침시켰다. 다음으로 페놀레진으로 함침된 실리카 주형체로부터 용매를 제거한 후, 아르곤 가스 분위기에서 160°C 에서 3시간 가교하였다. 가교된 실리카 주형체를 아르곤 분위기에서 750°C 까지 $40^\circ\text{C}/\text{h}$ 의 승온 속도로 가온 한 후 750°C 에서 1시간 열처리하여 페놀레진을 탄화시켜 탄소 실리카 복합체를 제조하였다.
- <58> 상기 탄소 실리카 복합체를 50wt% 불산(HF) 수용액 함침시켜 상기 탄소 실리카 복합체의 실리카를 완전히 용해시킨 후 제거하였다. 잔류 불산은 증류수로 반복하여 세척한 다음 110°C 에서 건조하여 기공의 크기가 250nm의 지름을 가지며 기공의 구조가 조밀육방구조인 다공성 탄소 주형체를 얻었다.
- <59> 또한 지름이 150nm, 350nm, 550nm인 실리카 구를 이용하여 상기의 실리카 주형체 제조방법과 상기의 다공성 탄소 주형체 제조방법과 동일한 방법을 사용하여 기공의 크기가 각각 150nm, 350nm, 550nm인 다공성 탄소 주형체들을 얻었다.
- <60> 도 1a와 도 1b는 상기의 방법으로 제조한 기공의 크기가 250nm의 지름을 가지며 기공의 구조가 조밀육방구조인 다공성 탄소 주형체의 주사전자현미경(scanning electron microscope) 사진과 투과전자현미경(transmission electron microscope) 사진이다. 도 1a의 주사전자현미경 사진에서 알 수 있듯이 실리카 주형체로부터 전사된 다공성 탄소 주형체는 3차원적으로 매우 잘 정렬되어있고 탄소 주형체의 기공(매크로 기공)의 크기가 균일하며 내부 연결된 "벌집(honeycomb)모양" 구조이다. 도 1b의 투과전자현미경 사진은 다공성 탄소 주형체의 110면의 회절점(diffraction spot)을 이용한 암시야상(dark field image)이다. 도 1b에서 어두운 부분은 탄소 구조물이고 밝은 부분은 기공에 해당하는 빈 공간이다. 도 1b의 밝은 구들은 실리카 구를 용해 제거하여 형성된 기공(매크로 기공)이며 밝은 구와 구 사이의 어두운 부분은 탄소 구조물이고, 밝은 구와 구 사이의 가장 밝은 부분인 30nm 내지 70nm 크기의 작은 창은 실리카 구와 구 사이에 형성된 넥(neck)에 의해 전사된 기공이다.
- <61> 상기 제조한 다공성 탄소 주형체를 이용하여 금속 나노 구조체를 제조하기 위해, 백금-루테튬(Pt/Ru) 몰 비율이 1인 $0.84 \text{ mol/L RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar)와 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar) 혼합염 수용액을 150nm, 250nm, 350nm, 550nm의 기공 크기를 갖는 다공성 탄소 주형체 각각에 상온에서 3 시간 함침시킨 후, 1 mol/L NaBH_4 (98%, Aldrich) 수용액을 다공성 탄소 주형체가 함침된 용액에 첨가하여 상온에서 6시간 반응시켰다. 함침이란 가스

상태나 액체로 된 물질을 물체 안에 침투시키는 것이므로 상기 백금-루테튬 혼합 수용액의 양을 특정하는 것은 무의미하며, 다만 상기 NaBH_4 수용액의 첨가량은 혼합염 수용액의 양을 기준으로 환원 반응에 필요한 NaBH_4 양보다 과량이 되도록 첨가했다.

<62> 상기 반응물을 거른 후 증류수로 세척하여 금속이 코팅된 다공성 금속 탄소 복합체를 제조하고, 이를 110°C 에서 건조한 후, 공기 중 650°C 에서 4 시간동안 열처리하여 탄소주형체를 제거함으로써 매크로 기공의 지름이 150nm, 250nm, 350nm, 550nm인 속빈 백금-루테튬(Pt/Ru)구 나노 구조체를 얻었다.

<63> 도 2a 내지 도 2d는 기공의 크기가 각각 150nm(도 2a), 250nm(도 2b), 350nm(도 2c), 550nm(도 2d)인 다공성 탄소 주형체들을 사용하여 제조된 속빈 백금-루테튬 구 나노 구조체 주사전자현미경 사진이다. 도 2a 내지 도 2d에서 나타낸 바와 같이, 각기 다른 크기의 속빈 백금-루테튬 구 나노 구조체는 속빈 백금-루테튬 구의 크기가 균일하며, 3차원적으로 규칙적인 구조를 가지고 정렬이 잘 되어 있으며, 백금-루테튬 구들이 상호 연결되어 구조적으로 안정되어 있으며, 3차원적으로 정렬된 구조가 대면적의 크기에서도 형성됨을 알 수 있다. 속빈 금속 구의 외부 지름이 약 150nm 내지 550nm로 회생체인 다공성 탄소 주형체의 기공의 지름과 비례한다.

<64> 도 3은 다공성 탄소 주형체의 기공(매크로 기공)의 크기가 150nm인 다공성 탄소 주형체를 이용하여 제조된 속빈 백금-루테튬 구 나노 구조체의 투과전자현미경의 명시야상(bright field image) 사진이며 오른쪽 상부에 삽입된 사진은 상기 명시야상의 전자회절(electron diffraction pattern)사진이다. 전자회절 패턴의 사진에서 속빈 백금-루테튬 구 나노 구조체가 잘 결정화되어 있고, 속빈 백금-루테튬 구를 구성하는 미세 백금-루테튬 입자(grain)들이 균일하게 제조되어 있음을 알 수 있다.

<65> 도 4는 속빈 백금-루테튬 구 나노 구조체 분말의 X-ray 회절 분석 결과이며, 40.5° , 47° , 68° 와 82° 의 2θ 값에서 4개의 피이크(peak)를 보였다. 이를 기존의 Pt_1Ru_1 합금 문헌 값[X. Zhang, K. Y. Chan, Chem. Mater. 15 (2003) 451]과 본 발명에 의해 합성한 Pt_1Ru_1 합금의 {111}, {200}, {220}, 그리고 {311} 회절에 해당하는 피이크가 나타나는 2θ 를 이용하여 각각의 피이크에 해당하는 면간거리(d spacing) 값을 비교하여 표 1에 나타내었다. 속빈 백금-루테튬 구들의 모든 회절 피이크는 순수한 백금의 면심입방 구조(face centered cubic (fcc))에서 약간 높은 2θ 값으로 이동한 값에 해당되며, 순수한 루테튬의 육방 최조밀 구조(hexagonal closed-packed (hcp))에 해당되는 피이크는 보이지 않았다. 2θ 값의 이동은 백금 격자 사이에 루테튬 원자가 혼합되어 격자상수가 감소하기 때문이다. 이는 도 4에서 보여 지는 전자회절 결과와 일치하며 백금-루테튬 합금이 균일하게 혼합되어 있음을 알 수 있다.

<66> 표.1 문헌의 결과(d_o)와 제조한 Pt-Ru 구(d_c^*)의 면간거리(d spacing)

<67>

Pt-Ru (조성비율1:1)		
hkl (miller index)	문헌결과 d_o (nm)	제조된 Pt-Ru 구 d_c^* (nm)
111	0.2227	0.2230
200	0.1933	0.1931
220	0.1379	0.1365
311	0.1175	0.1164

<68> *면심입방구조의 격자상수 $a = 0.3862 \text{ nm}$ 를 사용.

<69> 도 5a에 나타낸 바와 같이, 550nm의 백금-루테튬 구 나노 구조체의 기공 특성을 질소 흡착 곡선에 의해 확인하였다. 등온 흡착곡선은 중간 압력에서 이력곡선을 가진 유형 II 질소 흡착 양상을 보이며, 이는 원통형(cylindrical shape) 기공이 존재한다는 것을 알 수 있다. 도 5b의 기공 크기 분포도는 도 5a의 결과를 바탕으로 BJH법에 의해 계산되었으며, 지름이 10Å 내지 100Å의 범위를 가지는 나노 기공이 존재함을 알 수 있으며, 가장 흔하계는 지름이 약 3 nm 크기의 나노 기공이 존재함을 알 수 있다.

<70> 상기 속빈 금속 구의 막에 존재하는 나노 기공은 회생 다공성 탄소 주형체에 의해 만들어진 메조 기공과 실리카 주형체에 의한 속빈 구 내부의 빈 공간의 매크로 기공과 함께 높은 표면적에 기여하게 된다.

<71> 550nm의 속빈 백금-루테튬 구 나노 구조체의 BET 표면적은 $584.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 기공 부피는 $0.47 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이다. BET

표면적은 형성된 나노 기공과 더불어 희생 다공성 탄소 주형체의 메조 기공과 속빈 구 내부의 빈 공간의 매크로 기공으로 인해 높은 표면적을 가진다.

- <72> 직경이 1nm 금속 입자는 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 높은 표면적을 가진다고 계산되는데 본 실시예에서 제조한 550nm의 속빈 백금-루테튬 구 나노 구조체의 비표면적은 $584.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 매우 높은 표면적을 나타낸다. 백금-루테튬 구 내부의 매크로 기공이 표면적에 기여하는 정도는 매우 낮으며 금속 구조물에 존재하는 메조 기공과 나노 기공으로 인해 높은 표면적을 가지게 된다.
- <73> 상기 나노 기공과 매크로 기공에 기인한 매우 높은 표면적을 가지는 금속 나노 구조체는 우수한 수소 흡착능과 촉매로써 매우 유용할 것으로 판단된다.
- <74> 본 발명의 금속 나노 구조체의 제조 방법에 의해 제조된 속빈 백금-루테튬 구의 수소 흡착은 저압인 1 atm의 부피 흡착 장치를 이용하여 77K에서 뿐만 아니라 고압인 20 atm의 PCT 흡착 장치로 298K에서 측정하였다. 고압(20 atm)에서 수소 흡착량 측정을 위하여 30분 동안 고순도의 수소(99.99%, PRAXAIR)의 흡착된 양을 압력의 변화로 측정하였다. 압력의 변화는 SETRA 압력 계량기로 관찰하였다. 또한 시료의 불순물은 373K에서 진공으로 제거하였다.
- <75> 본 발명의 실시예1 의해 제조된 150nm의 속빈 백금-루테튬 구 나노 구조체의 수소 흡착특성은 77K에서는 매우 낮은 0.15 wt%의 흡착량을 보인다. 일반적으로 귀금속 나노 입자는 상온에서는 수소가 분해되어 흡착을 일으켜 과량의 수소를 흡착한다고 알려져 있으나 저온에서는 수소흡착이 가역적이며 분해 흡착이 발생하지 않는다. 77 K에서 수소 흡착량은 비슷한 표면적을 가진 나노 다공성 실리카의 수소 흡착량과 비슷하다.
- <76> 상온에서는 상기 150nm의 속빈 백금-루테튬 구 나노 구조체가 약 20 atm에서 0.39 wt%에 해당하는, 많은 양의 비가역적인 수소 흡착량을 보인다. 화학양론적으로 백금 나노 입자에서 수소 흡착량을 계산하면 백금 원자 당 한 수소가 흡착되어 0.51wt%로 알려져 있으며, 루테튬 나노 입자에서는 화학양론적으로 루테튬 원자당 수소가 0.98wt%로 알려져 있다. 본 발명에 의해 제조한 3차원 백금-루테튬 구 나노 구조체의 수소 흡착 양인 0.39wt%는 환산하면 0.5 H/M 이상에 해당된다. 이러한 높은 수소 흡착량은 함유된 금속의 대부분이 표면에 분포되어 있음을 의미한다.
- <77> 이런 큰 비표면적과 높은 수소 흡착량은 나노기공에 기인한다. 아주 작은 1nm 금속 입자는 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 높은 표면적을 가진다. 본 실시예 1에 의해 제조된 550nm의 속빈 백금-루테튬 구 나노 구조체는 $584.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 아주 높은 표면적을 가졌다. 빈 내부 공간으로 인한 매크로 기공은 표면적에 기여하는 정도가 낮다. BET 결과에서 얻은 기공 분포는 대부분의 기공이 10 nm보다 더 작은 나노 기공을 가지고 있다. 그리하여 금속 구조물에 존재하는 메조 기공과 나노 기공으로 인해 높은 표면적과 높은 수소 흡착량을 가지는 것이다.
- <78> 본 발명에서 제조한 속빈 백금-루테튬 구 나노 구조체의 투과전자현미경 사진과 전자회절(electron diffraction)이미지의 사진과 X-ray회절 결과에서 알 수 있듯이 본 발명에서 제시한 금속 나노 구조체의 제조 방법에 의해 제조된 속빈 금속 구 나노 구조체는 잘 결정화되어 있고, 속빈 구의 외피가 균일하게 제조되어 있음을 알 수 있다. 그리고 금속 구의 외형은 희생 주형체와 금속염의 농도에 의존한다는 것을 알 수 있다. 또한, 속빈 백금-루테튬 구의 벽은 금속 미립자에 의해 구성되어 표면에 약 3nm 크기의 미세 기공들이 존재하고 이로 인해 높은 표면적을 나타냄을 확인 할 수 있다. 이러한 나노 기공과 미세한 금속 입자(grain)들은 주형체 제거를 위해 최대 650℃ 산화 열처리과정에서도 나노 기공의 치밀화(densification)나 금속 입자들의 조대화(coarsening)가 일어나지 않아 소결(sintering)에 의한 구조의 변화나 붕괴가 일어나지 않아 구조의 열적 안정성을 제공한다.
- <79> (실시예2)
- <80> 백금(Pt) 0.84 mol/L $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 실시예 1에서 제조한 다공성 탄소 주형체에 3 시간 침지시킨 후, 1 mol/L NaBH_4 (98%, Aldrich) 수용액을 주형체가 침지된 용액에 첨가하여 6시간 반응시킨다. 반응물을 거른 후 증류수로 세척하여 금속이 코팅된 다공성 탄소 백금 나노 구조체를 110℃에서 건조한 후, 공기 분위기에서 650℃에서 4시간 열처리하여 탄소주형체를 제거하여 백금 속빈 구 나노 구조체를 제조한다.
- <81> (실시예3)
- <82> 루테튬(Ru) 0.84 mol/L $\text{RuCl}_3\text{xH}_2\text{O}$ (Alfa Aesar)수용액을 실시예 1에서 제조한 다공성 탄소 주형체에 3 시간 함

침시킨 후, 1 mol/L NaBH_4 (98%, Aldrich) 수용액을 주형체가 함침된 용액에 첨가하여 6시간 반응시킨다. 반응물을 거른 후 증류수로 세척하여 금속이 코팅된 다공성 탄소 구조체를 110℃에서 건조한 후, 공기 분위기에서 650℃에서 4시간 열처리하여 탄소 주형체를 제거하여 루테튬 속빈 구 나노 구조체를 제조한다.

<83> (실시예4)

<84> 은(Ag) 나노 구조체를 제조하기 위하여 질산은 용액(AgNO_3) 0.84 mol/L을 실시예 1에서 제조한 다공성 탄소 주형체에 3 시간 함침시킨 후, 1 mol/L NaBH_4 (98%, Aldrich) 수용액을 주형체가 함침된 용액에 첨가하여 6시간 반응시킨다. 반응물을 거른 후 증류수로 세척하여 금속이 코팅된 다공성 탄소 구조체를 110℃에서 건조한 후, 공기 분위기에서 650℃에서 4시간 열처리하여 다공성 탄소 주형체를 제거하여 은(Ag) 나노 구조체를 제조한다.

<85>

발명의 효과

<86> 본 발명에 따라 금속염인 백금, 루테튬, 은 등의 단독 또는 혼합염과 NaBH_4 의 환원반응을 3차원 정렬된 매크로 다공성(macroporous) 탄소 주형체(template)를 희생물질로 사용하여 기공의 크기가 50nm 내지 1μm 범위인 속이 빈 금속 구 나노 구조체를 제조하는 방법이다. 속빈 금속 구 나노 구조체의 표면적의 범위는 10 m²/g 내지 800 m²/g 이하이며, 특히 3차원 정렬된 속빈 Pt-Ru 구 구조체의 수소 흡착 능력은 0.5 H/M 이상이였다.

<87> 본 발명에서 따라 다양한 크기와 모양을 가진 주형체를 사용하여 조절함으로써 50nm 내지 1μm 범위인 속이 빈 금속 구 나노 구조체의 제조는 물론, 금속 스폰지, 금속 나노 튜브의 제조도 가능하다. 본 발명에서 다양한 금속염 용액을 주형체에 혼입하여 주형체 표면에서 상온 환원 침작반응을 일으킴으로써 수소 흡착능이 우수한 다양한 형태의 금속 촉매에 활용할 수 있다.

<88> 속빈 금속 구 나노 구조체는 약물 전달(drug delivery)용 캡슐(capsule), 바이오 물질, 도료의 안료 안정화제, 포토닉(photonic) 물질, 화학적 또는 생화학적 센서와 촉매로써 이용될 수 있으며, 또한 화학적 촉매, 전기적 촉매, 전극, 광학적 부품에 매우 널리 응용될 수 있다.

<89> 특히 연료전지 영역에서 고효율의 높은 표면적 촉매로 폭넓게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1a는 본 발명에서 사용한 250nm 기공 크기를 가진 3차원 정렬된 탄소주형체의 주사전자현미경(scanning electron microscope) 사진이며,

<2> 도 1b는 본 발명에서 사용한 250nm 기공 크기를 가진 3차원 정렬된 탄소주형체의 투과전자현미경(Transmission electron microscope) 사진이며,

<3> 도 2a는 150nm의 기공 크기를 가진 3차원 정렬된 다공성 탄소 주형체를 이용하여 제조된 속빈 백금-루테튬 구 나노 구조체 주사전자현미경 사진이며,

<4> 도 2b는 250nm의 기공 크기를 가진 3차원 정렬된 탄소 주형체를 이용하여 제조된 속빈 백금-루테튬 구 나노 구조체 주사전자현미경 사진이며,

<5> 도 2c는 350nm의 기공 크기를 가진 3차원 정렬된 다공성 탄소 주형체를 이용하여 제조된 속빈 백금-루테튬 구 나노 구조체 주사전자현미경 사진이며,

<6> 도 2d는 550nm의 기공 크기를 가진 3차원 정렬된 다공성 탄소 주형체를 이용하여 제조된 속빈 백금-루테튬 구 나노 구조체 주사전자현미경 사진이며,

<7> 도 3은 150nm의 기공 크기를 가진 3차원 정렬된 다공성 탄소 주형체를 이용하여 제조된 속빈 백금-루테튬 구 나노 구조체 투과전자현미경 이미지를 나타낸 것이며, 오른쪽 상부에 삽입된 사진은 상기 투과전자현미경 이미지에 나타난 금속 입자(grain)들의 전자 회절 패턴(electron diffraction pattern)이며,

<8> 도 4는 본 발명에 따라 합성된 백금-루테튬 구 나노 구조체의 분말 X선 회절 패턴(X-ray diffraction pattern)이며,

<9> 도 5a는 550nm의 기공 크기를 가진 3차원 정렬된 다공성 탄소 주형체를 이용하여 제조된 속빈 백금-루테튬 구

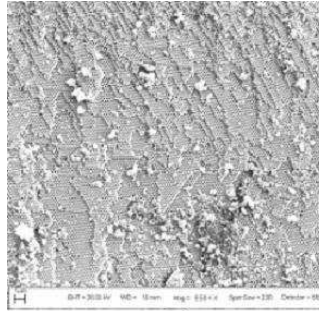
나노 구조체의 질소 흡탈착 곡선에 의한 표면적 측정결과를 나타낸 것이며,

<10>

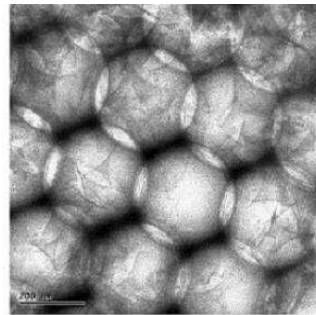
도 5b는 550nm의 기공 크기를 가진 3차원 정렬된 다공성 탄소 주형체를 이용하여 제조된 속빈 백금-루테튬 구 나노 구조체의 기공분포도를 나타낸 것이다.

도면

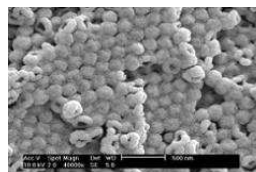
도면1a



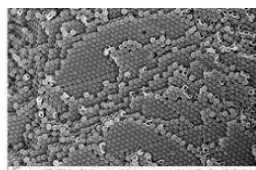
도면1b



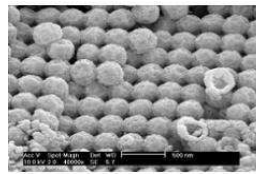
도면2a



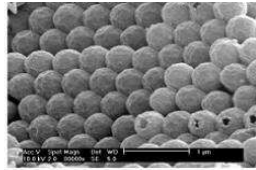
도면2b



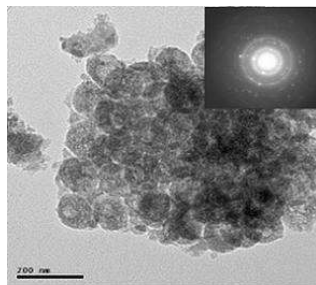
도면2c



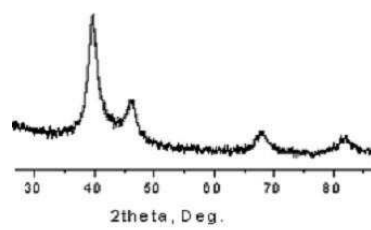
도면2d



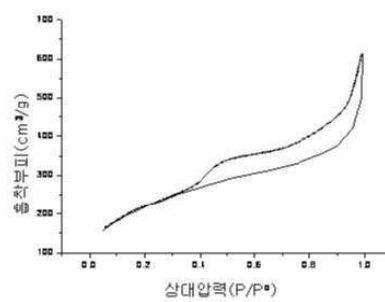
도면3



도면4



도면5a



도면5b

