

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 1 월 30 일 (30.01.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/017772 A1

- (51) 국제특허분류:
C01F 17/00 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/006359
- (22) 국제출원일: 2013 년 7 월 16 일 (16.07.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0081129 2012 년 7 월 25 일 (25.07.2012) KR
- (71) 출원인: 인텔렉추얼디스커버리 주식회사 (INTELLECTUAL DISCOVERY CO., LTD.) [KR/KR]; 135-090 서울시 강남구 삼성로 511, 10 층 (삼성동, 골든타워), Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이광렬 (LEE, Kwang-Yeol); 143-190 서울시 광진구 자양동 이튼타워 5 차 D 동 1303 호, Seoul (KR).
박신수 (PARK, Sin-Soo); 134-770 서울시 강동구 강동 GS 자이아파트 110 동 404 호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 135-080 서울시 강남구 역삼동 649-10 서림빌딩, 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, 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, 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.

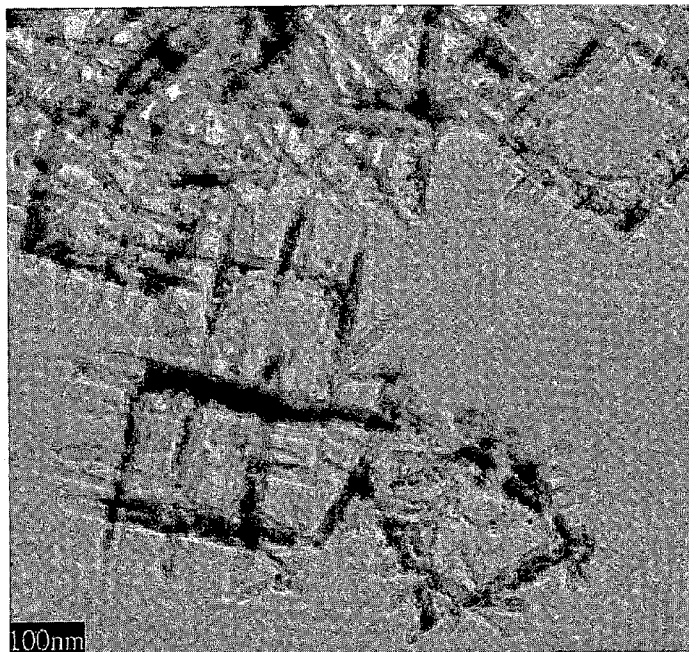
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,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

(54) 발명의 명칭 : 세리아 나노구조체 및 이의 제조 방법



(57) Abstract: A ceria nanostructure comprises a hollow cubic body portion, and one or more branches connected to the body portion. In addition, a method for preparing the ceria nanostructure comprises the steps of: reacting a cerium precursor and an alkylamine (RNH_2) to synthesize a cubic cerium chlorate nanostructure; reacting the cerium chlorate nanostructure and water to decompose the inside of the cerium chlorate nanostructure and grow one or more branches, thereby synthesizing a cerium hydroxide nanostructure; and reacting said cerium hydroxide and a noble metal precursor.

(57) 요약서: 세리아 나노구조체는 속이 빈 입방체(cube) 형상의 몸체부, 상기 몸체부에 연결되어 있는 하나 이상의 가지를 포함한다. 또한 세리아 나노구조체 제조방법은 세륨 전구체와 알킬아민(RNH_2)을 반응시켜 입방체(cube) 형상의 염소산세륨 나노 구조체를 합성하는 단계, 상기 염소산세륨 나노구조체와 물을 반응시켜 상기 염소산세륨 나노구조체의 내부를 분해시키고 하나 이상의 가지를 성장시켜 수산화세륨 나노구조체를 합성하는 단계 그리고, 상기 수산화세륨과 귀금속(noble metal) 전구체를 반응시키는 단계를 포함한다.

【명세서】

【발명의 명칭】

세리아 나노구조체 및 이의 제조 방법

5 【기술분야】

세리아 나노구조체 및 이의 제조방법이 제공된다.

【배경기술】

세리아(CeO_2 , 산화세륨)는 촉매, 촉매 활성제 또는 촉매의 지지체로
 10 사용되고 있는데 자동차 머플러의 3원계 촉매의 한 성분으로 사용되어
 일산화탄소 또는 탄화수소의 산화나, 산화질소의 환원 등에 관여하여
 독성물질의 방출을 감소시키는 역할을 담당한다. 이는 세리아가 산소에
 대한 우수한 버퍼(buffer)성을 가지고 있어 형석형의 격자구조의 변화가
 일어나지 않고 가역적인 산화나 탈산화에 대한 허용성이 크기 때문이다.

15 나노 촉매의 활성을 증가시키는 방법으로 나노 촉매의 표면적을
 넓히는 것이 효과적이다. 다만, 3차원 구조의 나노 촉매의 경우 필연적으로
 발생하는 낮은 표면적이 문제가 될 수 있다. 따라서 최근에는
 중공형(hollow)의 3차원 구조의 나노 물질의 개발이 많이 보고 되고 있다.

3차원의 중공형(hollow) 구조를 합성하기 위한 방법으로 가장
 20 기본적인 방법은 전구체(precursor)와 주형틀로 작용하는
 계면활성제(surfactant)를 넣어서 3차원 구조를 합성하는 방법이 있다.
 일례로 SiO_2 를 주형틀로 사용하여 3차원 중공형 게르마늄(hollow germanium)
 나노물질을 제조하는 방법이 있다(M. H. Park, K. Kim, J. Kim, J. Cho
 Adv.Mater.22 (2010) 415-418).

25 도1은 SiO_2 를 주형틀로 사용하여 합성한 중공형 게르마늄
 나노물질의 제조방법을 나타낸 개략도이다. 이 제조방법은 주형틀로
 사용되어야 할 계면활성제(surfactant)가 필요하며 합성 후에 최종
 생산물에 남아 있을 수 있어 촉매성을 떨어뜨릴 수 있으며, 합성될 3차원
 나노 물질의 크기와 모양을 조절하기 어렵다는 단점이 있다.

또 다른 방법으로는 미리 만들어 놓은 3차원 구조의 나노 물질을 식각(etching)하여 구멍을 뚫어 중공형 구조를 합성하는 방법이 있다. 3차원 구조의 Fe_2O_3 나노 큐브를 합성한 뒤에 산을 통한 식각으로 내부에 구멍을 뚫어 중공형(hollow) 구조의 나노물질을 제조하는 방법이 소개되었다(K. Am, S. G. Kwon, M. Park, H. B. Na, S. I. Baik, J. H. Yu, D. Kim, J. S. Son, Y. W. Kim, I. C. Song, W. K. Moon, H. M. Park, T. Hyeon. Nano.Let.8, 2008, 4252-4258)(도2 및 도3 참조).

이러한 방법은 3차원 나노 물질을 미리 만든 후에 식각에 의해 구멍을 뚫기 때문에 만들어진 중공형(hollow) 구조의 모양을 예측하기 쉽다는 장점이 있지만, 식각 과정을 필요로 하기 때문에 물질의 소실이 불가피하다는 단점이 있다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

본 발명에 따른 일 실시예는 촉매로서의 효율이 높아지도록 중공형(hollow) 구조를 가지며 하나 이상의 가지를 포함하도록 하여 표면적이 극대화된 세리아 나노구조체를 제공하기 위한 것이다.

또한, 중공형(hollow) 구조를 형성시키면서도 물질의 소실이 적도록 미리 만들어 놓은 3차원 구조의 내부를 결정 분해시키면서, 동시에 분해되는 부분이 나노구조체의 다른 부분에 성장되도록 구조를 재배치하여 표면적을 극대화시키는 세리아 나노구조체 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

상기 과제 이외에도 구체적으로 언급하지 않은 다른 과제를 달성하는 데 본 발명에 따른 실시예가 사용될 수 있다.

【기술적 해결방법】

본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체는 속이 빈 입방체(hollow cube) 형상의 몸체부(body portion), 그리고 상기 몸체부에 연결되어 있는 하나 이상의 가지를 포함한다.

상기 몸체부는 관통홀(through hole)을 포함할 수 있으며, 상기 하나 이상의 가지는 상기 몸체부의 표면에 위치하거나, 상기 몸체부의 일부를 관통하고 있을 수 있다.

상기 하나 이상의 가지는 상기 몸체부의 모서리로부터 연장되어
5 있을 수 있다.

상기 몸체부의 측면은 볼록한 형상을 가질 수 있다.

상기 나노구조체 표면에 귀금속(noble metal) 나노입자가 위치할 수 있으며, 상기 귀금속 입자(noble metal)는 금(Au), 백금(Pt), 로듐(Rh), 또는 Pd(팔라듐) 중 적어도 어느 하나일 수 있다.

10 본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체 제조방법은 세륨 전구체와 알킬아민(RNH_2)을 반응시켜 입방체(cube) 형상의 염소산세륨 나노구조체를 합성하는 단계, 상기 염소산세륨 나노구조체와 물을 반응시켜
상기 염소산세륨 나노구조체의 내부를 분해시키고 하나 이상의 가지를
성장시켜 수산화세륨 나노구조체를 합성하는 단계, 그리고 상기
15 수산화세륨과 귀금속(noble metal) 전구체를 반응시키는 단계를 포함한다.

상기 염소산세륨 나노구조체 합성단계는 세륨 전구체와 알킬아민을 대략 1:5~1:30의 당량비로 혼합하고 약 260~290°C의 온도에서 약 1~2시간 동안 반응시킬 수 있다.

상기 염소산세륨 나노구조체 합성 단계는 약 50~150°C에서 약
20 15~360분 동안 에이징(aging)하는 단계를 더 포함할 수 있다.

상기 염소산세륨 나노구조체 합성단계는 비활성 기체 분위기 또는 비활성 기체와 암모니아 기체의 혼합 기체 분위기에서 이루어질 수 있다.

상기 수산화세륨 나노구조체 합성단계는 약 40~90°C의 온도에서 약 5~15분간 이루어질 수 있다.

25 상기 수산화세륨과 귀금속(noble metal) 전구체를 반응시키는 단계는 상기 수산화세륨과 귀금속(noble metal) 전구체를 대략 당량비 2:1~20:1로 혼합하여 산소기체 분위기에서 이루어질 수 있다.

상기 수산화세륨과 귀금속(noble metal) 전구체를 반응시키는 단계는 약 120°C 이상에서 약 30분~24시간 동안 이루어질 수 있다.

【유리한 효과】

본 발명에 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체에 따르면 기존의 세리아 나노입자에 비해 크기가 작을 뿐만 아니라 높은 표면적을 가지면서도 촉매 반응에서 기체의 흐름이 높을 효율의 촉매성을 나타낼 수 있다.

또한 본 발명에 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체 제조방법에 따르면 중공형(hollow)구조 제조시에 내부의 물질이 소실되는 것을 방지하고, 결정구조의 재배치에 의해 높은 표면적을 얻을 수 있다.

10

【도면의 간단한 설명】

도1은 SiO_2 를 주형틀로 사용하여 합성한 중공형 게르마늄 나노물질의 제조방법을 나타낸 개략도이다.

도2는 3차원 구조의 Fe_2O_3 나노 큐브를 합성한 뒤에 산을 통한 식각으로 내부에 구멍을 뚫어 중공형(hollow) 구조의 나노물질을 제조하는 방법에 대한 모식도이다.

도3은 3차원 구조의 Fe_2O_3 나노 큐브를 합성한 뒤에 산을 통한 식각으로 내부에 구멍을 뚫어 중공형(hollow) 구조의 나노물질을 제조하는 방법에 각 단계별 투과전자현미경(TEM) 사진이다.

도4는 본 발명의 일 실시예에 따른 Pt 나노입자가 담지된 세리아 나노구조체의 투과전자현미경(TEM) 사진이다.

도5는 본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체 제조방법에서 합성된 염소산세륨의 3차원 구조를 나타낸 모식도이다.

도6은 본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체 제조방법에서 합성된 염소산세륨의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도7은 본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체 제조방법에서 합성된 수산화세륨의 3차원 구조를 나타낸 모식도이다.

도8은 본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체 제조방법에서 합성된 수산화세륨의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도9는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노구조체의 제조방법에서
에이징 시간을 30분으로 한 경우 합성된 염소산세륨의 투과전자현미경(TEM)
사진이다.

5 도10은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노구조체의 제조방법에서
에이징 시간을 2시간으로 한 경우 합성된 염소산세륨의
투과전자현미경(TEM) 사진이다.

도11은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노구조체의 제조방법에서
합성된 수산화세륨의 투과전자현미경(TEM) 사진이다.

10 도12는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노구조체의 제조방법에서
합성된 수산화세륨의 투과전자현미경(TEM) 사진이다.

도13은 본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체
제조방법에서 합성된 백금(pt) 나노입자가 담지된 세리아 나노구조체의
투과전자현미경(TEM) 사진이다.

15 도14는 본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체
제조방법에서 합성된 염소산세륨의 BET측정결과이다.

도15는 본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체
제조방법에서 합성된 수산화세륨의 BET 측정 결과이다.

20 도16은 본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체
제조방법에서 합성된 염소산세륨, 수산화세륨 및 백금이 담지된 세리아의
XRD 데이터이다.

【발명의 실시를 위한 형태】

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 의한 세리아
나노구조체 및 이의 제조방법에 대하여 설명하기로 한다.

25 도4는 본 발명의 일 실시예에 따른 Pt 나노입자가 담지된 세리아
나노구조체의 투과전자현미경(TEM) 사진이다. 도4에 도시된 바와 같은
세리아 나노구조체는 속이 빈 입방체(cube) 형상의 몸체부와 상기 몸체부에
연결되어 있는 하나 이상의 가지를 포함하고 있다. 상기 몸체부에는
관통홀이 형성될 수 있으며, 가지는 몸체부의 표면 위에 또는 몸체부를

관통하여 연결될 수 있다. 이러한 가지는 다수가 형성되어 흡사 성게모양을 띠고 있다. 또한, 상기 하나 이상의 가지는 상기 몸체부의 모서리가 연장되어 형성될 수도 있다.

5 이는 미리 만들어 높은 3차원 구조 물질의 특정부분을 결정 분해하면서 동시에 분해되는 부분이 나노 구조의 다른 부분에 붙어 결정 성장을 하는 구조의 재배치를 통하여 프레임 구조가 만들어진 것이다.

이러한 구조는 중공형(hollow) 구조로 제조시에 발생하는 물질의 소실문제가 해결되면서 동시에 3차원 나노구조체의 표면적을 극대화시킬 수 있는 구조이다.

10 본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체는 촉매로 활용될 수 있는 귀금속(noble metal) 나노 입자가 담지될 수 있다. 귀금속 나노입자들로, 금(Au), 백금(Pt), 로듐(Rh), Pd(팔라듐) 등이 적어도 하나 사용될 수 있으며, 특히 촉매 활용성이 높은 백금(Pt)이 바람직할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체는 기존의 세리아
15 나노입자와 비교해 볼 때, 중공형 구형(hollow sphere) 세리아에 비해 그 크기가 작을 뿐만 아니라 넓은 표면적을 가지면서도 촉매 반응에서 기체의 흐름이 용이해 높은 촉매성을 나타낼 수 있다.

또한, 촉매 반응에서 고온으로 인한 뭉침현상(aggregation)은 세리아 촉매의 표면적을 감소시켜 반응이 진행됨에 촉매성을 떨어뜨릴 수
20 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 성게 모양의 하나 이상의 가지가 성게 모양을 이루고 있으므로 표면적의 증가로 인하여 촉매성이 증가할 수 있으며, 중공형의 입방체형의 프레임에 하나 이상의 가지가 연결된 모양을 가지므로 뭉침현상이 발생하더라도 중공형의 구조로 인하여 기체의 흐름이 유지되고 뭉침현상에 따른 촉매효율 감소가 적어진다.

25 표면적이 극대화됨에 따라 촉매의 반응성이 개선되며 이로써 디젤엔진, GDI엔진, 린번엔진 등의 배기가스를 희석하기 위해 사용되는 매연저감장치(DPF(diesel particulate filter), GDF(gasoline particulate filter))의 촉매로서 활용될 수 있다.

이하 본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체의 제조방법에

대하여 설명한다.

본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체 제조방법은 세륨 전구체와 알킬아민(RNH_2)을 반응시켜 입방체(cube) 형상의 염소산세륨 나노구조체를 합성하는 단계, 상기 염소산 세륨 나노구조체와 물을 반응시켜
5 상기 염소산세륨 나노구조체의 내부를 분해시키고 하나 이상의 가지를 성장시켜 수산화세륨 나노구조체를 합성하는 단계, 그리고, 상기 수산화세륨과 귀금속(noble metal) 전구체를 반응시키는 단계를 포함한다. 수산화세륨과 귀금속 전구체의 반응시 용매로 글리콜이 사용될 수 있다.

여기서 사용되는 세륨전구체는 하이드레이트(hydrate)가 결합되고
10 CeO^+X^- 형태로 합성될 수 있게 반응 중에 음전자를 방출하는 전구체이다. 예를 들어, 세륨전구체로, 세륨클로라이드헵타하이드레이트(cerium chloride heptahydrate), 세륨나이트레이트헥사하이드레이트(cerium nitrate hexahydrate), 세륨아세테이트하이드레이트(cerium acetate hydrate), 세륨아세틸아세토네이트하이드레이트(cerium acetylacetonate
15 hydrate), 세륨카보네이트하이드레이트(cerium carbonate hydrate), 세륨옥살레이트하이드레이트(cerium oxalate hydrate) 등이 있으며, 한 가지 종류 이상의 세륨 전구체들이 혼합 사용될 수 있다. 알킬아민(RNH_2)으로는 올레일아민(oleylamine), 메틸아민(methylamine) 등이 있으며, 한 가지 종류 이상의 알킬 아민이 혼합 사용될 수 있다.

20 우선, 세륨전구체와 알킬아민을 반응시켜 입방체형 염소산세륨(CeOCl)을 합성한다. 세륨 전구체와 알킬 아민을 당량비로 대략 1:5~1:30로 혼합할 수 있으며, 이러한 범위에 있을 때 염소산세륨을 입방체 형태의 합성이 용이할 수 있다. 혼합 후에 일정한 온도구간에서 에이징 단계를 수행하게 된다. 에이징 단계는 약 50~150°C의 온도 범위에서
25 약 15분~3시간 동안 수행되는 것이 바람직할 수 있다. 그 후에 온도를 약 260~290°C로 올려주면서 약 1시간~2시간 동안 반응시킨다. 이때, 질소나 아르곤 같은 비활성 기체 또는 이러한 비활성 기체와 약 10~30% 암모니아를 혼합한 기체 분위기에서 반응 시키는 것이 바람직할 수 있다.

제조된 입방체형 염소산세륨(CeOCl)은 입방체(cube) 형태를 띠며,

그 크기는 약 50~200nm이다. 염소산세륨의 크기는 에이징 시간에 따라서 조절이 가능하다. 에이징 시간은 약 30분으로 하는 경우 약 50nm의 크기의 염소산세륨이 합성될 수 있다. 에이징 시간이 길어짐에 따라 합성되는 염소산세륨의 크기는 커지며 에이징 시간을 약 2시간으로 하는 경우 약 200nm크기의 염소산세륨 분말을 합성할 수 있다.

도5은 본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체 제조방법에서 합성된 염소산세륨의 3차원 구조를 나타낸 모식도이다. 도6은 본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체 제조방법에서 합성된 염소산세륨의 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 도5 및 도6에 도시된 바와 같이, 합성된 염소산세륨은 사각형 플레이트(plate)가 겹겹히 쌓여 있는 모양이다. 이때, 중심부의 플레이트가 가장 크고 위 아래로 점점 작은 사각형 플레이트가 쌓여있는 구조로서 측면에서 관측할 경우에 염소산세륨은 중심부가 볼록 튀어나온 모양을 가진다.

상기 합성된 염소산세륨 분말에 과량을 물을 첨가하여 수산화세륨을 합성한다. 이 때 반응은 약 40~90°C에서, 약 5~15분간 진행하는 것이 바람직할 수 있다. 반응동안 염소산세륨 내부에서 결정 분해가 이루어져 중공형(hollow)의 입방체 형태로 3차원구조를 형성하게 되고 내부에서 분해된 물질은 입방체의 꼭지점 또는 모서리에서 다시 결정 성장을 해 성게모양을 형성할 수 있다.

도7은 본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체 제조방법에서 합성된 수산화세륨의 3차원 구조를 나타낸 모식도이다. 도8은 본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체 제조방법에서 합성된 수산화세륨의 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 도7 및 도8에 도시된 바와 같이 합성된 수산화세륨은 중공형(hollow)의 입방체 형태로 입방체의 꼭지점 또는 모서리에서 다시 결정 성장을 해 성게모양을 갖는다. 이로써, 본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체의 기본구조를 합성할 수 있다.

또한, 각 합성된 수산화세륨의 크기는 합성 전의 염소산세륨의 크기에 따라 그 크기가 조절될 수 있다.

상기 수산화세륨을 환원시켜 속이 빈 입방체(hollow cube) 형상의

몸체부와, 상기 몸체부에 연결되어 하나 이상의 가지를 포함하는 성계 모양의 세리아 나노구조체를 제조할 수 있다.

상기 합성된 수산화세륨과 귀금속(noble metal) 전구체를 계면활성제(surfactant)가 없는 글리콜(glycol) 등의 용매로 사용하여
5 반응시킨다. 이때 반응은 약 120°C 이상에서 약 30분~24시간 동안 산소 분위기에서 수행된다.

이 때 사용되는 귀금속은 금(Au), 백금(Pt), 로듐(Rh), Pd(팔라듐) 등이 사용될 수 있으며, 한 가지 종류 이상의 귀금속이 혼합되어 사용될 수 있다. 수산화세륨과 귀금속 전구체를 대략 당량비 2:1~20:1로 혼합하여
10 산소기체 분위기에서 반응시킬 수 있다. 당량비가 2:1보다 작은 경우에는 귀금속이 고가로서 경제성이 떨어질 수 있고, 당량비가 20:1보다 큰 경우에는 첨가되는 귀금속 전구체의 양이 적어 촉매효율 향상효과가 미미할 수 있다. 더욱 바람직하게는 당량비가 대략 5:1~20:1일 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체 제조방법은 기존의
15 식각 공정에 의한 중공형 구조를 만드는 제조방법에 비해 물질의 손실이 적고 표면적이 더욱 극대화될 수 있다. 또한 계면활성제(surfactant)의 사용이 없으므로, 나노구조체에 남아 있는 계면활성제로 인해 촉매성을 떨어뜨릴 염려가 없다. 또한 귀금속(noble metal) 나노 입자를 세리아 나노구조체에 담지시킴에 따라 촉매성이 향상될 수 있다.

20 이하, 실시예를 들어 본 발명에 대해서 더욱 상세하게 설명할 것이나, 하기의 실시예는 본 발명의 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

입방체형 염소산세륨의 합성

25 세륨(III)클로라이드헵타하이드레이트(cerium(III) chloride heptahydrate) 1 mmol과 물을 제거한 올레일아민(oleylamine) 15 mmol을 슈랭크 튜브에 넣고 상온에서부터 90°C로 온도를 올려주며 에이징(aging)단계를 수행하였다. 그 후에 280°C로 온도를 올려주며 1시간 30분 동안 반응시켜 입방체형 염소산세륨을 합성하였다. 이때 20 %

암모니아 80 % 아르곤 혼합기체를 분당 50 cc속도로 흘려주었다. 에이징 시간을 30분 및 2시간으로 달리하여 에이징 시간에 따른 염소산세륨의 크기 변화를 확인하였다.

도9는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노구조체의 제조방법에서
 5 에이징 시간을 30분으로 한 경우 합성된 염소산세륨의 투과전자현미경(TEM) 사진이다. 도10은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노구조체의 제조방법에서 에이징 시간을 2시간으로 한 경우 합성된 염소산세륨의 투과전자현미경(TEM) 사진이다. 에이징 시간을 30분으로 하는 경우 약 50nm의 크기의 염소산세륨이 합성되었으며, 에이징 시간이 길어짐에 따라
 10 합성되는 염소산세륨의 크기는 커지며 에이징 시간을 2시간으로 하는 경우 약 200nm크기의 염소산세륨 분말을 합성할 수 있었다.

성게형 구조의 수산화세륨의 합성

Powder 상태로 건조된 염소산세륨($\text{Ce}(\text{OH})_3$) 0.78 mmol을 물 10 mL와
 15 50도에서 12분간 반응시켜 내부의 중공을 가지며 하나 이상의 가지가 연결되는 구조를 가지는 성게형 구조의 수산화세륨을 합성하였다.

도11및 도12는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노구조체의 제조방법에서 합성된 수산화세륨의 투과전자현미경(TEM) 사진이다. 도11및 도12에 도시된 바와 같이 중공형(hollow)의 입방체 형태로 입방체의 꼭지점
 20 또는 모서리에서 다시 결정 성장을 해 성게모양을 띠는 것을 확인할 수 있었다.

백금(pt) 나노입자가 담지된 세리아 나노구조체의 합성

파우더 상태로 건조한 앞서 합성한 수산화세륨 1mmol과 담지 할
 25 백금 전구체로 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 0.1 mmol을 Ethylene glycol 10mL를 용매로 사용하여 140도에서 2시간 이상 반응시켜 백금(pt) 나노입자가 담지된 세리아 나노구조체를 합성하였다. 이 때 진공펌프로 내부의 공기를 빼낸 후 10% 산소 기체를 충전시켰다.

도13은 본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체

제조방법에서 합성된 백금(pt) 나노입자가 담지된 세리아 나노구조체의 투과전자현미경(TEM) 사진이다. 도13에 도시된 바와 같이 상기 수산화세륨과 같은 구조를 가지며 세리아로 환원된 나노구조체의 표면에 백금 나노입자가 특정한 위치의 선택성 없이 담지 됨을 알 수 있었다.

5

본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체 제조방법에서 합성된 염소산세륨과 수산화세륨의 표면적을 측정하여 구조 변화에 따른 표면적 증가를 확인하였다. 도14은 본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체 제조방법에서 합성된 염소산세륨의 BET측정결과이다. 도15은 본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체 제조방법에서 합성된 수산화세륨의 BET 측정 결과이다. 염소산 세륨에서 수산화세륨으로 변화하면서 표면적이 상승하였음을 BET곡선으로부터 확인할 수 있었다. 도14 및 도15에서, X축에 해당하는 Relative Pressure값이 0 ~ 0.5 사이일 때 측정된 값은 통상적으로 분자 내부의 중공(hollow) 안에 흡착할 수 있는 기체의 양을 의미하며 0.5 ~ 1 사이에서 측정된 값은 분자와 분자 사이에 흡착할 수 있는 기체의 양을 의미한다. BET 값은 0 ~ 0.5 사이에서 측정된 값으로 산출되는 분자 구조의 표면적 크기의 척도이다. 측정된 염소산세륨의 BET 값은 $2.434 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 수산화세륨의 BET 값은 $59.345 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다.

본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체 제조방법에서 합성된 세 종류의 물질의 산화상태를 확인하기 위하여 X-선 회절 분석을 하였다. 도16은 본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 나노구조체 제조방법에서 합성된 염소산세륨, 수산화세륨 및 백금이 담지된 세리아의 XRD 데이터이다. 각 기존의 염소산세륨 phase(JCPDS card no.00-052-1843), 수산화세륨 phase (JCPDS card no.00-054-1268), 세리아 phase(JCPDS card no.00-034-0394) 그리고 소량의 백금 phase (JCPDS card no. 00-004-0802) 참고자료와 일치하는 것을 볼 수 있다.

이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본

발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

- 5 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변경된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

10

【청구의 범위】

【청구항 1】

속이 빈 입방체(hollow cube) 형상의 몸체부(body portion), 그리고
 상기 몸체부에 연결되어 있는 하나 이상의 가지
 5 를 포함하는 세리아 나노구조체.

【청구항 2】

제1항에서,
 상기 몸체부는 관통홀(through hole)을 포함하는 세리아 나노구조체.

【청구항 3】

10 제1항에서,
 상기 하나 이상의 가지는 상기 몸체부의 표면에 위치하거나, 상기
 몸체부의 일부를 관통하고 있는 세리아 나노구조체.

【청구항 4】

제3항에서,
 15 상기 하나 이상의 가지는 상기 몸체부의 모서리로부터 연장되어
 있는 세리아 나노구조체.

【청구항 5】

제1항에서,
 상기 몸체부의 측면은 볼록한 형상을 갖는 세리아 나노구조체.

20 【청구항 6】

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에서,
 상기 나노구조체 표면에 귀금속(noble metal) 나노입자가 위치하는
 세리아 나노구조체.

【청구항 7】

25 제6항에서,
 상기 귀금속 입자(noble metal)는 금(Au), 백금(Pt), 로듐(Rh),
 또는 Pd(팔라듐) 중 적어도 어느 하나인 세리아 나노구조체.

【청구항 8】

세륨 전구체와 알킬아민(RNH₂)을 반응시켜 입방체(cube) 형상의

염소산세륨 나노 구조체를 합성하는 단계,

상기 염소산 세륨 나노구조체와 물을 반응시켜 상기 염소산세륨 나노구조체의 내부를 분해시키고 하나 이상의 가지를 성장시켜 수산화세륨 나노구조체를 합성하는 단계, 그리고

- 5 상기 수산화세륨과 귀금속(noble metal) 전구체를 반응시키는 단계를 포함하는 세리아 나노구조체 제조방법.

【청구항 9】

제8항에서,

- 상기 염소산세륨 나노구조체 합성단계는 세륨 전구체와 알킬아민을
10 1:5-1:30의 당량비로 혼합하고 260~290°C의 온도에서 1~2시간 동안 반응시키는 세리아 나노구조체 제조방법.

【청구항 10】

제8항 또는 제9항에서,

- 상기 염소산세륨 나노구조체 합성 단계는 50~150°C에서 15~360분
15 동안 에이징(aging)하는 단계를 더 포함하는 세리아 나노구조체 제조방법.

【청구항 11】

제8항에서,

- 상기 염소산세륨 나노구조체 합성단계는 비활성 기체 분위기 또는 비활성 기체와 암모니아 기체의 혼합 기체 분위기에서 이루어지는 세리아
20 나노구조체 제조방법.

【청구항 12】

제8항에서,

상기 수산화세륨 나노구조체 합성단계는 40~90°C의 온도에서 5~15분간 이루어지는 세리아 나노구조체 제조방법.

25 【청구항 13】

제8항에서,

상기 수산화세륨과 귀금속(noble metal) 전구체를 반응시키는 단계는 상기 수산화세륨과 귀금속(noble metal) 전구체를 당량비 2:1~20:1로 혼합하여 산소기체 분위기에서 이루어지는 세리아 나노구조체

제조방법.

【청구항 14】

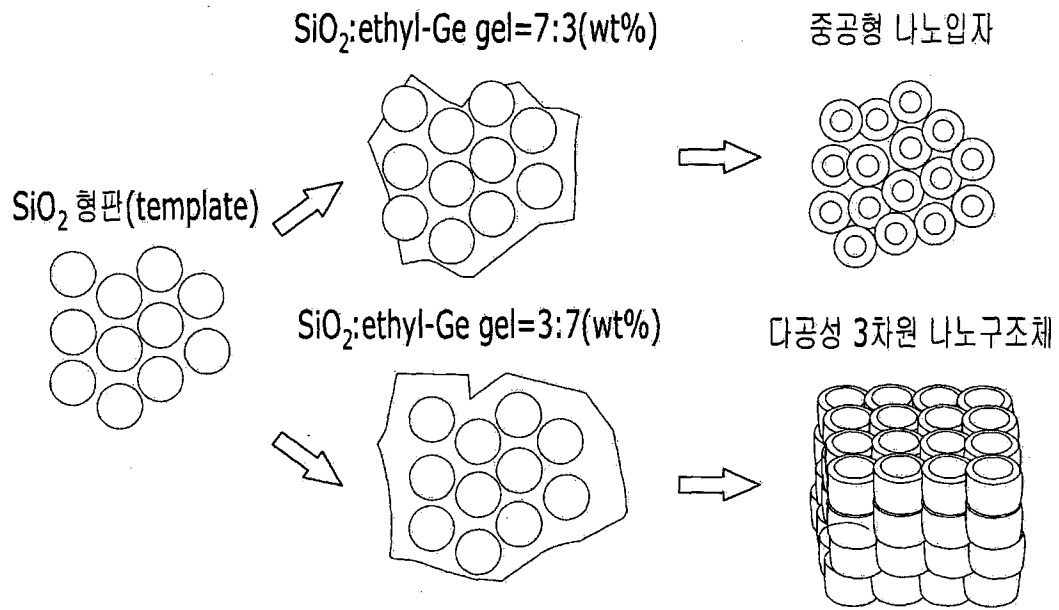
제13항에서,

상기 수산화세륨과 귀금속(noble metal) 전구체를 반응시키는

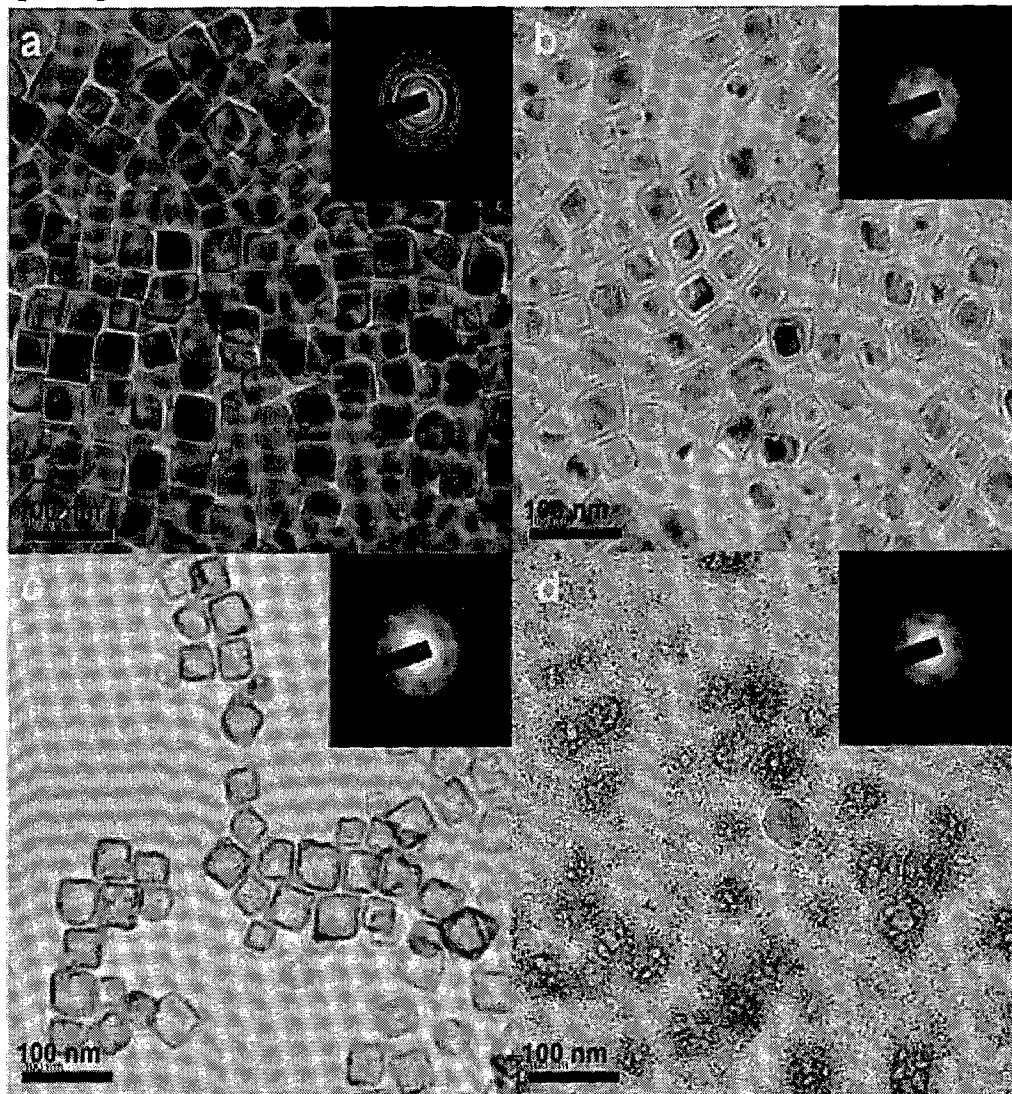
- 5 단계는 120°C 이상에서 30분~24시간 동안 이루어지는 세리아 나노구조체 제조방법.

【도면】

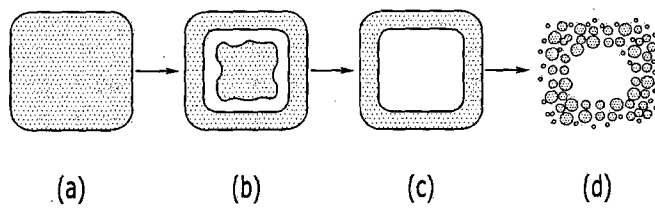
【도 1】



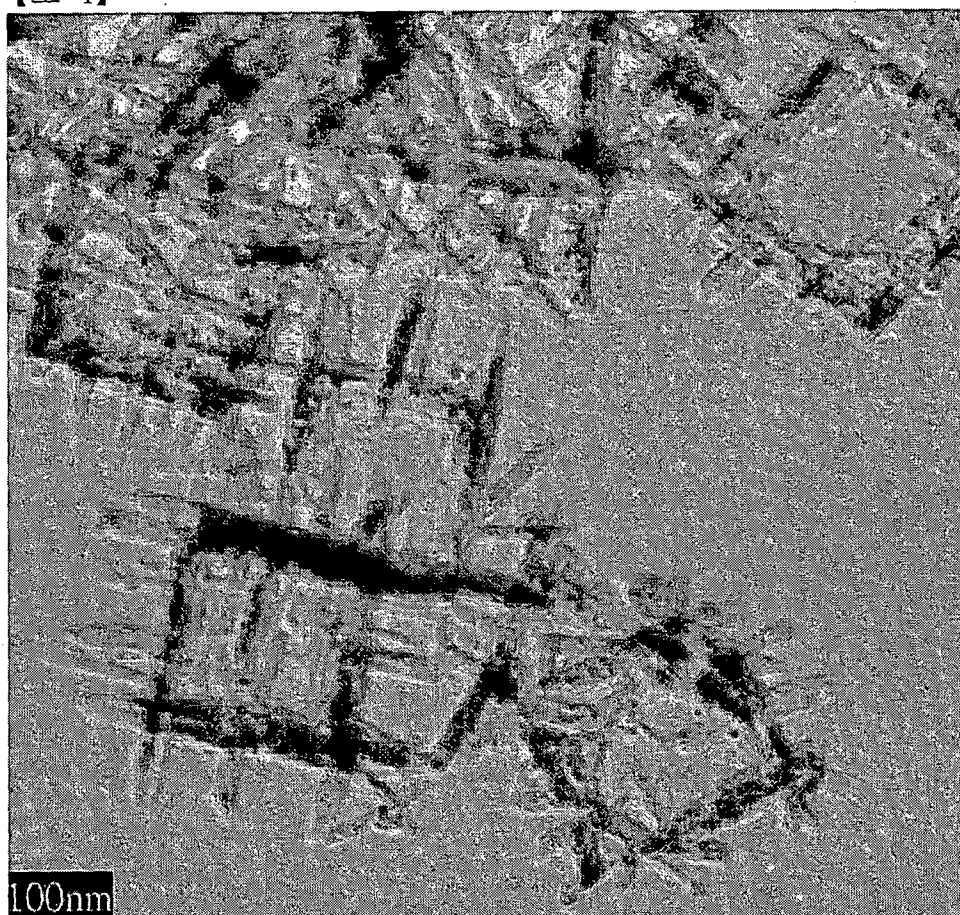
【도 2】



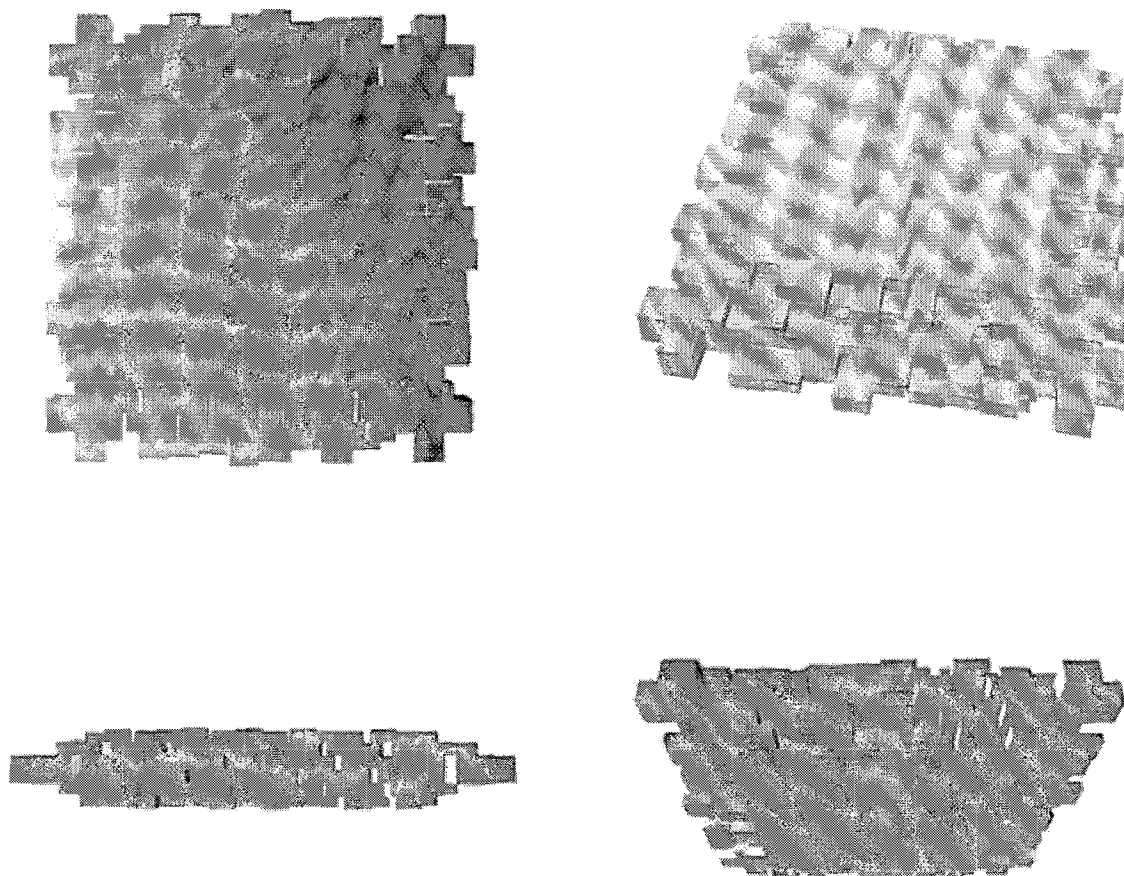
【도 3】



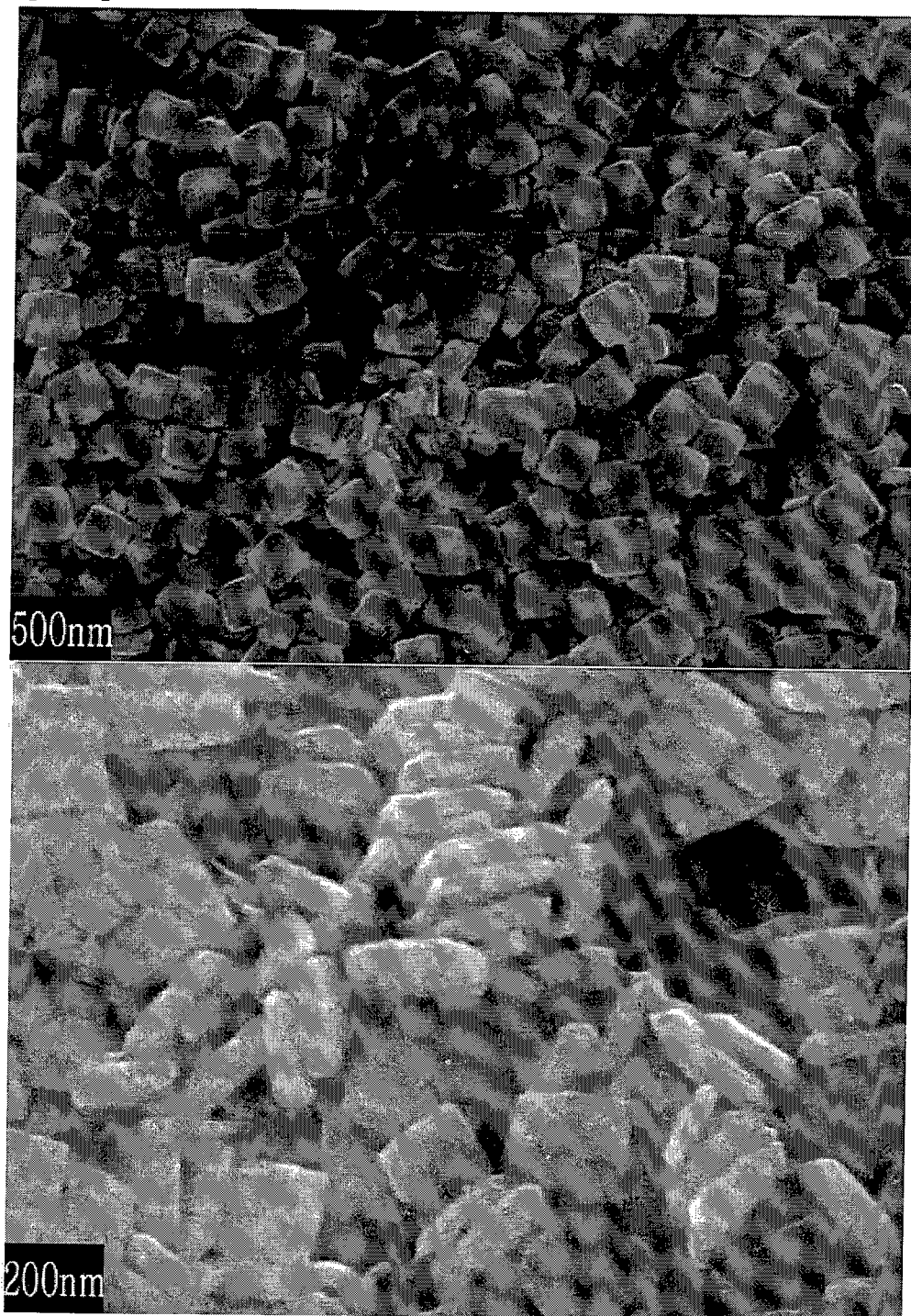
【도 4】



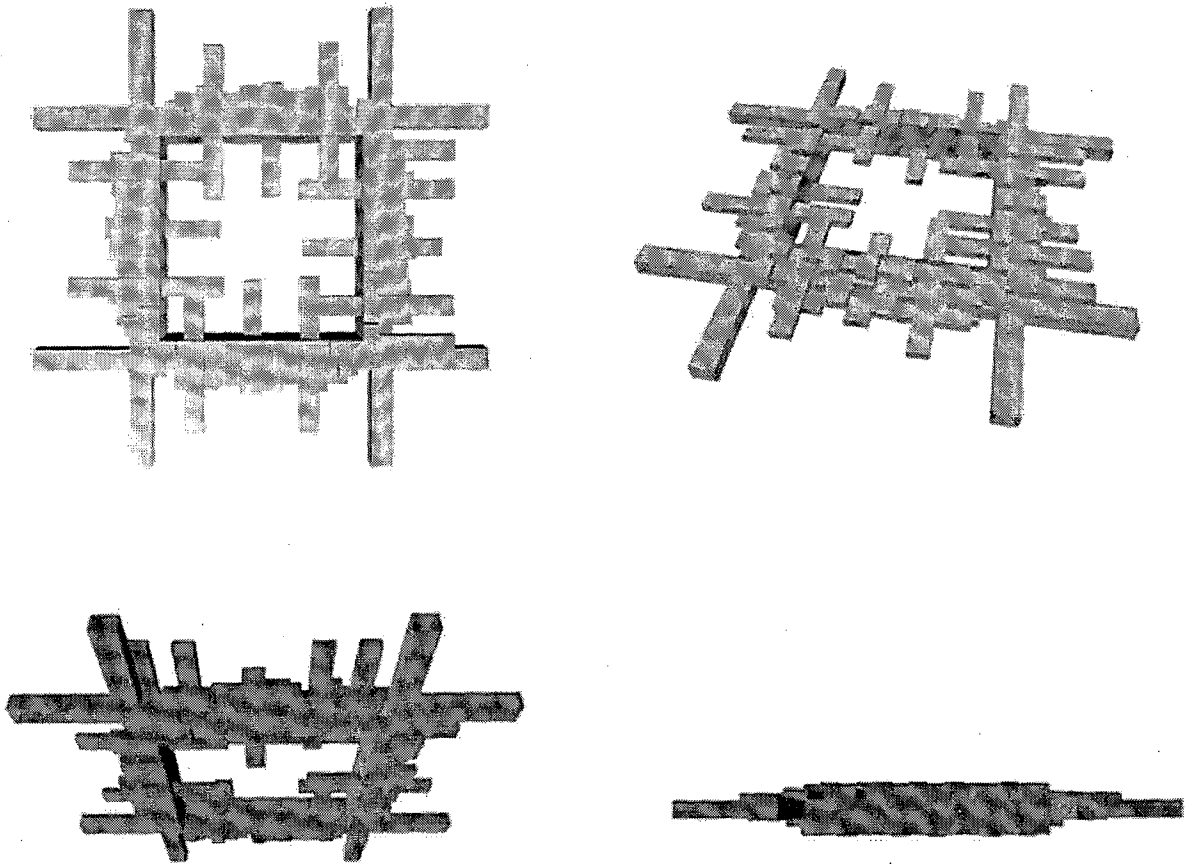
【도 5】



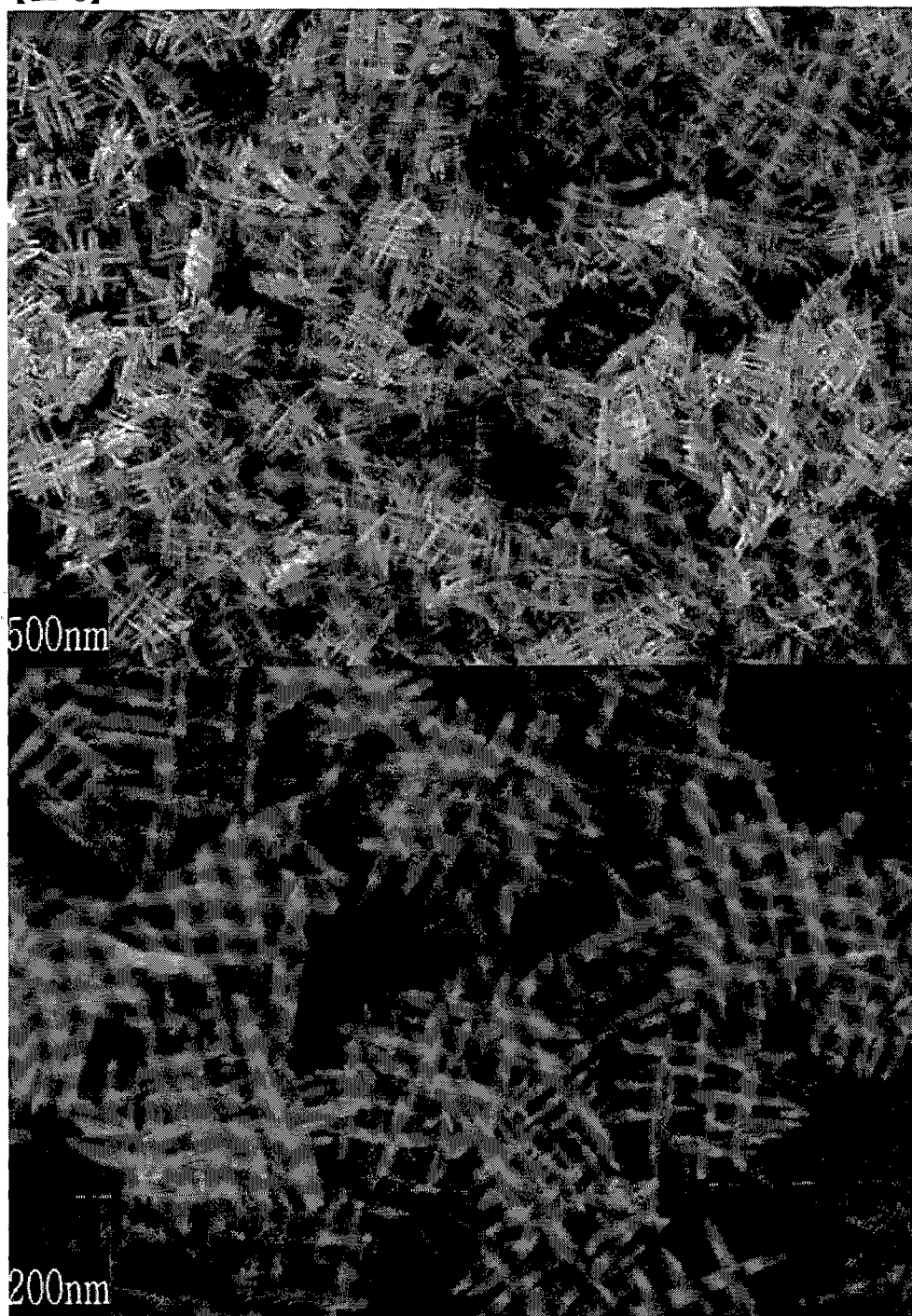
【도 6】



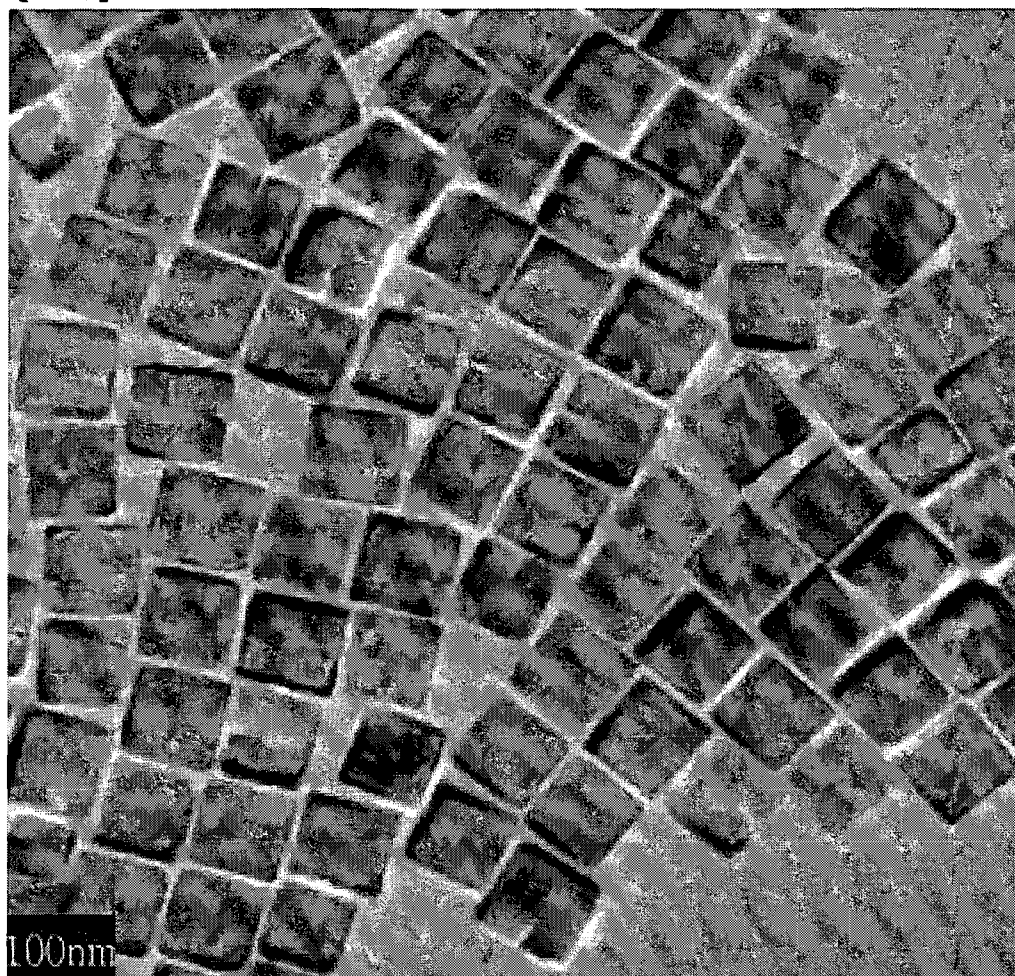
【도 7】



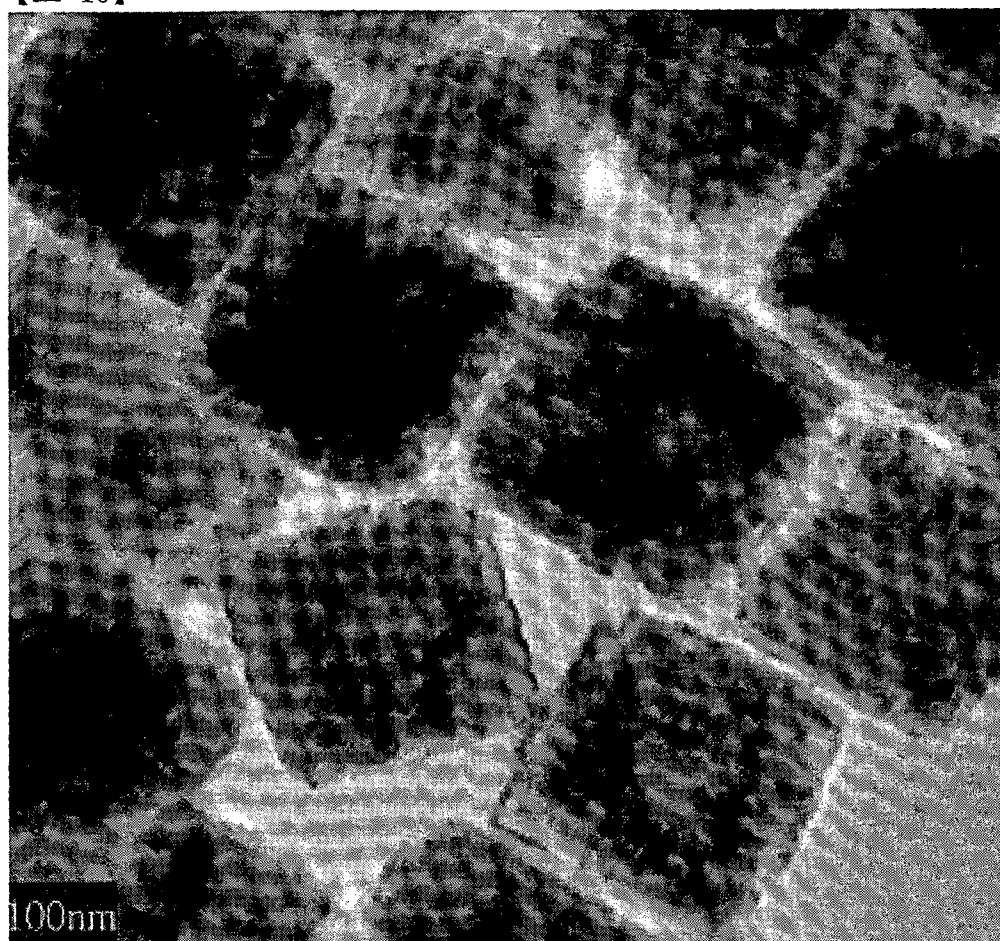
【도 8】



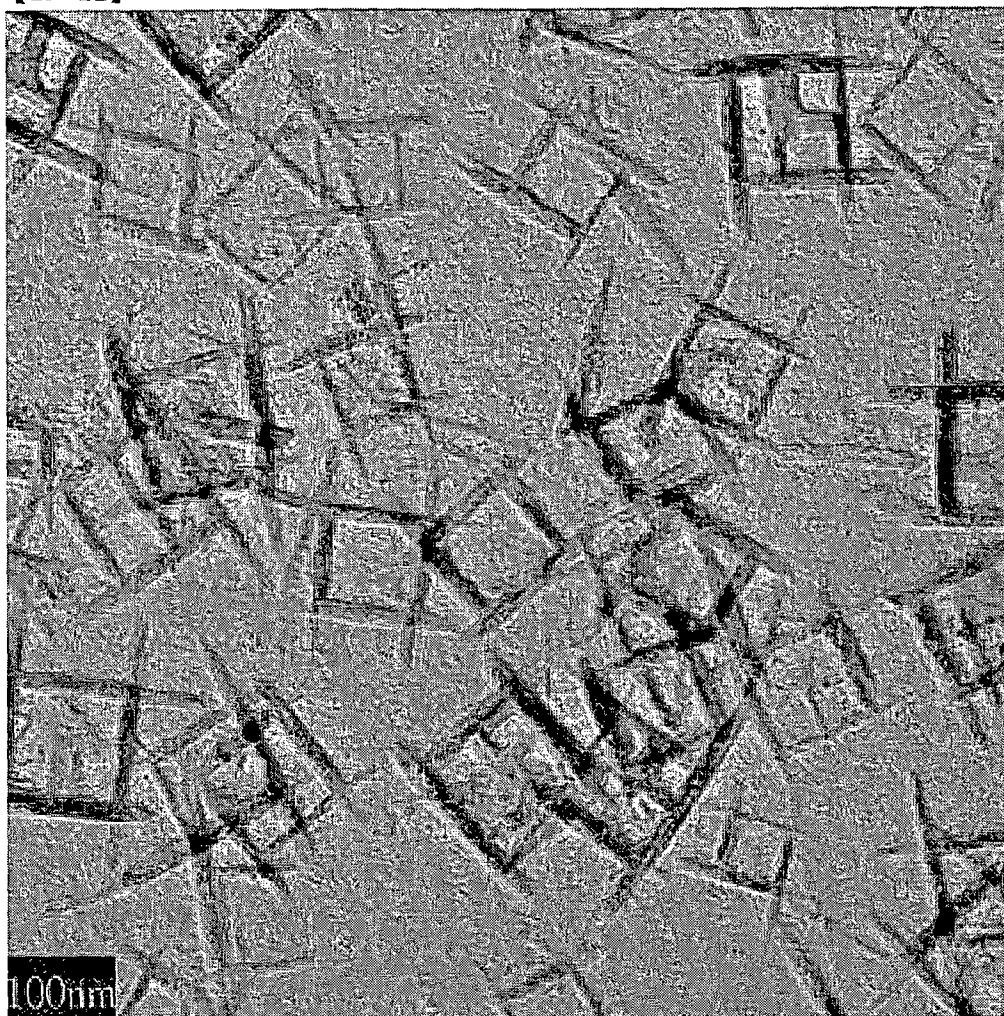
【도 9】



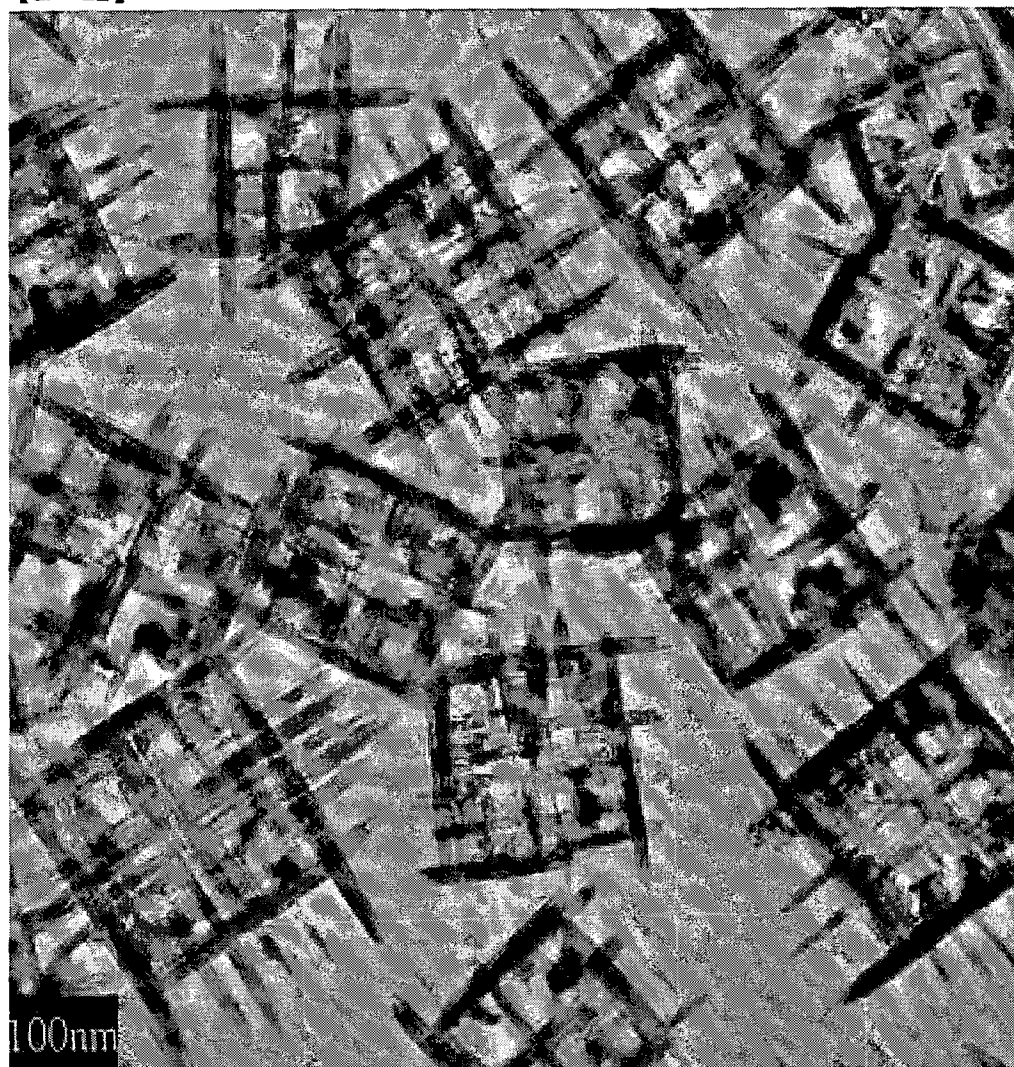
【도 10】



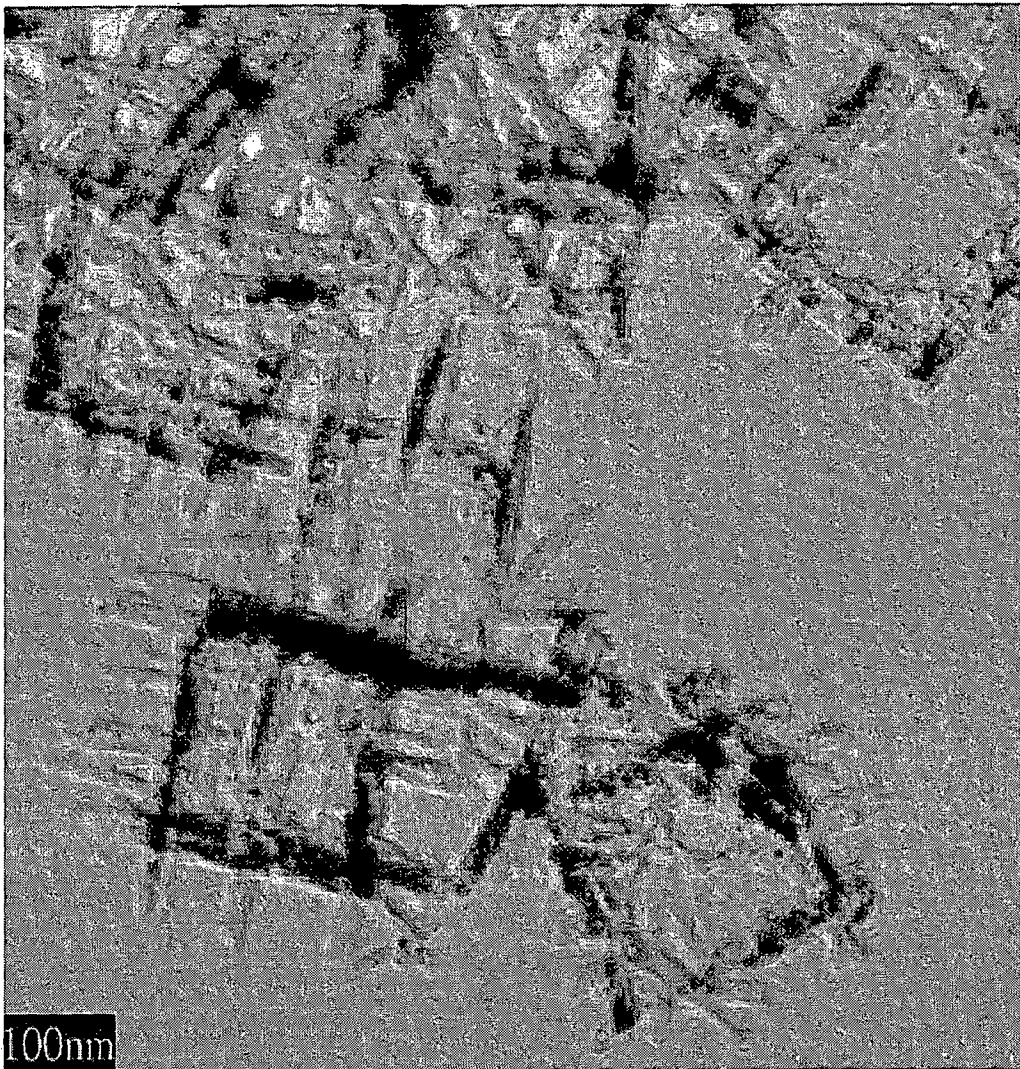
【도 11】



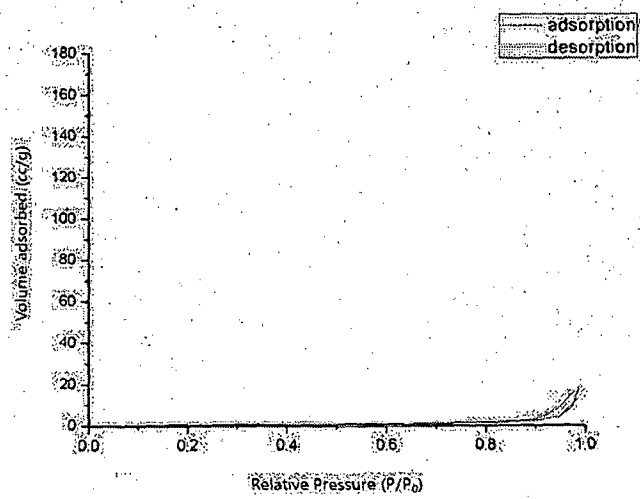
【도 12】



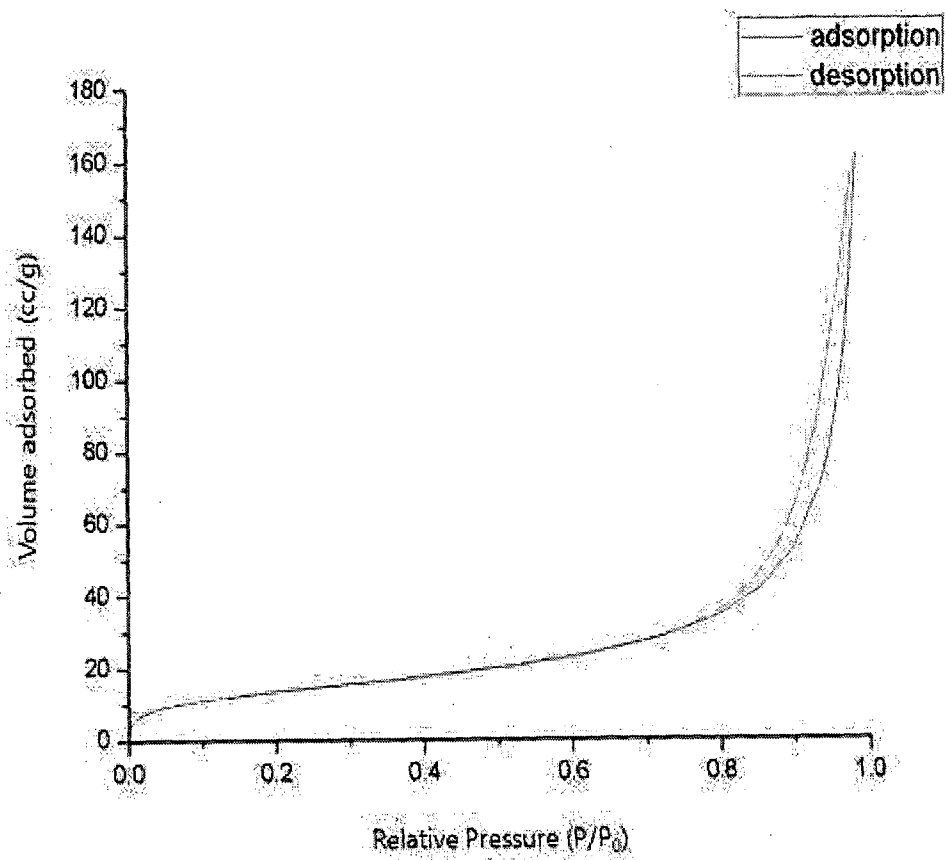
【도 13】



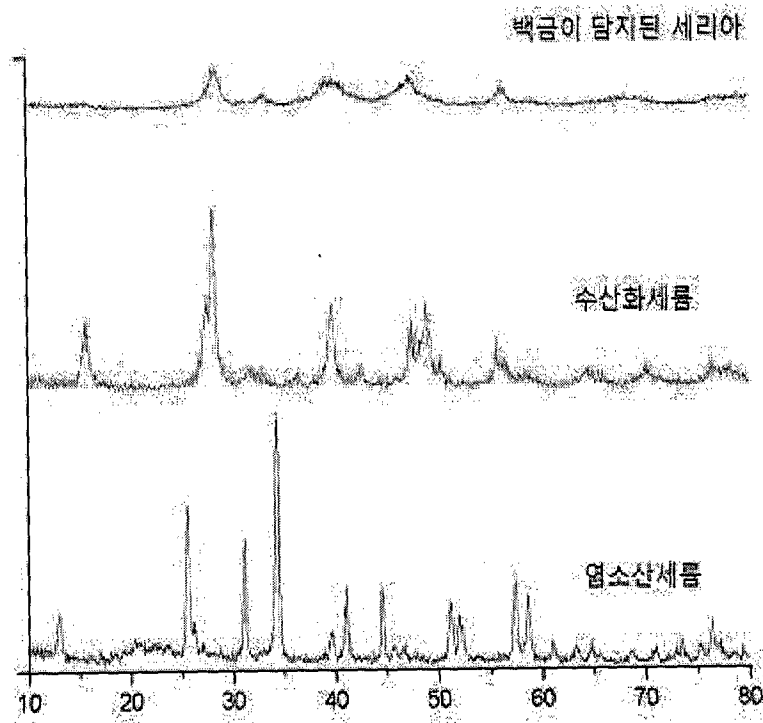
【도 14】



【도 15】



【도 16】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/006359**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C01F 17/00(2006.01)i, B82B 1/00(2006.01)i, B82B 3/00(2006.01)i, B82Y 40/00(2011.01)n***

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)

C01F 17/00; C01G 1/00; C09K 3/14; B01J 23/10; B01J 35/10; B82B 1/00; B82B 3/00; B82Y 40/00

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: ceria nano structure, cube, branch, hallow, alkylamine, cerium chloric acid, cerium chloride

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEN, G. et al., "Benign synthesis of ceria hollow nanocrystals by a template-free method", CrystEngComm, 2011, vol. 13, pages 2904-2908. See abstract; pages 2905-2906; scheme 1.	1-14
A	US 7867463 B2 (HYEON, T-H. et al.) 11 January 2011 See abstract; column 3, line 60-column 4, line 67; claim 1.	1-14
A	YANG, Z. et al., "Fabrication of Monodisperse CeO ₂ Hollow Spheres Assembled by Nano-octahedra", Crystal Growth & Design, 2010, vol. 10, no. 1, pages 291-295. See abstract; page 293; figure 4.	1-14
A	JP 2010-083741 A (MITSUI MINING & SMELTING CO LTD) 15 April 2010 See abstract; paragraphs [0015]-[0017].	1-14
A	ATHAWALE, A. A. et al., "Hydroxide directed routes to synthesize nanosized cubic ceria (CeO ₂)", Journal of Alloys and Compounds, 2009, vol. 484, pages 211-217. See abstract; page 214; table 2.	1-14
A	KR 10-0986941 B1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 12 October 2010 See abstract; claims 1, 9 and 10; figure 4.	1-14



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

08 NOVEMBER 2013 (08.11.2013)

Date of mailing of the international search report

08 NOVEMBER 2013 (08.11.2013)

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/KR2013/006359

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 7867463 B2	11/01/2011	CN 101282910 A EP 1945569 A1 EP 1945569 A4 JP 2009-511403 A KR 10-2007-0039450 A US 2007-0092423 A1 WO 2007-043774 A1	08/10/2008 23/07/2008 21/04/2010 19/03/2009 12/04/2007 26/04/2007 19/04/2007
JP 2010-083741 A	15/04/2010	TW 201014793 A WO 2010-038503 A1	16/04/2010 08/04/2010
KR 10-0986941 B1	12/10/2010	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01F 17/00(2006.01)i, B82B 1/00(2006.01)i, B82B 3/00(2006.01)i, B82Y 40/00(2011.01)n

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01F 17/00; C01G 1/00; C09K 3/14; B01J 23/10; B01J 35/10; B82B 1/00; B82B 3/00; B82Y 40/00

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: 세리아 나노구조체, 입방체, 가지, 중공, 알킬아민, 염소산세륨, 수산화세륨

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	CHEN, G. et al., "Benign synthesis of ceria hollow nanocrystals by a template-free method", CrystEngComm, 2011, Vol. 13, pages 2904-2908. 요약; 페이지 2905-2906; Scheme 1 참조.	1-14
A	US 7867463 B2 (HYEON, T-H. 외 1인) 2011. 01. 11 요약; 컬럼 3, 라인 60-컬럼 4, 라인 67; 청구항 1 참조.	1-14
A	YANG, Z. et al., "Fabrication of Monodisperse CeO ₂ Hollow Spheres Assembled by Nano-octahedra", Crystal Growth & Design, 2010, Vol. 10, No. 1, pages 291-295. 요약; 페이지 293; 도면 4 참조.	1-14
A	JP 2010-083741 A (MITSUI MINING & SMELTING CO LTD) 2010. 04. 15 요약; 문단 [0015]-[0017] 참조.	1-14
A	ATHAWALE, A. A. et al., "Hydroxide directed routes to synthesize nanosized cubic ceria (CeO ₂)", Journal of Alloys and Compounds, 2009, Vol. 484, pages 211-217. 요약; 페이지 214; Table 2 참조.	1-14
A	KR 10-0986941 B1 (한국과학기술원) 2010. 10. 12 요약; 청구항 1, 9, 10; 도면 4 참조.	1-14



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 특허문헌

“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

2013년 11월 08일 (08.11.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 11월 08일 (08.11.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-8647



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 7867463 B2	2011/01/11	CN 101282910 A EP 1945569 A1 EP 1945569 A4 JP 2009-511403 A KR 10-2007-0039450 A US 2007-0092423 A1 WO 2007-043774 A1	2008/10/08 2008/07/23 2010/04/21 2009/03/19 2007/04/12 2007/04/26 2007/04/19
JP 2010-083741 A	2010/04/15	TW 201014793 A WO 2010-038503 A1	2010/04/16 2010/04/08
KR 10-0986941 B1	2010/10/12	없음	