

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-536973

(P2017-536973A)

(43) 公表日 平成29年12月14日(2017.12.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 37/16 (2006.01)	B O 1 J 37/16	4 G 1 6 9
B O 1 J 37/02 (2006.01)	B O 1 J 37/02	3 O 1 Z 5 H O 1 8
B O 1 J 35/08 (2006.01)	B O 1 J 35/08	B
B O 1 J 23/89 (2006.01)	B O 1 J 23/89	M
H O 1 M 4/88 (2006.01)	H O 1 M 4/88	K
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 23 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-517251 (P2017-517251)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成27年11月4日 (2015.11.4)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドゥン ボーグ, ヨイーデロ 128
(85) 翻訳文提出日	平成29年4月18日 (2017.4.18)	(74) 代理人	110000877 龍華国際特許業務法人
(86) 国際出願番号	PCT/KR2015/011814	(72) 発明者	チョ、ジュン ヨン 大韓民国・ソウル・ヨンドゥンボーグ・ヨ イーデロ・128 エルジー・ケム・リミ テッド内
(87) 国際公開番号	W02016/072755	(72) 発明者	キム、サン フン 大韓民国・ソウル・ヨンドゥンボーグ・ヨ イーデロ・128 エルジー・ケム・リミ テッド内
(87) 国際公開日	平成28年5月12日 (2016.5.12)		
(31) 優先権主張番号	10-2014-0152440		
(32) 優先日	平成26年11月4日 (2014.11.4)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】担体ーナノ粒子複合体、その製造方法、及びこれを含む触媒

(57) 【要約】

本明細書は担体ーナノ粒子複合体、その製造方法、及びこれを含む触媒に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水溶性溶媒、第 1 金属の前駆体、第 2 金属の前駆体及び担体を含む第 1 溶液を形成するステップ、

前記第 1 溶液に第 1 還元剤を添加して、第 1 金属及び第 2 金属を含むコア部を形成するステップ、

前記第 1 溶液を形成するステップと前記コア部を形成するステップとの間に、前記第 1 溶液の pH を 8 以上に調節するステップ、

前記コア部の形成ステップ後、前記第 1 溶液に Pt 前駆体を添加して第 2 溶液を形成するステップ、

前記第 2 溶液に第 2 還元剤を添加して、前記コア部の表面の少なくとも一部に Pt を含むシェル部を形成するステップ、及び

前記第 2 溶液を形成するステップと前記シェル部を形成するステップとの間に、前記第 2 溶液の pH を 8 以上に調節するステップを含む、前記担体にコアシェルナノ粒子が担持された担体－ナノ粒子複合体の製造方法。

【請求項 2】

前記第 1 金属の前駆体及び前記第 2 金属の前駆体は互いに異なる遷移金属の前駆体であり、少なくとも一つは Pd 前駆体である、請求項 1 に記載の担体－ナノ粒子複合体の製造方法。

【請求項 3】

前記第 1 金属の前駆体及び前記第 2 金属の前駆体、及び前記 Pt 前駆体は水溶性金属塩である、請求項 1 または 2 に記載の担体－ナノ粒子複合体の製造方法。

【請求項 4】

前記第 1 金属は Pd であり、

前記第 2 金属はルテニウム (Ru)、モリブデン (Mo)、バナジウム (V)、タングステン (W)、コバルト (Co)、鉄 (Fe)、セレンウム (Se)、ニッケル (Ni)、ビスマス (Bi)、スズ (Sn)、クロム (Cr)、チタニウム (Ti)、金 (Au)、セリウム (Ce)、銀 (Ag) または銅 (Cu) である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の担体－ナノ粒子複合体の製造方法。

【請求項 5】

前記第 1 金属の前駆体は前記第 1 金属の硝酸化物 (Nitrate、 NO_3^-)、ハロゲン化物 (Halide)、水酸化物 (Hydroxide、 OH^-) または硫酸化物 (Sulfate、 SO_4^-) であり、

前記第 2 金属の前駆体は前記第 2 金属の硝酸化物 (Nitrate、 NO_3^-)、ハロゲン化物 (Halide)、水酸化物 (Hydroxide、 OH^-) または硫酸化物 (Sulfate、 SO_4^-) である、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の担体－ナノ粒子複合体の製造方法。

【請求項 6】

前記 Pt 前駆体は下記化学式 1 で表される、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の担体－ナノ粒子複合体の製造方法：

【化 1】



前記化学式 1 において、

A は (NH_3)、(CH_3NH_2) または (H_2O) であり、

B は 1 価の陰イオンであり、

m は 2、4 または 6 であり、

n は 1～7 のいずれか一つの整数である。

【請求項 7】

前記 B は NO_3^- 、 NO_2^- 、 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- または I^- である、請求

10

20

30

40

50

項 6 に記載の担体－ナノ粒子複合体の製造方法。

【請求項 8】

前記担体は炭素ベースの担体である、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の担体－ナノ粒子複合体の製造方法。

【請求項 9】

前記担体の表面の少なくとも一部は、窒素を含む官能基を 1 以上含む高分子電解質でコーティングされる、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の担体－ナノ粒子複合体の製造方法。

【請求項 10】

前記高分子電解質は、PAH (polyallylamine hydrochloride) 系物質または PEI (polyethylene imine) 系物質を含む、請求項 9 に記載の担体－ナノ粒子複合体の製造方法。 10

【請求項 11】

前記コア部を形成するステップは 0℃以上 100℃以下の温度で行われる、請求項 1 から 10 のいずれか 1 項に記載の担体－ナノ粒子複合体の製造方法。

【請求項 12】

前記シェル部を形成するステップは常温で行われる、請求項 1 から 11 のいずれか 1 項に記載の担体－ナノ粒子複合体の製造方法。

【請求項 13】

前記水溶性溶媒は水を含む、請求項 1 から 12 のいずれか 1 項に記載の担体－ナノ粒子複合体の製造方法。 20

【請求項 14】

前記第 1 溶液は安定化剤をさらに含む、請求項 1 から 13 のいずれか 1 項に記載の担体－ナノ粒子複合体の製造方法。

【請求項 15】

前記第 1 金属の前駆体と前記第 2 金属の前駆体のモル比は 1 : 1 ~ 1 : 3 である、請求項 1 から 14 のいずれか 1 項に記載の担体－ナノ粒子複合体の製造方法。

【請求項 16】

前記 Pt 前駆体のモル数は第 1 金属の前駆体のモル数の 0.5 倍 ~ 2 倍である、請求項 1 から 15 のいずれか 1 項に記載の担体－ナノ粒子複合体の製造方法。 30

【請求項 17】

請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の製造方法により製造された担体－ナノ粒子複合体。

【請求項 18】

2 種の互いに異なる遷移金属を含むコア部と前記コア部の表面の少なくとも一部に形成された Pt を含むシェル部とを含むコアシェルナノ粒子、及び前記コアシェルナノ粒子が担持された担体を含み、

前記担体の表面の少なくとも一部は窒素を含む官能基を 1 以上含む高分子電解質でコーティングされ、

少なくとも一つの前記コアシェルナノ粒子は前記担体の表面の窒素原子と結合される担体－ナノ粒子複合体。 40

【請求項 19】

前記高分子電解質は、PAH (polyallylamine hydrochloride) 系物質または PEI (polyethylene imine) 系物質を含む、請求項 18 に記載の担体－ナノ粒子複合体。

【請求項 20】

前記担体－ナノ粒子複合体の EDS ラインスキャンの結果、コアシェルナノ粒子の Pt の位置と高分子電解質の N の位置が重なる、請求項 18 または 19 に記載の担体－ナノ粒子複合体。

【請求項 21】

前記コアシェルナノ粒子の粒径は1 nm以上10 nm以下である、請求項18から20のいずれか1項に記載の担体－ナノ粒子複合体。

【請求項22】

前記コアシェルナノ粒子の含量は、前記担体－ナノ粒子複合体に対して20重量%以上50重量%以下である、請求項18から21のいずれか1項に記載の担体－ナノ粒子複合体。

【請求項23】

前記担体は炭素ベースの担体である、請求項18から22のいずれか1項に記載の担体－ナノ粒子複合体。

【請求項24】

請求項18～23のいずれか1項に記載の担体－ナノ粒子複合体を含む触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本明細書は2014年11月04日に韓国特許庁に提出された韓国特許出願第10-2014-0152440号の出願日の利益を主張し、その内容の全ては本明細書に含まれる。

【0002】

本明細書は担体－ナノ粒子複合体、その製造方法、及びこれを含む触媒に関する。

【背景技術】

【0003】

ナノ粒子はナノスケールの粒子大きさを有する粒子であり、電子遷移に必要なエネルギーが物質の大きさに応じて変化する量子閉じ込め効果 (quantum confinement effect) 及び広い比表面積によってバルク状態の物質とは全く異なる光学的、電気的、磁気的特性を示す。よって、このような性質のため、触媒分野、電気・磁気分野、光学分野、医学分野等における利用可能性に関する大いなる関心が集中してきた。ナノ粒子はバルクと分子の中間体であると言えるし、二つの方向における接近方法、すなわち、「Top-down」接近方法と「Bottom-up」接近方法の側面でナノ粒子の合成が可能である。

【0004】

金属ナノ粒子の合成方法には、溶液上で還元剤により金属イオンを還元させる方法、ガンマ線を用いた方法、電気化学的方法等があるが、従来の方法は、均一な大きさと形状を有するナノ粒子の合成が困難であるか、有機溶媒を用いることによって環境汚染、高費用 (high cost) 等が問題になるなど、色々な理由で高品質のナノ粒子の経済的な大量生産が困難であった。

【0005】

一方、[Nano Lett., 2011, 11(3), pp 919-926] には、金 (Au) をコアとし、白金 (Pt) をシェルとするコア－シェル粒子の製造方法が記載されているが、有機金属化合物である白金 (Pt)－アセチルアセトネート (acetylacetonate, Pt-(acac)₂) と有機溶媒を用いたコア－シェル粒子の製造方法が開示されているだけであって、環境汚染や高費用の問題を解決できるコア－シェル粒子の製造方法は記載されていない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本明細書は、前記問題点を克服できる担体－ナノ粒子複合体、その製造方法、及びこれを含む触媒を提供しようとする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本明細書の一実施態様は、水溶性溶媒、第1金属の前駆体、第2金属の前駆体及び担体

10

20

30

40

50

を含む第1溶液を形成するステップ、前記第1溶液に第1還元剤を添加して、第1金属及び第2金属を含むコア部を形成するステップ、前記第1溶液を形成するステップと前記コア部を形成するステップとの間に、前記第1溶液のpHを8以上に調節するステップ、前記コア部の形成ステップ後、前記第1溶液にPt前駆体を添加して第2溶液を形成するステップ、前記第2溶液に第2還元剤を添加して、前記コア部の表面の少なくとも一部にPtを含むシェル部を形成するステップ、及び前記第2溶液を形成するステップと前記シェル部を形成するステップとの間に、前記第2溶液のpHを8以上に調節するステップを含む、前記担体にコアシェルナノ粒子が担持された担体ナノ粒子複合体を提供する。

【0008】

本明細書の一実施態様は、前記製造方法により製造された担体ナノ粒子複合体を提供する。

10

【0009】

本明細書の一実施態様は、2種の互いに異なる遷移金属を含むコア部と前記コア部の表面の少なくとも一部に形成されたPtを含むシェル部とを含むコアシェルナノ粒子、及び前記コアシェルナノ粒子が担持された担体を含み、前記担体の表面の少なくとも一部は窒素を含む官能基を1以上含む高分子電解質でコーティングされ、少なくとも一つの前記コアシェルナノ粒子は前記担体の表面の窒素原子と結合される担体ナノ粒子複合体を提供する。

【0010】

本明細書の一実施態様は前記担体ナノ粒子複合体を含む触媒を提供する。

20

【発明の効果】

【0011】

本明細書の一実施態様による担体ナノ粒子複合体の製造方法は、環境汚染の危険性の大きい有機溶媒を用いず、水溶性溶媒を用いるので環境汚染がほばないという長所がある。

【0012】

本明細書の一実施態様による担体ナノ粒子複合体の製造方法は、100℃以下の低温雰囲気で行われ、安価で大量に製造できるという長所がある。

【0013】

本明細書の一実施態様による担体ナノ粒子複合体の製造方法は、界面活性剤を用いないため、製造工程中に有毒性物質の発生が少なく、安価で容易に担体ナノ粒子複合体を形成できるという長所がある。

30

【0014】

本明細書の一実施態様による担体ナノ粒子複合体は、均一な大きさのコアシェルナノ粒子が担体に均一に担持されて高い触媒活性を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】実施例1により製造された担体ナノ粒子複合体の透過電子顕微鏡(TEM)イメージを示すものである。

【図2】実施例1により製造された担体ナノ粒子複合体の透過電子顕微鏡(TEM)イメージを示すものである。

40

【図3】実施例1による担体ナノ粒子複合体のHADDF(High-Angle Annular Dark-Field)イメージを示すものである。

【図4】比較例1により製造された担体ナノ粒子複合体の透過電子顕微鏡(TEM)イメージを示すものである。

【図5】比較例2により製造された担体ナノ粒子複合体の透過電子顕微鏡(TEM)イメージを示すものである。

【図6】実施例1による担体ナノ粒子複合体のEDS(energy dispersive spectroscopy)ラインスキャン(line scanning)の結果を示すものである。

50

【図 7】実施例 1 及び比較例 1 による担体－ナノ粒子複合体の CV (cyclic voltammetry) を示すものである。

【図 8】実施例 1 及び比較例 1 による担体－ナノ粒子複合体の LSV (linear Sweep voltammetry) を示すものである。

【図 9】実施例 1 及び比較例 1 による担体－ナノ粒子複合体を含むシングルセル (single cell) の性能を測定した結果である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本明細書についてより詳細に説明する。

【0017】

本明細書において、ある部分がある構成要素を「含む」とする時、これは、特に反対の記載がない限り、他の構成要素を除くものではなく、他の構成要素をさらに含んでもよいことを意味する。

【0018】

本明細書の一実施態様は、水溶性溶媒、第 1 金属の前駆体、第 2 金属の前駆体及び担体を含む第 1 溶液を形成するステップ、前記第 1 溶液に第 1 還元剤を添加して、第 1 金属及び第 2 金属を含むコア部を形成するステップ、前記第 1 溶液を形成するステップと前記コア部を形成するステップとの間に、前記第 1 溶液の pH を 8 以上に調節するステップ、前記コア部の形成ステップ後、前記第 1 溶液に Pt 前駆体を添加して第 2 溶液を形成するステップ、前記第 2 溶液に第 2 還元剤を添加して、前記コア部の表面の少なくとも一部に Pt を含むシェル部を形成するステップ、及び前記第 2 溶液を形成するステップと前記シェル部を形成するステップとの間に、前記第 2 溶液の pH を 8 以上に調節するステップを含む、前記担体にコアシェルナノ粒子が担持された担体－ナノ粒子複合体の製造方法を提供する。

【0019】

本明細書の一実施態様によれば、前記コアシェルナノ粒子は、2 種の金属を含むコア部の表面の少なくとも一部に Pt を含むシェル部が備えられることができる。具体的には、本明細書の一実施態様によれば、前記コアシェルナノ粒子は、2 種の金属を含むコア部の表面の全体に Pt を含むシェル部が備えられることができる。

【0020】

本明細書の前駆体とは金属イオンを含む塩を意味する。前記前駆体は溶媒に解離して金属イオンを提供することができ、前記金属イオンは還元剤により還元されて前記コアシェルナノ粒子を構成する金属となることができる。

【0021】

本明細書の一実施態様によれば、前記第 1 溶液を形成するステップと前記コア部を形成するステップとの間に、前記第 1 溶液の pH を 8 以上に調節するステップをさらに含むことができる。具体的には、前記第 1 溶液の pH を 8 以上に調節するステップは pH を 8 以上 13 以下に調節するものであってもよい。より具体的には、前記第 1 溶液の pH を 8 以上に調節するステップは pH を 10 に調節するものであってもよい。

【0022】

前記第 1 溶液の pH を前記範囲に調節する場合、合成されるコア部の分散度に優れるという長所がある。

【0023】

本明細書の一実施態様によれば、前記第 2 溶液を形成するステップと前記シェル部を形成するステップとの間に、前記第 2 溶液の pH を 8 以上に調節するステップをさらに含むことができる。具体的には、前記第 2 溶液の pH を 8 以上に調節するステップは pH を 8 以上 13 以下に調節するものであってもよい。より具体的には、前記第 2 溶液の pH を 8 以上に調節するステップは pH を 10 に調節するものであってもよい。

【0024】

前記第 2 溶液の pH を前記範囲に調節する場合、前記コア部の表面が陰電荷を帯びて、

10

20

30

40

50

P t 前駆体が前記コア部の表面に容易に位置するようになってシェル部の形成が容易となる。

【0025】

本明細書の一実施態様によれば、前記pHを調節する過程は塩基溶液を添加して調節することができる。具体的には、水酸化ナトリウム(NaOH)、水酸化バリウム(Ba(OH)₂)、水酸化カリウム(KOH)、水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)及び水酸化リチウム(LiOH)からなる群より選択される塩基溶液を添加して調節することができる。

【0026】

本明細書の一実施態様によれば、前記第1金属の前駆体及び前記第2金属の前駆体は互いに異なる遷移金属の前駆体であり、少なくとも一つはPd前駆体であってもよい。

10

【0027】

本明細書の一実施態様によれば、前記第1金属の前駆体はPd前駆体であり、前記第2金属の前駆体はCo、Ni、Fe、またはCuの前駆体であってもよい。

【0028】

本明細書の一実施態様によれば、前記第1金属の前駆体及び前記第2金属の前駆体、及び前記Pt前駆体は水溶性金属塩であってもよい。

【0029】

具体的には、本明細書の一実施態様によれば、前記第1金属の前駆体及び前記第2金属の前駆体、及び前記Pt前駆体は水溶性溶媒内でイオン化されるものであってもよい。

20

【0030】

本明細書の一実施態様による製造方法は、水溶性溶媒及び水溶性金属塩を用いて製造するため、高温で還元するか熱分解する過程が必要でないという長所がある。具体的には、有機溶媒上でカルボニル系金属前駆体またはアセチルアセトネート系金属前駆体を用いてナノ粒子を製造する場合には、100℃を超過する高温の雰囲気下で還元する過程、熱分解する過程が必要となるという問題点がある。

【0031】

また、本明細書の一実施態様による製造方法は、相対的に安価で、毒性の少ない水溶性金属塩を用いるため、製造工程上発生する管理費用を節減することができる。

【0032】

30

本明細書の一実施態様によれば、前記第1金属はPdであり、前記第2金属はルテニウム(Ru)、モリブデン(Mo)、バナジウム(V)、タングステン(W)、コバルト(Co)、鉄(Fe)、セレンウム(Se)、ニッケル(Ni)、ビスマス(Bi)、スズ(Sn)、クロム(Cr)、チタニウム(Ti)、金(Au)、セリウム(Ce)、銀(Ag)または銅(Cu)であってもよい。

【0033】

本明細書の一実施態様によれば、前記第1金属の前駆体は前記第1金属の硝酸化物(Nitrate、NO₃⁻)、ハロゲン化物(Halide)、水酸化物(Hydroxide、OH⁻)または硫酸化物(Sulfate、SO₄⁻)であり、前記第2金属の前駆体は前記第2金属の硝酸化物(Nitrate、NO₃⁻)、ハロゲン化物(Halide)、水酸化物(Hydroxide、OH⁻)または硫酸化物(Sulfate、SO₄⁻)であってもよい。

40

【0034】

本明細書の一実施態様によれば、前記ハロゲン化物は塩化物(Chloride、Cl⁻)、臭化物(Bromide、Br⁻)またはヨウ化物(Iodide、I⁻)であってもよい。

【0035】

本明細書の一実施態様によれば、前記Pt前駆体は下記化学式1で表されるものであってもよい。

【化 1】



前記化学式 1 において、

A は (NH_3) 、 (CH_3NH_2) または (H_2O) であり、

B は 1 価の陰イオンであり、

m は 2、4 または 6 であり、

n は 1～7 のいずれか一つの整数である。

本明細書の一実施態様によれば、前記 B は NO_3^- 、 NO_2^- 、 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- または I^- であってもよい。

10

【0036】

本明細書の一実施態様によれば、前記 Pt 前駆体は $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ 、 $Pt(NH_3)_4Cl_2$ 、 $Pt(CH_3NH_2)_4(NO_3)_2$ 、 $Pt(CH_3NH_2)_4Cl_2$ 、 $Pt(H_2O)_4(NO_3)_2$ または $Pt(H_2O)_4Cl_2$ であってもよい。

【0037】

本明細書の一実施態様による製造方法は、ナノ粒子を担体に担持する過程が別途に必要でないという長所がある。具体的には、前記第 1 溶液は前記第 1 金属の前駆体、前記第 2 金属の前駆体及び前記担体を共に含めて one-pot 工程により担体-ナノ粒子複合体を製造するため、別途の担持過程が必要でない。上記のように、ナノ粒子の形成過程中、担体を共に含めて担体-ナノ粒子複合体を製造する場合、担体とナノ粒子間の付着力及び分散度に優れるという長所がある。

20

【0038】

担体とナノ粒子間の付着力に優れる場合、ナノ粒子と担体とのインタラクション (interaction) が良くなるため、耐久性が向上するという長所がある。また、担体上でナノ粒子の分散性に優れる場合、反応に参加できる活性点が多くなるので反応性が良くなるという効果がある。

【0039】

本明細書の一実施態様によれば、前記担体は炭素ベースの担体であってもよい。

【0040】

具体的には、本明細書の一実施態様によれば、前記炭素ベースの担体は、カーボンブラック、炭素ナノチューブ (CNT)、グラファイト (Graphite)、グラフェン (Graphene)、活性炭、メソポーラス炭素 (Mesoporous Carbon)、炭素繊維 (Carbon fiber) 及びカーボンナノワイヤ (Carbon nanowire) からなる群より選択される 1 種以上を含むことができる。

30

【0041】

本明細書の一実施態様によれば、前記担体の表面の少なくとも一部は、窒素を含む官能基を 1 以上含む高分子電解質でコーティングされたものであってもよい。

【0042】

本明細書の一実施態様によれば、前記窒素を含む官能基はアミン基またはイミン基であってもよい。

40

【0043】

本明細書の一実施態様によれば、前記高分子電解質は、直鎖もしくは分岐鎖の炭化水素鎖に少なくとも一つのアミン基またはイミン基が置換されたものであってもよい。

【0044】

本明細書の一実施態様によれば、少なくとも一つの前記コアシェルナノ粒子は、前記高分子電解質のアミン基と結合して前記炭素ベースの担体に担持されるものであってもよい。

【0045】

本明細書の前記高分子電解質とは電荷を有する高分子を意味する。具体的には、前記高分子電解質は電荷を有する合成高分子またはイオン交換樹脂等であってもよい。

50

【0046】

本明細書の一実施態様による担体－ナノ粒子複合体によれば、前記担体の表面の一領域にアミン基を含む高分子電解質をコーティングして、前記アミン基と前記コアシェルナノ粒子の結合を誘導することができる。それにより、前記コアシェルナノ粒子の固まり現象を緩和して、前記コアシェルナノ粒子の分散性を増大させることができる。

【0047】

本明細書の一実施態様によれば、前記高分子電解質は、PAH (polyallylamine hydrochloride) 系物質またはPEI (polyethyleneimine) 系物質を含むことができる。

【0048】

本明細書の一実施態様によれば、前記コア部を形成するステップは0℃以上100℃以下の温度で行われるものであってもよい。具体的には、前記コア部を形成するステップは50℃以上75℃以下の温度で行われるものであってもよい。

【0049】

本明細書の一実施態様によれば、前記シェル部を形成するステップは常温で行われるものであってもよい。

【0050】

前記常温とは、4℃～35℃の温度範囲、より具体的には15℃～28℃を意味する。

【0051】

本明細書の一実施態様による製造方法は、100℃以下の低温条件で行われるため、工程条件を合わせるために高費用が必要でないという長所がある。

【0052】

本明細書の一実施態様によれば、前記水溶性溶媒は水を含むことができる。具体的には、本明細書の一実施態様によれば、前記水溶性溶媒は、水または水とC₁－C₆のアルコールの混合物であってもよく、より具体的には水であってもよい。

【0053】

本明細書の一実施態様によれば、前記製造方法は界面活性剤を用いなくてもよい。

【0054】

前記製造方法は、溶媒として水を用い、界面活性剤を用いないため、費用の節減効果があって大量生産にも有利であるという長所があり、環境に優しい工程であるということにも長所がある。界面活性剤を用いる場合には、界面活性剤が粒子表面を囲むことになり、触媒反応に用いられる時に反応物の接近が容易でないという問題点があるため、界面活性剤を除去する後工程が必要となる。よって、界面活性剤を用いない場合、工程が単純化されて費用の節減効果があり、大量生産にも有利である。

【0055】

本明細書の一実施態様によれば、前記第1溶液は安定化剤をさらに含むことができる。

【0056】

本明細書の一実施態様によれば、前記安定化剤は、具体的には、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、クエン酸二ナトリウム及びクエン酸三ナトリウムからなる群より選択される一つまたは二つ以上を含むことができる。

【0057】

本明細書の一実施態様によれば、前記第1還元剤及び前記第2還元剤は、各々、標準還元が－0.23V以下の強い還元剤であり、且つ、溶解された金属イオンを還元させて金属粒子として析出させる還元力を有するものであれば、特に限定されない。

【0058】

本明細書の一実施態様によれば、前記第1還元剤及び第2還元剤は、各々、NaBH₄、NH₂NH₂、LiAlH₄及びLiBH₄からなる群より選択された少なくともいずれか一つであってもよい。

【0059】

弱い還元剤を用いる場合、反応速度が遅く、溶液の後続的な加熱が求められる等の点で

10

20

30

40

50

連続工程化が難しく、大量生産に問題がある。特に、弱い還元剤の一種であるエチレンジリコールを用いる場合、高い粘度による流れ速度の低下により連続工程における生産性が低いという問題点がある。

【0060】

本明細書の一実施態様によれば、前記第1金属の前駆体と前記第2金属の前駆体のモル比は1:1~1:3であってもよい。

【0061】

本明細書の一実施態様によれば、前記Pt前駆体のモル数は第1金属の前駆体のモル数の0.5倍~2倍であってもよい。

【0062】

本明細書の一実施態様は、前記製造方法により製造された担体-ナノ粒子複合体を提供する。具体的には、本明細書の一実施態様は、2種の互いに異なる遷移金属を含むコア部と前記コア部の表面の少なくとも一部に形成されたPtを含むシェル部とを含むコアシェルナノ粒子、及び前記コアシェルナノ粒子が担持された担体を含む、前記製造方法により製造された担体-ナノ粒子複合体を提供する。

【0063】

また、本明細書の一実施態様は、2種の互いに異なる遷移金属を含むコア部と前記コア部の表面の少なくとも一部に形成されたPtを含むシェル部とを含むコアシェルナノ粒子、及び前記コアシェルナノ粒子が担持された担体を含み、前記担体の表面の少なくとも一部は窒素を含む官能基を1以上含む高分子電解質でコーティングされ、少なくとも一つの前記コアシェルナノ粒子は前記担体の表面の窒素原子と結合される担体-ナノ粒子複合体を提供する。

【0064】

本明細書の一実施態様によれば、前記高分子電解質は、直鎖もしくは分岐鎖の炭化水素鎖に少なくとも一つのアミン基またはイミン基が置換されたものであってもよい。

【0065】

本明細書の一実施態様によれば、前記高分子電解質は、PAH (polyallylamine hydrochloride) 系物質またはPEI (polyethyleneimine) 系物質を含むことができる。

【0066】

本明細書の一実施態様によれば、少なくとも一つの前記コアシェルナノ粒子は、前記高分子電解質の窒素原子と結合して担体と結合されることができる。

【0067】

本明細書の一実施態様によれば、前記担体-ナノ粒子複合体のEDS (energy dispersive spectroscopy) ラインスキャンの結果、コアシェルナノ粒子のPtの位置と高分子電解質のNの位置が重なる。図6は、本明細書の実施例1によるEDS (energy dispersive spectroscopy) ラインスキャンの結果を示すものであって、コアシェルナノ粒子のPtと高分子電解質のNの位置が重なることを示す。具体的には、前記高分子電解質に含まれた各々のNが各々のコアシェルナノ粒子と結合して、コアシェルナノ粒子が担体に均一に分散されるようにすることができる。

【0068】

本明細書の一実施態様による担体-ナノ粒子複合体によれば、担体にコーティングされた高分子電解質のNとコアシェルナノ粒子が結合して、コアシェルナノ粒子が高い分散性をもって担体に担持され、コアシェルナノ粒子と担体の高い結合力を示すことを意味する。

【0069】

本明細書の一実施態様によれば、前記コアシェルナノ粒子の粒径は1nm以上10nm以下であってもよい。具体的には、本明細書の一実施態様によれば、前記コアシェルナノ粒子の粒径は3nm以上6nm以下であってもよい。

本明細書の一実施態様によれば、前記コアシェルナノ粒子の含量は前記担体－ナノ粒子複合体に対して20重量%以上50重量%以下であってもよい。

【0070】

本明細書の一実施態様による担体－ナノ粒子複合体において、前記担体及びナノ粒子は前述した通りである。

【0071】

本明細書の一実施態様は前記担体－ナノ粒子複合体を含む触媒を提供する。

【0072】

本明細書の一実施態様による担体－ナノ粒子複合体は、一般にナノ粒子が用いられる分野で従来のナノ粒子の代わりに用いられることができる。

10

【0073】

本明細書の一実施態様による担体－ナノ粒子複合体は、従来のナノ粒子に比べて、大きさが非常に小さく、比表面積がより広いため、従来のナノ粒子に比べて優れた活性を示すことができる。具体的には、本明細書の一実施態様による担体－ナノ粒子複合体は触媒分野に用いられることができる。

【実施例】

【0074】

以下、本明細書を具体的に説明するために実施例を挙げて詳細に説明する。但し、本明細書による実施例は色々な他の形態に変形されてもよく、本明細書の範囲が下記で記述する実施例に限定されるものではない。本明細書の実施例は当業界で平均的な知識を有する者に本明細書をより完全に説明するために提供されるものである。

20

【0075】

〔実施例1〕

第1金属の前駆体として K_2PdCl_4 0.03mmol、第2金属の前駆体として $CoCl_2$ 0.09mmol、クエン酸三ナトリウム(trisodium citrate) 0.45mmol及びPAH(polyallylamine hydrochloride)で処理したカーボン10mgを蒸留水20mlに添加して第1溶液を製造した。前記第1溶液のpHを10に調節し、一定時間攪拌した。そして、前記第1溶液を70℃にまで昇温させた後、還元剤として $NaBH_4$ を添加してPdとCoを含むコア部を形成した。2時間の攪拌後、常温に冷却させ、前記第1溶液にPt前駆体として $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ 0.03mmolを添加して第2溶液を製造し、前記2溶液のpHを10に調節した後に一定時間攪拌した。その後、常温状態で還元剤として $NaBH_4$ を添加してPtを含むシェル部を形成させた後、蒸留水で洗浄し乾燥して担体－ナノ粒子複合体を製造した。

30

【0076】

前記実施例1により製造された担体－ナノ粒子複合体のTEMイメージは図1及び図2に示す。

【0077】

図1及び図2によれば、前記実施例1により製造された担体－ナノ粒子複合体は、3nm～6nmの粒径を有したコアシェルナノ粒子が担体に均一に分布していることを確認することができる。

40

【0078】

また、図3は、実施例1による担体－ナノ粒子複合体のHADF(High-Angle Annular Dark-Field)イメージを示すものである。

【0079】

図3によれば、HADFにおいて原子番号の高いPtはPdに比べて明るく表されるところ、実施例1による担体－ナノ粒子複合体のナノ粒子はPtを含むシェル部を含むコアシェルナノ粒子であることを確認することができる。

【0080】

また、実施例1による担体－ナノ粒子複合体のコアシェルナノ粒子の成分比は、Ptが

50

25. 1 wt %、Pdが14.43 wt %、そしてCoが2.45 wt %であった。前記成分比の分析はICP装置を使って行った。

【0081】

図6は、実施例1による担体－ナノ粒子複合体のEDS (energy dispersive spectroscopy) ラインスキャンニング (line scanning) の結果を示すものである。図6において、担体に担持されたナノ粒子領域の元素分布を見てみると、Nが共に備えられていることが分かる。これは、担体にコーティングされたPAHのNが各々のナノ粒子と結合してナノ粒子が担体に均一に分散していると分析される。さらに、Nとナノ粒子の結合によってナノ粒子と担体間の結合力がより強くなる効果も発生する。

10

【0082】

〔比較例1〕

第1溶液のpHを2.7に調節したことを除いては、実施例1と同様の方法により担体－ナノ粒子複合体を製造した。

【0083】

前記比較例1により製造された担体－ナノ粒子複合体のTEMイメージは図4に示す。

【0084】

図4によれば、コア部の形成時にpHを酸性に調節する場合、担体に位置するコア部が凝集して形成されることを確認することができる。

【0085】

20

〔比較例2〕

第1溶液のpHを7に調節したことを除いては、実施例1と同様の方法により担体－ナノ粒子複合体を製造した。

【0086】

前記比較例2により製造された担体－ナノ粒子複合体のTEMイメージは図5に示す。

【0087】

図5によれば、前記参考例1よりは良好な分散度を示しているが、ナノ粒子が一部凝集したことを観察することができる。

【0088】

よって、コア部の形成時に酸または中性の条件よりは塩基条件で処理するのがより高い分散度を示すことが分かる。

30

【0089】

<適用例>

前記実施例1により製造された担体－ナノ粒子複合体を燃料電池の空気極用電極触媒に適用した。燃料電池の触媒評価はハーフセル (Half Cell) システムで行われた。電極は3－電極 (3-electrode) システム、すなわち、基準電極 (reference electrode)、対電極 (counter electrode) 及び作用電極 (working electrode) を用い、基準電極はAg/AgClであり、電解質は0.5 M硫酸溶液または0.1 M過塩素酸溶液を用いた。

【0090】

40

触媒の表面を洗浄 (cleaning) するためにサイクリック・ボルタンメトリー (Cyclic Voltammetry) によって-0.2 Vから1.0 Vまで15～20回スキャン (scan) し、スキャンレート (scan rate) は20 mV/sであった。

【0091】

触媒インクは、触媒2 mgと5 %ナフィオン (nafion) 8 μ l、EtOH 1.6 ml、H₂O 0.4 mlを混合して超音波洗浄器で1時間分散させて製造した後、20 μ lをRDE電極にコーティングして乾燥させた。電極上にコーティングされた触媒の量は約20 μ gであった。電極の面積は0.196 cm²であった。

【0092】

50

0.1 M過塩素酸溶液を純粋酸素で30分間バブリング (bubbling) した後、NHE (normal hydrogen electrode) 基準に0.9 Vから0.4 Vまで負 (negative) の方向から正 (positive) の方向に循環し、スキャンレート (scan rate) は20 mV/sであり、電極の循環 (rotating) 速度は1600~2500 RPMで進行した。

【0093】

図7は、実施例1及び比較例1による担体-ナノ粒子複合体のCV (cyclic voltammetry) を示すものである。具体的には、図7は、ハーフセルにおいて電極における水素吸脱着 (0 V~0.4 V) とPtの酸化還元ピーク (0.6 V~1.0 V) を観察することができ、水素吸脱着ピークの面積を用いてECSAを計算することができる。

10

【0094】

図8は、実施例1及び比較例1による担体-ナノ粒子複合体のLSV (linear Sweep voltammetry) を示すものである。具体的には、図8は、ハーフセルの酸化還元反応のみを観察するためのものであって、グラフが高い電位に移動するほど還元反応がより容易に起こることを意味し、実施例1による担体-ナノ粒子複合体の場合、常用の触媒1に比べて同一の電流密度においてより高い電位を示すため、優れた触媒活性を示すことが分かる。

【0095】

触媒は、20 wt %及び46 wt %のPt/C (炭素担持Pt) 常用の触媒と前記実施例1により製造された担体-ナノ粒子複合体を用いて、ORR (oxygen reduction reaction) 活性を測定した。前記ORR活性の結果は下記表1の通りである。

20

【0096】

【表1】

@0.8V	実施例1 (25% Pt)	常用の触媒1 (20% Pt)	常用の触媒2 (46% Pt)
ECSA (m ² /g Pt)	107.0	78.4	71.9
Mass Activity (A/g Pt)	40.8	21.7	16.25
Mass Activity (A/g metal)	24.6	21.7	16.25

30

【0097】

前記表1によれば、Pt含量を基準にした時、実施例1による担体-ナノ粒子複合体は常用の触媒に比べて、0.8 Vにおける質量当たりの活性は2倍近く高かった。また、全体メタル含量を基準にした時には、実施例1による担体-ナノ粒子複合体は常用の触媒に比べて高い程度の結果が出た。

40

【0098】

また、電気化学的な活性表面積 (ECSA; electrochemically active surface area) はPt含量を基準にして常用の触媒に比べて35%優れることを確認することができる。このような結果は、Ptがコア部の表面に薄くシェル部を形成したため、Pt質量当たりの表面積がPt粒子よりさらに広く形成されてPt質量当たりの活性が優れることを意味する。

【0099】

図9は、実施例1及び比較例1による担体-ナノ粒子複合体を電極触媒として含むシン

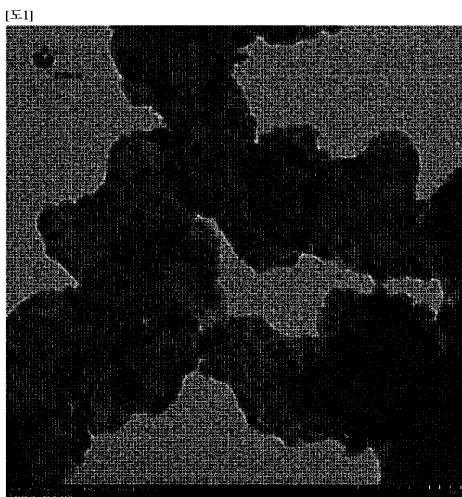
50

グルセル (single cell) の性能を測定した結果である。この時、膜電極接合体の大きさは $2.5\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$ であり、 H_2 / Air を 100% 加湿条件で供給し、 80°C 雰囲気でシングルセル (single cell) の性能を測定し、実施例 1 による担体－ナノ粒子複合体の単位面積当たりの Pt と Pd の質量の和は $0.2\text{ mg} / \text{cm}^2$ であった。

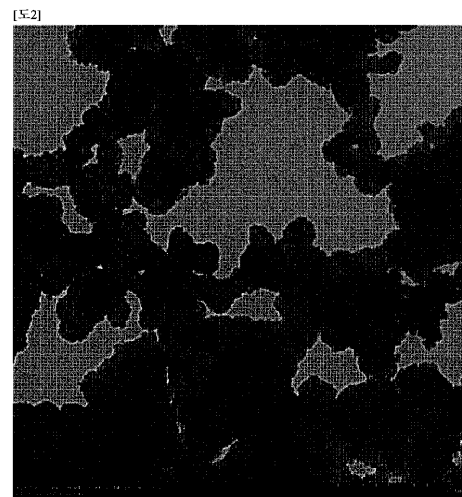
【0100】

図 9 の結果から分かるように、実施例 1 による担体－ナノ粒子複合体を電極触媒として含むシングルセルの性能は、比較例 1 による担体－ナノ粒子複合体を電極触媒として含むシングルセルに比べて優れた性能を示すことを確認することができる。

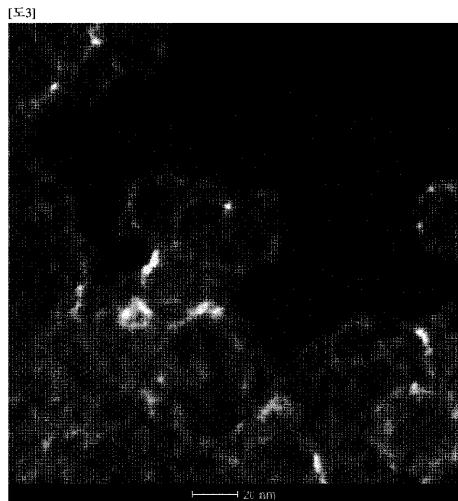
【図 1】



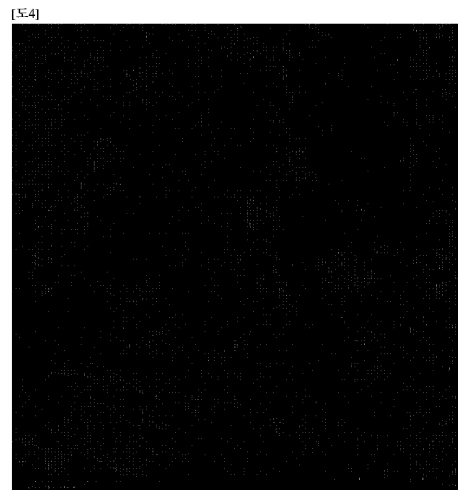
【図 2】



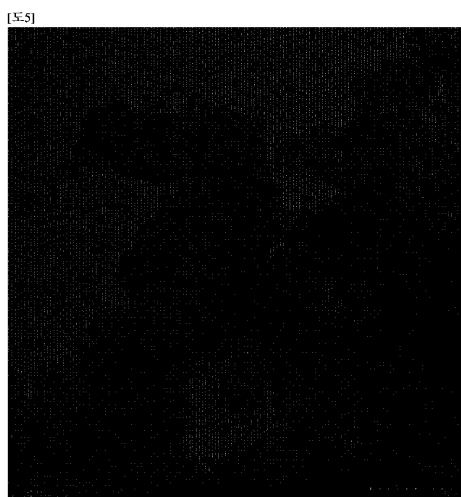
【図 3】



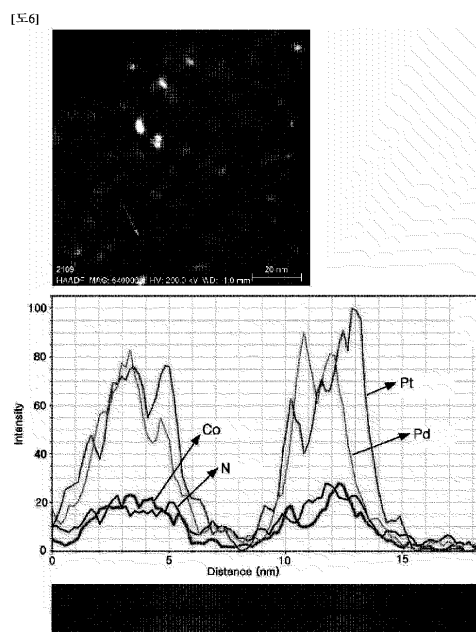
【図 4】



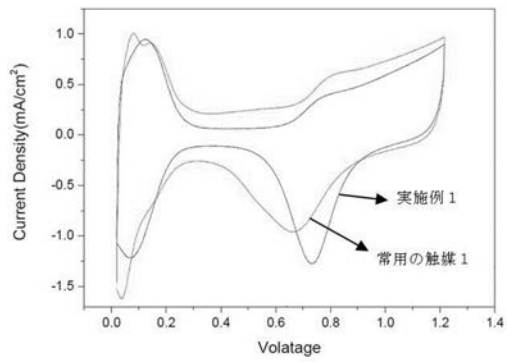
【図 5】



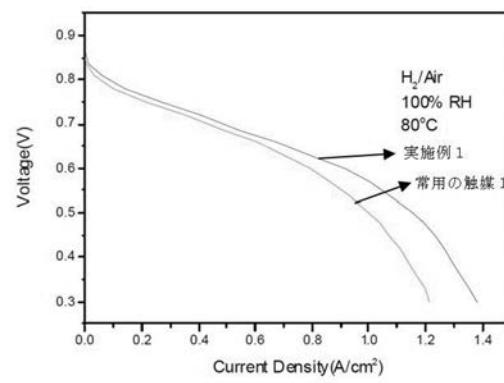
【図 6】



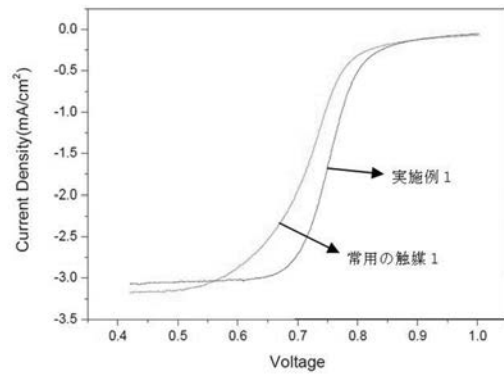
【図 7】



【図 9】



【図 8】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/011814

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B01J 37/02(2006.01)i, B01J 37/12(2006.01)i, B01J 23/38(2006.01)i, B01J 23/42(2006.01)i, B01J 35/00(2006.01)i, B01J 13/02(2006.01)i, H01M 4/86(2006.01)i</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) B01J 37/02; B01J 13/00; B01J 23/42; B01J 37/12; B01J 23/38; B01J 35/00; B01J 13/02; H01M 4/86 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: carrier-nanoparticle composite, core-shell, Pd, Co, Pt, NaBH ₄ reducing agent, aqueous solution, PAH, PEI		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WANG, Deli et al., "Facile Synthesis of Carbon-Supported Pd-Co Core-Shell Nanoparticles as Oxygen Reduction Electrocatalysts and Their Enhanced Activity and Stability with Monolayer Pt Decoration," Chemistry of Materials, 2012, vol. 424, pages 2274-2281 See abstract; page 2275, left column, lines 13-27; page 2275, left column, lines 37-44; page 2276, right column, lines 1-5; and figures 1, 3, S1, S5.	17
Y		18-24
A		1-16
Y	ZHANG, Sheng et al., "Carbon Nanotubes Decorated with Pt Nanoparticles via Electrostatic Selfassembly: A Highly Active Oxygen Reduction Electrocatalyst," Journal of Materials Chemistry, 2010, vol. 20, pages 2826-2830 See abstract; page 2827, left column, lines 30-53; and page 2827, right column, lines 17-31.	18-24
A	KR 10-2013-0126472 A (LG CHEM, LTD.) 20 November 2013 See paragraphs [0030], [0031], [0062] and [0069].	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 "I" 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 16 MARCH 2016 (16.03.2016)		Date of mailing of the international search report 16 MARCH 2016 (16.03.2016)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korea 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

International application No.

PCT/KR2015/011814

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WANG, Deli et al., "Pt-Decorated PdCo at Pd/C Core-Shell Nanoparticles with Enhanced Stability and Electrocatalytic Activity for the Oxygen Reduction Reaction," Journal of the American Chemical Society, 2010, vol. 132, pages 17664-17666 See abstract; and figure 1.	1-24
A	WANG, Rongfang et al., "Carbon Supported Pt-shell Modified PdCo-core with Electrocatalyst for Methanol Oxidation," International Journal of Hydrogen Energy, 2010, vol. 35, pages 10081-10086 See abstract; and figure 1.	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/011814

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
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	16/09/2014
		US 2015-0333336 A1	19/11/2015
		WO 2013-168912 A1	14/11/2013

국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2015/011814

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B01J 37/02(2006.01)i, B01J 37/12(2006.01)i, B01J 23/38(2006.01)i, B01J 23/42(2006.01)i, B01J 35/00(2006.01)i, B01J 13/02(2006.01)i, H01M 4/86(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01J 37/02; B01J 13/00; B01J 23/42; B01J 37/12; B01J 23/38; B01J 35/00; B01J 13/02; H01M 4/86		
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: 담체-나노입자 복합체, 코어-셸, Pd, Co, Pt, NaBH ₄ 환원제, 수용성 용액, PAH, PEI		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WANG, DELI 등, "Facile synthesis of carbon-supported Pd-Co core-shell nanoparticles as oxygen reduction electrocatalysts and their enhanced activity and stability with monolayer Pt decoration," Chemistry of Materials, 2012, 424권, 페이지 2274-2281 요약; 페이지 2275, 왼쪽 컬럼, 라인 13-27; 페이지 2275, 왼쪽 컬럼, 라인 37-44; 페이지 2276, 오른쪽 컬럼, 라인 1-5; 및 도면 1, 3, S1, S5 참조.	17
Y		18-24
A		1-16
Y	ZHANG, SHENG 등, "Carbon nanotubes decorated with Pt nanoparticles via electrostatic selfassembly: a highly active oxygen reduction electrocatalyst," Journal of Materials Chemistry, 2010, 20권, 페이지 2826-2830 요약; 페이지 2827, 왼쪽 컬럼, 라인 30-53; 및 페이지 2827, 오른쪽 컬럼, 라인 17-31 참조.	18-24
A	KR 10-2013-0126472 A (주식회사 엘지화학) 2013.11.20 단락 [0030], [0031], [0062] 및 [0069] 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 "B" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가진 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2016년 03월 16일 (16.03.2016)		국제조사보고서 발송일 2016년 03월 16일 (16.03.2016)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 조한솔 전화번호 +82-42-481-5580

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제 조사 보고서

국제출원번호

PCT/KR2015/011814

C (계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WANG, DELI 등, "Pt-decorated PdCo at Pd/C core-shell nanoparticles with enhanced stability and electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction," Journal of the American Chemical Society, 2010, 132권, 페이지 17664-17666 요약; 및 도면 1 참조.	1-24
A	WANG, RONGFANG 등, "Carbon supported Pt-shell modified PdCo-core with electrocatalyst for methanol oxidation," International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35권, 페이지 10081-10086 요약; 및 도면 1 참조.	1-24

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지의 계속) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/011814

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0126472 A	2013/11/20	CN 104220168 A	2014/12/17
		EP 2810714 A1	2014/12/10
		EP 2810714 A4	2015/10/21
		JP 2015-515365 A	2015/05/28
		KR 10-1443518 B1	2014/09/16
		US 2015-0333336 A1	2015/11/19
		WO 2013-168912 A1	2013/11/14

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)	
H O 1 M	4/92	(2006.01)	H O 1 M	4/92	
H O 1 M	4/86	(2006.01)	H O 1 M	4/86	M
			H O 1 M	4/86	B

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

(72)発明者 ファン、ギョ ヒュン
大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨイーデロ・1 2 8 エルジー・ケム・リミテッド内

(72)発明者 キム、クァンヒュン
大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨイーデロ・1 2 8 エルジー・ケム・リミテッド内

(72)発明者 チョイ、ラン
大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨイーデロ・1 2 8 エルジー・ケム・リミテッド内

Fターム(参考) 4G169 AA03 AA08 AA09 AA12 BA08C BA21C BA22C BB02A BB02B BC67A
BC67B BC72A BC72B BC75A BC75B CC32 EA02Y EA04Y EB18X EC28
FA02 FB23 FB45 FC04 FC07 FC08 FC09
5H018 AS03 EE02 EE03 EE05 EE11 EE17 HH01 HH05 HH08