

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2018년 5월 24일 (24.05.2018)



(10) 국제공개번호

WO 2018/093020 A1

(51) 국제특허분류:

B01J 37/02 (2006.01) *H01M 4/92* (2006.01)
B01J 37/12 (2006.01) *H01M 8/1004* (2016.01)
B01J 31/16 (2006.01) *H01M 8/1018* (2016.01)
H01M 4/90 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/009322

(22) 국제출원일: 2017년 8월 25일 (25.08.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0155102 2016년 11월 21일 (21.11.2016) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 최란 (CHOI, Ran); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김상훈 (KIM, Sang Hoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 황교현 (HWANG, Gyo Hyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 조준연 (CHO, Jun Yeon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김광현 (KIM, Kwanghyun); 34122 대전시 유성구

문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이원균 (LEE, Wonkyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 정순성 (CHUNG, Soon-Sung); 06253 서울시 강남구 강남대로 318, 타워837 빌딩, 6층, 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.

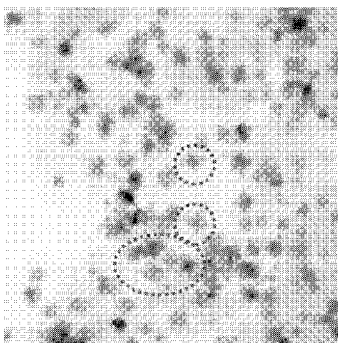
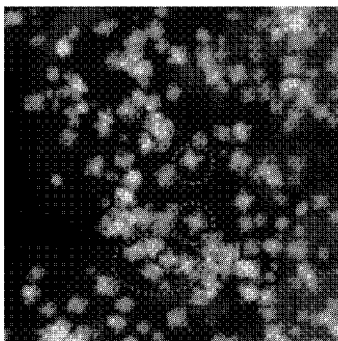
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,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

(54) Title: CATALYST AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 촉매 및 이의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a carrier-nanoparticle complex, a fuel cell catalyst comprising same, an electrochemical cell or fuel cell comprising the catalyst, and a preparation method therefor, the carrier-nanoparticle complex comprising: a carbon carrier; a polymer layer provided on the surface of the carbon carrier and having an amine group and a hydrogen ion-exchange group; and metal nanoparticles provide on the polymer layer and having an octahedral structure.

(57) 요약서: 본 발명은 탄소 담체, 상기 탄소 담체의 표면에 구비되고 아민기 및 수소이온 교환기를 갖는 고분자층, 및 상기 고분자층 상에 구비되고 팔면체 구조를 갖는 금속 나노 입자를 포함하는 담체-나노입자 복합체, 이를 포함하는 연료전지용 촉매, 상기 촉매를 포함하는 전기화학 전지 또는 연료 전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.



WO 2018/093020 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 촉매 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 2016년 11월 21일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2016-0155102호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 명세서는 담체-나노입자 복합체를 포함하는 촉매, 상기 촉매를 포함하는 전기화학 전지 또는 연료 전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 고분자 전해질 막 연료전지(PEMFC)는 높은 에너지 밀도와 낮은 작동 온도, 친화경적인 생성물로 인해 가장 촉망 받는 대체 에너지원이다. 연료전지 촉매로서 백금(Pt)은 가장 뛰어나다고 알려져 있지만 백금의 높은 가격과 불안정성은 PEMFC의 상용화를 저해하는 요인으로 작용한다. 게다가, cathode에서의 느린 산소환원반응은 연료전지 효율을 감소시킨다.
- [4] 상기 문제점을 해결하기 위한 수단으로 백금과 값싼 전이금속의 합금 촉매 제조 및 그 형상을 제어해 촉매의 활성면을 조절함으로써 산소환원 반응에 대한 활성을 높이는 연구가 진행되고 있다.
- [5] 이러한 촉매를 합성하는 종래 기술 중에서 흔히 사용하고 있는 Colloidal 합성법은 촉매 입자 크기나 모양 조절이 용이한 장점을 가지고 있으나, 입자 표면에 흡착된 계면활성제에 의해 촉매의 반응 site가 막혀 활성이 떨어질 뿐만 아니라 촉매와 지지체 간 전자의 이동이 어렵다는 단점을 가지고 있다.
- [6] 이를 보완하기 위해 금속 전구체와 담지체를 한번에 넣어 촉매를 합성하는 one-pot 합성법이 많이 보고되고 있다. One-pot 합성법에 의해 합성된 촉매의 경우 두 단계로 진행되는 상기 합성법보다 간편할 뿐만 아니라 표면에 흡착된 계면활성제가 없어 반응 가능한 입자의 표면적이 커진다고 알려져 있다. 그러나 입자 형상제어는 어렵다는 단점을 가지고 있다.
- [7] 이에 따라, 계면활성제없이 보다 입자의 형상제어가 쉬운 제조방법에 대한 연구가 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 명세서는 담체-나노입자 복합체를 포함하는 촉매, 상기 촉매를 포함하는 전기화학 전지 또는 연료 전지 및 이의 제조방법을 제공한다.

과제 해결 수단

- [9] 본 명세서는 탄소 담체에 아민기 및 하기 화학식 12로 표시되는 수소이온 교환기를 갖는 고분자층을 형성하는 단계;
- [10] 상기 고분자층이 형성된 탄소 담체, 제1 금속 전구체, 제2 금속 전구체 및

- 카르복실기를 갖는 캡핑물질(capping agent)을 용매에 첨가하여 반응 조성물을 제조하고, 상기 반응 조성물을 이용하여, 상기 탄소 담체의 고분자층 상에 금속 나노 입자가 형성된 담체-나노입자 복합체를 제조하는 단계; 및
- [11] 상기 복합체를 산처리하는 단계를 포함하는 연료전지용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [12] [화학식 12]
- [13] $-SO_3X$
- [14] 상기 화학식 12에서, 상기 X는 1가의 양이온기이다.
- [15] 또한, 본 명세서는 탄소 담체; 상기 탄소 담체의 표면에 구비되고 아민기 및 하기 화학식 12로 표시되는 수소이온 교환기를 갖는 고분자층; 및 상기 고분자층 상에 구비되고 팔면체 구조를 갖는 금속 나노 입자를 포함하는 담체-나노입자 복합체를 포함하며, 상기 금속 나노 입자는 제1 금속 및 제2 금속을 포함하고, 상기 제1 금속 및 제2 금속은 서로 상이하며, 상기 제1 금속과 제2 금속의 몰비는 0.8:0.2 내지 0.9:0.1인 것인 연료전지용 촉매를 제공한다.
- [16] [화학식 12]
- [17] $-SO_3X$
- [18] 상기 화학식 12에서, 상기 X는 1가의 양이온기이다.
- [19] 또한, 본 명세서는 애노드 촉매층, 캐소드 촉매층 및 상기 애노드 촉매층 및 캐소드 촉매층 사이에 구비된 고분자 전해질막을 포함하며, 상기 캐소드 촉매층은 상기 촉매를 포함하는 것인 막 전극 접합체를 제공한다.
- [20] 또한, 본 명세서는 상기 막 전극 접합체를 포함하는 연료전지를 제공한다.

발명의 효과

- [21] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 담체-팔면체 구조 금속 나노입자 복합체의 제조방법에 따라 제조된 촉매는 산소 환원 반응에 활성이 높은 (111)면을 특징으로 하여 연료전지 환원 전극용 촉매로 적합한 장점이 있다.
- [22] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 담체-팔면체 구조 금속 나노입자 복합체의 제조방법에 따라 제조된 촉매는 담체에 처리된 아민기 및 수소 전달 이온층으로 인해 합금 입자의 분산도를 높여 연료전지 구동 시 전극층의 촉매 이용률을 높일 수 있다.
- [23] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 담체-팔면체 구조 금속 나노입자 복합체의 제조방법에 따라 제조된 촉매는 담체에 처리된 아민기 및 수소 전달 이온층으로 인해 합금 입자의 분산도를 높여 수소 전달이온층에 의해 수소 전달 저항을 낮춰 연료전지 성능을 향상시키는 효과가 있다.
- [24] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 담체-나노입자 복합체의 제조방법은 DMF나 CO gas와 같은 독성 물질없이 one-pot 합성으로 복합체를 합성함으로써 친환경적이며 간편한 공정을 통해 형상이 제어되면서 균일한 분포를 갖는 복합체를 합성할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

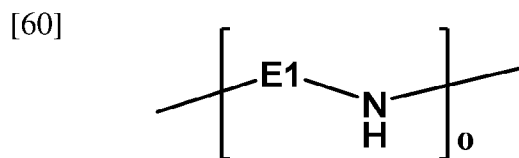
- [25] 도 1은 연료전지의 전기 발생 원리를 나타내는 개략적인 도면이다.
- [26] 도 2는 연료전지용 막 전극 접합체의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [27] 도 3은 연료전지의 일 실시예를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [28] 도 4는 본 명세서의 일 실시상태의 담체-나노입자 복합체의 표면에서의 반응모식도이다.
- [29] 도 5는 실시예 1에서 제조된 촉매를 고분해능 투과전자현미경(HRTEM)으로 촬영한 이미지(왼쪽)와 고환각암시야상-주사투과전자현미경(HAADF-STEM) 이미지(오른쪽)이다.
- [30] 도 6은 비교예 4의 촉매(왼쪽 그림)와 실시예 1의 촉매 (오른쪽 그림)에 대한 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.
- [31] 도 7 내지 도 8은 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 3의 촉매를 각각 적용한 PEMFC single cell의 성능을 평가한 결과이다.
- [32] 도 9는 실험예 1의 카르복실기를 갖는 캡핑물질의 유무에 따른 입자의 형태를 관찰한 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.
- [33] 도 10은 실험예 2-1의 백금 전구체 종류에 따른 입자의 형태를 관찰한 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.
- [34] 도 11은 실험예 2-2의 니켈 전구체 종류에 따른 입자의 형태를 관찰한 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.
- [35] <부호의 설명>
- [36] 10: 전해질막
- [37] 20, 21: 촉매층
- [38] 40, 41: 기체확산층
- [39] 50: 캐소드
- [40] 51: 애노드
- [41] 60: 스택
- [42] 70: 산화제 공급부
- [43] 80: 연료 공급부
- [44] 81: 연료 탱크
- [45] 82: 펌프

발명의 실시를 위한 최선의 형태

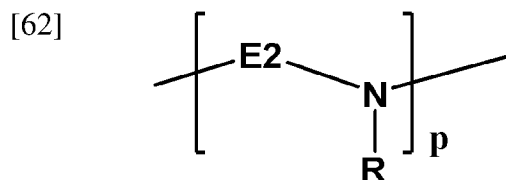
- [46] 이하에서 본 명세서에 대하여 상세히 설명한다.
- [47] 본 명세서는 탄소 담체; 상기 탄소 담체의 표면에 구비되고 아민기 및 하기 화학식 12로 표시되는 수소이온 교환기를 갖는 고분자층; 및 상기 고분자층 상에 구비되고 팔면체 구조를 갖는 금속 나노 입자를 포함하는 담체-나노입자 복합체를 포함하는 연료전지용 촉매를 제공한다.
- [48] [화학식 12]

- [49] $-SO_3^-X$
- [50] 상기 화학식 12에서, 상기 X는 1가의 양이온기이다.
- [51] 상기 탄소 담체는 카본블랙, 탄소나노튜브(CNT), 그래파이트(Graphite), 그래핀(Graphene), 활성탄, 다공성 탄소(Mesoporous Carbon), 탄소섬유(Carbon fiber) 및 탄소 나노 와이어(Carbon nano wire)로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [52] 상기 탄소 담체의 표면의 일부 또는 전체는 고분자층이 구비될 수 있다. 상기 탄소 담체 표면의 50% 이상 100% 이하는 고분자층이 구비될 수 있으며, 구체적으로, 75% 이상 100% 이하는 고분자층이 구비될 수 있다.
- [53] 상기 고분자층의 표면의 전체 원소를 기준으로, 아민기의 질소원소의 함량은 0.01중량% 이상 5중량% 이하이고, 상기 화학식 12의 수소이온 교환기의 황원소의 함량은 0.01중량% 이상 1중량% 이하일 수 있다. 황원소의 함량이 1 중량%을 초과하면 오히려 담체 표면이 너무 친수적으로 되어 cell에서의 물배출에 있어서 역효과가 나타날 수 있다.
- [54] 상기 고분자층은 아민기를 갖는 폴리알킬렌이민 및 상기 수소이온 교환기를 갖는 수소이온 교환 고분자를 포함하거나, 아민기를 갖는 폴리알킬렌이민과 상기 수소이온 교환기를 갖는 수소이온 교환 고분자로 유래된 고분자를 포함할 수 있다.
- [55] 상기 폴리알킬렌이민(PEI)과 상기 수소이온 교환 고분자(Ionomer)의 중량비(PEI/Ionomer)는 15 이상 100 이하일 수 있다.
- [56] 상기 폴리알킬렌이민은 지방족 탄화수소 주쇄를 가지며, 주쇄 및 측쇄에 아민기를 적어도 10개 이상 포함하는 고분자일 수 있다. 이때의 아민기는 1차 아민기, 2차 아민기, 3차 아민기 및 4차 아민기를 포함하며, 상기 폴리알킬렌이민의 주쇄 및 측쇄에 포함된 아민기는 1차 아민기, 2차 아민기, 3차 아민기 및 4차 아민기 중 적어도 하나가 10개 이상일 수 있다.
- [57] 상기 폴리알킬렌이민의 중량평균분자량은 500 이상 1,000,000 이하일 수 있다.
- [58] 상기 폴리알킬렌이민은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[59] [화학식 1]

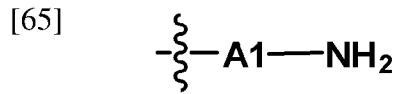


[61] [화학식 2]

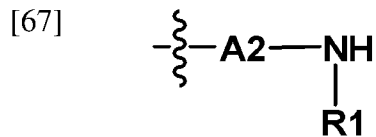


[63] 상기 화학식 1 및 2에서, E1 및 E2는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 10인 알킬렌기이며, R은 하기 화학식 3 내지 5 중 어느 하나로 표시되는 치환기이고, o 및 p는 각각 1 내지 1000의 정수이며,

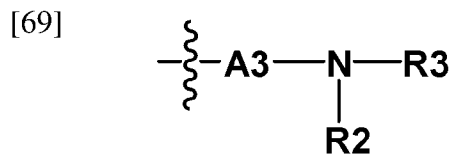
[64] [화학식 3]



[66] [화학식 4]

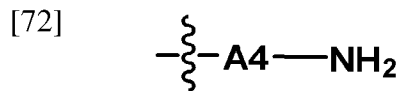


[68] [화학식 5]

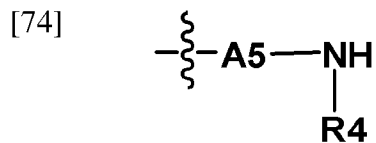


[70] 상기 화학식 3 내지 5에서, A1 내지 A3은 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 10인 알킬렌기이며, R1 내지 R3은 각각 독립적으로 하기 화학식 6 내지 8 중 어느 하나로 표시되는 치환기이고,

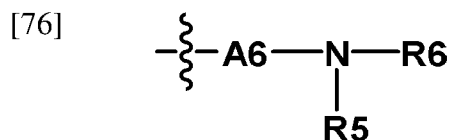
[71] [화학식 6]



[73] [화학식 7]

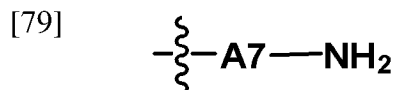


[75] [화학식 8]



[77] 상기 화학식 6 내지 8에서, A4 내지 A6은 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 10인 알킬렌기이며, R4 내지 R6은 각각 독립적으로 하기 화학식 9로 표시되는 치환기이고,

[78] [화학식 9]

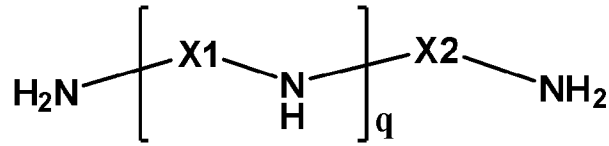


[80] 상기 화학식 9에서, A7은 탄소수 2 내지 10인 알킬렌기이다.

[81] 상기 폴리알킬렌이민은 하기 화학식 10으로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 11로 표시되는 화합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

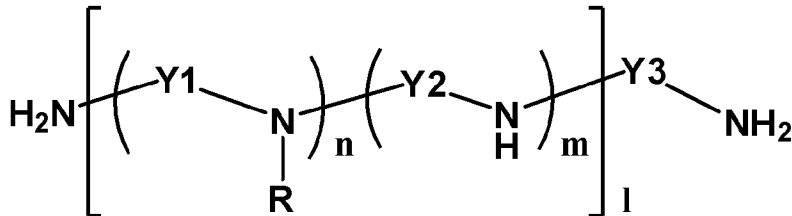
[82] [화학식 10]

[83]



[84] [화학식 11]

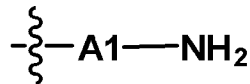
[85]



[86] 상기 화학식 10 및 11에서, X1, X2, Y1, Y2 및 Y3는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 10인 알킬렌기이며, R은 하기 화학식 3 내지 5 중 어느 하나로 표시되는 치환기이고, q는 1 내지 1000의 정수이며, n 및 m은 각각 1 내지 5의 정수이고, l은 1 내지 200의 정수이며,

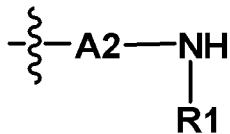
[87] [화학식 3]

[88]



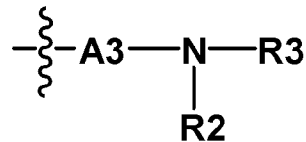
[89] [화학식 4]

[90]



[91] [화학식 5]

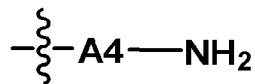
[92]



[93] 상기 화학식 3 내지 5에서, A1 내지 A3은 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 10인 알킬렌기이며, R1 내지 R3은 각각 독립적으로 하기 화학식 6 내지 8 중 어느 하나로 표시되는 치환기이고,

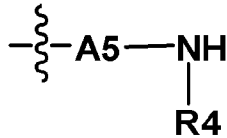
[94] [화학식 6]

[95]



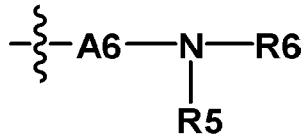
[96] [화학식 7]

[97]



[98] [화학식 8]

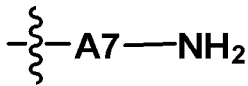
[99]




[100] 상기 화학식 6 내지 8에서, A4 내지 A6은 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 10인 알킬렌기이며, R4 내지 R6은 각각 독립적으로 하기 화학식 9로 표시되는 치환기이고,

[101] [화학식 9]

[102]



[103] 상기 화학식 9에서, A7은 탄소수 2 내지 10인 알킬렌기이다.

[104] 본 명세서에서, 는 치환기의 치환위치를 의미한다.

[105] 본 명세서에 있어서, 상기 알킬렌기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 2 내지 10인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 에틸렌기, 프로필렌기, 이소프로필렌기, 부틸렌기, t-부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 헵틸렌기 등이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[106] 상기 수소이온 교환 고분자는 하기 화학식 12로 표시되는 수소이온 교환기를 포함한다.

[107] [화학식 12]

[108] $-\text{SO}_3\text{X}$

[109] 상기 화학식 12에서, 상기 X는 1가의 양이온기이다.

[110] 상기 고분자층 상에 아민기와 결합되어 있는 금속 나노 입자에 수소이온 교환기를 통해 양성자(proton)를 전달하기에 용이하여 금속 나노 입자의 이용율을 증대시킬 수 있다.

[111] 도 4에 도시된 바와 같이, 고분자층의 표면의 아민기와 팔면체 구조의 금속 나노 입자가 결합되어 있고, 활성금속 사이트인 금속 나노 입자에 탄소 담체 표면에 있는 고분자층의 수소이온 교환기를 통해 H^+ 을 전달하여 금속 나노 입자를 이용하기 쉽다.

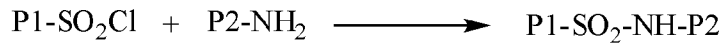
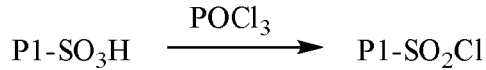
[112] 상기 수소이온 교환 고분자는 상기 화학식 12로 표시되는 수소이온 교환기를 포함한다면, 특별히 한정하지 않으며, 당 기술분야에서 일반적으로 사용하는 것을 이용할 수 있다.

[113] 상기 수소이온 교환 고분자는 탄화수소계 고분자, 부분불소계 고분자 또는 불소계 고분자일 수 있다. 상기 탄화수소계 고분자는 플루오린기가 없는

탄화수소계 술폰화 고분자일 수 있으며, 반대로 불소계 고분자는 플루오린기로 포화된 술폰화 고분자일 수 있고, 상기 부분불소계 고분자는 플루오린기로 포화되지 않은 술폰화 고분자일 수 있다.

- [114] 상기 수소이온 교환 고분자는 퍼플루오르술폰산계 고분자, 탄화수소계 고분자, 방향족 술폰계 고분자, 방향족 케톤계 고분자, 폴리벤즈이미다졸계 고분자, 폴리스티렌계 고분자, 폴리에스테르계 고분자, 폴리이미드계 고분자, 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자, 폴리에테르술폰계 고분자, 폴리페닐렌설파이드계 고분자, 폴리페닐렌옥사이드계 고분자, 폴리포스파젠계 고분자, 폴리에틸렌나프탈레이트계 고분자, 폴리에스테르계 고분자, 도핑된 폴리벤즈이미다졸계 고분자, 폴리에테르케톤계 고분자, 폴리페닐퀴녹살린계 고분자, 폴리술폰계 고분자, 폴리피롤계 고분자 및 폴리아닐린계 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 고분자일 수 있다. 상기 고분자는 단일 공중합체, 교대 공중합체, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 멀티블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [115] 상기 수소이온 교환 고분자의 예로는 나피온(Nafion), 술폰화 폴리에테르에테르케톤 (sPEEK, Polyetheretherketone) 술폰화 폴리에테르케톤 (sPEK, sulfonated (polyetherketone)), 폴리비닐리덴 플루오라이드-그라프트-폴리스티렌 술폰산 (poly (vinylidene fluoride)-graft-poly(styrene sulfonic acid), PVDF-g-PSSA) 및 술폰화 폴리플루로레닐 에테르케톤 (Sulfonated poly (fluorenyl ether ketone)) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [116] 상기 폴리알킬렌이민의 아민기와 상기 수소이온 교환 고분자의 수소이온 교환기는 인접하다면, 결합하여 화학 반응을 통해 술폰아미드 결합구조(Sulfonamide, $-SO_2-NH-$)를 가질 수 있다.
- [117] 상기 고분자층은 상기 폴리알킬렌이민의 아민기와 상기 수소이온 교환 고분자의 수소이온 교환기에 각각 반응할 수 있는 가교제를 통해 서로 가교결합된 고분자를 포함할 수 있다.
- [118] 상기 가교제는 폴리알킬렌이민의 아민기와 상기 수소이온 교환 고분자의 수소이온 교환기를 가교결합시킬 수 있다면 특별히 한정하지 않으나, 예를 들면, $POCl_3$ 등을 사용할 수 있다.
- [119] 하기 반응식 1과 같이, 상기 고분자층은 가교제인 $POCl_3$ 에 의해 수소이온 교환 고분자의 수소이온 교환기(P1- SO_3H)와 상기 폴리알킬렌이민의 아민기(P2- NH_2)가 서로 가교결합되어 술폰아미드 결합구조(Sulfonamide, $-SO_2-NH-$)가 형성된 고분자를 포함할 수 있다.
- [120] [반응식 1]

[121]



[122] 상기 반응식에서, P1은 수소이온 교환기인 $-\text{SO}_3\text{H}$ 를 제외한 수소이온 교환 고분자이며, P2는 아민기 중 $-\text{NH}_2$ 를 제외한 폴리알킬렌이민이다.

[123] 상기 금속 나노 입자는 상기 고분자층의 아민기와 결합할 수 있으며, 구체적으로, 상기 폴리알킬렌이민의 아민기와 결합할 수 있다.

[124] 상기 금속 나노 입자는 제1 금속 및 제2 금속을 포함하고, 상기 제1 금속 및 제2 금속은 서로 상이하며, 상기 제1 금속과 제2 금속의 몰비는 0.8:0.2 내지 0.9:0.1일 수 있다.

[125] 상기 제1 금속은 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 이리듐(Ir) 및 루테튬(Ru) 중 적어도 하나를 포함할 수 있으며, 백금으로 이루어지는 것이 바람직하다.

[126] 상기 제2 금속은 니켈(Ni), 오스뮴(Os), 코발트(Co), 철(Fe) 및 구리(Cu) 중 적어도 하나를 포함할 수 있으며, 니켈을 포함하는 것이 바람직하다.

[127] 상기 금속 나노 입자의 평균 입경은 2nm 이상 20nm 이하일 수 있으며, 구체적으로 3nm 이상 10nm 이하일 수 있다. 이 경우 탄소 담체 상에 금속 나노 입자가 서로 응집되지 않고 잘 분산되어 촉매효율이 높은 장점이 있다. 여기서, 상기 금속 나노 입자의 평균 입경은 금속 나노 입자의 표면의 두 점을 잇는 선들 중 가장 긴 선의 길이의 평균을 의미한다.

[128] 상기 금속 나노 입자는 (111)면을 갖는 팔면체 구조의 입자이며, (111)면을 특징으로 하는 octahedron 형상의 입자의 경우 산소환원반응에 대한 활성이 우수하다. 구체적으로, 상기 (111)면을 갖는 팔면체 구조의 입자는 $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$ 입자일 수 있다.

[129] 상기 담체-나노입자 복합체의 총 중량에 대하여 상기 금속 나노 입자의 함량은 15 중량% 이상 50 중량% 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 담체-나노입자 복합체의 총 중량에 대하여 상기 금속 나노 입자의 함량은 20 중량% 이상 40 중량% 이하일 수 있다.

[130] 본 명세서는 상기 촉매를 포함하는 전기화학 전지를 제공한다.

[131] 상기 전기화학 전지는 화학반응을 이용한 전지를 의미하며 고분자 전해질막이 구비된다면 그 종류를 특별히 한정하지 않으나, 예를 들면, 상기 전기화학 전지는 연료전지, 금속 이차 전지 또는 흐름전지일 수 있다.

[132] 본 명세서는 전기화학 전지를 단위전지로 포함하는 것인 전기화학 전지모듈을 제공한다.

[133] 상기 전기화학 전지 모듈은 본 출원의 하나의 실시 상태에 따른 흐름 전지 사이에 바이폴라(bipolar) 플레이트를 삽입하여 스택킹(stack)하여 형성될 수 있다.

- [134] 상기 전지 모듈은 구체적으로 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 또는 전력저장장치의 전원으로 사용될 수 있다.
- [135] 본 명세서는 애노드 촉매층, 캐소드 촉매층 및 상기 애노드 촉매층 및 캐소드 촉매층 사이에 구비된 고분자 전해질막을 포함하며, 상기 캐소드 촉매층은 상기 촉매를 포함하는 것인 막 전극 접합체를 제공한다.
- [136] 상기 막 전극 접합체는 상기 애노드 촉매층의 고분자 전해질막이 구비된 면의 반대면에 구비된 애노드 기체확산층 및 상기 캐소드 촉매층의 고분자 전해질막이 구비된 면의 반대면에 구비된 캐소드 기체확산층을 더 포함할 수 있다.
- [137] 본 명세서는 상기 막 전극 접합체를 포함하는 연료 전지를 제공한다.
- [138] 도 1은 연료전지의 전기 발생 원리를 개략적으로 도시한 것으로, 연료전지에 있어서, 전기를 발생시키는 가장 기본적인 단위는 막 전극 접합체(MEA)인데, 이는 전해질막(M)과 이 전해질막(M)의 양면에 형성되는 애노드(A) 및 캐소드(C)로 구성된다. 연료전지의 전기 발생 원리를 나타낸 도 1을 참조하면, 애노드(A)에서는 수소 또는 메탄올, 부탄과 같은 탄화수소 등의 연료(F)의 산화 반응이 일어나 수소 이온(H⁺) 및 전자(e⁻)가 발생하고, 수소 이온은 전해질막(M)을 통해 캐소드(C)으로 이동한다. 캐소드(C)에서는 전해질막(M)을 통해 전달된 수소 이온과, 산소와 같은 산화제(O) 및 전자가 반응하여 물(W)이 생성된다. 이러한 반응에 의해 외부회로에 전자의 이동이 발생하게 된다.
- [139] 도 2는 연료전지용 막 전극 접합체의 구조를 개략적으로 도시한 것으로, 연료전지용 막 전극 접합체는 전해질막(10)과, 이 전해질막(10)을 사이에 두고 서로 대향하여 위치하는 캐소드(50) 및 애노드(51)를 구비할 수 있다. 상기 캐소드에는 전해질막(10)으로부터 순차적으로 캐소드 촉매층(20)과 캐소드 기체확산층(40)이 구비되고, 상기 애노드에는 전해질막(10)으로부터 순차적으로 애노드 촉매층(21) 및 애노드 기체확산층(41)이 구비될 수 있다.
- [140] 본 명세서에 따른 촉매는 막 전극 접합체에서, 캐소드 촉매층 및 애노드 촉매층 중 적어도 하나에 포함될 수 있다.
- [141] 도 3은 연료전지의 구조를 개략적으로 도시한 것으로, 연료전지는 스택(60), 산화제 공급부(70) 및 연료 공급부(80)를 포함하여 이루어진다.
- [142] 스택(60)은 상술한 막 전극 접합체를 하나 또는 둘 이상 포함하며, 막 전극 접합체가 둘 이상 포함되는 경우에는 이들 사이에 개재되는 세퍼레이터를 포함한다. 세퍼레이터는 막 전극 접합체들이 전기적으로 연결되는 것을 막고 외부에서 공급된 연료 및 산화제를 막 전극 접합체로 전달하는 역할을 한다.
- [143] 산화제 공급부(70)는 산화제를 스택(60)으로 공급하는 역할을 한다. 산화제로는 산소가 대표적으로 사용되며, 산소 또는 공기를 산화제 공급부(70)로 주입하여 사용할 수 있다.
- [144] 연료 공급부(80)는 연료를 스택(60)으로 공급하는 역할을 하며, 연료를 저장하는 연료탱크(81) 및 연료 탱크(81)에 저장된 연료를 스택(60)으로

공급하는 펌프(82)로 구성될 수 있다. 연료로는 기체 또는 액체 상태의 수소 또는 탄화수소 연료가 사용될 수 있다. 탄화수소 연료의 예로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 또는 천연가스를 들 수 있다.

- [145] 상기 캐소드 촉매층은 본 명세서에 따른 담체-나노입자 복합체를 촉매로서 포함할 수 있다.
- [146] 상기 애노드 촉매층 및 캐소드 촉매층은 각각 이오노머를 포함할 수 있다.
- [147] 상기 캐소드 촉매층이 상기 담체-나노입자 복합체를 포함하는 경우, 상기 캐소드 촉매층의 이오노머(Ionomer)와 상기 담체-나노입자 복합체(Complex)의 비율(Ionomer/Complex, I/C)은 0.3 내지 0.7이다.
- [148] 일반적으로 상용촉매에서 사용하는 I/C 비율은 0.8 ~ 1인 점(Book “PEM fuel cell Electrocatalyst and catalyst layer”, page 895에 명시됨)을 고려할 때, 본 명세서에 따른 담체-나노입자 복합체를 촉매로서 포함하는 경우, 촉매층에 필요한 이오노머의 함량을 기준으로 20중량% 이상 줄일 수 있으며, 구체적으로, 30중량% 이상 줄일 수 있으며, 더 구체적으로, 50중량% 이상 줄일 수 있다. 다시 말하면, 비싼 이오노머의 함량을 줄일 수 있고, 적은 이오노머의 함량으로도 일정 이상의 수소이온 전도도를 유지할 수 있는 장점이 있다.
- [149] 상기 이오노머는 수소나 메탄올과 같은 연료와 촉매간의 반응에 의하여 생성된 이온이 전해질막으로 이동하기 위한 통로를 제공하여 주는 역할을 한다.
- [150] 상기 이오노머는 측쇄에 술폰산기, 카르복실산기, 인산기, 포스폰산기 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 양이온 교환기를 갖는 고분자를 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 이오노머는 플루오르계 고분자, 벤즈이미다졸계 고분자, 폴리이미드계 고분자, 폴리에테르이미드계 고분자, 폴리페닐렌설파이드계 고분자, 폴리설폰계 고분자, 폴리에테르설폰계 고분자, 폴리에테르케톤계 고분자, 폴리에테르-에테르케톤계 고분자, 또는 폴리페닐퀴녹살린계 고분자 중에서 선택된 1종 이상의 수소이온 전도성 고분자를 포함할 수 있다. 구체적으로, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 이오노머는 나피온일 수 있다.
- [151] 본 명세서는 탄소 담체에 아민기 및 하기 화학식 12로 표시되는 수소이온 교환기를 갖는 고분자층을 형성하는 단계; 상기 고분자층이 형성된 탄소 담체, 제1 금속 전구체, 제2 금속 전구체 및 카르복실기를 갖는 캡핑물질(capping agent)을 용매에 첨가하여 반응 조성물을 제조하고, 상기 반응 조성물을 이용하여, 상기 탄소 담체의 고분자층 상에 금속 나노 입자가 형성된 복합체를 제조하는 단계; 및 상기 복합체를 산처리하는 단계를 포함하는 연료전지용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [152] [화학식 12]
- [153] $-SO_3X$
- [154] 상기 화학식 12에서, 상기 X는 1가의 양이온기이다.
- [155] 상기 연료전지용 촉매의 제조방법은 담체-나노입자 복합체를 포함하는 촉매에

- 대하여 상술한 바를 인용할 수 있다.
- [156] 상기 연료전지용 촉매의 제조방법은 탄소 담체에 아민기 및 하기 화학식 12로 표시되는 수소이온 교환기를 갖는 고분자층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [157] 상기 고분자층을 형성하는 단계는 탄소 담체를 폴리알킬렌이민 및 수소이온 교환 고분자를 포함하는 용액, 또는 아민기를 갖는 폴리알킬렌이민과 상기 수소이온 교환기를 갖는 수소이온 교환 고분자로 유래된 고분자를 포함하는 용액에 넣어 고분자층을 형성하는 단계일 수 있다.
- [158] 상기 연료전지용 촉매의 제조방법은 탄소 담체, 폴리알킬렌이민 및 수소이온 교환 고분자를 용매에 첨가하여 제1 용액을 제조하는 단계; 및 상기 제1 용액을 교반하는 단계를 포함할 수 있다.
- [159] 상기 제1 용액은 가교제를 더 포함할 수 있다. 상기 가교제는 상기 폴리알킬렌이민의 아민기와 상기 수소이온 교환 고분자의 수소이온 교환기에 각각 반응할 수 있는 반응기를 가질 수 있다.
- [160] 상기 연료전지용 촉매의 제조방법은 탄소 담체, 및 폴리알킬렌이민과 수소이온 교환기를 갖는 수소이온 교환 고분자로 유래된 고분자를 용매에 첨가하여 용액을 제조하는 단계; 및 상기 용액을 교반하는 단계를 포함할 수 있다.
- [161] 상기 용액의 용매는 특별히 한정하지 않으나, 물, Ethanol, 2-propanol 및 iso-propanol 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [162] 상기 용액의 고형분 중량을 기준으로, 상기 탄소 담체의 함량은 14 중량% 이상 30중량% 이하일 수 있다.
- [163] 상기 용액의 고형분 중량을 기준으로, 상기 폴리알킬렌이민의 함량은 65중량% 이상 85중량% 이하일 수 있다.
- [164] 상기 용액의 고형분 중량을 기준으로, 상기 수소이온 교환 고분자의 함량은 0.1중량% 이상 5중량% 이하일 수 있다.
- [165] 상기 용매가 가교제를 더 포함하는 경우, 상기 용액의 고형분 중량을 기준으로, 상기 가교제의 함량은 0 중량% 초과 3중량% 이하일 수 있다.
- [166] 상기 용매가 탄소 담체, 및 폴리알킬렌이민과 수소이온 교환기를 갖는 수소이온 교환 고분자로 유래된 고분자를 포함하는 경우, 상기 용액의 고형분 중량을 기준으로, 상기 탄소 담체의 함량은 14 중량% 이상 30중량% 이하이고, 상기 폴리알킬렌이민과 수소이온 교환기를 갖는 수소이온 교환 고분자로 유래된 고분자의 함량은 70중량% 이상 86중량% 이하일 수 있다.
- [167] 상기 용액의 총 중량을 기준으로, 용매를 제외한 상기 용액의 고형분의 총 함량은 0.3중량% 이상 20중량% 이하일 수 있으며, 상기 용액의 총 중량을 기준으로, 상기 용매의 함량은 80중량% 이상 99.7중량% 이하일 수 있다.
- [168] 상기 용액을 교반하는 시간은 3시간 이상 72시간 이하일 수 있다.
- [169] 상기 연료전지용 촉매의 제조방법은 상기 고분자층이 형성된 탄소 담체, 제1 금속 전구체, 제2 금속 전구체 및 카르복실기를 갖는 캡핑물질(capping agent)을 용매에 첨가하여 반응 조성물을 제조하고, 상기 반응 조성물을 이용하여, 상기

탄소 담체의 고분자층 상에 금속 나노 입자가 형성된 복합체를 제조하는 단계를 포함한다.

- [170] 상기 탄소 담체의 고분자층 상에 금속 나노 입자가 형성된 복합체를 제조하는 단계는 상기 고분자층이 형성된 탄소 담체, 제1 금속 전구체, 제2 금속 전구체 및 카르복실기를 갖는 캡핑물질(capping agent)을 용매에 첨가하여 반응 조성물을 제조하는 단계; 및 상기 반응 조성물을 이용하여, 상기 탄소 담체의 고분자층 상에 금속 나노 입자가 형성된 복합체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [171] 상기 탄소 담체의 고분자층 상에 금속 나노 입자가 형성된 복합체를 제조하는 단계는 상기 반응 조성물을 120°C 이하의 온도로 승온시켜 제1 금속 전구체 및 제2 금속 전구체를 용해하는 단계; 200°C 내지 230°C의 온도로 승온하여 반응시키는 단계; 상온으로 냉각하는 단계; 및 반응이 완료된 반응 조성물을 여과하여 상기 탄소 담체의 고분자층 상에 금속 나노 입자가 형성된 복합체를 수득하는 단계를 포함할 수 있다.
- [172] 상기 반응 조성물을 제조하는 단계는 상기 고분자층이 형성된 탄소 담체를 용매에 첨가하여 탄소 담체를 용매 내 분산시키는 단계; 및 제1 금속 전구체, 제2 금속 전구체 및 카르복실기를 갖는 캡핑물질(capping agent)을 추가하여 반응 조성물을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [173] 상기 카르복실기를 갖는 캡핑물질은 시트르산(citric acid) 또는 시트르산 과포름산나트륨(sodium formate)의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [174] 상기 카르복실기를 갖는 캡핑물질은 금속입자 크기의 균일도를 향상시키고, 팔면체 구조를 형성하는데 도움을 준다. 구체적으로, citric acid를 첨가하였을 때, 반응조성물의 pH가 산성조건으로 바뀌면서 금속 전구체의 용해를 도와 입자크기의 균일도 및 분산도를 향상시킬 수 있다.
- [175] 상기 반응 조성물의 총 중량을 기준으로, 상기 카르복실기를 갖는 캡핑물질의 함량은 0.1중량% 이상 2중량% 이하일 수 있다.
- [176] 상기 반응 조성물의 총 중량을 기준으로, 상기 고분자층이 형성된 탄소 담체의 함량은 0.1중량% 이상 3중량% 이하일 수 있다.
- [177] 상기 금속 전구체는 금속 나노 입자로 환원되기 전의 물질이며, 금속 이온과 리간드로 구성되어 있다. 상기 금속 전구체는 금속 이온과 리간드의 종류에 따라 구분된다.
- [178] 상기 제1 금속 전구체의 리간드는 acetylacetonate 및 acetate 중 적어도 하나일 수 있으며, 구체적으로 acetylacetonate일 수 있다.
- [179] 상기 제1 금속 전구체는 platinum(II) acetylacetonate(Pt(acac)₂), palladium acetylacetonate(Pd(acac)₂), palladium acetate(Pd(OAc)₂), rhodium acetylacetonate(Rh(acac)₂), iridium acetylacetonate(Ir(acac)₂) 및 ruthenium acetylacetonate(Ru(acac)₂) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 제1 금속 전구체는 platinum acetylacetonate를 포함하는 것이 바람직하다.
- [180] 상기 제2 금속 전구체의 리간드는 acetylacetonate, formate dihydrate, acetate

- tetrahydrate, formate hydrate, acetate 및 formate 중 적어도 하나일 수 있으며, 구체적으로 acetylacetonate일 수 있다.
- [181] 상기 제2 금속 전구체는 nickel(II) acetylacetonate, nickel(II) formate dihydrate, nickel(II) acetate tetrahydrate, copper(II) acetylacetonate, copper(II) formate hydrate, copper(II) acetate, cobalt(II) acetylacetonate, cobalt(II) acetate tetrahydrate, cobalt(II) formate, iron(II) acetylacetonate 및 iron(II) acetate 중 하나를 포함할 수 있다. 상기 제2 금속 전구체는 nickel acetylacetonate를 포함하는 것이 바람직하다.
- [182] 상기 반응 조성물의 총 중량을 기준으로, 상기 제1 금속 전구체의 총 함량은 0.1중량% 이상 4중량% 이하일 수 있다.
- [183] 상기 반응 조성물의 총 중량을 기준으로, 상기 제2 금속 전구체의 총 함량은 0.03중량% 이상 12중량% 이하일 수 있다.
- [184] 상기 반응 조성물의 총 중량을 기준으로, 상기 용매의 함량은 87중량% 이상 99중량% 이하일 수 있다.
- [185] 상기 반응 조성물의 pH는 4 이하일 수 있으며, 구체적으로 1 이상 4 이하일 수 있다. Pt(acac)₂은 극성용매에 녹지 않지만 희석된 산성 조건에서 녹는 성질을 가지고 있으므로, 상기 반응 조성물의 pH가 산성일 경우, 전구체의 용해를 도와 입자 형성에 있어서 입자 크기의 균일도를 높여주는 장점이 있다.
- [186] 상기 반응 조성물의 용매는 2 이상의 히드록시기를 갖는 다가 알코올을 포함할 수 있다. 상기 다가 알코올은 2 이상의 히드록시기를 가진다면 특별히 한정하지 않으나, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [187] 상기 반응 조성물은 계면활성제를 포함하지 않는다. 이 경우 촉매합성 후 계면활성제를 제거하는 단계가 필요없고 계면활성제에 의한 활성점 감소가 없는 장점이 있다.
- [188] 상기 연료전지용 촉매의 제조방법은 상기 탄소 담체의 고분자층 상에 금속 나노 입자가 형성된 복합체를 산처리하는 단계를 포함한다.
- [189] 상기 산처리하는 단계의 산처리 용액의 농도는 2M 이하일 수 있으며, 구체적으로 산의 농도는 0.5M 이상 2M 이하일 수 있다.
- [190] 상기 산처리하는 단계의 산처리 시간은 1시간 이상 5시간 이하일 수 있다.
- [191] 상기 산처리하는 단계의 산처리 온도는 50°C 이상 90°C 이하일 수 있다.
- [192] 상기 산처리 단계에서 사용되는 산은 황산, 질산, 염산 및 이의 혼합물 중 적어도 하나일 수 있으며, 상기 산처리 단계에서 사용되는 산으로서 황산을 사용할 수 있다.
- [193] 상기 산처리 단계는 통해, 탄소 담체의 고분자층 상에 금속 나노 입자의 표면에 존재하는 일부의 전이금속을 제거할 수 있다.
- [194] 탄소 담체의 고분자층 상에 Ni-Pt 입자가 형성된 경우, 상기 산처리 단계는 통해, Ni-Pt 입자 표면에 존재하는 일부의 Ni을 제거할 수 있다.
- [195] 상기 연료전지용 촉매의 제조방법은 탄소 담체의 고분자층 상에 금속 나노

입자를 형성한 후 산처리하는 단계 전에, 상기 탄소 담체의 고분자층 상에 금속 나노 입자가 형성된 복합체를 세척하는 단계 및 용매를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [196] 상기 용매를 제거하는 단계는 용매가 제거되고 탄소 담체의 고분자층 상에 구비된 금속 나노 입자가 소결될 수 있다.
- [197] 상기 용매제거단계는 수소 또는 아르곤 분위기에서 열처리하는 단계일 수 있다. 이때, 열처리 온도는 200°C 이상 300°C 이하일 수 있다. 200°C 미만에서는 용매가 완전히 제거가 되지 않을 수 있고 300°C 초과에서는 팔면체 구조의 형상이 변형될 수 있다.
- [198] 최근 비문헌(Vojislav R. Stamenkovic¹, Ben Fowler, Bongjin Simon Mun, Guofeng Wang, Philip N. Ross, Christopher A. Lucas, Nenad M. Markovic, Science 315 493-497 (2007)) 보고에 따르면 Pt_xNi_{1-x} 입자의 (111)면은 산소환원반응에 대한 활성이 우수하다고 보고한다.
- [199] 이에 따라 계면 활성제를 사용하거나 DMF(dimethyl formamide)나 CO gas를 사용해 팔면체 구조의 PtNi 입자를 합성할 수 있다(Chunhua Cui, Lin Gan, Hui-Hui Li, Shu-Hong Yu, Marc Heggen, Peter Strasser Nano Lett. 12, 58855889 (2012)에 명시). 그러나, 계면활성제의 사용은 활성 site를 방해해 실제 단위전지에서 성능이 저하되는 한계를 나타낸다. 또한, DMF와 CO gas는 독성 물질로 촉매의 상업화를 위한 대용량 합성시 한계를 가진다.
- [200] 상기와 같은 종래 기술의 문제를 해결하기 위해 연구한 결과 관능기가 처리가 된 특정 담체에 특정 제조방법으로 촉매를 합성할 경우 특정면을 특징으로 하는 백금-니켈 합금촉매를 합성할 수 있으며, 이는 특정면에 대한 산소환원반응에 대한 활성을 극대화하면서 담체가 가지는 관능기의 효과로 인해 입자의 고분산 담지 및 막전극접합체의 수소 전달 구간이 향상되어 기존 상용 백금촉매 대비 1/2의 백금 사용량으로 동등 이상 수준의 성능을 보이는 것을 확인하여 본 발명을 완성하였다.
- [201] 한편, 본 명세서의 방법은 계면 활성제, DMF(dimethyl formamide)나 CO gas를 사용하지 않고, (111)면을 갖는 팔면체 구조의 금속 입자를 갖는 촉매를 합성할 수 있는 장점이 있다.
- [202] 본 발명의 목적은 담체-팔면체 구조 백금-니켈 합금 나노 입자 복합체의 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [203] 본 발명의 다른 목적은 상기 담체-팔면체 구조 백금-니켈 합금 나노 입자 복합체의 제조 방법으로 제조된 담체-팔면체 구조 백금-니켈 합금 나노 입자 복합체를 제공하는 데 있다.
- [204] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 담체-팔면체 구조 백금-니켈 합금 나노 입자 복합체를 포함하는 연료전지 캐소드용 촉매를 제공하는 데 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [205] 이하에서, 실시예를 통하여 본 명세서를 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 본 명세서를 예시하기 위한 것일 뿐, 본 명세서를 한정하기 위한 것은 아니다.
- [206] [실시예]
- [207] [제조예 1]
- [208] 7.5g PEI와 1.8g nafion(5wt% nafion solution), 그리고 탄소 1.8g을 850mL IPA(isopropyl alcohol)와 450mL 3차수 혼합용액에 넣고 충분히 교반한 후 여과하여 PEI와 nafion이 코팅된 탄소를 얻었다.
- [209] [실시예 1]
- [210] 제조예 1의 PEI와 nafion이 코팅된 탄소 64.8mg를 25mL ethylene glycol에 충분히 분산시킨 다음 66.9mg Pt(acac)₂ (Platinum(II) acetylacetonate), 43.7mg Ni(acac)₂ (Nickel(II) acetylacetonate) 및 96.9mg citric acid를 넣고 충분히 교반했다.
- [211] 수분 제거를 위해 진공 분위기에서 120°C로 승온시킨 다음 30분 간 가열한 후, 질소 분위기에서 200°C로 승온시켜 2시간 30분 동안 가열했다. 이때, 120°C에서 200°C로 승온시키고 가열하는 합성 과정 중 팔면체 구조의 금속입자가 형성되었다.
- [212] 상온으로 식힌 다음 에탄올과 증류수를 이용해 여과했다. 여과한 팔면체 구조 PtNi-탄소 복합체를 oven에서 건조한 다음 0.5M의 황산용액에 넣고 80°C에서 2시간 동안 가열한 다음 상온으로 식혀 충분한 증류수로 여과하여 촉매를 제조했다.
- [213] [실시예 2]
- [214] 제조예 1의 PEI와 nafion이 코팅된 탄소 58.5mg를 30mL ethylene glycol에 충분히 분산시킨 다음 78.7mg Pt(acac)₂ (Platinum(II) acetylacetonate), 51.4mg Ni(acac)₂ (Nickel(II) acetylacetonate) 및 115.3mg citric acid를 넣고 충분히 교반했다.
- [215] 수분 제거를 위해 진공 분위기에서 120°C로 승온시킨 다음 30분 간 가열한 후, 질소 분위기에서 200°C로 승온시켜 2시간 30분 동안 가열했다. 이때, 120°C에서 200°C로 승온시키고 가열하는 합성 과정 중 팔면체 구조의 금속입자가 형성되었다.
- [216] 상온으로 식힌 다음 에탄올과 증류수를 이용해 여과했다. 여과한 팔면체 구조 PtNi-탄소 복합체를 oven에서 건조한 다음 0.5M의 황산용액에 넣고 80°C에서 2시간 동안 가열한 다음 상온으로 식혀 충분한 증류수로 여과하여 촉매를 제조했다.
- [217] [비교예 1]
- [218] 상용 촉매 johnson matthey社 40wt% Pt/C를 촉매로서 사용했다.
- [219] [비교예 2]
- [220] 제조예 1의 PEI와 nafion이 코팅된 탄소가 아닌, PAH(Polyallylamine hydrochloride)만이 코팅된 탄소를 사용한 것을 제외하고, 실시예 2와 동일하게

촉매를 제조했다. 상기 촉매는 PAH만이 코팅된 탄소 담체 상에 팔면체 구조를 갖는 PtNi-탄소 복합체이다.

[221] [비교예 3]

[222] 산처리 공정을 거치지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 촉매를 제조했다.

[223] 제조된 촉매는 팔면체 구조를 갖는 금속입자를 가지나, 금속입자 내 백금과 니켈의 함량이 하기 표 1의 ICP-OES 분석 결과와 같이 상이하다.

[224] [표1]

	함량[wt%]		Mole ratio	
	Pt	Ni	Pt	Ni
비교예 3	26.3	5.68	0.58	0.42
실시예 1	29.9	1.55	0.85	0.15

[225] [비교예 4]

[226] 고분자층이 없는 탄소 담체를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 촉매를 제조했다. 상기 촉매는 탄소 담체 상에 팔면체 구조를 갖는 PtNi-탄소 복합체이다.

[227] [실험예 1]

[228] 카르복실기를 갖는 캡핑물질의 유무 비교실험

[229] [실험예 1-1]

[230] 카르복실기를 갖는 캡핑물질 사용

[231] 탄소 49.7mg을 25mL ethylene glycol에 충분히 분산시킨 다음 66.9mg Pt(acac)₂ (Platinum(II) acetylacetonate), 31.4mg Ni(HCO₂)₂·2H₂O (Nickel(II) formate dihydrate) 및 96.9mg citric acid를 넣고 충분히 교반했다.

[232] 수분 제거를 위해 진공 분위기에서 120°C로 승온시킨 다음 30분 간 가열한 후, 질소 분위기에서 220°C로 승온시켜 2시간 30분 동안 가열했다. 이때, 120°C에서 200°C로 승온시키고 가열하는 합성 과정 중 팔면체 구조의 금속입자가 형성되었다.

[233] 상온으로 식힌 다음 에탄올과 증류수를 이용해 여과했다. 여과한 팔면체 구조 PtNi-탄소 복합체를 oven에서 건조하여 촉매를 제조했다.

[234] 상기 촉매는 고분자층이 없는 탄소 담체 상에 팔면체 구조를 갖는 백금입자를 갖는 촉매이다.

[235] [실험예 1-2]

[236] 카르복실기를 갖는 캡핑물질 사용안함

[237] 시트르산을 첨가하지 않은 것을 제외하고, 실험예 1-1과 동일하게 촉매를 제조했다.

[238] 상기 도 9는 실험예 1-1(왼쪽)의 촉매와 실험예 1-2(오른쪽)의 촉매에 대한

투과전자현미경(TEM) 이미지를 도 9에 도시했다. 이때, 제조된 촉매 내의 금속입자는 팔면체 구조를 갖지 않음을 도 9의 TEM 이미지를 통해 확인할 수 있다.

[239] 상기 TEM 사진에서 볼 수 있듯이 citric acid를 첨가했을 때, 첨가하기 전에 비해 입자 크기의 균일도가 향상되며, 팔면체 구조를 형성하는데 도움을 주는 것을 확인할 수 있다. 또한, citric acid를 첨가하였을 때, 반응조성물의 pH가 산성조건으로 바뀌면서 전구체인 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 의 용해를 도와 입자크기의 균일도 및 분산도를 향상시킬 것으로 예측된다.

[240] [실험예 2]

[241] 금속 전구체의 리간드 종류에 따른 영향

[242] [실험예 2-1]

[243] 백금 전구체 변경

[244] 백금 전구체 종류에 따른 입자 형상의 영향을 보기 위해 백금 전구체의 종류 도 10과 같이 적용한 것을 제외하고, 실험예 1-1과 동일하게 촉매를 제조했다.

[245] 도 10을 통해 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 를 사용하였을 때, 팔면체 구조의 합금 나노입자가 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

[246] [실험예 2-2]

[247] 니켈 전구체 변경

[248] 니켈 전구체를 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 를 사용한 것을 제외하고, 실험예 1-1과 동일하게 촉매를 제조할 경우, 도 11의 실험예 1-1(왼쪽 사진)에 의해 제조된 나노입자보다 팔면체 구조의 edge 부분이 뚜렷해지는 것을 확인할 수 있다(오른쪽 사진).

[249] 이에 따라 전구체의 리간드가 팔면체 구조 형상을 제어하는 데 도움을 줄 수 있는 것을 확인할 수 있다.

[250] [실험예 3]

[251] 실시예 1에서 제조된 촉매를 고분해능 투과전자현미경(HRTEM)으로 촬영한 이미지(왼쪽)와 고환각암시야상-주사투과전자현미경(HAADF-STEM) 이미지(오른쪽)를 도 5에 도시했다.

[252] 도 5를 통해 팔면체 구조 형상을 갖는 입자를 갖는 촉매임을 알 수 있다.

[253] [실험예 4]

[254] 비교예 4의 촉매(왼쪽 그림)와 실시예 1의 촉매(오른쪽 그림)에 대한 투과전자현미경(TEM) 이미지를 도 6에 도시했다.

[255] 이를 통해, 실시예 1의 촉매가 PEI와 nafion이 코팅된 탄소 상에 금속 입자가 담지되어 금속 입자의 분산도가 좋은 것을 알 수 있다.

[256] [실험예 5]

[257] PEMFC single cell 평가

[258] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 3의 촉매를 각각 적용한 PEMFC single cell의 성능을 평가한 결과를 도 7 및 도 8에 도시했다.

- [259] 비교예 1의 촉매 30mg을 1.8mL IPA에 넣고 충분히 교반한 후, 257mg nafion을 첨가하여 초음파를 통해 환원전극용 잉크를 제조했다. 또한, 실시예 1 내지 2 및 비교예 2 내지 3의 촉매 30mg을 0.84mL IPA(isopropyl alcohol), 0.66mL 3차수 혼합용액에 넣고 충분히 교반한 후, 257mg nafion을 첨가하여 초음파를 통해 환원전극 잉크를 제조했다.
- [260] 이때, 환원전극 로딩량은 하기와 같다.
- [261] - 비교예 1: $0.4\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$
- [262] - 비교예 2: $0.23\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$
- [263] - 비교예 3: $0.22\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$
- [264] - 실시예 1: $0.20\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$
- [265] - 실시예 2: $0.25\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$
- [266] 백금 촉매 30mg을 1.8mL IPA에 넣고 충분히 교반한 후, 257mg nafion을 첨가하여 초음파를 통해 산화전극용 잉크를 제조했다.
- [267] 상기 제조된 잉크를 이용해 MEA를 제작하고, single cell에 적용해 80°C , 100% RH, $\text{H}_2(\text{anode})/\text{Air}(\text{cathode})=150/500\text{sccm}$ 조건에서 성능 평가를 진행하였다.
- [268] 도 7을 통해, 비교예 3과 실시예 1을 비교했을 때, 산처리 과정을 통해 입자 표면의 니켈이 제거됨으로써, 촉매의 OCV(Opencircuit voltage), Ohmic loss 및 mass transport 구간의 성능이 향상되었음을 알 수 있다.
- [269] 또한, 도 7의 오른쪽 그림을 통해, 상용 촉매(비교예 1) 대비 $\frac{1}{2}$ 백금이 전극에 로딩되었을 때, 금속입자가 팔면체 구조를 가짐으로써 저전류 구간 및 0.6V에서 비교예 1보다 성능이 높다. 이를 통해 실시예 1의 촉매는 백금 저감 및 고효율성 촉매임을 확인할 수 있다.
- [270] 도 8을 통해, 양이온성 고분자인 polyallylamine hydrochloride(PAH)만 처리된 비교예 2의 촉매에 비해, PEI와 nafion이 모두 처리된 실시예 2의 촉매가 nafion의 첨가로 수소 전달 구간의 성능 향상으로 물질전달 구간의 성능도 향상되는 것을 확인할 수 있다.

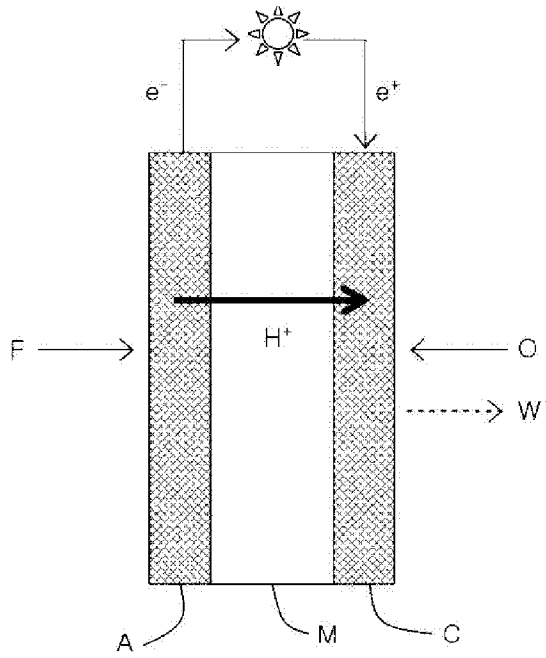
청구범위

- [청구항 1] 탄소 담체에 아민기 및 하기 화학식 12로 표시되는 수소이온 교환기를 갖는 고분자층을 형성하는 단계;
 상기 고분자층이 형성된 탄소 담체, 제1 금속 전구체, 제2 금속 전구체 및 카르복실기를 갖는 캡핑물질(capping agent)을 용매에 첨가하여 반응 조성물을 제조하고, 상기 반응 조성물을 이용하여, 상기 탄소 담체의 고분자층 상에 금속 나노 입자가 형성된 담체-나노입자 복합체를 제조하는 단계; 및
 상기 복합체를 산처리하는 단계를 포함하는 연료전지용 촉매의 제조방법:
 [화학식 12]
 $-SO_3X$
 상기 화학식 12에서, 상기 X는 1가의 양이온기이다.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 제1 금속 전구체는 platinum(II) acetylacetonate($Pt(acac)_2$), palladium acetylacetonate($Pd(acac)_2$), palladium acetate($Pd(OAc)_2$), rhodium acetylacetonate($Rh(acac)_2$), iridium acetylacetonate($Ir(acac)_2$) 및 ruthenium acetylacetonate($Ru(acac)_2$) 중 적어도 하나인 것인 연료전지용 촉매의 제조방법.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 제2 금속 전구체는 nickel(II) acetylacetonate, nickel(II) formate dihydrate, nickel(II) acetate tetrahydrate, copper(II) acetylacetonate, copper(II) formate hydrate, copper(II) acetate, cobalt(II) acetylacetonate, cobalt(II) acetate tetrahydrate, cobalt(II) formate, iron(II) acetylacetonate 및 iron(II) acetate 중 하나인 것인 연료전지용 촉매의 제조방법.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 산처리하는 단계의 산처리 용액의 농도는 2M 이하인 것인 연료전지용 촉매의 제조방법.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 산처리하는 단계의 산처리 시간은 1시간 이상 5시간 이하인 것인 연료전지용 촉매의 제조방법.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서, 상기 카르복실기를 갖는 캡핑물질은 시트르산(citric acid) 또는 시트르산과 포름산나트륨(sodium formate)의 혼합물을 포함하는 것인 연료전지용 촉매의 제조방법.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서, 상기 반응 조성물의 총 중량을 기준으로, 상기 카르복실기를 갖는 캡핑물질의 함량은 0.1중량% 이상 2중량% 이하인 것인 연료전지용 촉매의 제조방법.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서, 상기 반응 조성물의 pH는 4 이하인 것인 연료전지용 촉매의 제조방법.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서, 상기 고분자층을 형성하는 단계는 탄소 담체를

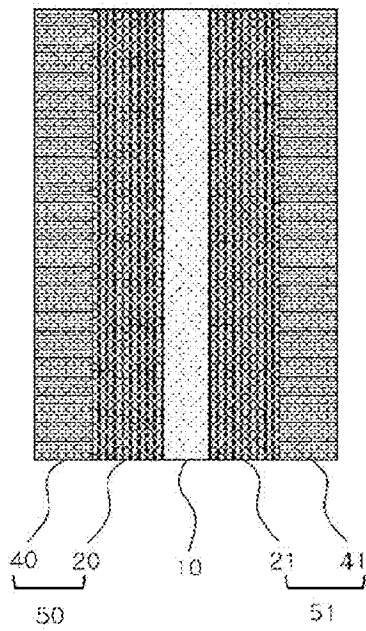
폴리알킬렌이민 및 수소이온 교환 고분자를 포함하는 용액, 또는 아민기를 갖는 폴리알킬렌이민과 상기 수소이온 교환기를 갖는 수소이온 교환 고분자로 유래된 고분자를 포함하는 용액에 넣어 고분자층을 형성하는 단계인 것인 연료전지용 촉매의 제조방법.

- [청구항 10] 탄소 담체;
상기 탄소 담체의 표면에 구비되고 아민기 및 하기 화학식 12로 표시되는 수소이온 교환기를 갖는 고분자층; 및
상기 고분자층 상에 구비되고 팔면체 구조를 갖는 금속 나노 입자를 포함하는 담체-나노입자 복합체를 포함하며,
상기 금속 나노 입자는 제1 금속 및 제2 금속을 포함하고,
상기 제1 금속 및 제2 금속은 서로 상이하며,
상기 제1 금속과 제2 금속의 몰비는 0.8:0.2 내지 0.9:0.1인 것인 연료전지용 촉매:
[화학식 12]
-SO₃X
상기 화학식 12에서, 상기 X는 1가의 양이온기이다.
- [청구항 11] 청구항 10에 있어서, 상기 고분자층은 아민기를 갖는 폴리알킬렌이민 및 상기 수소이온 교환기를 갖는 수소이온 교환 고분자를 포함하거나, 아민기를 갖는 폴리알킬렌이민과 상기 수소이온 교환기를 갖는 수소이온 교환 고분자로 유래된 고분자를 포함하는 것인 연료전지용 촉매.
- [청구항 12] 청구항 11에 있어서, 상기 폴리알킬렌이민(PEI)과 상기 수소이온 교환 고분자(Ionomer)의 중량비(PEI/Ionomer)는 15 이상 100 이하인 것인 연료전지용 촉매.
- [청구항 13] 청구항 10에 있어서, 상기 제1 금속은 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 이리듐(Ir) 및 루테튬(Ru) 중 적어도 하나를 포함하는 것인 연료전지용 촉매.
- [청구항 14] 청구항 10에 있어서, 상기 제2 금속은 니켈(Ni), 오스뮴(Os), 코발트(Co), 철(Fe) 및 구리(Cu) 중 적어도 하나를 포함하는 것인 연료전지용 촉매.
- [청구항 15] 애노드 촉매층, 캐소드 촉매층 및 상기 애노드 촉매층 및 캐소드 촉매층 사이에 구비된 고분자 전해질막을 포함하며,
상기 캐소드 촉매층은 청구항 10 내지 14 중 어느 한 항에 따른 촉매를 포함하는 것인 막 전극 접합체.
- [청구항 16] 청구항 15의 막 전극 접합체를 포함하는 연료전지.

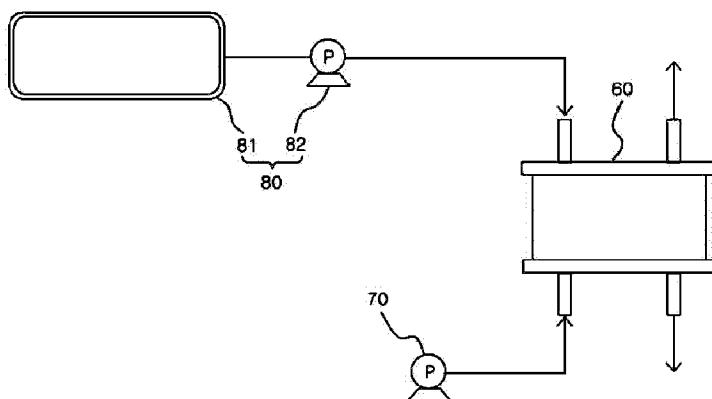
[도1]



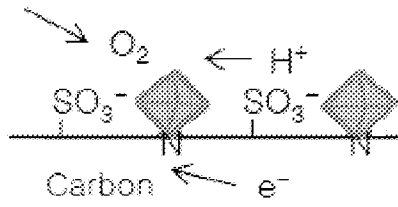
[도2]



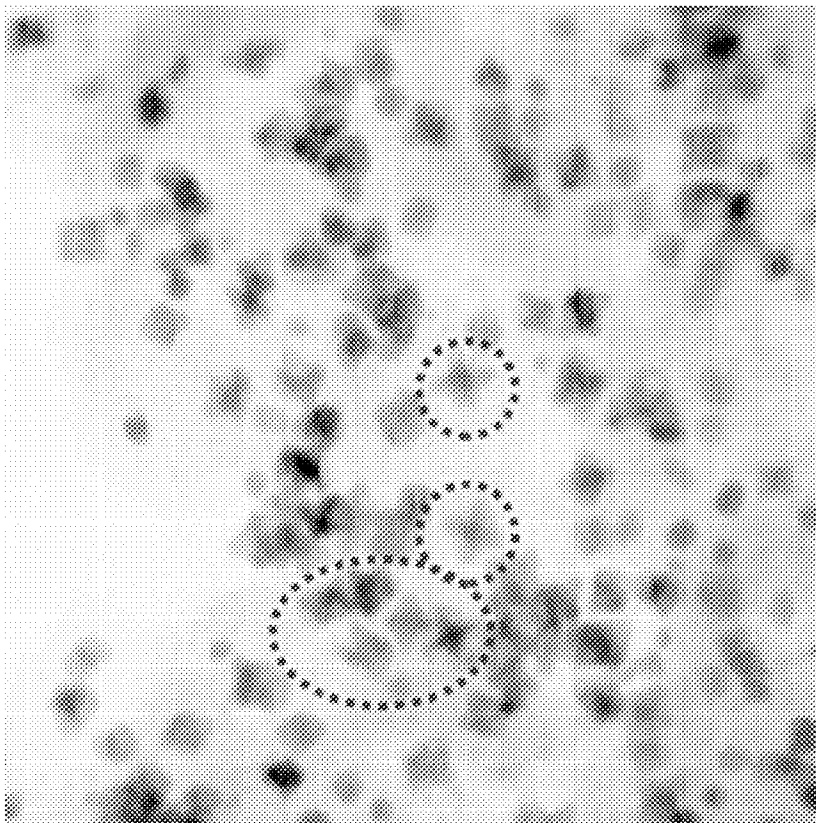
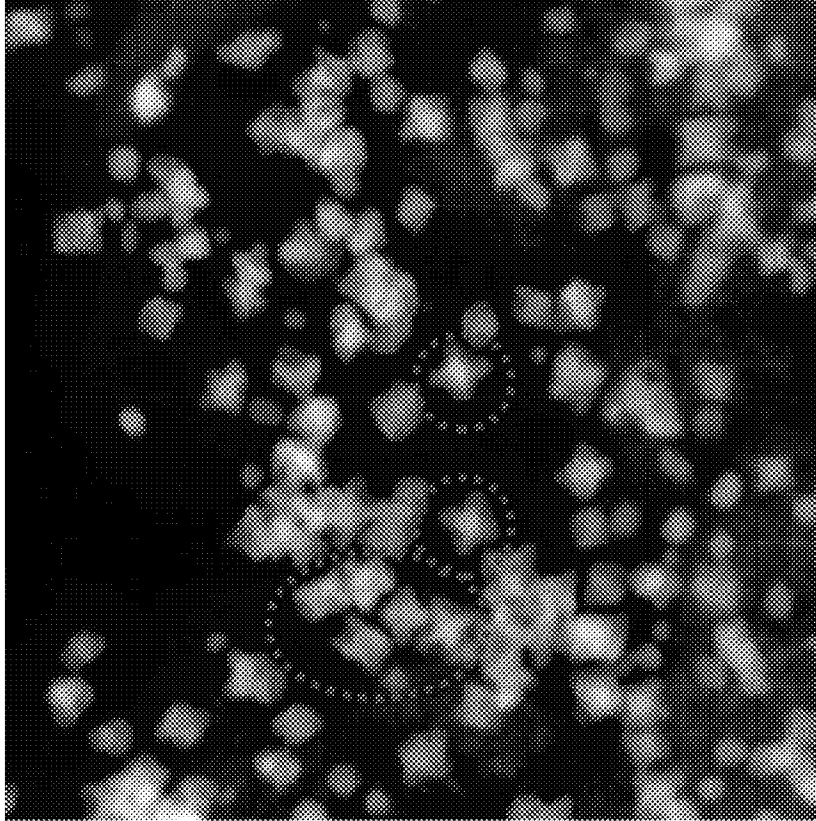
[도3]



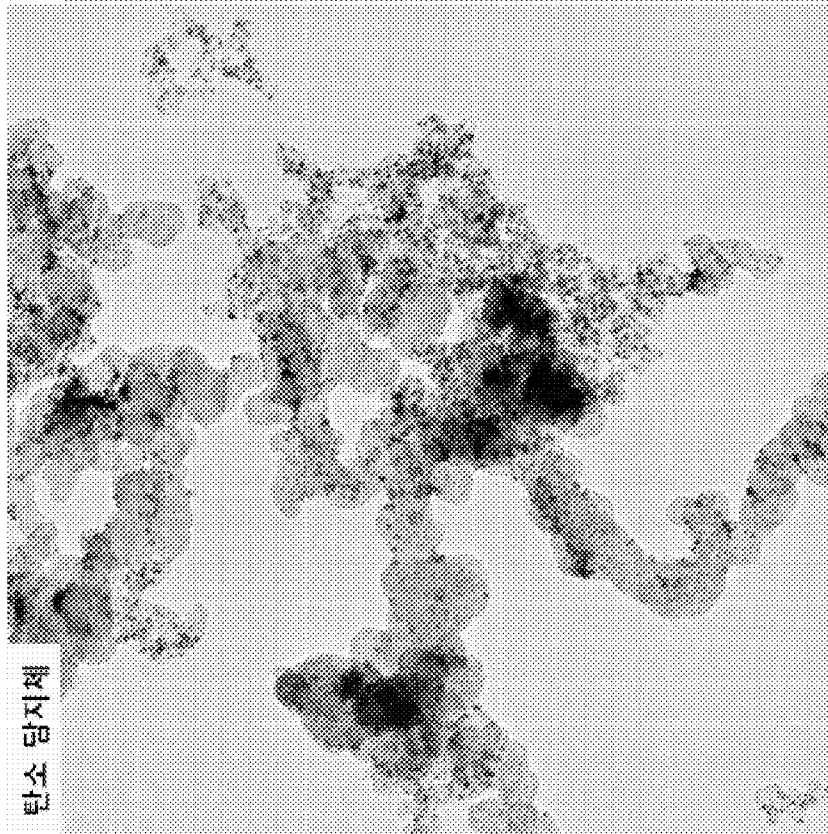
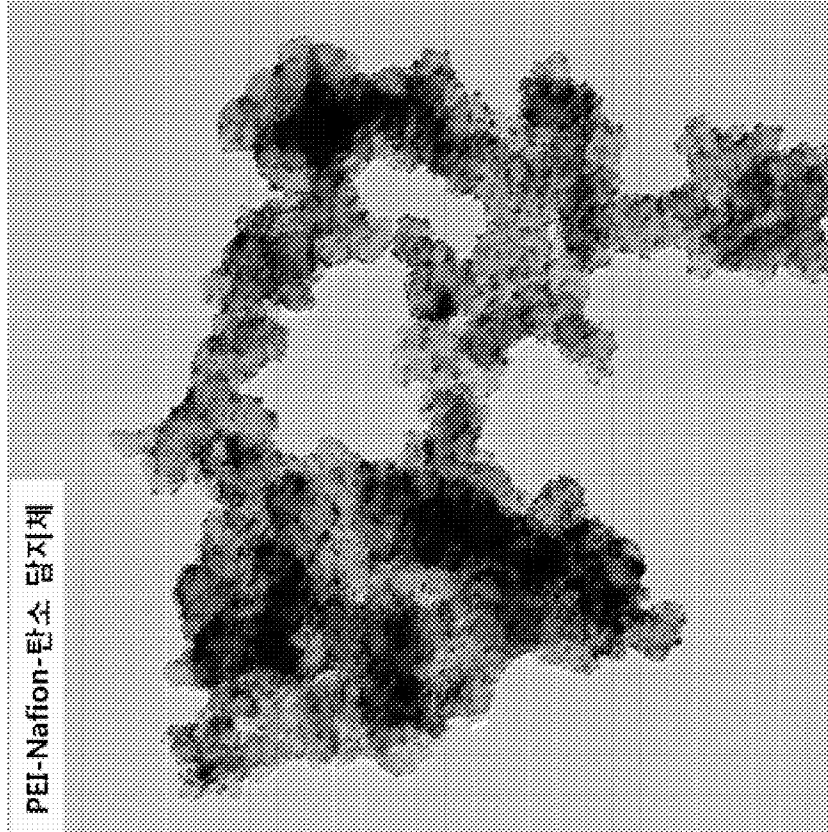
[도4]



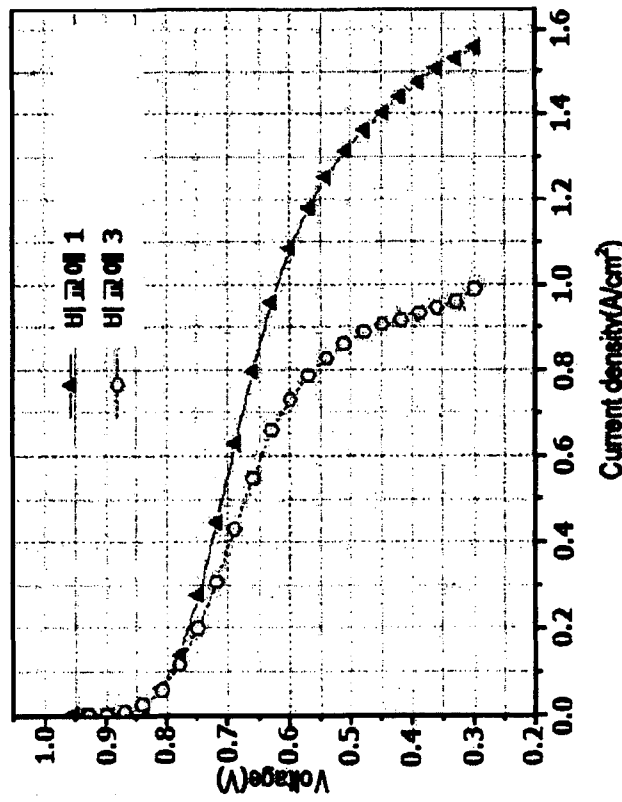
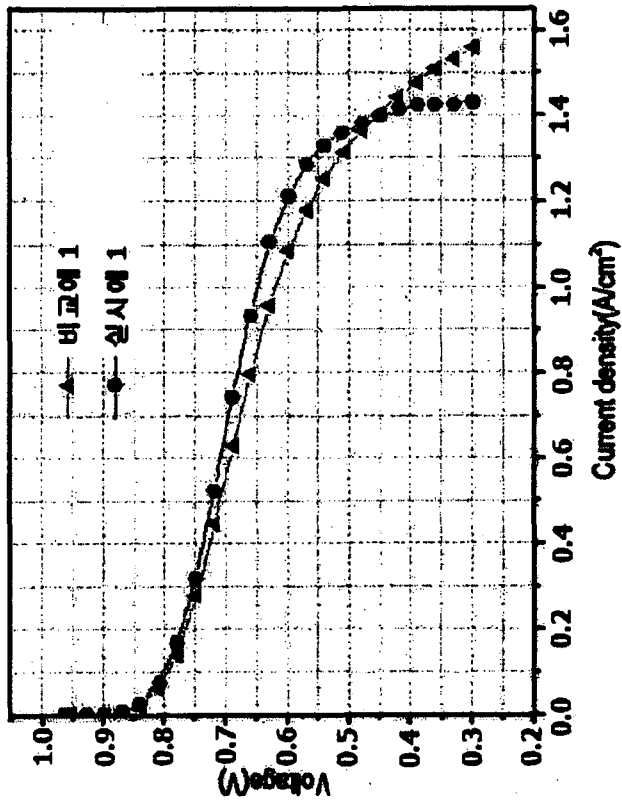
[도5]



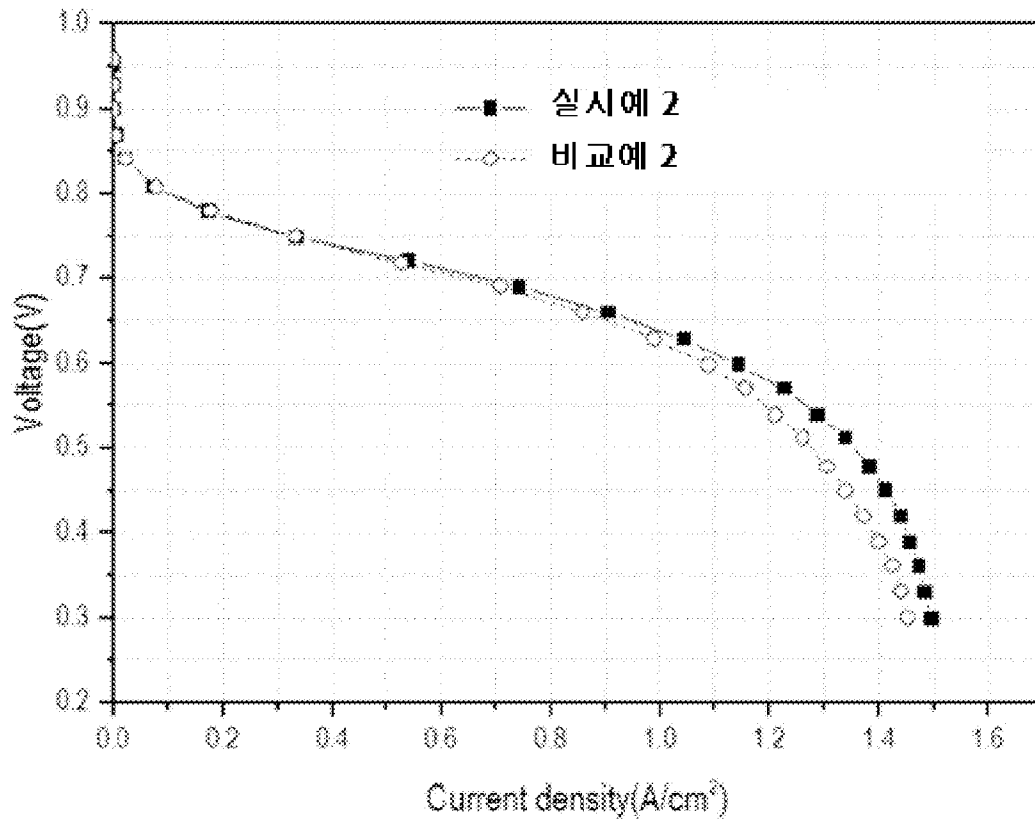
[도6]



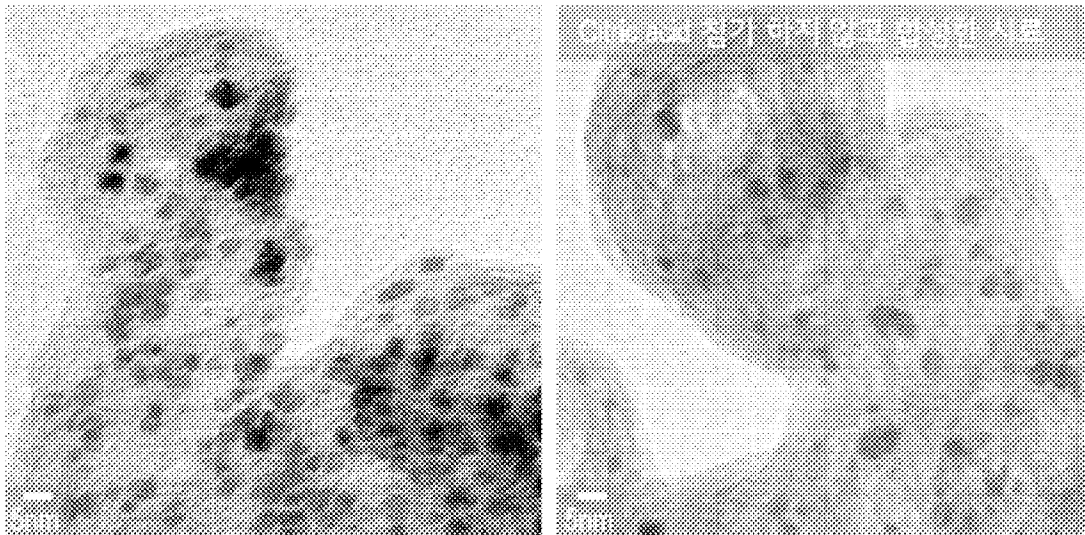
[도 7]



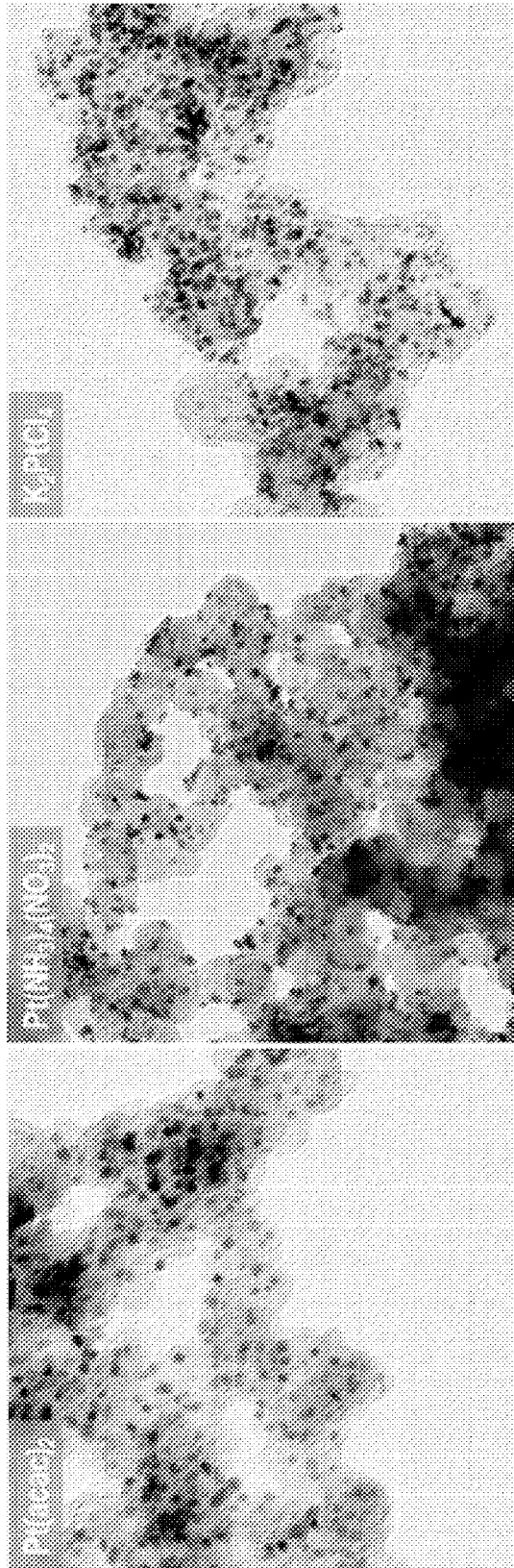
[도8]



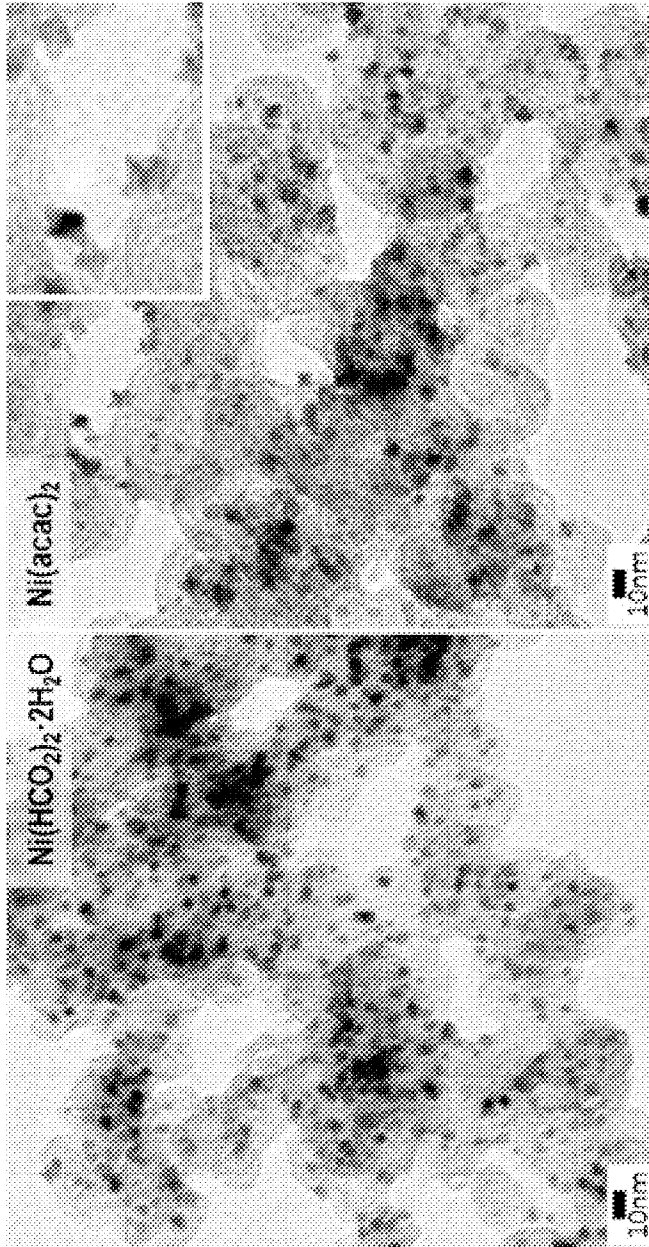
[도9]



[도10]




[도11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/009322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B01J 37/02(2006.01)i, B01J 37/12(2006.01)i, B01J 31/16(2006.01)i, H01M 4/90(2006.01)i, H01M 4/92(2006.01)i, H01M 8/1004(2016.01)i, H01M 8/1018(2016.01)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; H01M 4/90; B01J 23/42; H01M 4/88; B01J 37/12; B01J 31/16; H01M 4/92; H01M 8/1004; H01M 8/1018 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: catalyst for fuel cell, carbon carrier, amine group, hydrogen-ion exchanger, -SO ₃ -X, polymer layer, first metal precursor, second metal precursor, capping agent containing carboxylic group, solvent, carrier-nanoparticle composite, acid treatment, polyalkylene imine, nafion, carbon, Pt, Ni, citric acid, sulfuric acid		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2016-0052451 A (LG CHEM, LTD.) 12 May 2016 See claims 1-24.	1-16
A	CHEN, Wei-Fu et al., "Enhanced Stabilization and Deposition of Pt Nanocrystals on Carbon by Dumbbell-like Polyethyleniminated Poly(oxypropylene)diamine", The Journal of Physical Chemistry B, 2006, vol. 110, no. 20, pages 9822-9830 See pages 9822-9825.	1-16
A	ZHOU, Yingke et al., "Enhancement of Pt and Pt-alloy Fuel Cell Catalyst Activity and Durability via Nitrogen-modified Carbon Supports", Energy & Environmental Science, 2010, vol. 3, no. 10, pages 1437-1446 See pages 1437-1442.	1-16
A	KUO, P.-L. et al., "Multichelate-functionalized Carbon Nanospheres Used for Immobilizing Pt Catalysts for Fuel Cells", Journal of Power Sources, 2009, vol. 194, no. 1, pages 234-242 See pages 234-237.	1-16
A	KR 10-2012-0059244 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 08 June 2012 See claims 1-10.	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 04 DECEMBER 2017 (04.12.2017)		Date of mailing of the international search report 04 DECEMBER 2017 (04.12.2017)
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. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/009322

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0052451 A	12/05/2016	CN 107073458 A EP 3216521 A1 WO 2016-072755 A1	18/08/2017 13/09/2017 12/05/2016
KR 10-2012-0059244 A	08/06/2012	KR 10-1230527 B1 US 2012-0135862 A1 US 8859458 B2	06/02/2013 31/05/2012 14/10/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 37/02(2006.01)i, B01J 37/12(2006.01)i, B01J 31/16(2006.01)i, H01M 4/90(2006.01)i, H01M 4/92(2006.01)i, H01M 8/1004(2016.01)i, H01M 8/1018(2016.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 37/02; H01M 4/90; B01J 23/42; H01M 4/88; B01J 37/12; B01J 31/16; H01M 4/92; H01M 8/1004; H01M 8/1018

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: 연료전지용 촉매, 탄소 담체, 아민기, 수소이온 교환기, -SO₃-X, 고분자층, 제1 금속 전구체, 제2 금속 전구체, 카르복실기 포함 캡핑물질, 용매, 담체-나노입자 복합체, 산처리, 폴리알킬렌아민, 나피온, 탄소, Pt, Ni, 시트르산, 황산

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2016-0052451 A (주식회사 엘지화학) 2016.05.12 청구항 1-24 참조.	1-16
A	CHEN, WEI-FU 등, "Enhanced stabilization and deposition of Pt nanocrystals on carbon by dumbbell-like polyethylenminated poly(oxypropylene)diamine," The Journal of Physical Chemistry B, 2006년, 110권, 20호, 페이지 9822-9830 페이지 9822-9825 참조.	1-16
A	ZHOU, YINGKE 등, "Enhancement of Pt and Pt-alloy fuel cell catalyst activity and durability via nitrogen-modified carbon supports," Energy & Environmental Science, 2010년, 3권, 10호, 페이지 1437-1446 페이지 1437-1442 참조.	1-16
A	KUO, P.-L. 등, "Multichelate-functionalized carbon nanospheres used for immobilizing Pt catalysts for fuel cells," Journal of Power Sources, 2009년, 194권, 1호, 페이지 234-242 페이지 234-237 참조.	1-16
A	KR 10-2012-0059244 A (한국과학기술연구원) 2012.06.08 청구항 1-10 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

“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 특허 문헌

“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

국제조사의 실제 완료일

2017년 12월 04일 (04.12.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 12월 04일 (04.12.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



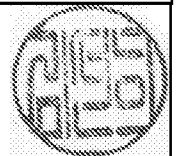
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김선희

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0052451 A	2016/05/12	CN 107073458 A EP 3216521 A1 WO 2016-072755 A1	2017/08/18 2017/09/13 2016/05/12
KR 10-2012-0059244 A	2012/06/08	KR 10-1230527 B1 US 2012-0135862 A1 US 8859458 B2	2013/02/06 2012/05/31 2014/10/14