



(51) 국제특허분류:

H01M 4/88 (2006.01) B01J 21/18 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2012/000326

(22) 국제출원일:

2012년 1월 13일 (13.01.2012)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2011-0045164 2011년 5월 13일 (13.05.2011) KR

(71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 연세
대학교 산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIC CO-
OPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVER-
SITY) [KR/KR]; 서울특별시 서대문구 연세로 50 연세
대학교, 120-749 Seoul (KR).

(72) 발명자: 겸

(75) 발명자/출원인 (US에 한하여): 김한성 (KIM, Han-
sung) [KR/KR]; 서울특별시 강남구 청담동 127-12 상
지리츠빌 5차 A-20, 135-100 Seoul (KR). 오종길 (OH,

Jonggil) [KR/KR]; 인천광역시 계양구 계산3동 현대아
파트 106-1003, 407-765 Incheon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 충현 (CHUNG HYUN PATENT &
LAW FIRM); 서울특별시 서초구 바우피로 225 한마
음빌딩 4층, 137-130 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, 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, KM, 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, 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.

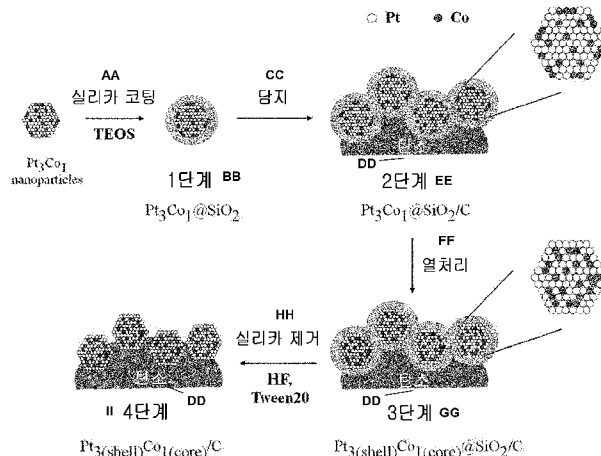
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING AN ALLOY CATALYST FOR A FUEL CELL USING SILICA COATING

(54) 발명의 명칭: 실리카 코팅을 이용한 연료전지용 합금촉매의 제조방법

[Fig. 1]



AA ... Silica coating
BB ... First step
CC ... Impregnating
DD ... Carbon
EE ... Second step
FF ... Heat treating
GG ... Third step
HH ... Silica removing
II ... Fourth step

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing an alloy catalyst for a fuel cell using silica coating. The method comprises the steps of: obtaining alloy particles coated with silica by dispersing the alloy particles into a mixture solution of water and alcohol; and adding a silica precursor and performing a sol-gel reaction under an alkaline catalyst so as to obtain silica-coated alloy particles; obtaining carbon carbon-impregnated silica silica-coated alloy particles by impregnating the said silica silica-coated alloy particles into a carbon carrier; increasing the degree of alloy formation by heat thermally treating the carbon carbon-impregnated silica silica-coated alloy particles; and removing the silica coating by using an aqueous inorganic alkaline solution and a surfactant. According to the method for manufacturing the alloy catalyst of the present invention, the degree of alloy formation in the catalyst may be increased through the heat thermal treatment. At the same time, and a silica coating layer could may simultaneously be effectively formed on small alloy particles having a size of several nanometers. Therefore, the growth of the alloy particles can may be suppressed so as to limit the size thereof, and an alloy catalyst having high performance and high durability could may be obtainedmanufactured. Thus, the manufactured catalyst can may be usefully applied as an electrode for a fuel cell and the like.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 실리카 코팅을 이용한 연료전지용 합금 촉매를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 합금 입자를 물과 알코올 혼합 용액에 분산시킨 후, 실리카 전구체를 투입하고, 염기성 촉매 하에서 졸-겔 반응시켜서 실리카로 코팅된 합금입자를 수득하는 단계, 상기 실리카 코팅 합금입자를 카본 단체에 담지하여 카본 담지 실리카 코팅 합금입자를 수득하는 단계, 상기 카본 담지 실리카 코팅 합금입자를 열처리하여 합금도를 증가시키는 단계 및 무기염기 수용액과 계면활성제를 이용하여 실리카 코팅을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하며, 본 발명에 따른 합금 촉매의 제조방법에 의하면 열처리 공정을 통해 촉매의 합금도를 높이고, 이와 동시에 수 나노미터 크기의 작은 합금 입자에 대해서 유효하게 실리카 코팅층을 형성하여, 합금 입자의 크기 성장을 억제할 수 있어 고성능, 고내구성의 합금 촉매를 제조할 수 있으며, 제조된 촉매는 연료전지용 전극 등으로 유용하게 적용될 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 실리카 코팅을 이용한 연료전지용 합금촉매의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 실리카 코팅을 이용한 연료전지용 합금 촉매를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 합금입자 상에 실리카 코팅층을 형성하고 열처리를 한 후, 실리카를 제거하는 공정을 통해 입자 크기 성장을 억제하는 동시에 합금도 및 촉매 활성을 증가시킨 연료전지용 합금촉매의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 연료전지는 연료의 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환장치로서, 기존의 내연기관에 비해 효율이 뛰어나며, 높은 에너지 밀도와 친환경성으로 인해 차세대 에너지원으로 각광받고 있다.
- [4] 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)와 직접 메탄올 연료전지(DMFC)는 주로 80 °C 이하의 낮은 온도에서 작동되기 때문에 연료전지의 산화반응 및 환원반응의 속도를 증가시키기 위해 전극촉매가 필요하다. 특히 백금은 상온에서 100 °C 부근까지에 걸쳐 연료(수소 또는 알코올)의 산화 및 산소의 환원을 촉진할 수 있는 유일한 촉매이므로 연료전지의 전극 촉매로 주로 사용되고 있다. 그러나, 매장량이 한정되어있고 매우 고가이기 때문에 연료전지의 상용화를 위해서는 백금의 사용량을 줄이거나 단위 질량당 촉매 활성을 최대화하는 것이 매우 중요하다.
- [5] 상기 목적을 달성하기 위해서 탄소 담지 백금 합금 촉매에 대한 연구가 진행되고 있다. 백금 합금 촉매는 이론적으로 입자 표면의 전기적, 구조적 특징으로 인해 순수 백금 촉매에 비해 높은 활성 및 안정성을 지니게 되어 연료전지 전극 물질의 확실한 대안으로 주목받고 있다.
- [6] 일반적으로 탄소 담지 백금 합금 촉매는 탄소 담지 백금 촉매를 출발 물질로 하여 전이 금속 전구체를 침착시키고 수소와 같은 기체상의 환원제를 사용하여 700-1200 °C에서 열처리 하여 제조한다. 그러나, 상기와 같은 열처리는 합금 입자의 크기가 증가하여 촉매 활성이 떨어지는 문제점을 가지고 있다.
- [7] 이에 따라 화학적 환원법(chemical reduction process, J. Power Sources 141 (2005), 13), 카르보닐 착물법(carbonyl complex process, J. Phys. Chem. B 108 (2004), 1938), 마이크로에멀전법(microemulsion process, Electrochim. Acta 50 (2005), 2323), 폴리올법(polyol process, Electrochim. Acta 49 (2004), 1045) 등 고온의 열처리 공정 없이 합금 촉매를 제조하는 방법이 연구되고 있다. 그러나, 이러한 방법으로 제조한 합금 촉매는 전이금속의 상당량이 합금을 형성하지 못한 채

입자 표면에 존재하며, 연료전지 운전 중에 쉽게 용해되어 촉매 활성화와 더불어 내구성을 저하시키는 문제점이 있다.

- [8] 따라서, 연료전지 촉매로 사용하기 위한 높은 촉매 활성화와 내구성을 만족하는 합금 촉매를 제조하기 위해서는 고온의 열처리 공정이 필수적이며, 이와 동시에 입자 크기의 성장을 억제하는 새로운 공정의 필요성이 요구되고 있다.

[9]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 합금 촉매를 제조함에 있어서, 고온의 열처리 공정에 의해서 합금도를 증가시켜 촉매의 활성을 높임과 동시에 합금 입자를 수 나노미터의 크기로 제조하는 합금 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [11] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기 제조방법에 따라 제조된 합금 촉매를 포함하는 연료전지용 전극 및 연료전지를 제공하는 것이다.

[12]

과제 해결 수단

- [13] 본 발명은 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,
- [14] 합금 입자를 물과 알코올 혼합 용액에 분산시킨 후, 실리카 전구체를 투입하고, 염기성 촉매 하에서 졸-겔 반응시켜서 실리카로 코팅된 합금입자를 수득하는 제 1단계;
- [15] 상기 실리카 코팅 합금입자를 카본 담체에 담지하여 카본 담지 실리카 코팅 합금입자를 수득하는 제 2단계;
- [16] 상기 카본 담지 실리카 코팅 합금입자를 열처리하여 합금도를 증가시키는 제 3단계; 및
- [17] 불산(HF) 수용액 또는 무기 염기 수용액과 계면활성제를 이용하여 실리카 코팅을 제거하는 제 4단계;를 포함하는 탄소 담지 합금 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [18] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 합금 입자는 백금, 팔라듐, 금, 이리듐, 루테튬, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연 및 티타늄 중에서 선택한 2 종 이상을 합금한 것을 특징으로 하고, 바람직하게는 백금코발트 합금 입자일 수 있다.
- [19] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 실리카 전구체는 TEOS(tetraethyl orthosilicate), TMOS(tetramethyl orthosilicate), TBOS(tetrabutyl orthosilicate) 및 이들의 혼합물 중에서 선택할 수 있고, 바람직하게는 TEOS(tetraethyl orthosilicate)일 수 있다.
- [20] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 합금 입자의 크기는 2-10 nm이고, 실리카 코팅층의 두께는 3-50 nm일 수 있다.

- [21] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 졸-겔 반응의 염기성 촉매는 암모니아수, 수산화나트륨 및 수산화칼륨 중에서 선택할 수 있고, 바람직하게는 암모니아일 수 있다.
- [22] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 졸-겔 반응시 10-50 °C에서 3-48 시간 동안 교반시켜서 실리카 코팅층을 형성할 수 있다.
- [23] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 카본 담체는 카본 블랙, 탄소나노튜브, 탄소나노파이버, 탄소나노코일 및 탄소나노케이지 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [24] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제 3단계는 아르곤 또는 질소의 비활성 가스 분위기, 또는 아르곤 또는 질소와 수소의 혼합 가스 분위기에서 열처리를 수행할 수 있고, 바람직하게는 아르곤 90 부피% 및 수소 10 부피%의 혼합 가스 분위기에서 수행할 수 있다.
- [25] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제 3단계는 400-1000 °C로 2-4 시간 동안, 바람직하게는 750-850 °C에서 3 시간 동안 열처리하여 함금도를 증가시킬 수 있다.
- [26] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 무기 염기 수용액은 수산화나트륨(NaOH) 수용액 또는 수산화칼륨(KOH) 수용액일 수 있으며, 상기 제 4단계에서 실리카 코팅의 제거 시 불산 수용액, 수산화나트륨 수용액 또는 수산화칼륨 수용액을 사용할 수 있고, 바람직하게는 불산 수용액을 사용할 수 있다.
- [27] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 계면활성제는 폴리옥시에틸렌 글리콜 솔비탄 지방산 에스테르, 솔비탄 지방산 에스테르, 지방족 알코올 및 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 계열 중에서 선택되는 비이온 계면활성제일 수 있다.
- [28] 또한, 본 발명은 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여,
- [29] 상기 제 2단계 대신에 상기 제 4단계 이후, 실리카 코팅을 제거한 합금입자를 카본 담체에 담지하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 담지 합금 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [30] 즉, 합금 입자를 물과 알코올 혼합 용액에 분산시킨 후, 실리카 전구체를 투입하고, 염기성 촉매 하에서 졸-겔 반응시켜서 실리카로 코팅된 합금입자를 수득하는 제 1'단계;
- [31] 상기 실리카로 코팅된 합금입자를 열처리하여 함금도를 증가시키는 제 2'단계;
- [32] 불산(HF) 수용액 또는 무기 염기 수용액과 계면활성제를 이용하여 상기 실리카 코팅을 제거하는 제 3'단계;
- [33] 상기 합금입자를 카본 담체에 담지하여 카본 담지 합금입자를 수득하는 제 4'단계;를 포함하는 탄소 담지 합금 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [34] 본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,
- [35] 상기 제조방법에 따라 제조된 탄소 담지 합금 촉매를 포함하는 연료전지용 전극 및 연료전지를 제공한다.

[36]

발명의 효과

[37] 본 발명에 따른 합금 촉매의 제조방법에 의하면 열처리 공정을 통해 촉매의 합금도를 높이고, 이와 동시에 수 나노미터 크기의 작은 합금 입자에 대해서 유효하게 실리카 코팅층을 형성하여, 합금 입자의 크기 성장을 억제할 수 있어 고성능, 고내구성의 합금 촉매를 제조할 수 있으며, 제조된 촉매는 연료전지용 전극 등으로 유용하게 적용될 수 있다.

[38]

도면의 간단한 설명

[39] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 실리카 코팅법을 적용하여 합금촉매를 제조하는 단계를 도식화한 도면이다.

[40] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 실리카 코팅법을 적용하여 합금촉매의 제조 단계별 고해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM) 이미지이다.

[41] 도 3은 상온 NaBH_4 환원법을 적용한 탄소 담지 백금 코발트 합금 촉매와 이를 800°C 에서 열처리한 촉매의 고해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM) 이미지이다.

[42] 도 4는 본 발명에 따른 실리카 코팅법, 상온 NaBH_4 환원법, 상온 NaBH_4 환원법 뒤 800°C 열처리한 탄소 담지 백금 코발트 합금 촉매와 상용 Pt/C 촉매의 X-선 회절패턴이다.

[43] 도 5는 본 발명에 따른 실리카 코팅법, 상온 NaBH_4 환원법, 상온 NaBH_4 환원법 뒤 800°C 열처리한 탄소 담지 백금 코발트 합금 촉매의 CV 비교 그래프이다.

[44] 도 6은 본 발명에 따른 실리카 코팅법, 상온 NaBH_4 환원법, 상온 NaBH_4 환원법 뒤 800°C 열처리한 탄소 담지 백금 코발트 합금 촉매의 단위전지 산소 성능 평가 비교 그래프이다.

[45] 도 7은 본 발명에 따른 실리카 코팅법, 상온 NaBH_4 환원법, 상온 NaBH_4 환원법 뒤 800°C 열처리한 탄소 담지 백금 코발트 합금 촉매의 ADT 비교 그래프이다.

[46]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[47] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[48] 본 발명은 합금 입자에 실리카 코팅층을 형성하고, 이를 열처리하여 합금 입자의 합금도를 증가시킴과 동시에, 실리카로 코팅하고 열처리한 이후 실리카를 제거하는 과정을 통해서 합금 입자의 크기 성장을 억제하여 높은 합금도 및 촉매 활성을 갖는 합금촉매를 제조하는 것을 특징으로 한다.

[49]

[50] 일반적으로 합금입자는 강한 환원제를 이용한 NaBH_4 환원법에 의해서 제조한다. 하지만, 금속간의 환원속도 차이로 인해 합금도가 떨어지고, 일반적인 이종금속으로 사용되는 전이금속이 합금 표면에 높은 비율로 존재하게 되고, 표면에 있는 전이금속들은 낮은 평형 포텐셜로 인해 연료전지 구동 환경에서

대부분 용해되어 촉매 활성화와 더불어 내구성을 저하시키는 문제점이 있다. 그리고, 합금 촉매의 합금도를 높일 경우 촉매 표면의 전이금속 비율이 감소하여 촉매의 활성이 증가함은 물론 내구성이 향상된다. 다만, 합금 촉매의 합금도를 높이기 위해서는 열처리 공정이 필수적이지만 고온의 열처리는 입자크기 증가로 인한 촉매 활성 면적의 감소를 가져오는 문제점이 있다.

[51] 따라서, 본 발명은 열처리 공정에서 촉매의 합금도를 높이면서 입자크기 성장을 억제하기 위해 캐핑 물질(capping agent)로 실리카를 도입하여 제조 공정에서 합금입자를 실리카로 코팅하여 열처리한 후에, 실리카 코팅을 제거하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[52] 본 발명은 합금 입자를 제조한 후에, 상기 합금 입자를 실리카로 코팅하는 단계, 상기 실리카 코팅된 합금입자를 담체에 담지하는 단계, 상기 담체에 담지된 촉매를 열처리하는 단계 및 상기 실리카 코팅 층을 제거하는 단계를 포함하는 합금 촉매의 제조방법에 관한 것으로서, 합금 입자상에 실리카 층을 코팅시키고 열처리 한 후, 실리카를 제거함으로써 담체에 담지된 합금 촉매를 효율적으로 제조할 수 있다.

[53]

[54] 본 발명의 일 실시예에 따른 하기 도 1을 참조하여 보다 상세하게 설명하면, 본 발명은 합금 입자를 물과 알코올 혼합 용액에 분산시킨 후, 실리카 전구체를 투입하고, 염기성 촉매 하에서 졸-겔 반응시켜서 실리카로 코팅된 합금입자를 수득하는 제 1단계, 상기 실리카 코팅 합금입자를 카본 담체에 담지하여 카본 담지 실리카 코팅 합금입자를 수득하는 제 2단계, 상기 카본 담지 실리카 코팅 합금입자를 열처리하여 합금도를 증가시키는 제 3단계 및 불산 수용액 또는 무기염기 수용액과 계면활성제를 이용하여 실리카 코팅을 제거하는 제 4단계를 포함한다.

[55] 합금에 사용될 수 있는 금속은 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 금(Au), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn) 또는 티타늄(Ti)의 조합으로 이루어진 군에서 선택 될 수 있다. 또한, 합금 입자를 제조하는 방법은 특별히 한정하지 않으며, 환원제를 사용하는 화학적 환원법, 알코올 환원법, 폴리올법 등의 공지된 방법을 사용할 수 있다.

[56] 상기 제 1단계는 실리카로 합금 입자의 표면을 코팅하는 단계로서, 합금 입자를 물과 알코올의 혼합 용액에 분산시킨 후, 실리카 전구체를 투입하여 실리카로 코팅된 합금입자를 수득한다.

[57] 상기 알코올은 물과의 혼화성이 좋으며 실리카 전구체의 졸-겔 반응에 의한 실리카 코팅층 형성이 용이하도록 저급 알코올을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 합금이 분산된 용액에 실리카 전구체를 첨가, 교반하면 염기성 촉매 하에서 졸-겔 반응에 의해 합금 입자상에 실리카 코팅층이 형성된다.

[58] 실리카 전구체로는 TEOS(tetraethyl orthosilicate), TMOS(tetramethyl

orthosilicate), TBOS(tetrabutyl orthosilicate) 또는 이들을 조합한 것을 사용함이 바람직하고, 실리카 졸-겔 반응의 촉매로는 암모니아수(NH_4OH), 수산화나트륨(NaOH) 또는 수산화칼륨(KOH)의 염기성 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[59] 상기 제 1단계에서 형성되는 실리카 층의 두께는 3-50 nm인 것이 바람직하다. 상기 두께가 3 nm 미만이면 열처리 과정에서 합금의 입자성장을 완벽히 막아주기 어렵고, 50 nm를 초과하면 이후 실리카 층의 제거가 용이하지 않기 때문이다.

[60] 또한, 교반 시간은 3 내지 48 시간인 것이 바람직하고, 온도는 10-50 °C인 것이 바람직하지만, 본 발명의 범위가 이에 제한되는 것은 아니다.

[61] 상기 제 2단계는 실리카 코팅된 합금입자를 담체에 담지시키는 단계로서, 이 때 사용할 수 있는 담체는 특별히 한정되는 것은 아니나, 촉매의 담지 능력 및 분산성의 관점에서 카본블랙, 탄소나노튜브, 탄소나노코일 및 탄소나노케이지 중에서 선택한 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하고, 상기 실리카 코팅된 합금입자를 담체에 담지시키는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 실리카 코팅된 합금입자 및 담체를 적절한 용매 내에서 혼합하고, 이를 교반하는 방법으로 담지시킬 수 있다. 이때 사용할 수 있는 용매는 특별히 한정하지 않는다.

[62] 상기 제 3단계는 담체에 담지된 촉매를 열처리하는 단계로서, 이러한 열처리 공정을 통하여 합금 입자의 합금도가 증가하고, 입자 표면의 전이금속 비율은 감소하게 된다. 담체에 담지된 촉매가 포함되어 있는 용매를 동결건조기(freeze dryer) 또는 회전 증발기(rotating evaporator) 등을 사용하여 진공상태에서 제거한 후, 열처리 공정을 진행하는 것이 바람직하다.

[63] 또한, 상기 열처리 공정은 아르곤, 질소 등의 비활성 가스 분위기에서 수행하거나 비활성 가스와 수소의 혼합가스 분위기에서 수행하는 것이 바람직하고, 아르곤 90 부피% 및 수소 10 부피%의 혼합 가스 분위기에서 열처리를 수행함이 보다 바람직하다.

[64] 또한, 상기 열처리 공정은 400-1000 °C의 온도에서 수행함이 바람직하고, 이 때 상기 열처리 온도가 400 °C 미만인 경우 합금도 개선 효과가 떨어져 촉매 활성 증가가 제한적이고, 상기 온도가 1000 °C를 초과하여 너무 높은 경우에는 입자 크기 성장 억제 효과가 떨어져 촉매 활성 감소의 문제가 있을 수 있다.

[65] 상기 제 4단계는 실리카 코팅층을 제거하여 탄소 담지 합금 촉매를 제조하는 단계로서, 실리카 제거는 불산(HF) 수용액을 이용하거나 수산화나트륨(NaOH) 또는 수산화칼륨(KOH)의 무기 염기 수용액을 이용한다.

[66] 상기 제 4단계에서 실리카 층 안에 들어있던 합금 입자들은 실리카가 제거되면서 외부 용액에 분산되는데 분산성을 향상시키기 위하여 계면활성제를 사용함이 바람직하다. 이 때 사용될 수 있는 계면활성제는 특별히 한정되는 것은 아니나, 분산 능력과 제거의 용이성에서 볼 때 폴리옥시에틸렌 글리콜 솔비탄

지방산 에스테르, 솔비탄 지방산 에스테르, 지방족 알코올, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 계열의 비이온 계면활성제를 사용함이 바람직하고, 폴리옥시에틸렌 (20) 소르비탄모노라우레이트(polyoxyethylene (20) sorbitan monolaurate, Tween20)의 비이온 계면활성제를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[67] 본 발명에 따라 탄소 담지 합금 촉매를 제조함에 있어서, 상기 제 2단계에 해당하는 탄소 담체에 담지하는 과정을 필요에 따라서는 상기 제 4단계에서 실리카 코팅을 제거한 합금 입자를 수득한 이후에 수행할 수도 있다.

[68] 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조된 탄소 담지 합금 촉매를 포함하는 연료전지용 전극 및 연료전지를 제공한다.

[69] 본 발명에 따라 제조된 합금 촉매는 합금도가 높으면서도, 촉매입자 크기 성장이 억제되어 고성능, 고내구성의 특성을 나타내므로, 이를 연료전지용 전극 및 연료전지에 유용하게 적용할 수 있다.

[70]

발명의 실시를 위한 형태

[71] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[72]

[73] <실시예>

[74] 실시예 1. 실리카 코팅법으로 PtCo/C 제조

[75] 50 mg 의PtCl₄와 17.6 mg의 CoCl₂·6H₂O를 100 ml 초순수에 녹이고 20 분간 교반하였다. 2.2 g 의 폴리비닐 피롤리돈 (polyvinyl pyrrolidone, PVP, 분자량 ~10,000)을 초순수 100 ml에 녹이고 15 분간 초음파 처리한 후 상기 금속 전구체 용액과 혼합하였다. 그 후 37.35 mg의 NaBH₄를 10 ml의 초순수에 혼합하여 상기 용액에 첨가하고 약 12 시간 동안 교반하였다.

[76] 환원이 끝난 백금-코발트 합금 입자(PtCo)는 원심분리기를 이용하여 회수하고 에탄올 160 ml 에 재분산하였다. TEOS 1.6 ml를 에탄올 14.4 ml 와 혼합하여 상기 합금 용액에 넣고 10 분간 교반하였다. 그 후 7.8 ml의 암모니아수를 첨가하여 약 24 시간 동안 교반하여 PtCo를 실리카로 코팅하였다.

[77] 실리카층이 형성된 PtCo (PtCo@SiO₂)는 원심분리기를 이용하여 회수하고 에탄올 200 ml에 재분산 하였다. 담지체로 Ketjen black EC300j 31.8 mg을 넣고 12시간 동안 교반하였다. 이 후 동결건조기를 이용하여 결과물을 회수하였다.

[78] 탄소에 담지된 실리카 코팅 합금 입자 (PtCo@SiO₂/C)를 퍼니스에 넣고 PVP등의 불순물을 제거하기 위해 400 °C의 공기 분위기에서 30 분 동안 열처리하였다. 이어 합금도를 증가시키기 위해 800 °C의 아르곤 90 부피% 및 수소 10 부피%의 분위기에서 3 시간 동안 열처리를 실시하였다.

- [79] 열처리가 끝난 샘플은 Tween20 300 mg이 녹아있는 1% HF 수용액 300 ml에 넣고 3 시간 동안 교반하여 실리카를 녹여내었다. 얻어진 합금 촉매는 초순수와 에탄올로 번갈아가며 충분히 세척하고 80 °C조건에서 약 12 시간 동안 건조하였다(PtCo/C).
- [80] 실시예 1에 따른 제조방법을 하기 도 1에 도식화하여 나타내었다.
- [81]
- [82] 비교예 1. 실리카 코팅법으로 PtCo/C 제조
- [83] 상기 실시예 1과 동일하게 제조하였으나, 실리카 제거단계에서 Tween20을 사용하지 않고 제조하였다.
- [84]
- [85] 비교예 2. NaBH₄ 환원법으로 PtCo/C 제조
- [86] Ketjen black EC300j 127 mg을 초순수 400 ml에 넣고 10 분간 초음파 처리를 한 다음, 200 mg의 PtCl₄와 47 mg의 CoCl₂·6H₂O를 넣고 30 분 동안 교반하였다. 이 후 150 mg의 NaBH₄를 20 ml의 초순수에 혼합하여 상기 용액에 첨가하고 약 12 시간 동안 교반하였다. 환원이 끝난 탄소 담지 백금-코발트 촉매는 감압 여과장치를 사용하여 회수하고, 초순수와 에탄올로 번갈아가며 충분히 세척하고 80 °C조건에서 약 12 시간동안 건조하였다. 상기 제조한 PtCo/C 촉매를 800 °C의 아르곤 90 부피% 및 수소 10 부피%의 분위기에서 3 시간 동안 열처리를 실시하였다.
- [87]
- [88] 실험예 1. 고해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM) 이미지 분석
- [89] 본 발명에 따른 실리카 코팅법(상기 실시예 1)으로 합성한 PtCo/C 촉매의 제조 단계별 고해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM)이미지를 하기 도 2에 나타내었다.
- [90] (a)는 실리카층이 형성된 PtCo 합금 입자이며, 도 1의 Step 1에 해당한다. 하기 도 2의 (a)에 의하면 실리카층은 각각 하나의 PtCo 합금입자만을 감싸고 있다. PtCo 합금 입자들은 2-4 nm의 크기를 가지며, 실리카층의 두께는 평균 7 nm 인 것을 확인할 수 있다.
- [91] (b)는 (a)의 입자들을 탄소에 담지한 후, 열처리 공정을 거친 단계로 도 1의 Step 3에 해당한다. 하기 도 2의 (b)에 의하면 800 °C의 열처리 공정을 거치더라도 입자 크기에 변화가 없는 것을 확인할 수 있다.
- [92] (c)는 실리카를 제거한 최종 단계로, 도 1의 Step 4에 해당한다. PtCo 입자는 800 °C 열처리 이후에도 4 nm 이하의 입자 크기 및 높은 분산도를 유지하고 있는 것을 확인할 수 있다.
- [93] (d)는 실리카를 제거하는 단계에서 계면활성제를 사용하지 않는 경우(상기 비교예 1)로서, 실리카 층 안에 들어있던 합금 입자들이 외부 용액에 분산되는 과정에서 입자들 사이에 작용하는 인력으로 인해 뭉치게 된다. 이를 하기 도 2의 (d)에서 확인할 수 있다.
- [94] 따라서, 실리카 제거시 합금입자의 분산도를 개선하기 위해 계면활성제가

필요함을 알 수 있으며, 본 발명에 따른 상기 실시예 1에서는 Tween20을 사용하였다.

[95] 한편, 실리카 코팅을 하지 않고 NaBH_4 환원법으로 제조한 촉매의 HR-TEM 이미지를 하기 도 3에 나타내었다(상기 비교예 2).

[96] 하기 도 3의 (a)는 열처리 전 PtCo/C이며, (b)는 (a)촉매를 800°C 의 아르곤 90 부피% 및 수소 10 부피%의 분위기에서 3 시간 동안 열처리한 촉매이다. 열처리 전 3 nm 정도의 입자 크기가 열처리 이후 20 nm 이상 커진 것을 볼 수 있다.

[97]

[98] 실험예 2. X-선 회절패턴 분석

[99] 상온 NaBH_4 환원법, 상온 NaBH_4 환원법 뒤 800°C 열처리(상기 비교예 2), 실리카 코팅법(상기 실시예 1)으로 합성 방법을 달리한 탄소 담지 백금 코발트 합금 (PtCo/C) 촉매의 X-선 회절패턴을 하기 도 4에 나타내었다. 또한, 이의 분석 결과는 하기 [표 1]과 같다.

[100] 표 1

[Table 1]

PtCo/C 제조방법	(111) peak in XRD	
	상용 Pt/C 촉매대비 2 시프트 ($^\circ$)	입자크기 (nm)
NaBH_4 환원법(상온)	+0.6	3.1
NaBH_4 환원법(800°C 열처리, 비교예 2)	+0.9	24.6
실리카 코팅법(800°C 열처리, 실시예 1)	+1.1	3.1
상용 Pt/C(40 중량%, Johnson Matthey)	0	4.1

[101] X-선 회절패턴에서 입자 크기는 $2\theta=39.7^\circ$ 영역의 Pt(111) 피크를 scherrer formular에 적용시켜 계산하였다. 또한, 합금도는 Pt(111) 피크의 시프트(shift) 정도를 통해 판단하였으며, 상용 Pt/C 촉매의 X-선 회절패턴과 비교해 2θ 값이 커질수록 합금도가 증가한 것이다.

[102] NaBH_4 환원법으로 상온에서 제조한 PtCo/C의 경우 상용 Pt/C와 비교해 2θ 가 0.6° 증가하였으며, 상기 촉매를 800°C 로 열처리할 경우(상기 비교예 2) 2θ 가 0.9° 증가하였다. 이 결과를 통해 상온에서 제조한 합금 촉매는 합금도가 낮아 열처리 단계가 필요함을 알 수 있다. 그러나 3.1 nm이던 입자 크기는 열처리 이후에 24.6 nm로 증가하였다. 촉매의 입자 크기 성장은 촉매의 활성면적을 감소시킨다.

[103] 한편, 실리카 코팅법으로 제조한 PtCo/C의 경우(상기 실시예 1) 상용 Pt/C와 비교해 2θ 가 1.1° 증가하였다. 이 결과는 상온 NaBH_4 환원법 뒤 800°C

열처리(상기 비교예 2)한 합금촉매와 비교하여도 합금도가 증가하였으며, 실리카 코팅법으로 제조하였을 때 합금도를 더욱 증가시킬 수 있음을 보여준다. 또한, 입자의 크기가 3.1 nm로 상온에서 제조한 합금촉매와 동일한 크기를 갖는 것으로 보아, 실리카 코팅이 열처리 단계에서 촉매 입자 크기 성장을 억제할 수 있음을 알 수 있다.

[104] 따라서, 본 발명에 따른 실리카 코팅법으로 제조한 경우에 합금도를 높임과 동시에 입자크기를 작게 유지할 수 있음을 알 수 있다.

[105]

[106] 실험예 3. 합금 표면의 Pt / Co 비율 측정 시험

[107] 상온 NaBH₄ 환원법, 상온 NaBH₄ 환원법 뒤 800 °C 열처리(상기 비교예 2), 실리카 코팅법(상기 실시예 1)으로 합성 방법을 달리한 탄소 담지 백금 코발트 합금 (PtCo/C) 촉매의 전체 Pt:Co 비율과 표면의 Pt:Co 비율을 각각 ICP (Inductively Coupled Plasma)와 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 측정 실험을 실시하고, 그 결과를 하기 [표 2]에 나타내었다.

[108] 표 2

[Table 2]

PtCo/C 제조방법	Pt : Co 원자비	
	전체 비율from ICP	표면 비율from XPS
NaBH ₄ 환원법(상온)	3.0 : 1	2.9 : 1
NaBH ₄ 환원법(800 °C 열처리, 비교예 2)	3.0 : 1	4.0 : 1
실리카 코팅법(800 °C 열처리, 실시예 1)	2.9 : 1	4.1 : 1

[109] 상온에서 NaBH₄ 환원이 진행된 경우 전체의 Pt : Co 비율은 3.0 : 1이었지만 표면의 Pt : Co 비율은 2.9 : 1로 표면의 Co 비율이 높았다. 그러나 상기 촉매를 800 °C로 열처리할 경우(상기 비교예 2) 전체의 Pt : Co 비율은 3.0 : 1로 열처리 전과 변하지 않았으나, 표면의 Pt : Co 비율이 4.0 : 1로 측정되었다. 이 결과를 통해 고온의 열처리는 표면의 백금 비율을 증가시킬 수 있음을 확인하였다. 특히 실리카 코팅법으로 제조한 PtCo/C의 경우(상기 실시예 1), 전체 Pt : Co 비율은 2.9 : 1이었지만 표면의 Pt : Co 비율이 4.1 : 1로 측정되어 표면의 백금비율이 가장 높음을 알 수 있었다.

[110]

[111] 실험예 4. CV(Cyclic Voltammetry) 시험 및 단위전지 산소 성능평가

[112] 상온 NaBH₄ 환원법, 상온 NaBH₄ 환원법 뒤 800 °C 열처리(상기 비교예 2), 실리카 코팅법(상기 실시예 1)으로 합성 방법을 달리한 탄소 담지 백금 코발트 합금 (PtCo/C) 촉매의 CV 시험을 실시하였다.

[113] 또한, 촉매의 단위전지 산소 성능평가도 실시하였다. 산화전극에는 상용 Pt/C 촉매(40 중량% Pt/C, Johnson Matthey)를 백금 기준 0.4 mg/cm^2 , 환원 전극에는 각 촉매의 메탈기준 0.4 mg/cm^2 으로 전극을 제조하였다. 산화전극에 수소를 150 ccm, 환원 전극에 산소를 150 ccm 공급해 주었다. 압력은 상압이며 단위전지 운전 온도는 75°C 에서 진행하였다. 성능평가는 0.6 V에서 전류밀도 값으로 평가하였다.

[114] 그 결과는 하기 도 5, 도 6 및 하기 [표 3]과 같다.

[115] 표 3

[Table 3]

PtCo/C 제조방법	Active surface area in CV (m^2/g)	Current density@ 0.6 V (A/cm^2)
NaBH ₄ 환원법(상온)	42.9	1.42
NaBH ₄ 환원법(800 °C 열처리, 비교예 2)	12.6	1.08
실리카 코팅법(800 °C 열처리, 실시예 1)	51.9	1.74

[116] CV 실험을 통해 측정된 촉매의 유효 활성 면적은 실리카 코팅법으로 제조한 PtCo/C(상기 실시예 1)가 $51.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 상온 NaBH₄ 환원법의 $42.9 \text{ m}^2/\text{g}$, 상온 NaBH₄ 환원법 뒤 800 °C 열처리(상기 비교예 2)한 촉매의 $12.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 보다 큰 것을 알 수 있다. 이는 실리카 코팅법을 사용하여 제조한 PtCo/C 가 고온 열처리 단계에서 합금도를 높임과 동시에 입자 크기 성장이 억제되고 고른 분산도를 유지시켜 주었기 때문이다.

[117] 단위전지 산소 성능 평가에서, 실리카 코팅법으로 제조한 합금 촉매(상기 실시예 1)가 0.6 V에서 1.74 A/cm^2 로 가장 높은 성능을 보였고, 상온 NaBH₄ 환원법으로 제조한 촉매는 0.6 V에서 1.42 A/cm^2 의 성능을 보였다. 합금 표면에 있는 전이금속들은 낮은 평형 포텐셜로 인해 연료전지 구동 환경에서 대부분이 용해되어 연료전지의 성능을 저하시킨다. 실리카 코팅법으로 제조한 합금 촉매는 높은 합금도와 Co의 낮은 표면 비율로 인해 촉매의 활성이 증가하여 가장 높은 단위전지 성능을 갖게 되었다. 그러나, 상온 NaBH₄ 환원법 뒤 800 °C 열처리(상기 비교예 2)한 촉매는 낮은 활성면적으로 인하여 0.6 V에서 1.08 A/cm^2 의 가장 낮은 성능을 보였다.

[118]

[119] 실험예 5. ADT (Accelerated Durability Test)

[120] 상온 NaBH₄ 환원법, 상온 NaBH₄ 환원법 뒤 800 °C 열처리(상기 비교예 2), 실리카 코팅법(상기 실시예 1)으로 합성 방법을 달리한 탄소 담지 백금 코발트 합금 (PtCo/C) 촉매의 ADT 시험을 실시하여 하기 도 7에 나타내었다.

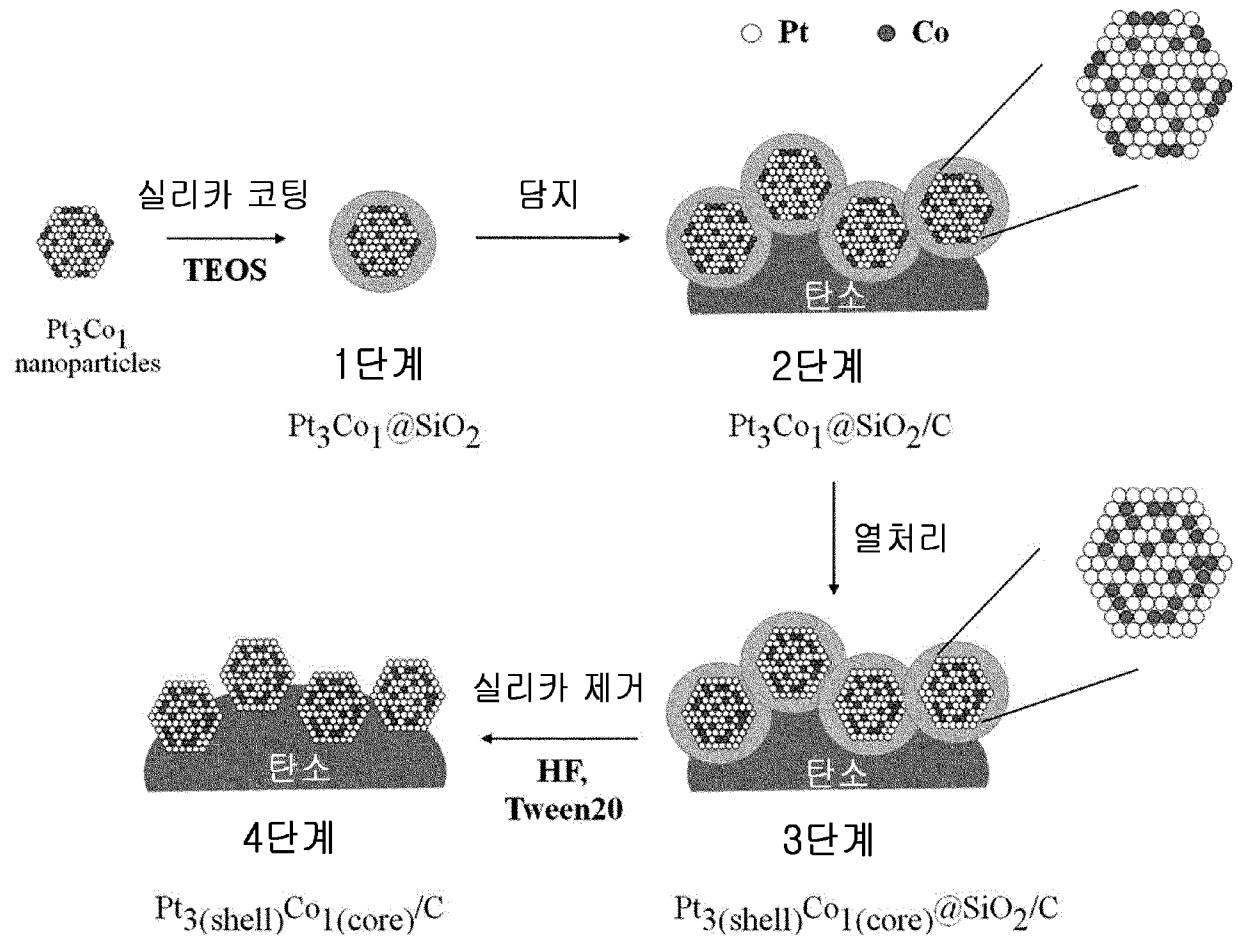
- [121] 전극은 각 촉매를 메탈기준 1 mg/cm^2 으로 도포한 금판을 사용하였으며, 전해질은 $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 을 사용하였다. 수소 전극 기준 0.4 V 를 120 시간 동안 가하며, 주기적으로 전해질 안으로 용해된 Co 농도를 ICP로 측정하였다.
- [122] 하기 도 7은 ADT 동안 용해된 Co의 양을 나타내었다. 이와 동시에 0.4 V 정전압에서 측정된 산소 환원 전류를 나타내었으며, 산소 환원 전류는 시간이 흐를수록 감소하는 것을 확인하였다. 산소 환원 전류 값의 변화와 용해된 Co 양의 변화가 일치함을 통해 용해된 Co의 양과 산소 환원 전류 사이에 강한 인과관계가 있음을 알 수 있다. ADT 초기에 전극이 최대 활성화 될 때까지 산소 환원 전류는 증가하다가 최대값에 도달하면, 산소 환원 전류는 감소하기 시작하고 120 시간 내에 일정한 값을 갖게 된다. 또한 Co의 용해는 ADT 초반에 빠르게 발생하며, 이후 안정화되기 시작한다.
- [123] 실리카 코팅법으로 제조한 합금 촉매(상기 실시예 1)는 ADT 동안 9.8 %의 Co가 용해되었다. 이것은 상온 NaBH_4 환원법으로 제조한 촉매의 29.1 %에 비해 매우 적은 양이다. 한편 상온 NaBH_4 환원법 뒤 800°C 열처리(상기 비교예 2)한 촉매는 0.7 %의 Co만이 용해되었지만 이것은 입자 크기의 증가로 인하여 활성면적이 줄어들었기 때문이다.
- [124] **산업상 이용가능성**
- [125] 이와 같이 본 발명에 따른 실리카 코팅법이 연료전지용 고성능, 고내구성 촉매를 제조하는 데 적합한 제조방법임을 확인할 수 있다.
- [126]

청구범위

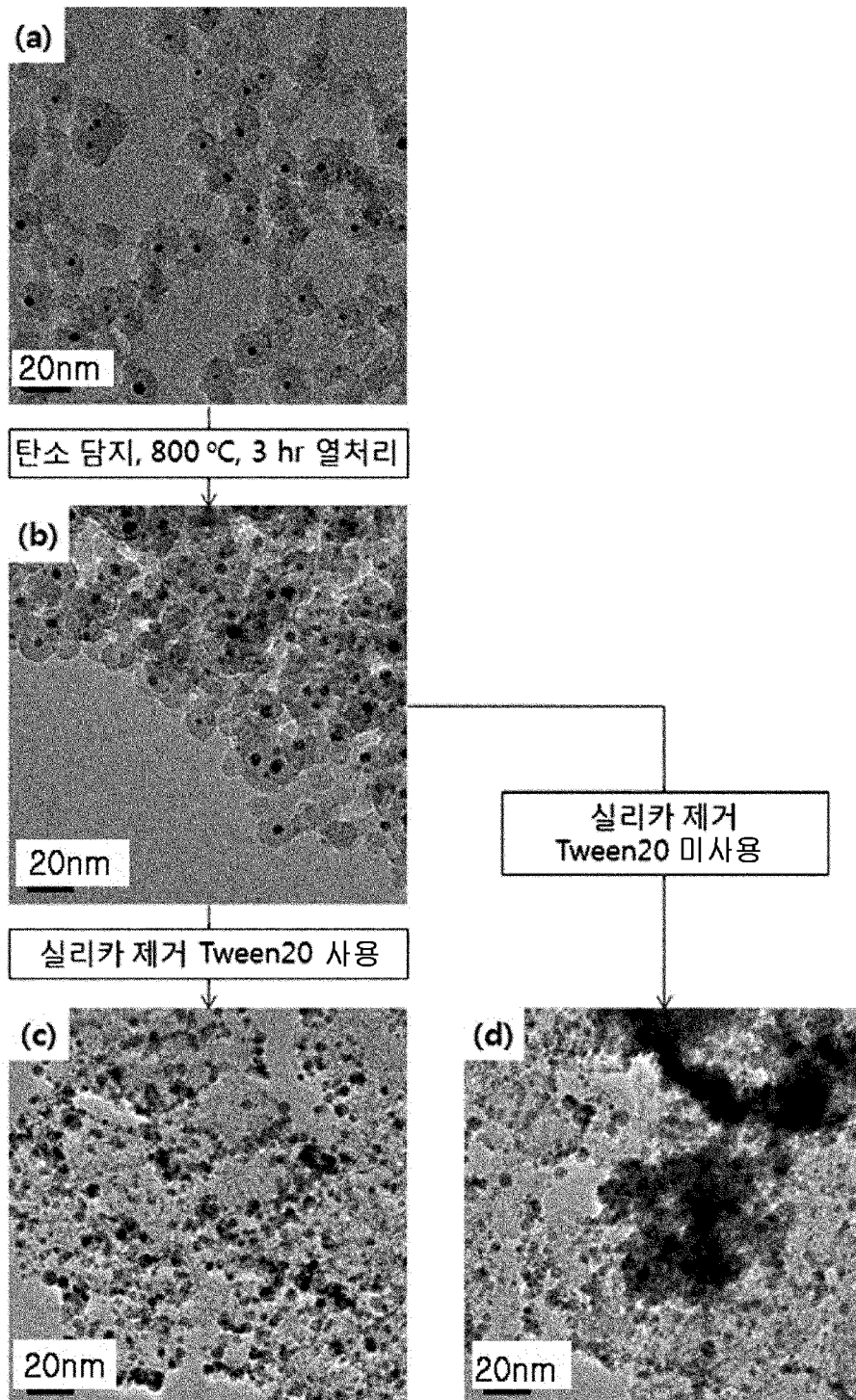
- [청구항 1] 합금 입자를 물과 알코올 혼합 용액에 분산시킨 후, 실리카 전구체를 투입하고, 염기성 촉매 하에서 졸-겔 반응시켜서 실리카로 코팅된 합금입자를 수득하는 제 1단계;
상기 실리카 코팅 합금입자를 카본 담체에 담지하여 카본 담지 실리카 코팅 합금입자를 수득하는 제 2단계;
상기 카본 담지 실리카 코팅 합금입자를 열처리하여 합금도를 증가시키는 제 3단계; 및
불산 수용액 또는 무기염기 수용액과 계면활성제를 이용하여 실리카 코팅을 제거하는 제 4단계;를 포함하는 탄소 담지 합금 촉매의 제조방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 합금 입자는 백금, 팔라듐, 금, 이리듐, 루테튬, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연 및 티타늄 중에서 선택한 2 종 이상을 함유한 것을 특징으로 하는 탄소 담지 합금 촉매의 제조방법.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 실리카 전구체는 TEOS(tetraethyl orthosilicate), TMOS(tetramethyl orthosilicate), TBOS(tetrabutyl orthosilicate) 및 이들의 혼합물 중에서 선택한 것을 특징으로 하는 탄소 담지 합금 촉매의 제조방법.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 합금 입자의 크기는 2-10 nm이고, 실리카 코팅층의 두께는 3-50 nm인 것을 특징으로 하는 탄소 담지 합금 촉매의 제조방법.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 졸-겔 반응의 염기성 촉매는 암모니아수, 수산화나트륨 및 수산화칼륨 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 탄소 담지 합금 촉매의 제조방법.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 졸-겔 반응시 10-50 °C에서 3-48 시간 동안 교반시키는 것을 특징으로 하는 탄소 담지 합금 촉매의 제조방법.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,
상기 카본 담체는 카본 블랙, 탄소나노튜브, 탄소나노파이버, 탄소나노코일 및 탄소나노케이지 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 탄소 담지 합금 촉매의 제조방법.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 제 3단계는 아르곤 또는 질소의 비활성 가스 분위기, 또는

- 아르곤 또는 질소와 수소의 혼합 가스 분위기에서 열처리를 수행하고, 400-1000 °C로 2-4 시간 동안 열처리하여 합금도를 증가시키는 것을 특징으로 하는 탄소 담지 합금 촉매의 제조방법.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서,
상기 무기 염기 수용액은 수산화나트륨(NaOH) 수용액 또는 수산화 칼륨(KOH) 수용액인 것을 특징으로 하는 탄소 담지 합금 촉매의 제조방법.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서,
상기 계면활성제는 폴리옥시에틸렌 글리콜 솔비탄 지방산 에스테르, 솔비탄 지방산 에스테르, 지방족 알코올 및 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 계열 중에서 선택되는 비이온 계면활성제인 것을 특징으로 하는 탄소 담지 합금 촉매의 제조방법.
- [청구항 11] 제 1 항에 있어서,
상기 제 2단계 대신에 상기 제 4단계 이후, 실리카 코팅을 제거한 합금입자를 카본 담체에 담지하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 담지 합금 촉매의 제조방법.
- [청구항 12] 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따라 제조된 탄소 담지 합금촉매.
- [청구항 13] 제 12 항에 있어서,
상기 촉매의 합금 입자 크기는 2-10 nm인 것을 특징으로 하는 탄소 담지 합금촉매.
- [청구항 14] 제 12 항에 따른 탄소 담지 합금 촉매를 포함하는 연료전지용 전극.
- [청구항 15] 제 14 항에 따른 연료전지용 전극을 포함하는 연료전지.

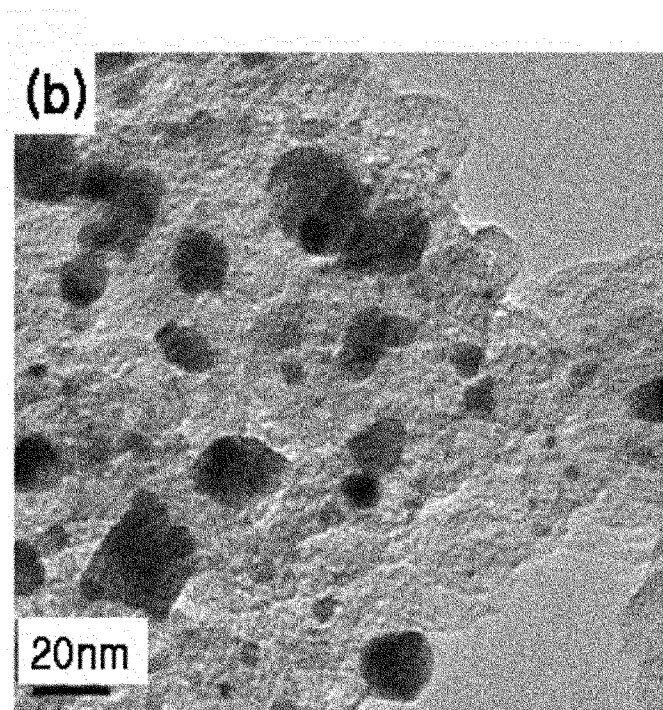
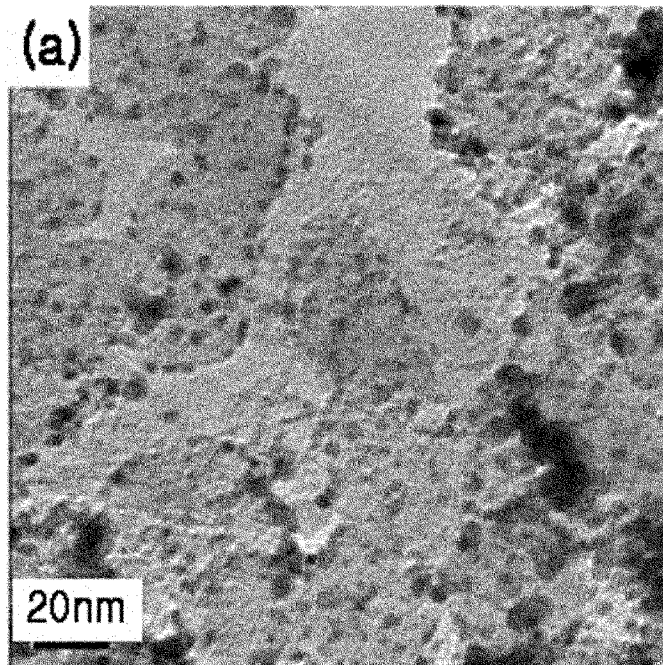
[Fig. 1]



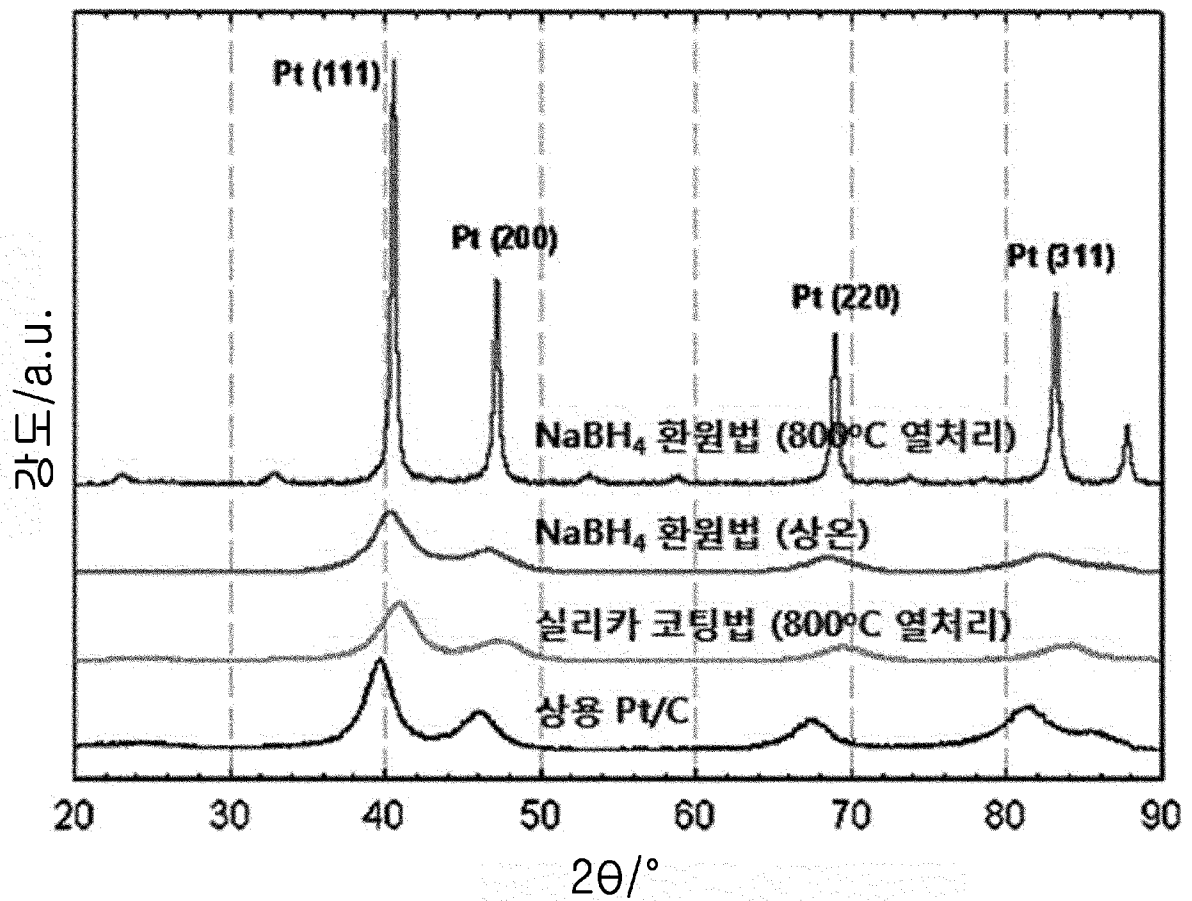
[Fig. 2]



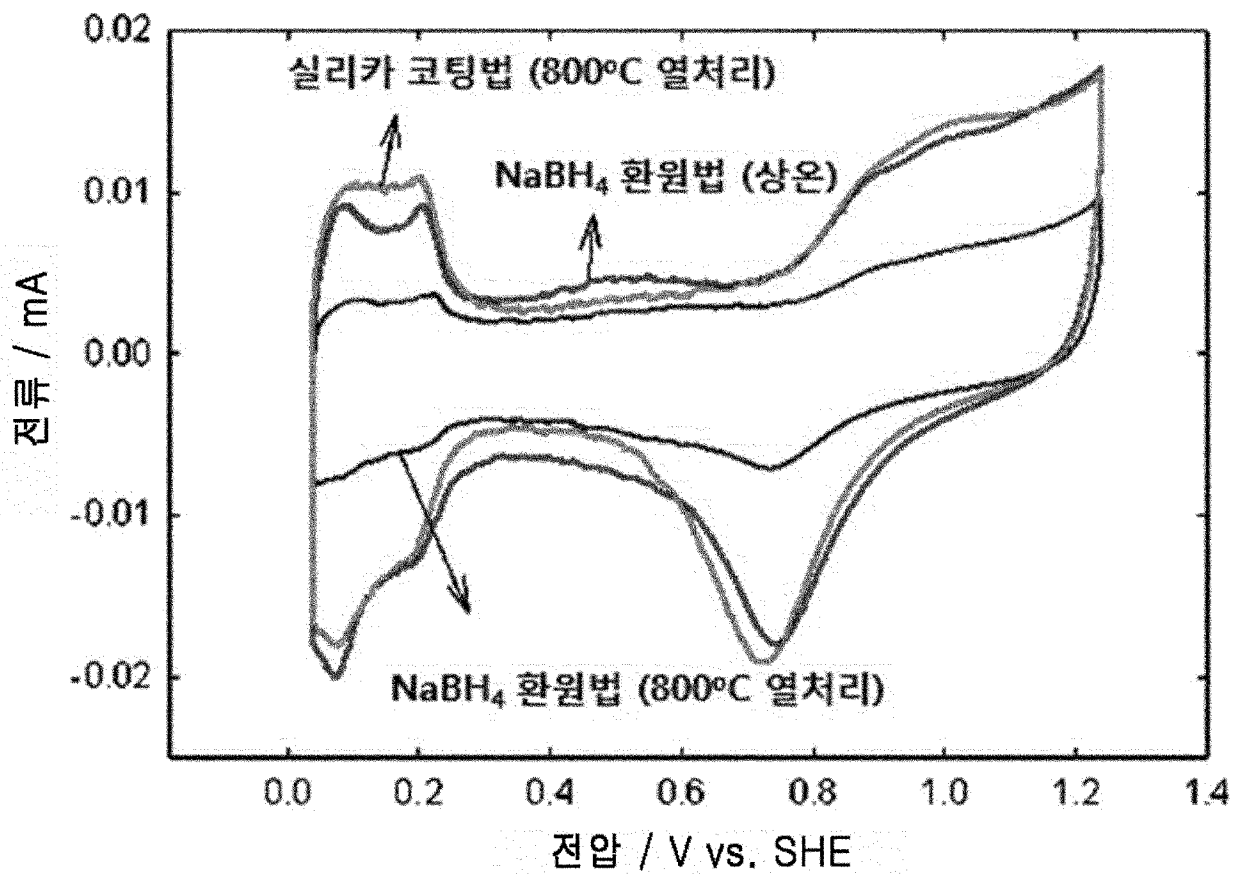
[Fig. 3]



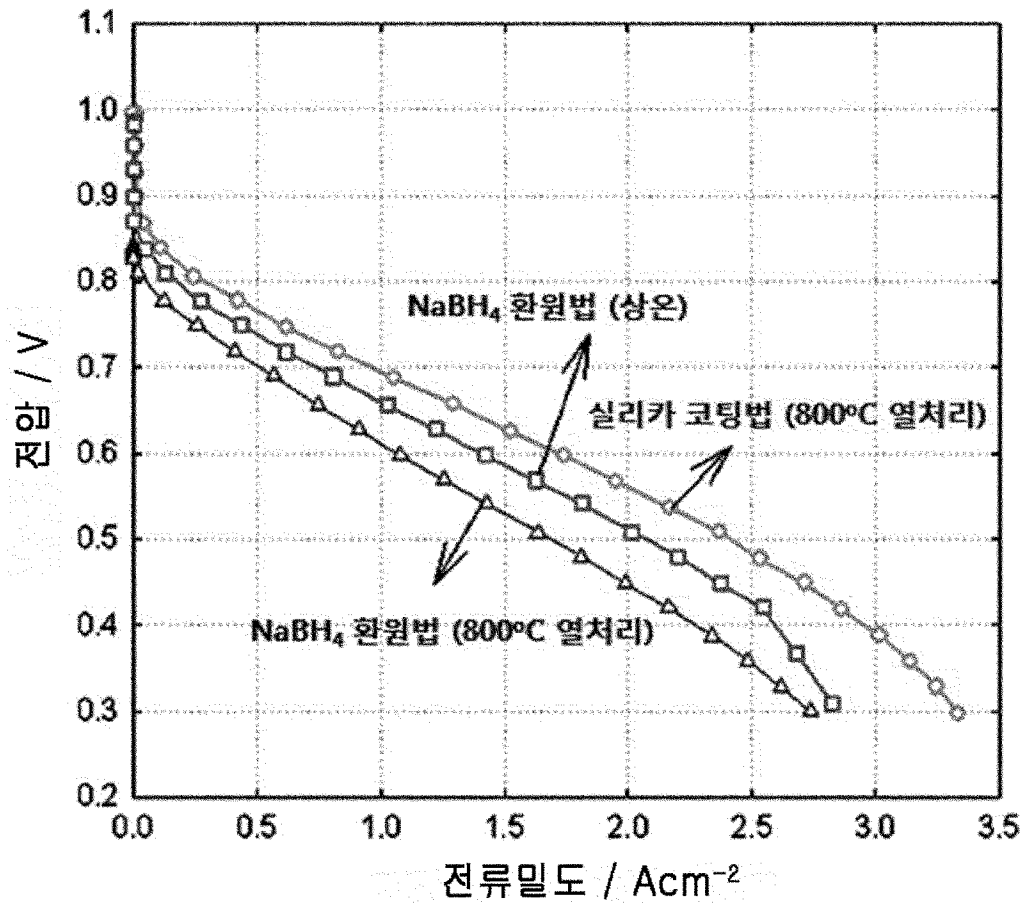
[Fig. 4]



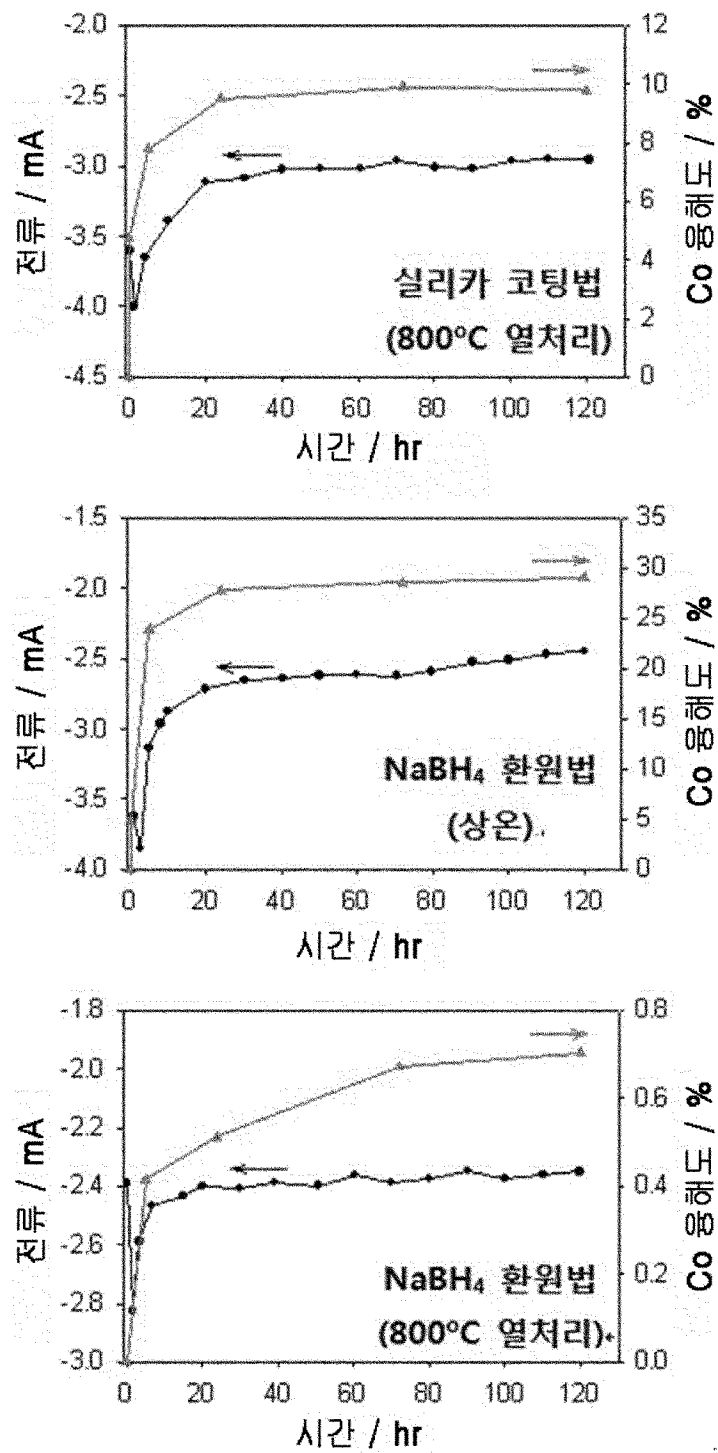
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/000326**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01M 4/88(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, H01M 4/90(2006.01)i, B01J 21/18(2006.01)i, H01M 8/02(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)

H01M 4/88; B01J 27/22; B01J 21/18; H01M 4/90; H01M 8/10; B01J 31/00; 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: carbon substrate, alloy particle, silica precursor, sol-gel reaction, heat treatment, surfactant, alloy catalyst, fuel cell

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-0752265 B1 (KYUNGWON ENTERPRISE CO., LTD. et al.) 29 August 2007 See abstract, examples 1, 14, claims 1, 7-8, 14-16	1-15
A	US 2009-0011311 A1 (ALEXEY ALEXANDROVICH SEROV et al.) 08 January 2009 See abstract, examples 1, 10, claims 13, 16, 19	1-15
A	US 2008-0026275 A1 (KOSTANTINOS KOURTAKIS et al.) 31 January 2008 See abstract, claim 1	1-15
A	US 2004-0116279 A1 (WILLIAM P. ADDIEGO et al.) 17 June 2004 See abstract, claim 1	1-15



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

28 SEPTEMBER 2012 (28.09.2012)

Date of mailing of the international search report

28 SEPTEMBER 2012 (28.09.2012)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 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/KR2012/000326

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0752265 B1	29.08.2007	EP 1652251 A1	03.05.2006
		JP 2007-519165 A	12.07.2007
		US 2006-0194097 A1	31.08.2006
		WO 2005-008813 A1	27.01.2005
US 2009-0011311 A1	08.01.2009	CN 101183718 A0	21.05.2008
		CN 101183718 B	22.09.2010
		EP 1786053 A2	16.05.2007
		EP 1786053 A3	28.01.2009
		JP 2007-134337 A	31.05.2007
		KR 10-2007-0050588 A	16.05.2007
		US 2007-0122683 A1	31.05.2007
		US 7887972 B2	15.02.2011
US 2008-0026275 A1	31.01.2008	DE 112005001207 T5	19.04.2007
		JP 2008-500171 A	10.01.2008
		JP 2008-500171 T	10.01.2008
		WO 2005-119828 A2	15.12.2005
		WO 2005-119828 A3	05.04.2007
US 2004-0116279 A1	17.06.2004	AU 2003-297207 A1	22.07.2004
		AU 2003-297207 A8	22.07.2004
		US 6916943 B2	12.07.2005
		WO 2004-058445 A2	15.07.2004
		WO 2004-058445 A3	09.12.2004

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) <i>H01M 4/88(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, H01M 4/90(2006.01)i, B01J 21/18(2006.01)i, H01M 8/02(2006.01)i</i>		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/88; B01J 27/22; B01J 21/18; H01M 4/90; H01M 8/10; B01J 31/00; 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: 카본 담체, 합금 입자, 실리카 전구체, 졸-겔 반응, 열처리, 계면 활성제, 합금 촉매, 연료전지		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-0752265 B1 (경원엔터프라이즈 주식회사 et al.) 2007.08.29 요약, 실시예 1, 14, 청구항 1, 7-8, 14-16 참조	1-15
A	US 2009-0011311 A1 (ALEXEY ALEXANDROVICH SEROV et al.) 2009.01.08 요약, 실시예 1, 10, 청구항 13, 16, 19 참조	1-15
A	US 2008-0026275 A1 (KOSTANTINOS KOURTAKIS et al.) 2008.01.31 요약, 청구항 1 참조	1-15
A	US 2004-0116279 A1 (WILLIAM P. ADDIEGO et al.) 2004.06.17 요약, 청구항 1 참조	1-15
☐ 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 신규성 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 2012년 09월 28일 (28.09.2012)		국제조사보고서 발송일 2012년 09월 28일 (28.09.2012)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 이영완 전화번호 82-42-481-5560 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0752265 B1	2007.08.29	EP 1652251 A1 JP 2007-519165 A US 2006-0194097 A1 WO 2005-008813 A1	2006.05.03 2007.07.12 2006.08.31 2005.01.27
US 2009-0011311 A1	2009.01.08	CN 101183718 A0 CN 101183718 B EP 1786053 A2 EP 1786053 A3 JP 2007-134337 A KR 10-2007-0050588 A US 2007-0122683 A1 US 7887972 B2	2008.05.21 2010.09.22 2007.05.16 2009.01.28 2007.05.31 2007.05.16 2007.05.31 2011.02.15
US 2008-0026275 A1	2008.01.31	DE 112005001207 T5 JP 2008-500171 A JP 2008-500171 T WO 2005-119828 A2 WO 2005-119828 A3	2007.04.19 2008.01.10 2008.01.10 2005.12.15 2007.04.05
US 2004-0116279 A1	2004.06.17	AU 2003-297207 A1 AU 2003-297207 A8 US 6916943 B2 WO 2004-058445 A2 WO 2004-058445 A3	2004.07.22 2004.07.22 2005.07.12 2004.07.15 2004.12.09