

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 6월 6일 (06.06.2019)



(10) 국제공개번호
WO 2019/107693 A1

(51) 국제특허분류:

B01J 37/02 (2006.01) *B01J 23/42* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 23/75* (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) *H01M 4/86* (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01) *H01M 4/92* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/007665

(22) 국제출원일: 2018년 7월 5일 (05.07.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

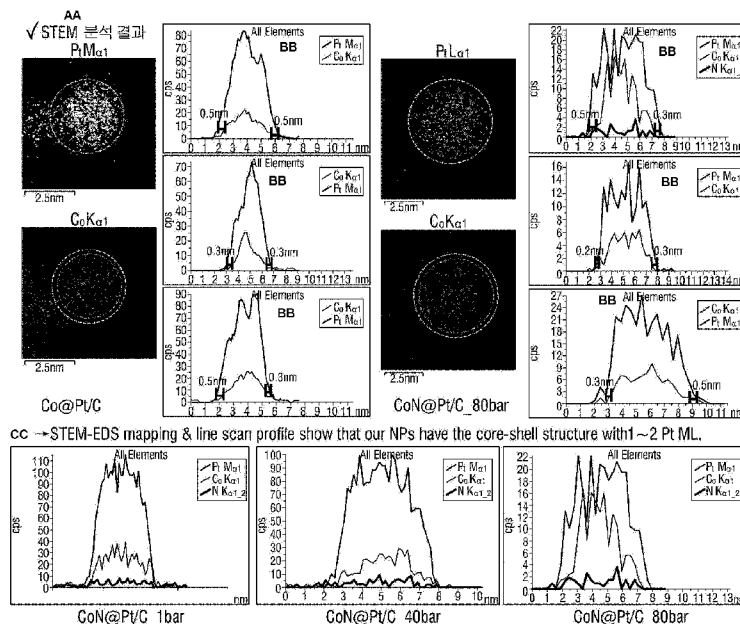
10-2017-0162255 2017년 11월 29일 (29.11.2017) KR
10-2017-0162256 2017년 11월 29일 (29.11.2017) KR

(71) 출원인: 한국에너지기술연구원 (**KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH**) [KR/KR]; 34129 대전시 유성구 가정로 152, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 박구곤 (**PARK, Gu-gon**); 34049 대전시 유성구 엑스포로 448, 304동 1402호, Daejeon (KR). 이은직 (**LEE, Eun-jik**); 34116 대전시 유성구 신성로84번길 43-14, Daejeon (KR). 박동철 (**PARK, Dong-chul**); 35205 대전시 서구 청사로 281, 206동 1402호, Daejeon (KR). 임성대 (**YIM, Sung-dae**); 34130 대전시 유성구 대덕대로541번길 68, 106-602, Daejeon (KR). 김창수 (**KIM, Chang-soo**); 22310 인천시 중구 홍예문로 73-2, Incheon (KR). 이원용 (**LEE, Won-yong**); 34022 대전시 유성구 배울2로 114, 1102-802, Daejeon (KR). 양태현 (**YANG, Tae-hyun**); 34120 대전시 유성구 가정로89번길 28-2, 401호, Daejeon (KR). 박석희 (**PARK, Seok-hee**); 34049 대전시 유성구 엑스포로 448, 304동 1403호, Daejeon (KR). 김민진 (**KIM, Min-jin**); 34069 대전시 유성구 반석동로 33,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING GASEOUS-NITRIDATION TREATED OR LIQUID-NITRIDATION TREATED CORE-SHELL CATALYST

(54) 발명의 명칭: 기상 질화 또는 액상 질화 처리된 코어-셸 촉매의 제조방법



AA ... STEM analysis result
BB ... All elements
CC ... STEM-EDS mapping and line scan profile show that our NPs have core-shell structure with 1~2 Pt ML.

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a gaseous- or liquid-nitridation treated core-shell catalyst and, more specifically, to a method for preparing a gaseous- or liquid-nitridation treated core-shell catalyst comprising the steps of: nitridation-treating a transition metal precursor core and noble metal precursor shell particles in the presence of a gaseous nitrogen source; or forming a transition metal precursor core and noble metal precursor shell particles, by means of a liquid nitrogen source, and at the same time allowing the nitrogen source to bond with the transition metal precursor and thus allowing nitridation treatment. Therefore, the present invention allows a high nitrogen content in the core and thus enables a prepared catalyst to have excellent durability, a small average particle size and high degree of dispersion and uniformity, and thus to be suitable for the fuel cell field.

[다음 쪽 계속]



Daejeon (KR). 손영준 (SOHN, Young-jun); 34049 대전시 유성구 엑스포로 448, 304동 803호, Daejeon (KR). 배병찬 (BAE, Byung-chan); 34049 대전시 유성구 엑스포로 448, 402동 204호, Daejeon (KR). 김승곤 (KIM, Seung-gon); 34127 대전시 유성구 죽동로 39, 207동 301호, Daejeon (KR). 신동원 (SHIN, Dong-won); 30150 세종시 보람동로 13, 603동 302호, Sejong (KR). 오환영 (OH, Hwan-yeong); 34185 대전시 유성구 온천북로33번길 22-4, 1007호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 아이퍼스 (IPUS PATENT & LAW FIRM); 06178 서울시 강남구 삼성로86길 7, 삼성빌딩 3층, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 기상 또는 액상 질화 처리된 코어-셸 촉매의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 전이금속 전구체 코어와 귀금속 전구체 셸 입자를 가스상의 질소원 하에서 질화처리하는 단계를 포함하거나, 액상의 질소원을 사용하여 전이금속 전구체 코어와 귀금속 전구체 셸 입자를 형성하면서 동시에 질소원이 전이금속 전구체와 결합하여 질화처리되는 단계를 포함함으로써, 코어에 질소함량이 높아 제조된 촉매의 내구성이 우수하면서 평균입자의 크기가 작고 분산도 및 균일성이 높아 연료전지 분야에 적합한 기상 또는 액상 질화 처리된 코어-셸 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 기상 질화 또는 액상 질화 처리된 코어-셸 촉매의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 기상 또는 액상 환경에서 질화 처리된 코어-셸 촉매의 제조방법에 대한 것으로, 보다 구체적으로는 기상 또는 액상에서 코어에 질소 원소를 포함함으로써 촉매의 내구성 및 전기화학적 성능이 향상된 코어-셸 촉매의 제조방법에 대한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 차세대 에너지원으로 각광받고 있는 연료전지(Fuel cell)는 연료의 산화/환원에 의해 발생하는 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시키는 장치로써, 최근 전기 자동차와 같은 수송용 및 가정에서의 전원 공급용 미래형 전기 동력으로 기대되고 있다. 연료전지에서의 전극 반응은 음극에서의 수소 산화 반응과 양극에서의 산소 환원 반응으로 구성되는데, 고분자 전해질 연료전지(Polymer electrolyte membrane fuel cell) 등 저온에서 구동되는 연료전지 시스템에서 이들 전기화학반응이 실제 원활히 일어나기 위해서는 반응속도가 효과적으로 증가되어야 한다.
- [3] 상기와 같은 이유로 종래 연료전지 시스템에서는 귀금속 촉매인 백금(Pt)이 필연적으로 사용되어 왔다. 하지만, 백금 촉매는 우수한 에너지 변환 효율을 보임에도 불구하고, 가격이 매우 비싸고 매장량이 제한되어 있기 때문에 연료전지의 보급화에 문제시 될 수 있다. 특히, 고효율이면서도 저비용인 신규한 전기적 촉매의 필요성은 PEMFC(Polymer electrolyte membrane fuel cell; 폴리머 전해질막 연료 전지)와 연관된 문제 중 가장 시급한 것이었다. 상기 장애 인자를 해결하고 연료전지의 상용화를 촉진하기 위하여, 최근 들어 현재의 탄소 지지체에 지지된 백금 전극을 대체하기 위하여, 합금 나노입자 및 코어-셸 나노입자 등 복수의 구성요소를 포함하는 나노입자(Multi-component nanoparticle)들이 연구되었다. 이러한 방법은 합성이 번거롭고 경제적이지 못하며, 입자의 크기의 불가피한 증가 및 촉매 활성을 가지는 표면적의 소실이라는 단점이 있다. 특히, 전이금속 기반의 코어와 백금 기반의 셸로 구성하여 백금 촉매와 비교하여 촉매의 성능 저하를 최소화하는 기술이 개발되었으나, 이 경우, 촉매의 내구성 저하로 촉매의 내구 연한이 제한되는 단점이 있고, 이를 개선하기 위하여 질소를 주입하는 기술에 있어서도 코어 부분에 주입되는 질소의 함량에 한계를 나타내었다. 또한, 종래 기술에서는 코어 제조 후, 상기 코어에 질소를 추가하고 셸을 코팅하는 순서로 제조가 진행되어 코어와 셸의 제조가 연속적으로 이루어지지 않아 셸 두께가 균일하지 못하고, 제조과정이 복잡하고 많은 시간이 소요된다는 단점을 가지고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 이에 본 발명에서는 상기의 문제점을 개선하기 위하여, 비귀금속계 코어와 백금 셸로 구성되면서 특히 촉매의 내구 연한이 개선된 코어-셸 촉매에 대한 간단하고 효율적인 제조방법을 제시하는 것에 목적을 두고 있다.
- [5] 이를 위하여, 종래 기술 대비 코어에 높은 함량의 질소를 함유시킬 수 있는 코어-셸 촉매의 제조방법을 제시하는 것에 목적을 두고 있다.
- [6] 또한, 본 발명에 따른 코어-셸 촉매 제조방법에서는 코어에 질소가 포함되면서도 촉매의 평균 입경이 증가하지 않고, 코어와 셸의 균일도가 개선될 수 있는 코어-셸 촉매의 제조방법을 제시하는 것에 목적을 두고 있다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명에 따른 기상 질화 처리된 코어-셸 촉매 제조방법은 환원성 용매, 귀금속 전구체, 전이금속 전구체 및 탄소지지체를 포함하는 용액에 초음파를 조사하여, 상기 초음파의 조사로 인해 공동(cavity)이 형성되고 증기압 차이로 인하여 전이금속 전구체 코어와 귀금속 전구체 셸 입자를 형성하는 단계; 및
- [8] 상기 전이금속 전구체 코어와 귀금속 전구체 셸 입자를, 가스상의 질소원 하에서 250 내지 550°C의 온도와 1 내지 120bar의 압력조건으로 질화처리하여 상기 전이금속 50 내지 90몰에 대하여 질소원자가 10 내지 50몰비를 유지하도록 하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [9] 여기에서, 상기 가스상의 질소원은 암모니아인 것을 특징으로 하며, 상기 기상 질화 처리된 코어-셸 촉매의 평균입경은 5.0nm이하인 것을 특징으로 한다.
- [10] 상기 기상 질화 처리된 코어-셸 촉매 제조방법에서 상기 환원성 용매는 130°C 이상의 온도에서 환원력을 가지는 용매인 것을 특징으로 하며, 상기 탄소 지지체는 다공성 탄소 지지체인 것을 특징으로 한다.
- [11] 또한, 본 발명에 따른 액상 질화 처리된 코어-셸 촉매 제조방법은 액상의 질소원, 환원성 용매, 귀금속 전구체, 상기 귀금속 전구체에 전이금속 전구체 및 탄소지지체를 포함하는 용액에 초음파를 조사하여, 상기 초음파의 조사로 인해 공동(cavity)이 형성되고 증기압 차이로 인하여 전이금속 전구체 코어와 귀금속 전구체 셸 입자를 형성하면서, 동시에 질소원이 전이금속 전구체와 결합하여 질화처리되는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [12] 여기에서, 상기 액상 질화 처리된 코어-셸 촉매는 50 내지 90몰에 대하여 질소원자가 10 내지 50몰비를 유지하는 것을 특징으로 한다.
- [13] 상기 액상 질화 처리된 코어-셸 촉매 제조방법에서 상기 액상의 질소원은 우레아인 것을 특징으로 하며, 상기 액상 질화 처리된 코어-셸 촉매의 평균입경은 4.0nm이하인 것을 특징으로 한다.
- [14] 상기 액상 질화 처리된 코어-셸 촉매 제조방법에서 상기 환원성 용매는 130°C 이상의 온도에서 환원력을 가지는 용매인 것을 특징으로 한다.

- [15] 상기 액상 질화 처리된 코어-셸 촉매 제조방법에서 상기 탄소 지지체는 다공성 탄소 지지체인 것을 특징으로 하며, 상기 코어-셸 촉매는 코발트 코어와 백금 셸인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [16] 본 발명에 따른 기상 또는 액상 조건에서 질화 처리하여 제조된 코어-셸 촉매는 코어에 질소함량이 높아 제조된 촉매의 내구성이 우수하면서 평균입자의 크기가 작고 분산도 및 균일성이 높은 효과가 있다.
- [17] 또한, 본 발명에 따른 기상 또는 액상 조건에서 질화 처리하여 제조된 코어-셸 촉매는 생산 공정이 용이하여 대량으로 수득할 수 있는 효과가 있다.
- [18] 따라서, 본 발명의 코어-셸 촉매는 산소 환원 반응 효율을 갖는 전극 촉매로 적용 시 연료 전지의 상용화에 기여도가 높을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [19] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3 및 비교예 2에서 제조된 코어-셸 촉매의 STEM-EDS 사진이고,
- [20] 도 2는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 코어-셸 촉매의 XRD사진이고,
- [21] 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3 및 비교예 2에서 제조된 코어-셸 촉매의 크기, 입자 균일도 및 분산도를 나타낸 것이고,
- [22] 도 4는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3 및 비교예 2에서 제조된 코어-셸 촉매의 단위면적당 활성과 질량당 활성을 나타낸 것이고,
- [23] 도 5는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3 및 비교예 2에서 제조된 코어-셸 촉매의 전기화학적 활성 표면적(ECSA, electrochemically active surface area)을 나타낸 것이다.
- [24] 도 6은 본 발명에 따른 실시예 4 내지 6에서 제조된 코어-셸 촉매의 STEM-EDS 사진이고,
- [25] 도 7은 본 발명에 따른 실시예 4 내지 6 및 비교예 1에서 제조된 코어-셸 촉매의 XRD사진이고,
- [26] 도 8은 본 발명에 따른 실시예 4 내지 6 및 비교예 2에서 제조된 코어-셸 촉매의 크기, 입자 균일도 및 분산도를 나타낸 것이고,
- [27] 도 9는 본 발명에 따른 실시예 4 내지 6 및 비교예 2에서 제조된 코어-셸 촉매의 단위면적당 활성과 질량당 활성을 나타낸 것이고,
- [28] 도 10은 본 발명에 따른 실시예 4 내지 6 및 비교예 2에서 제조된 코어-셸 촉매의 전기화학적 활성 표면적(ECSA, electrochemically active surface area)을 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [29] 본 발명은 기상 또는 액상 질화 처리에 의해 내구성 및 전기화학적 성능이 향상된 코어-셸 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

[30]

[31] 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[32] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 하나의 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들은 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[33]

[34] 이하 본 발명에 따른 기상 질화 처리된 코어-셸 촉매의 제조방법을 단계별로 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

[35] 먼저, 환원성 용매, 귀금속 전구체, 전이금속 전구체 및 탄소지지체를 포함하는 용액에 초음파를 조사한다. 상기 초음파의 고주파 진동(oscillation)은 공동(cavity) 내에 버블을 발생시키며, 이로 인해 진동(oscillatory) 성장이 이루어지고, 최종적으로 특정 규모에 도달한 후에 공동이 폭발된다. 초음파 조사에 의해 야기되는 이와 같은 일련의 과정을 일컬어 '음향 공동현상 메커니즘 (acoustics cavitation mechanism)'이라 한다. 상기 음향 공동현상 메커니즘의 마지막 단계에서 일어나는 공동 폭발에 의하여 약 5000K에 달하는 거대한 열에너지를 유발할 수 있으며, 그 소멸은 10^{-6} 초 정도의 매우 짧은 시간 내에 이루어진다.

[36] 초음파 조사를 접목하는 화학 반응에서의 반응물이 상이한 증기압을 가지는 둘 또는 그 이상의 물질인 경우, 상기 둘 또는 그 이상의 반응물이 초음파의 고주파 진동에 의하여 버블로 증발되는 속도가 상이하게 되며, 이를 이용하여 반응 결과물의 구조적, 전기화학적 특징을 조절할 수 있다. 예를 들어, 둘 이상의 금속 전구체를 반응물로서 이용하고 초음파를 조사하여 상기 둘 이상의 금속을 포함하는 나노입자를 제조할 경우, 상기 둘 이상의 금속 전구체의 증기압 차이에 따라 상기 나노입자 내에서의 상기 둘 이상의 금속 원소의 분포를 조절할 수 있다. 일례로 상기 나노입자 내에서 증기압이 낮은 금속 전구체는 셸 부분에 위치하도록 하고 증기압이 높은 금속 전구체는 코어 부분에 위치하도록 하여, 원소 분포가 조절된 코어/셸 구조의 나노입자를 수득할 수 있다.

[37] 상기 환원성 용매는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 수분 및 산소원을 가지지 않는 유기물이 사용될 수 있으며, 구체적으로 70°C 이상의 온도에서 환원력을 가지는 용매일 수 있으며, 보다 구체적으로 70°C 내지 약 400°C의 온도에서 환원력을 가지는 것으로 예를 들면 디-에틸렌 글리콜, 트리-에틸렌 글리콜 및 폴리-에틸렌 글리콜로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 에틸렌 글리콜류일 수 있다. 이러한 환원성 용매는 초음파 처리에 의해 형성되는 공동 내에서 반응물인 금속 전구체를 환원시키는 역할을 하고, 높은

끓는점을 유지하여 공동의 생성과 소멸이 생기는 외부 액상환경을 형성하는 역할을 한다.

- [38] 상기 귀금속 전구체는 그 증기압이 전이금속 전구체의 증기압에 비하여 낮고, 전이금속 시드(seed) 입자 형성 및 크기 증가 이후 갈바닉 치환반응에 기여할 수 있는 것을 사용할 수 있다. 구체적으로 상기 귀금속 전구체는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 귀금속의 아세틸아세토네이트 전구체, 귀금속의 헥사플루오로아세틸아세토네이트 전구체, 및 귀금속의 펜타플루오로아세틸아세토네이트 전구체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [39] 상기 전이금속 전구체는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 니켈, 코발트, 철, 구리 및 망간의 전구체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 전이금속 전구체는 일례로 전이금속의 아세틸아세토네이트 전구체, 및 전이금속의 헥사플루오로아세틸아세토네이트 전구체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 이러한 전이금속 전구체는 높은 증기압에 의하여 빠르게 휘발되고 초음파에 의한 공동에 빠르게 포획되게 되며, 이에 따라 반응 생성물인 코어-셸 구조에서 전이금속이 코어 부분에 위치할 수 있다.
- [40] 상기 탄소 지지체는 코어-셸 촉매의 지지체로 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것이면 특별히 한정하지는 않는다. 일례로 다공성 탄소 지지체를 사용할 수 있다. 다공성 탄소 지지체를 사용하는 경우 넓은 표면적에 의하여 보다 많은 양의 코어/셸 구조의 나노입자를 효율적으로 지지할 수 있다.
- [41] 이외에도 코어/셸 구조의 나노입자를 지지할 수 있는 금속 산화물 등이 사용될 수 있다.
- [42] 상기 반응은 초음파 조사에 의해 발생하는 열에 의해 반응온도가 70 내지 220 °C 유지될 수 있다. 즉, 별도의 가열 없이 상기 초음파 조사로 인해 발생하는 열에 의하여 자연스럽게 형성된다.
- [43] 본 발명에 따라 상기 초음파를 조사하면 공동(cavity)이 형성되고, 증기압 차이로 인하여 상기 전이금속 전구체가 상기 귀금속 전구체보다 먼저 상기 공동에 포획되어 코어를 형성한다. 구체적으로 상기 전이금속 전구체가 상기 귀금속 전구체에 비하여 먼저 휘발되어 상기 초음파의 조사로 인해 형성되는 공동에 먼저 포획된다. 이후에 상기 코어 상에 상기 귀금속 전구체가 증착되어 셸을 형성한다.
- [44] 본 발명에 따른 코어-셸 촉매는 코어 부분에 전이금속을 위치시켜 전극 촉매의 단가를 낮추고, 셸 부분에 위치하는 백금, 팔라듐 등의 귀금속이 위치하여 안정성이 높아 전극 촉매의 수명을 연장할 수 있다. 예를 들면 코어-셸 촉매는 코발트 코어와 백금 셸, 니켈 코어와 백금 셸일 수 있다.
- [45] 다음으로, 상기 전이금속 전구체 코어와 귀금속 전구체 셸 입자를, 가스상의 질소원 하에서 250 내지 550 °C의 온도와 1 내지 120 bar의 압력조건으로 질화

처리하여 기상 질화 처리된 코어-셸 촉매를 제조한다.

- [46] 상기 가스상의 질소원은 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 예를 들면 암모니아가 사용될 수 있다. 이러한 기상 질화 처리에 의해 전이금속 코어에 질소원자가 위치하게 되어, 촉매의 내구성을 향상시키게 된다. 상기 질화 처리 온도가 250°C 미만이면 충분한 질화 효과를 기대할 수 없으며 550°C를 초과하는 경우에는 코어물질과 셸사이의 합금화로 경계가 모호해져 코어-셸 형상을 유지하지 못 하는 현상이 발생할 수 있다.
- [47] 또한, 상기 압력이 1 bar 미만이면 일정량 이상 질소를 코어에 도입할 수 없으며, 120bar를 초과하는 경우에는 전극촉매의 산소환원반응에 대한 활성을 저하시키는 요인이 될 수 있다.
- [48] 이러한 기상 질화 처리에 의해 상기 전이금속 50 내지 90몰에 대하여 질소원자가 10 내지 50몰비를 유지하게 된다.
- [49] 또한, 본 발명에 따라 상기 기상 질화 처리된 코어-셸 촉매의 평균입경은 5.0nm 이하이고, 단위면적당 활성(specific activity) 백금 단일금속 전극촉매 대비 향상되며, 질량 활성은 백금 단일금속 전극촉매와 동등 수준을 유지한다.
- [50]
- [51] 한편, 이하 본 발명에 따른 액상 질화 처리된 코어-셸 촉매의 제조방법을 단계별로 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.
- [52] 먼저, 액상의 질소원, 환원성 용매, 귀금속 전구체, 전이금속 전구체 및 탄소지지체를 포함하는 용액에 초음파를 조사한다. 상기 초음파의 고주파 진동(oscillation)은 공동(cavity) 내에 버블을 발생시키며, 이로 인해 진동(oscillatory) 성장이 이루어지고, 최종적으로 특정 규모에 도달한 후에 공동이 폭발된다. 초음파 조사에 의해 야기되는 이와 같은 일련의 과정을 일컬어 '음향 공동현상 메커니즘(acoustics cavitation mechanism)'이라 한다. 상기 음향 공동현상 메커니즘의 마지막 단계에서 일어나는 공동 폭발에 의하여 약 5000K에 달하는 거대한 열에너지를 유발할 수 있으며, 그 소멸은 10⁻⁶초 정도의 매우 짧은 시간 내에 이루어진다. 초음파 조사를 접목하는 화학 반응에서의 반응물이 상이한 증기압을 가지는 둘 또는 그 이상의 물질인 경우, 상기 둘 또는 그 이상의 반응물이 초음파의 고주파 진동에 의하여 버블로 증발되는 속도가 상이하게 되며, 이를 이용하여 반응 결과물의 구조적, 전기화학적 특징을 조절할 수 있다. 예를 들어, 둘 이상의 금속 전구체를 반응물로서 이용하고 초음파를 조사하여 상기 둘 이상의 금속을 포함하는 나노입자를 제조할 경우, 상기 둘 이상의 금속 전구체의 증기압 차이에 따라 상기 나노입자 내에서의 상기 둘 이상의 금속 원소의 분포를 조절할 수 있다. 예를 들어, 상기 나노입자 내에서 증기압이 낮은 금속 전구체는 셸 부분에 위치하도록 하고 증기압이 높은 금속 전구체는 코어 부분에 위치하도록 하여, 원소 분포가 조절된 코어/셸 구조의 나노입자를 수득할 수 있다. 상기 액상의 질소원은 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 예를 들면 우레아가 사용될 수

있다. 이러한 액상의 질소원을 이용한 질화 처리에 의해 전이금속 코어에 질소원자가 위치하게 되어, 촉매의 내구성을 향상시키게 된다. 상기 액상의 질소원은 초음파가 조사되는 동안 열분해 또는 가수분해되어 암모니아가 발생하고, 반응 초기에 형성되어 있던 전이금속 씨드와 반응하여 질화처리된 후 상기 질화처리된 전이금속이 코어를 형성한다.

- [53] 상기 환원성 용매는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 수분 및 산소원을 가지지 않는 유기물이 사용될 수 있으며, 구체적으로 70°C 이상의 온도에서 환원력을 가지는 용매일 수 있으며, 구체적으로 70°C 내지 400°C의 온도에서 환원력을 가지는 것으로 예를 들면 디-에틸렌 글리콜, 트리-에틸렌 글리콜 및 폴리-에틸렌 글리콜로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 에틸렌 글리콜류일 수 있다. 이러한 환원성 용매는 초음파 처리에 의해 형성되는 공동 내에서 반응물인 금속 전구체를 환원시키는 역할을 한다,
- [54] 상기 귀금속 전구체는 그 증기압이 전이금속 전구체의 증기압에 비하여 낮고, 전이금속 시드(seed) 입자 형성 및 크기 증가 이후 갈바닉 치환반응에 기여할 수 있는 것을 사용할 수 있다. 구체적으로 상기 귀금속 전구체는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 귀금속의 아세틸아세토네이트 전구체, 귀금속의 헥사플루오로아세틸아세토네이트 전구체, 및 귀금속의 펜타플루오로아세틸아세토네이트 전구체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [55] 상기 전이금속 전구체는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 니켈, 코발트, 철 및 망간의 전구체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 전이금속 전구체는 일례로 전이금속의 아세틸아세토네이트 전구체, 및 전이금속의 헥사플루오로아세틸아세토네이트 전구체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 이러한 전이금속 전구체는 높은 증기압에 의하여 빠르게 휘발되고 초음파에 의한 공동에 빠르게 포획되게 되며, 이에 따라 반응 생성물인 코어-셸 구조에서 전이금속이 코어 부분에 위치할 수 있다.
- [56] 상기 탄소 지지체는 코어-셸 촉매의 지지체로 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것이면 특별히 한정하지는 않는다. 일례로 다공성 탄소 지지체를 사용할 수 있다. 다공성 탄소 지지체를 사용하는 경우 넓은 표면적에 의하여 보다 많은 양의 코어/셸 구조 나노입자를 효율적으로 지지할 수 있다.
- [57] 이외에도 코어/셸 구조의 나노입자를 지지할 수 있는 금속 산화물 등이 사용될 수 있다.
- [58] 상기 반응은 초음파 조사에 의해 발생하는 열에 의해 반응온도가 70 내지 220°C 유지될 수 있다. 즉, 별도의 가열 없이 상기 초음파 조사로 인해 발생하는 열에 의하여 자연스럽게 형성된다.
- [59] 본 발명에 따라 상기 초음파를 조사하면 공동(cavity)이 형성되고, 증기압 차이로 인하여 상기 전이금속 전구체가 상기 귀금속 전구체보다 먼저 상기

공동에 포획되어 코어를 형성한다. 구체적으로 상기 전이금속 전구체가 상기 귀금속 전구체에 비하여 먼저 휘발되어 상기 초음파의 조사로 인해 형성되는 공동에 먼저 포획된다. 이후에 상기 코어 상에 상기 귀금속 전구체가 증착되어 셸을 형성한다.

[60] 본 발명에 따른 코어-셸 촉매는 코어 부분에 전이금속을 위치시켜 전극 촉매의 단가를 낮추고, 셸 부분에 위치하는 백금, 팔라듐 등의 귀금속이 위치하여 안정성이 높아 전극 촉매의 수명을 연장할 수 있다. 예를 들면 코어-셸 촉매는 코발트 코어와 백금 셸, 니켈 코어와 백금 셸일 수 있다.

[61] 또한, 본 발명에 따라 액상 질화 처리된 코어-셸 촉매는 상기 전이금속 50 내지 90몰에 대하여 질소원자가 10 내지 50몰비를 유지하게 된다.

[62] 또한, 본 발명에 따라 상기 액상 질화 처리된 코어-셸 촉매의 평균입경은 4.0nm 이하이고, 단위면적당 활성(specific activity) 백금 단일금속 전극촉매 대비 향상되며, 질량 활성은 백금 단일금속 전극촉매와 동등 수준을 유지한다.

[63]

[64] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[65]

[66] <기상 질화 처리>

[67] 실시예 1

[68] 환원성 용매인 에틸렌글리콜에 백금 아세틸아세토네이트(Aldrich) 용액, 코발트 아세틸아세토네이트(Aldrich) 용액, 및 다공성 탄소 지지체(Vulcan XC72)를 첨가하였으며, 그 상태에서 고강도 초음파 프로브(Sonic and Materials, model VC-500, amplitude 30%, 13 mm solidprobe, 20 kHz)에 의해 아르곤 분위기 하 150°C 이상의 고온에서 3 시간 동안 초음파를 조사하였다. 상기 반응 온도는, 초음파에 의해 발생하는 열과 열 소실 속도의 균형에 의해서 자연스럽게 조절되었다. 초음파 조사 결과 수득된 고체 생성물은 정제 및 에탄올 수세되었으며, 진공 분위기 하에서 건조되었다. 이후에 상기 제조된 고체 생성물에 510°C의 온도와 1bar의 압력조건에서 가스상의 NH_3 를 처리하여 코어-셸 촉매($\text{CoN}_x\text{@Pt/C}$)를 제조하였다.

[69]

[70] 실시예 2

[71] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 1bar 대신에 40bar의 압력조건에서 가스상의 NH_3 를 처리하여 코어-셸 촉매($\text{CoN}_x\text{@Pt/C}$)를 제조하였다.

[72]

[73] 실시예 3

[74] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 1bar 대신에 80bar의 압력조건에서

가스상의 NH_3 를 처리하여 코어-셸 촉매($\text{CoN}_x\text{@Pt/C}$)를 제조하였다.

[75]

[76] <액상 질화 처리>

[77] 실시예 4

[78] 환원성 용매인 에틸렌글리콜에 질소원인 우레아, 백금 아세틸아세토네이트(Aldrich) 용액, 코발트 아세틸아세토네이트(Aldrich) 용액, 및 다공성 탄소 지지체(Vulcan XC72)를 첨가하였으며, 그 상태에서 고강도 초음파 프로브(Sonic and Materials, model VC-500, amplitude 30%, 13 mm solidprobe, 20 kHz)에 의해 아르곤 분위기 하 150°C 의 고온에서 3 시간 동안 초음파를 조사하였다. 이때, 상기 우레아는 에틸렌글리콜에 대하여 0.01중량% 사용하였다. 상기 반응 온도는, 초음파에 의해 발생하는 열과 열 소실 속도의 균형에 의해서 자연스럽게 조절되었다. 초음파 조사 결과 수득된 고체 생성물은 정제 및 에탄올 수세되었으며, 진공 분위기 하에서 건조하여 코어-셸 촉매($\text{CoN}_x\text{@Pt/C}$)를 제조하였다.

[79]

[80] 실시예 5

[81] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 우레아는 에틸렌글리콜에 대하여 0.03중량% 사용하여 코어-셸 촉매($\text{CoN}_x\text{@Pt/C}$)를 제조하였다.

[82]

[83] 실시예 6

[84] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 우레아는 에틸렌글리콜에 대하여 0.05중량% 사용하여 코어-셸 촉매($\text{CoN}_x\text{@Pt/C}$)를 제조하였다.

[85]

[86] 비교예 1

[87] Pt/C의 상용 촉매(Johnson Matthey사, HiSpec4000제품)

[88]

[89] 비교예 2

[90] 환원성 용매인 에틸렌글리콜에 백금 아세틸아세토네이트(Aldrich) 용액, 코발트 아세틸아세토네이트(Aldrich) 용액, 및 다공성 탄소 지지체(Vulcan XC72)를 첨가하였으며, 그 상태에서 고강도 초음파 프로브(Sonic and Materials, model VC-500, amplitude 30%, 13 mm solidprobe, 20 kHz)에 의해 아르곤 분위기 하 150°C 이상의 고온에서 3 시간 동안 초음파를 조사하였다. 상기 반응 온도는, 초음파에 의해 발생하는 열과 열 소실 속도의 균형에 의해서 자연스럽게 조절되었다. 초음파 조사 결과 수득된 고체 생성물은 정제 및 에탄올 수세되었으며, 진공 분위기 하에서 건조하여 코어-셸 촉매(Co@Pt/C)를 제조하였다.

[91]

[92] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3 및 비교예 2에서 제조된 코어-셸 촉매의

STEM-EDS 사진으로, 실시예 1 내지 3의 촉매가 명확하게 1~2 층의 백금셸(0.3-0.5nm)를 가지고 있음을 확인하였다.

[93] 하기 표 1 및 도 2는 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 촉매의 구조분석 결과를 나타낸 것이다.

[94] [표1]

구분	몰비		Pt-Pt 사이의 거리	N 함량(중량%)
	Co	N		
실시예 1	89.5	10.5	0.2717	0.15
실시예 2	72.3	27.7	0.2726	0.60
실시예 3	58.9	41.1	0.2743	0.99
비교예 1	-	-	0.2780	-
비교예 2	-	-	0.2713	-

[95] 도 3은 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 2에서 제조된 코어-셸 촉매의 크기, 입자 균일도 및 분산도를 나타낸 것으로, 실시예 1 내지 3에서 제조된 촉매 입자의 평균입경은 5.0nm이하로 균일하고, 탄소지지체 상에 균일하게 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. 도 4 및 도 5는 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 2에서 제조된 코어-셸 촉매의 전기화학적 성능을 나타낸 것으로, 도 4은 단위면적당 활성과 질량당 활성이고, 도 5는 가속 내구성평가 (0.6V 내지 1.0V, 30,000사이클) 결과가 비교되어 있다.

[96] 질화과정을 통해 향상된 기본 전기화학적 활성을 확인할 수 있고, 동일 가속 내구성 평가 시 상용 백금계 전극촉매는 전기화학적 표면적 및 산소환원반응의 half-wave potential 변화량이 37.8%, 25mV 인데 반해, 본 발명의 실시예 특히 80bar 조건에서 제조된 CoNx@Pt/C 촉매는 4.8% 및 6mV 의 극히 낮은 활성저하 및 half-wave potential의 저감을 보여, 매우 우수한 내구성이 확보되었음을 알 수 있다.

[97]

[98] 한편, 도 6은 본 발명에 따른 실시예 4 내지 6에서 제조된 코어-셸 촉매의 STEM-EDS 사진으로, 실시예 4 내지 6의 촉매가 명확하게 1~2 층의 백금셸(0.3-0.5nm)를 가지고 있음을 확인하였다.

[99]

[100] 하기 표 2 및 도 7은 상기 실시예 4 내지 6 및 비교예 1에서 제조된 촉매의 구조분석 결과를 나타낸 것이다.

[101] [표2]

구분	몰비		Pt-Pt 사이의 거리	N 함량(중량%)
	Co	N		
실시예 1	78.5	21.5	0.2731	0.37
실시예 2	62.7	37.3	0.2730	0.76
실시예 3	63.3	36.7	0.2730	1.00
비교예 1	-	-	0.2780	-
비교예 2	-	-	0.2713	-

[102] 도 8은 상기 실시예 4 내지 6 및 비교예 2에서 제조된 코어-셸 촉매의 크기, 입자 균일도 및 분산도를 나타낸 것으로, 실시예 4 내지 6에서 제조된 촉매 입자의 평균입경은 4.0nm이하로 균일하고, 탄소지지체 상에 균일하게 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. 도 9는 코어-셸 촉매의 전기화학적 성능을 나타낸 것으로, 도 9는 실시예 4 내지 실시예 6 및 비교예 1에서의 단위면적당 활성과 질량당 활성이고, 도 10은 실시예 4 내지 실시예 6의 가속 내구성평가 (0.6V 내지 1.0V, 30,000사이클) 결과가 비교되어 있다.

[103] 질화과정을 통해 향상된 기본 전기화학적 활성을 확인할 수 있고, 동일 가속 내구성평가시 상용 백금계 전극촉매는 전기화학적 표면적 및 산소환원반응의 half-wave potential 변화량이 37.8%, 25mV 인데 반해, 본 발명의 실시예 6에서는 가속 내구평가 후 오히려 약 1.4% 증가한 전기화학적 표면적 값을 보이고, 산소환원반응의 half-wave potential 역시 약 4mV 증가하는 극히 우수한 전극촉매 안정성을 보이고 있다.

[104]

[105] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형 가능한 것으로, 본 발명의 보호범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

[106]

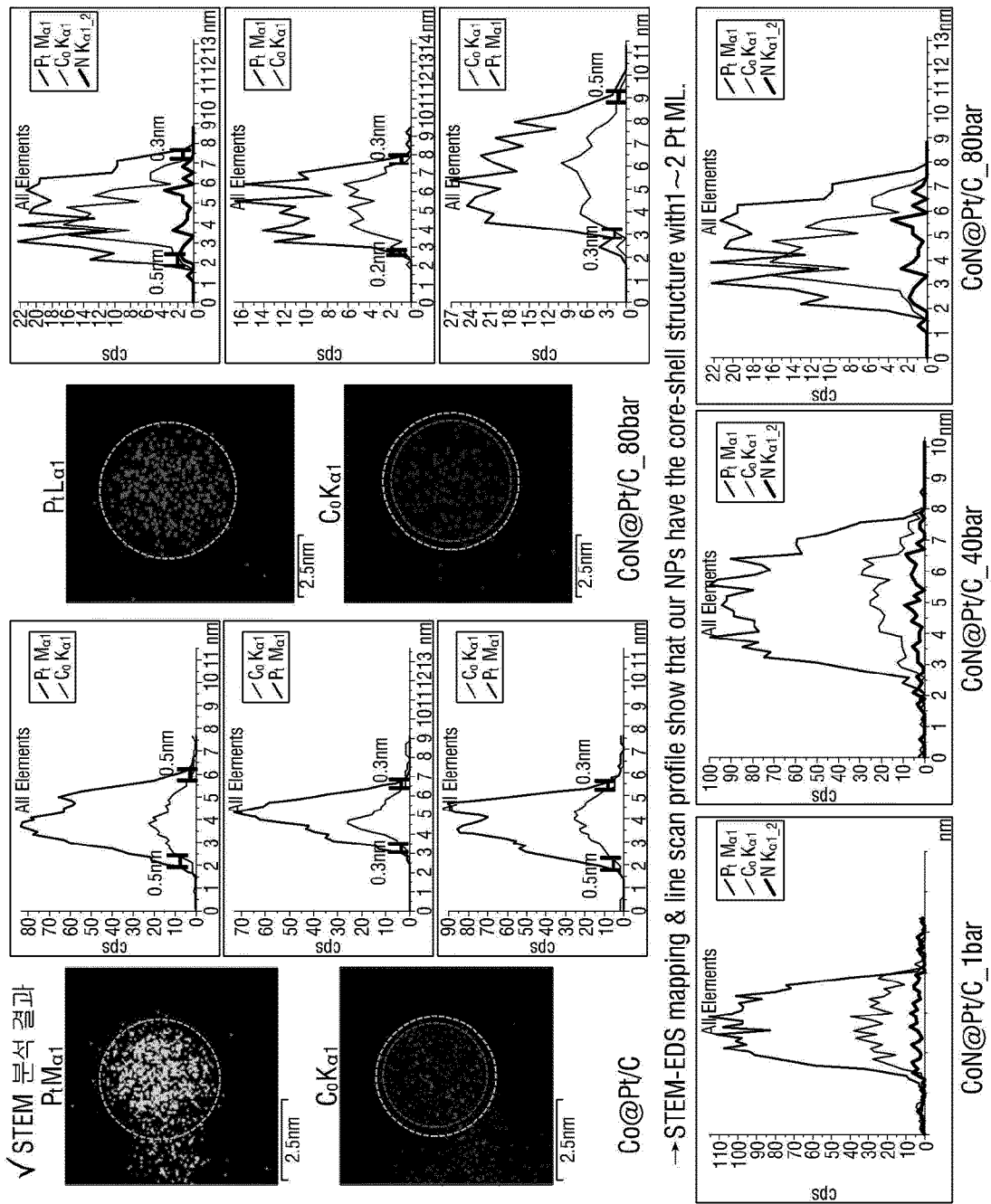
[107]

청구범위

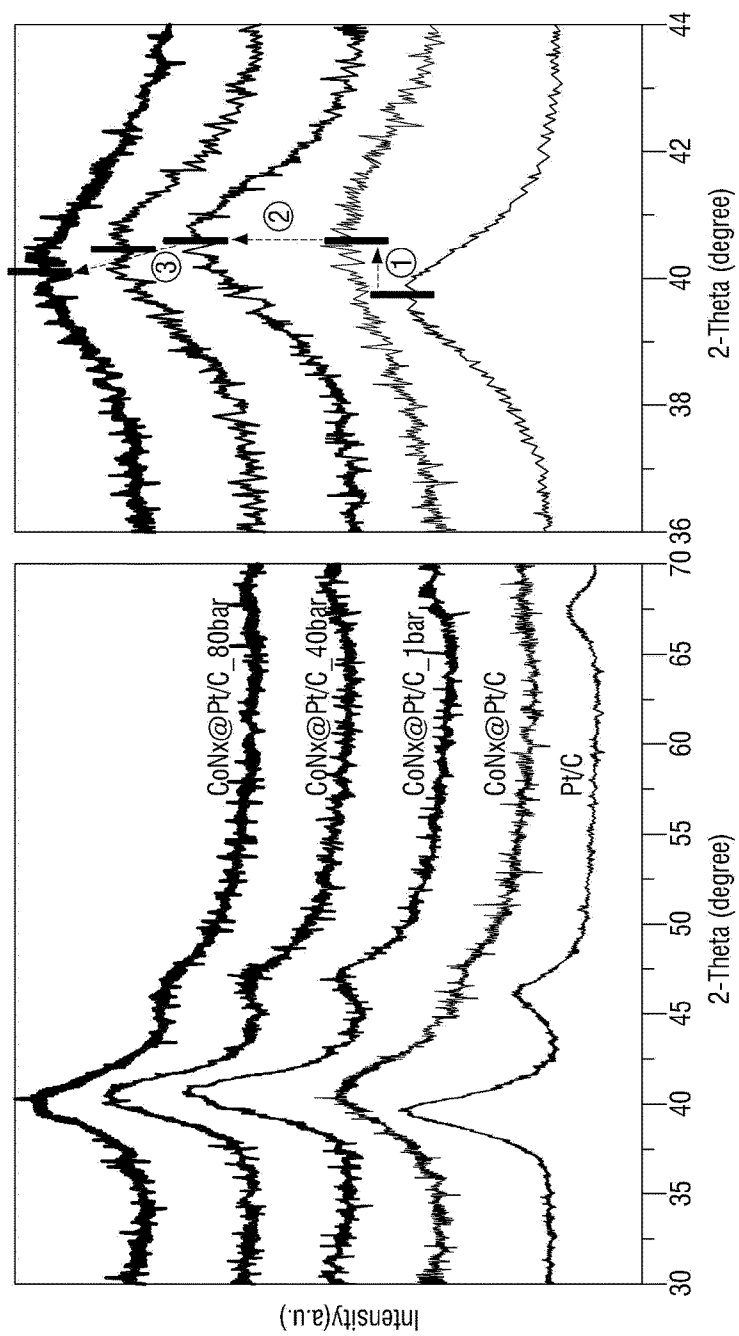
- [청구항 1] 환원성 용매, 귀금속 전구체, 전이금속 전구체 및 탄소지지체를 포함하는 용액에 초음파를 조사하여, 상기 초음파의 조사로 인해 공동(cavity)이 형성되고 증기압 차이로 인하여 전이금속 전구체 코어와 귀금속 전구체 셀 입자를 형성하는 단계; 및
상기 전이금속 전구체 코어와 귀금속 전구체 셀 입자를, 가스상의 질소원 하에서 250 내지 550°C의 온도와 1 내지 120bar의 압력조건으로
질화처리하여 상기 전이금속 50 내지 90몰에 대하여 질소원자가 10 내지 50몰비를 유지하도록 하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 기상 질화 처리된 코어-셀 촉매의 제조방법.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 가스상의 질소원은 암모니아, 우레아 및 멜라민으로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 기상 질화 처리된 코어-셀 촉매의 제조방법.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 기상 질화 처리된 코어-셀 촉매의 평균입경은 5.0nm이하인 것을 특징으로 하는 기상 질화 처리된 코어-셀 촉매의 제조방법.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 기상 질화 처리된 코어-셀 촉매의 단위면적당 활성(specific activity)은 백금 단일 금속 대비 1.5 내지 4배를 유지하는 것을 특징으로 하는 기상 질화 처리된 코어-셀 촉매의 제조방법.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 환원성 용매는 70°C 이상의 온도에서 환원력을 가지는 용매인 것을 특징으로 하는 기상 질화 처리된 코어-셀 촉매의 제조방법.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서, 상기 탄소 지지체는 다공성 탄소 지지체인 것을 특징으로 하는 기상 질화 처리된 코어-셀 촉매의 제조방법.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서, 상기 코어-셀 촉매는 코발트 코어와 백금 셀인 것을 특징으로 하는 기상 질화 처리된 코어-셀 촉매의 제조방법.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서, 상기 코어-셀 촉매는 니켈 코어와 백금 셀인 것을 특징으로 하는 기상 질화 처리된 코어-셀 촉매의 제조방법.
- [청구항 9] 액상의 질소원, 환원성 용매, 귀금속 전구체, 전이금속 전구체 및 탄소지지체를 포함하는 용액에 초음파를 조사하여,
상기 초음파의 조사로 인해 공동(cavity)이 형성되고 증기압 차이로 인하여 전이금속 전구체 코어와 귀금속 전구체 셀 입자를 형성하면서,
동시에 질소원이 전이금속 전구체와 결합하여 질화처리되는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 액상 질화 처리된 코어-셀 촉매의 제조방법.
- [청구항 10] 청구항 9에 있어서, 상기 액상 질화 처리된 코어-셀 촉매는 전이금속 50 내지 90몰에 대하여 질소원자가 10 내지 50몰비를 유지하는 것을 특징으로 하는 액상 질화 처리된 코어-셀 촉매의 제조방법.

- [청구항 11] 청구항 9에 있어서, 상기 액상의 질소원은 우레아 또는 암모니아 용액, 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 액상 질화 처리된 코어-셸 촉매의 제조방법.
- [청구항 12] 청구항 9에 있어서, 상기 액상 질화 처리된 코어-셸 촉매의 평균입경은 4.0nm이하인 것을 특징으로 하는 액상 질화 처리된 코어-셸 촉매의 제조방법.
- [청구항 13] 청구항 9에 있어서, 상기 환원성 용매는 70°C 이상의 온도에서 환원력을 가지는 용매인 것을 특징으로 하는 액상 질화 처리된 코어-셸 촉매의 제조방법.
- [청구항 14] 청구항 9에 있어서, 상기 탄소 지지체는 다공성 탄소 지지체인 것을 특징으로 하는 액상 질화 처리된 코어-셸 촉매의 제조방법.
- [청구항 15] 청구항 9에 있어서, 상기 코어-셸 촉매는 코발트 코어와 백금 셸인 것을 특징으로 하는 액상 질화 처리된 코어-셸 촉매의 제조방법.
- [청구항 16] 청구항 9에 있어서, 상기 코어-셸 촉매는 니켈 코어와 백금 셸인 것을 특징으로 하는 기상 질화 처리된 코어-셸 촉매의 제조방법.

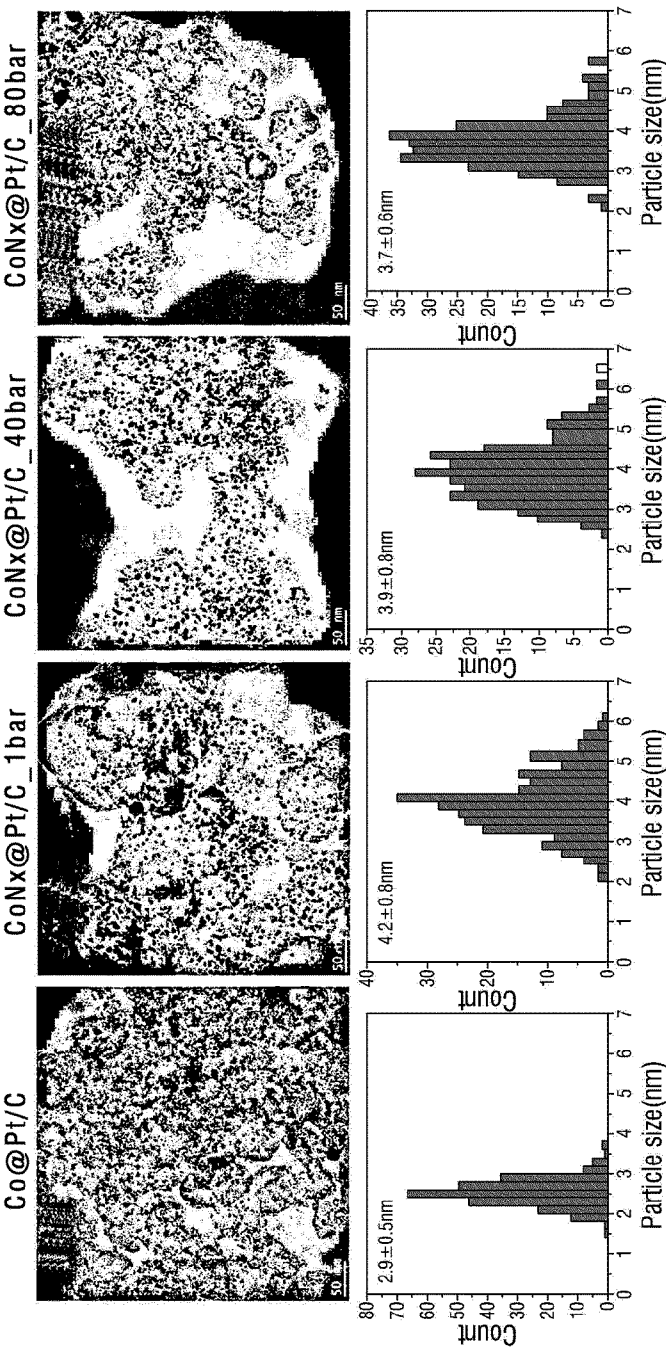
[도 1]



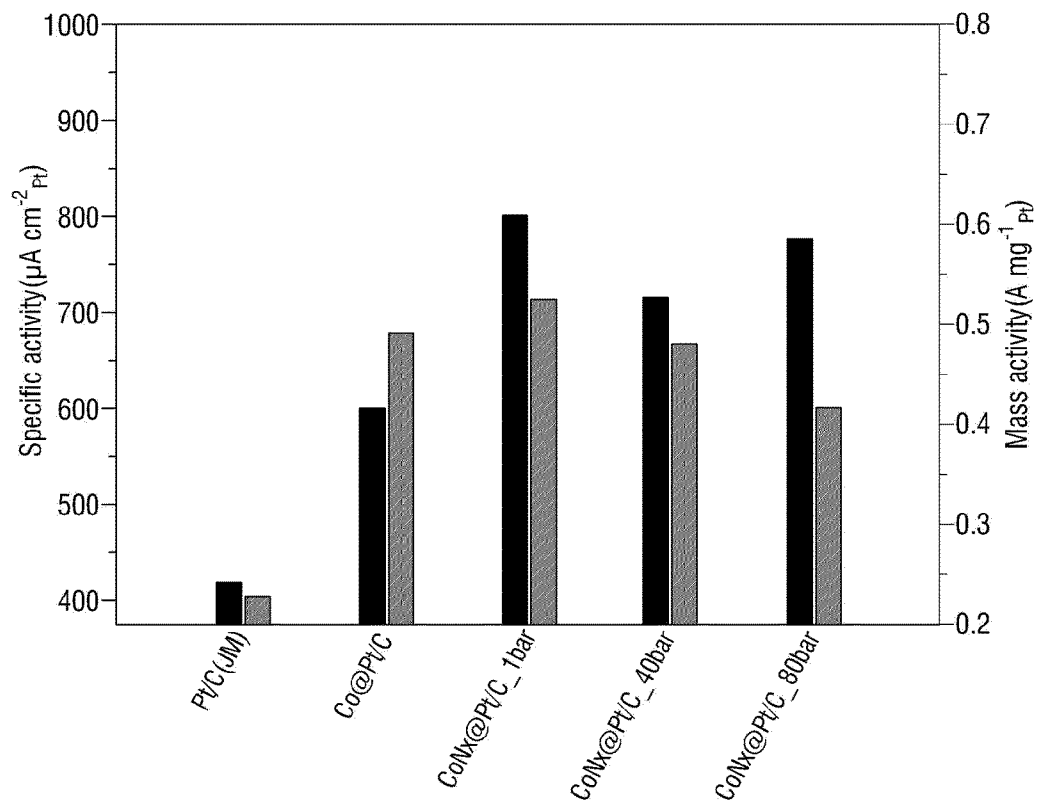
[도2]



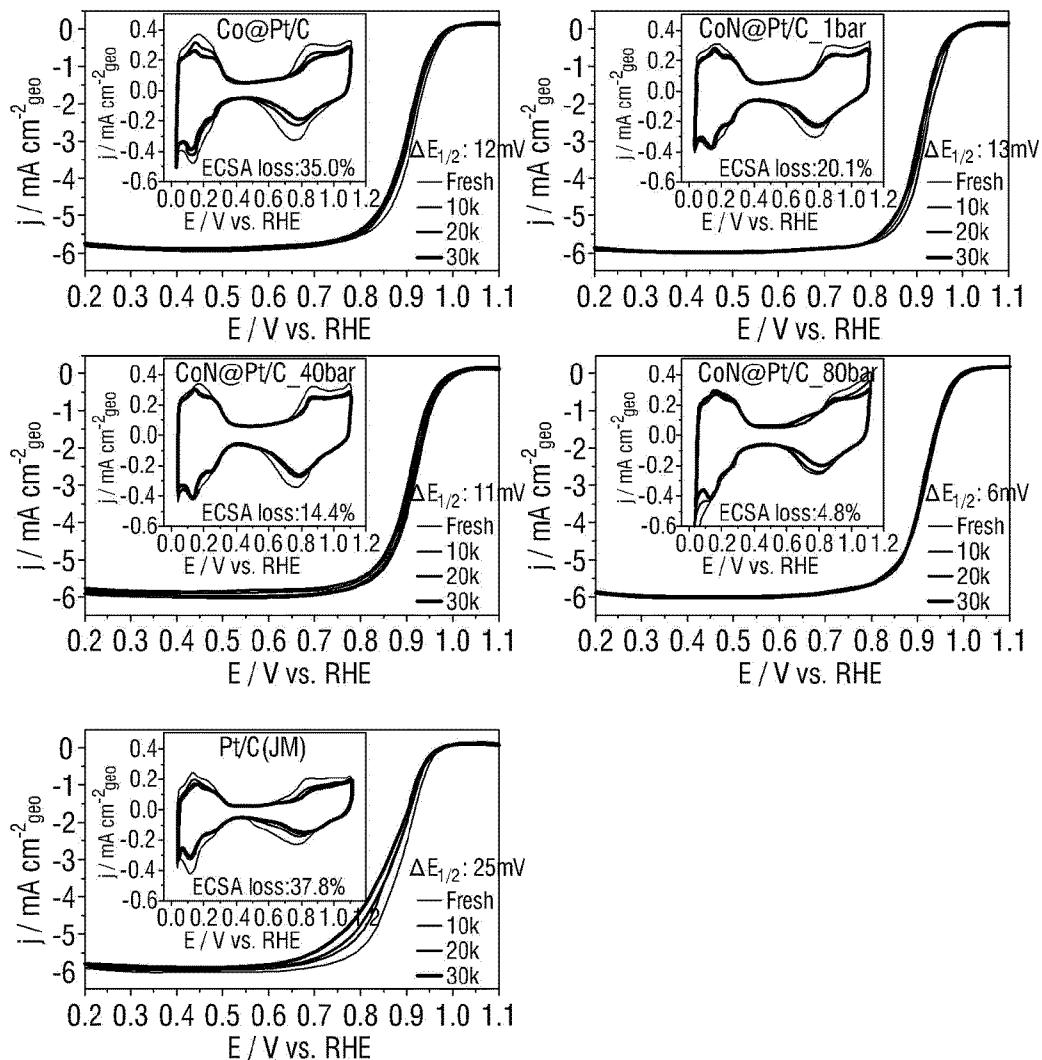
[도3]



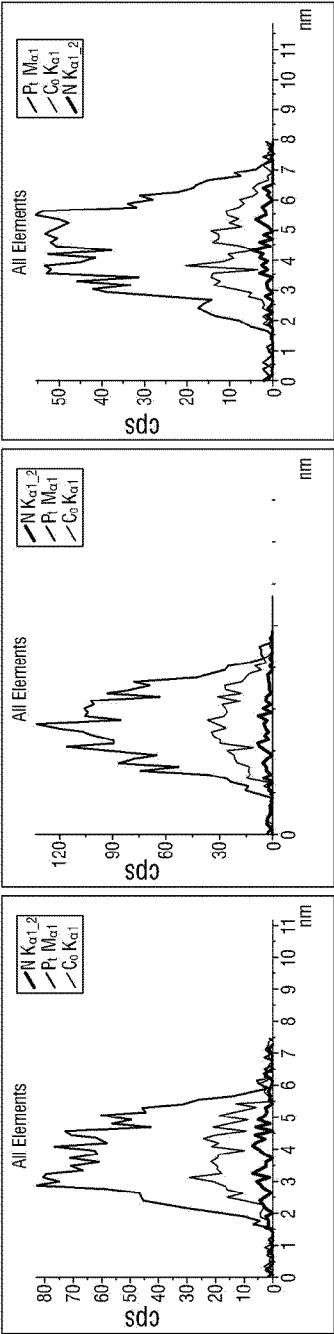
[도4]



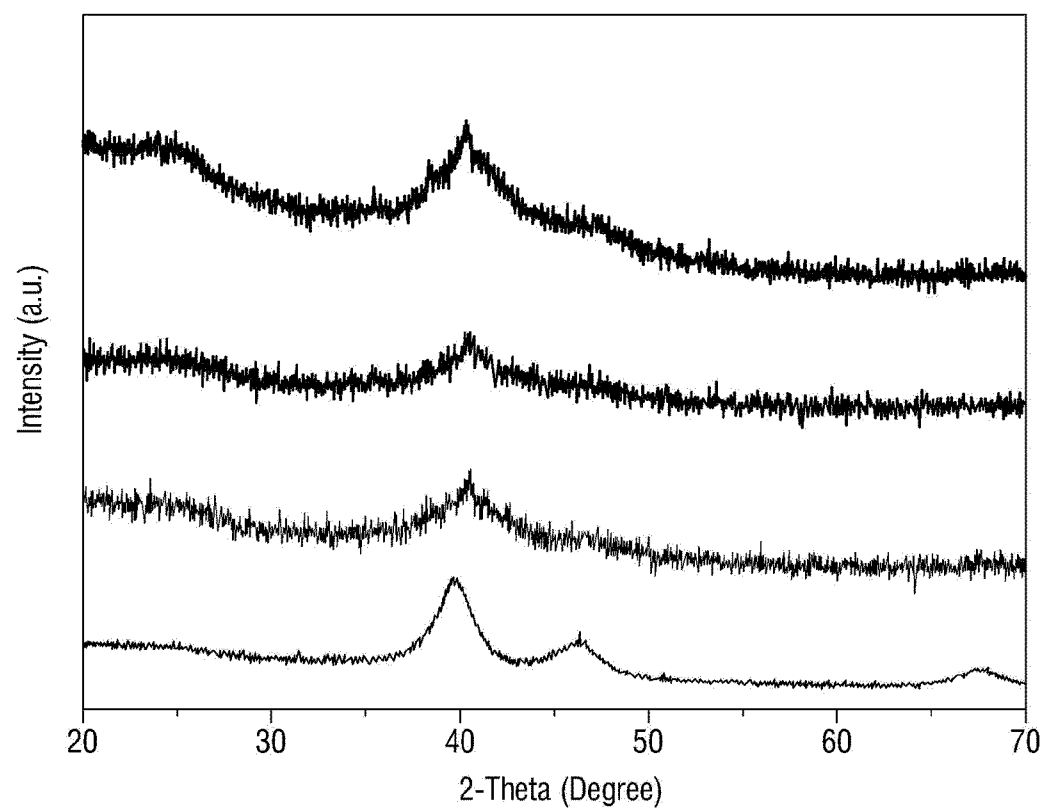
[도5]



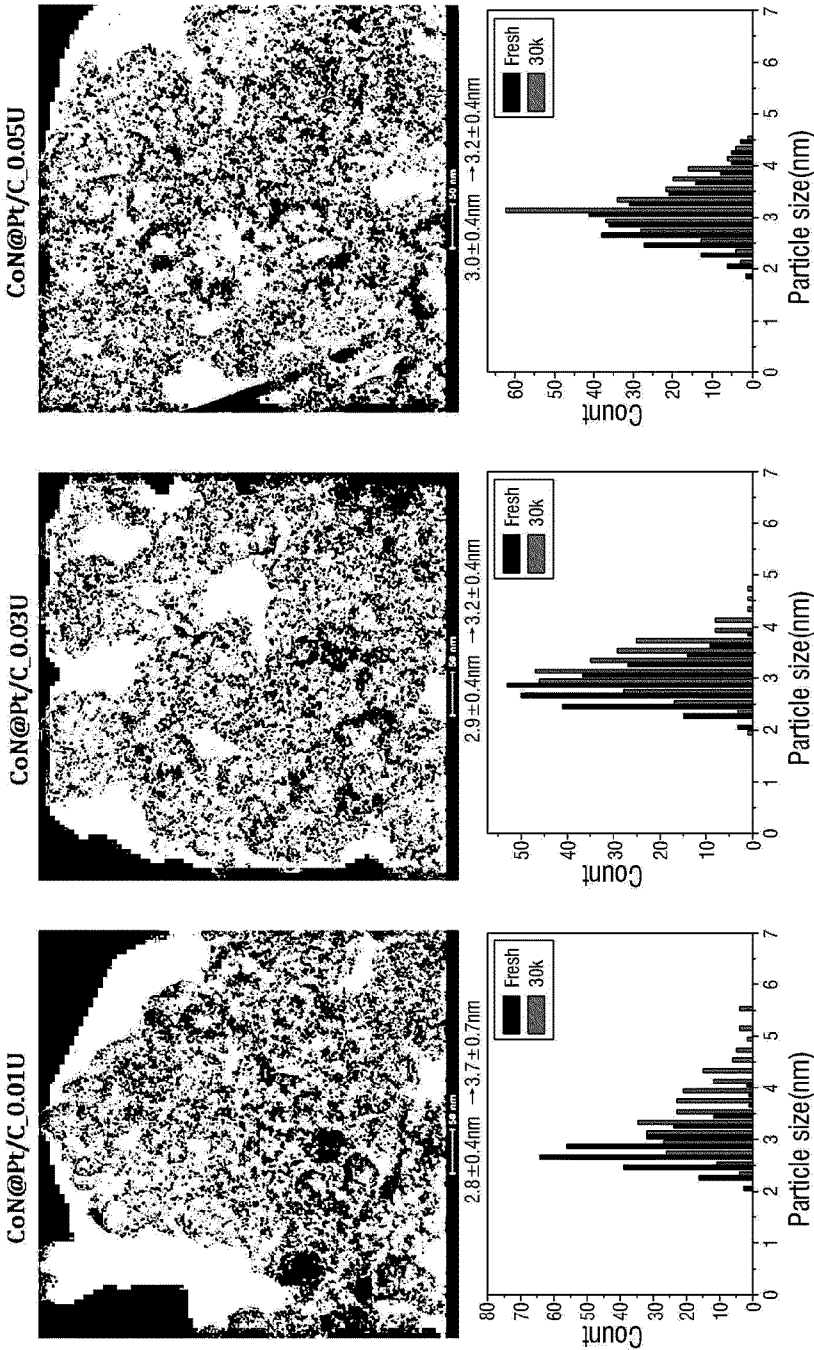
[도6]



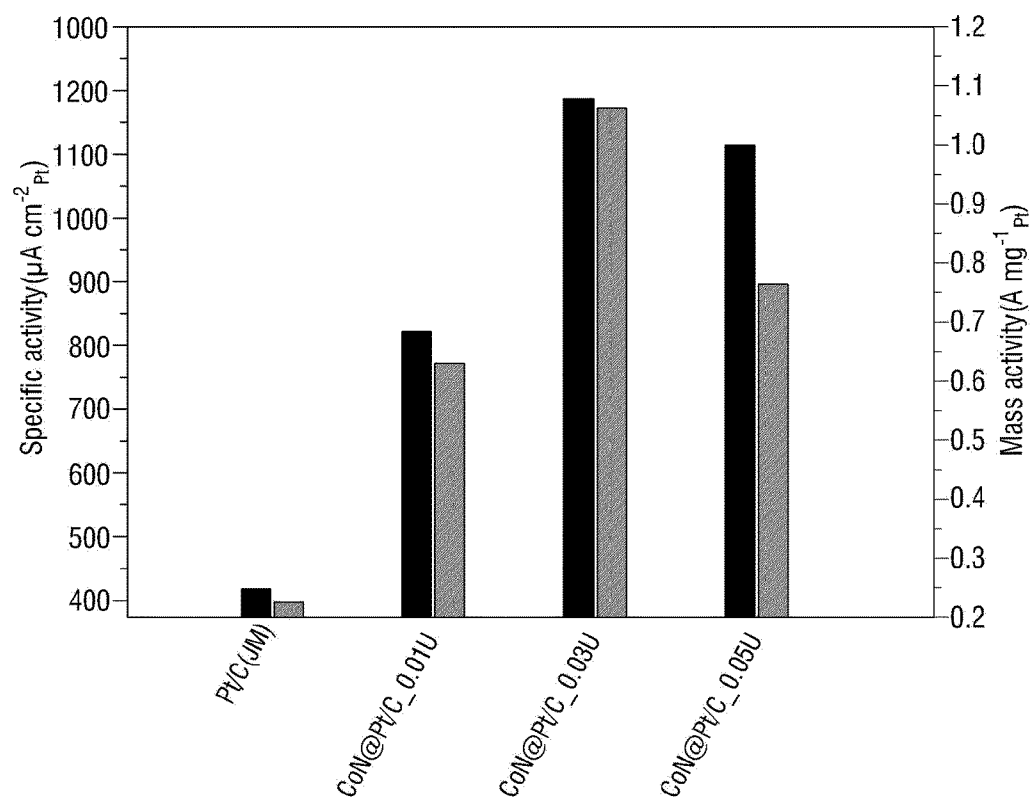
[도7]



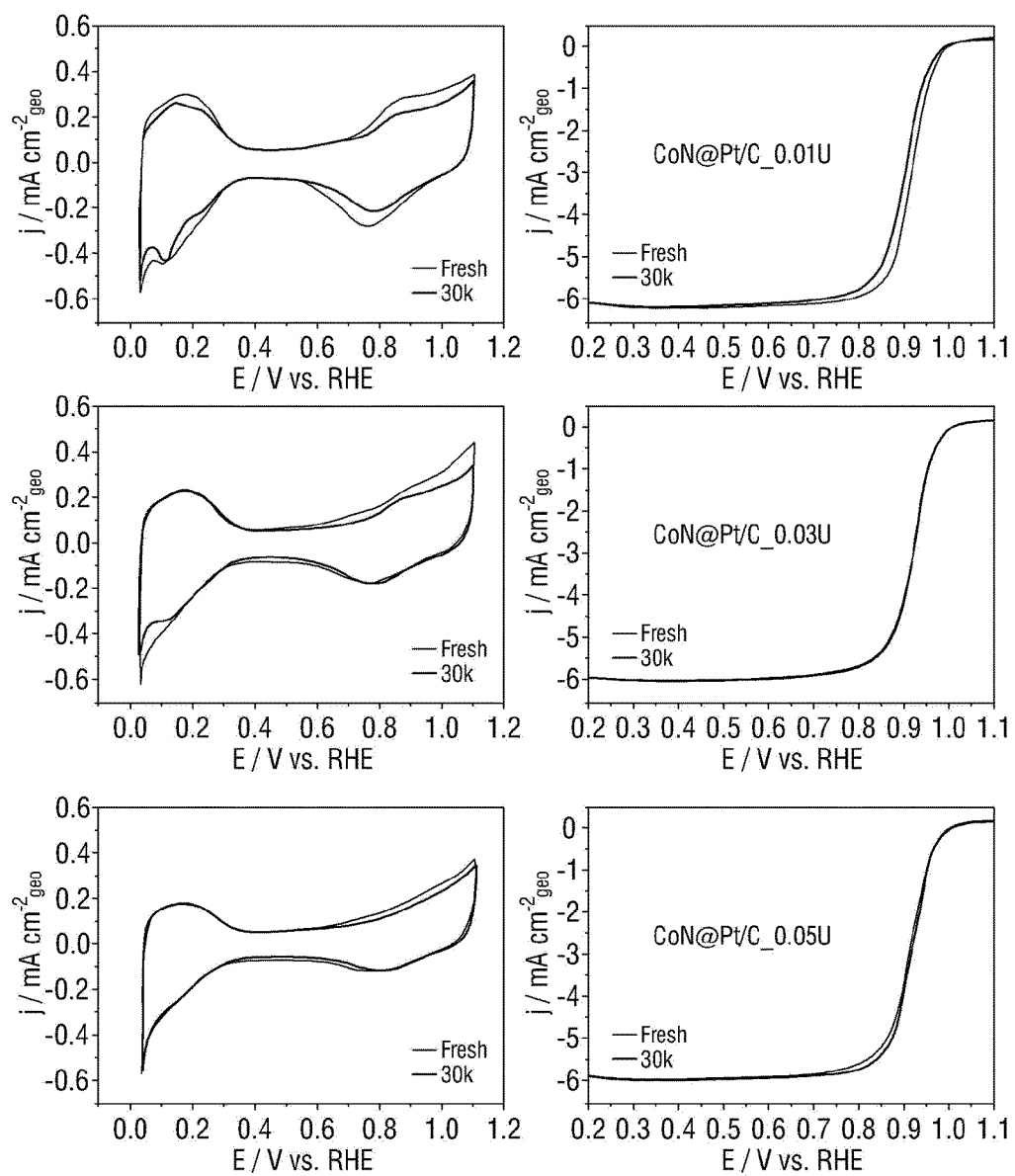
[도8]



[도9]



[도 10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/007665

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 37/02(2006.01)i, B01J 35/00(2006.01)i, B01J 35/02(2006.01)i, B01J 21/18(2006.01)i, B01J 23/42(2006.01)i, B01J 23/75(2006.01)i, H01M 4/86(2006.01)i, H01M 4/92(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)

B01J 37/02; B22F 1/00; B22F 1/02; B22F 9/24; B22F 9/30; H01M 4/48; H01M 4/88; H01M 4/92; B01J 35/00; B01J 35/02; B01J 21/18; B01J 23/42; B01J 23/75; 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: reducing solvent, precious metal precursor, non-precious metal precursor, carbon support body, core, shell, gas phase nitrification, liquid phase nitrification

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2013-0123217 A (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) 12 November 2013 See claims 1, 2, 9, 11-15, 17-18.	1-16
Y	US 2015-0147682 A1 (BROOKHAVEN SCIENCE ASSOCIATES, LLC.) 28 May 2015 See paragraphs [0069], [0071], [0087]; example 1; and claims 1, 13.	1-8, 10-12
Y	KR 10-1568247 B1 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 12 November 2015 See example 1; and claim 1.	9-16
Y	KUTTIYIEL, Kurian A. et al., "Enhancement of the Oxygen Reduction on Nitride Stabilized pt-M (M= Fe, Co, and Ni) Core-shell Nanoparticle Electrocatalysts", Nano Energy, 2015, vol.13, pages 442-449 See abstract; and Experimental.	1-8, 10-12
A	KR 10-1580410 B1 (FOUNDATION OF SOONGSIL UNIVERSITY-INDUSTRY COOPERATION) 28 December 2015 See the entire document.	1-16



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

30 OCTOBER 2018 (30.10.2018)

Date of mailing of the international search report

30 OCTOBER 2018 (30.10.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/007665

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0123217 A	12/11/2013	KR 10-1349265 B1	22/01/2014
US 2015-0147682 A1	28/05/2015	CN 104678449 A	03/06/2015
		TW 201534860 A	16/09/2015
		TW 1570384 B	11/02/2017
		US 2015-0145764 A1	28/05/2015
		US 2018-0134559 A1	17/05/2018
		US 9250714 B2	02/02/2016
		US 9882222 B2	30/01/2018
KR 10-1568247 B1	12/11/2015	JP 2015-227507 A	17/12/2015
		JP 6058075 B2	11/01/2017
		US 2015-0343428 A1	03/12/2015
		US 9700877 B2	11/07/2017
KR 10-1580410 B1	28/12/2015	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B01J 37/02(2006.01)i, B01J 35/00(2006.01)i, B01J 35/02(2006.01)i, B01J 21/18(2006.01)i, B01J 23/42(2006.01)i, B01J 23/75(2006.01)i, H01M 4/86(2006.01)i, H01M 4/92(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01J 37/02; B22F 1/00; B22F 1/02; B22F 9/24; B22F 9/30; H01M 4/48; H01M 4/88; H01M 4/92; B01J 35/00; B01J 35/02; B01J 21/18; B01J 23/42; B01J 23/75; 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: 환원성 용매, 귀금속 전구체, 비귀금속 전구체, 탄소지지체, 코어, 셸, 기상 질화, 액상 질화		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2013-0123217 A (성균관대학교산학협력단) 2013.11.12 청구항 제1, 2, 9, 11-15, 17-18항 참조.	1-16
Y	US 2015-0147682 A1 (BROOKHAVEN SCIENCE ASSOCIATES, LLC) 2015.05.28 단락 [0069], [0071], [0087]; 실시예 1; 및 청구항 제1, 13항 참조.	1-8, 10-12
Y	KR 10-1568247 B1 (한국에너지기술연구원) 2015.11.12 실시예 1; 및 청구항 제1항 참조.	9-16
Y	KUTTIYIEL, KURIAN A. et al., "Enhancement of the oxygen reduction on nitride stabilized pt-M (M= Fe, Co, and Ni) core-shell nanoparticle electrocatalysts", Nano Energy, 2015, vol.13, pages 442-449 abstract; 및 Experimental 참조.	1-8, 10-12
A	KR 10-1580410 B1 (숭실대학교산학협력단) 2015.12.28 전체 문헌 참조.	1-16
☐ 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 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 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 2018년 10월 30일 (30.10.2018)		국제조사보고서 발송일 2018년 10월 30일 (30.10.2018)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 남의호 전화번호 +82-42-481-5580 

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2018/007665

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0123217 A	2013/11/12	KR 10-1349265 B1	2014/01/22
US 2015-0147682 A1	2015/05/28	CN 104678449 A	2015/06/03
		TW 201534860 A	2015/09/16
		TW I570384 B	2017/02/11
		US 2015-0145764 A1	2015/05/28
		US 2018-0134559 A1	2018/05/17
		US 9250714 B2	2016/02/02
		US 9882222 B2	2018/01/30
KR 10-1568247 B1	2015/11/12	JP 2015-227507 A	2015/12/17
		JP 6058075 B2	2017/01/11
		US 2015-0343428 A1	2015/12/03
		US 9700877 B2	2017/07/11
KR 10-1580410 B1	2015/12/28	없음	