

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2023년 6월 8일 (08.06.2023)



(10) 국제공개번호  
**WO 2023/101339 A1**

(51) 국제특허분류:

*B01J 35/00* (2006.01)

*B01J 23/89* (2006.01)

*B01J 23/42* (2006.01)

*H01M 8/18* (2006.01)

*C01G 31/00* (2006.01)

구 가정북로 115, Daejeon (KR). 김대식 (**KIM, Daesik**);  
34110 대전광역시 유성구 가정북로 115, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 티앤아이 (**TNI IP LAW FIRM**);  
05854 서울특별시 송파구 법원로 114 엠스테이트 A동  
1201호, Seoul (KR).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2022/018926

(22) 국제출원일:

2022년 11월 28일 (28.11.2022)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2021-0169501 2021년 11월 30일 (30.11.2021) KR

(71) 출원인: 롯데케미칼 주식회사 (**LOTTE CHEMICAL CORPORATION**) [KR/KR]; 05551 서울특별시 송파구  
올림픽로 300, Seoul (KR).

(72) 발명자: 이재혁 (**LEE, Jae hyuk**); 34110 대전광역시 유  
성구 가정북로 115, Daejeon (KR). 이원효 (**LEE, Won  
Hyo**); 34110 대전광역시 유성구 가정북로 115, Daejeon  
(KR). 배수연 (**BAE, Su Yeon**); 34110 대전광역시 유성

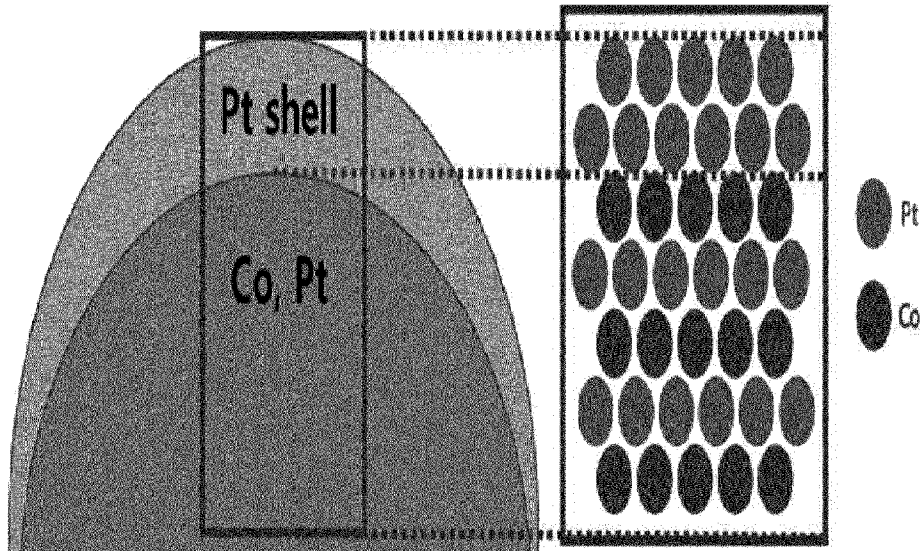
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국  
내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,  
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,  
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH,  
KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,  
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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역  
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, 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,

(54) Title: CATALYST FOR PREPARING VANADIUM ELECTROLYTE, AND METHOD FOR PREPARING VANADIUM  
ELECTROLYTE

(54) 발명의 명칭: 바나듐 전해액 제조용 촉매 및 바나듐 전해액의 제조 방법

[도1]



(57) Abstract: The present invention relates to a catalyst for preparing a vanadium electrolyte, and a method for preparing the vanadium electrolyte. The present invention can be used to prepare a vanadium electrolyte solution more quickly. The present invention can be used to produce a vanadium electrolyte solution more efficiently. The present invention can be used to prepare a vanadium electrolyte solution more stably.

(57) 요약서: 본 발명은 바나듐 전해액 제조용 촉매 및 바나듐 전해액의 제조 방법에 관한다. 본 발명은 바나듐 전해액을 보다 빠르게 제조할 수 있다. 본 발명은 바나듐 전해액을 보다 효율적으로 제조할 수 있다. 본 발명은 바나듐 전해액을 보다 안정적으로 제조할 수 있다.

[다음 쪽 계속]

WO 2023/101339 A1

FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME,  
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))

## 명세서

# 발명의 명칭: 바나듐 전해액 제조용 촉매 및 바나듐 전해액의 제조 방법

### 기술분야

- [1] 본 발명은 바나듐 전해액 제조용 촉매에 관한다.
- [2] 본 발명은 바나듐 전해액 제조 방법에 관한다.
- [3] 본 발명의 바나듐 전해액 제조 방법은 본 발명의 바나듐 전해액 제조용 촉매를 사용하는 것이다.

### 배경기술

- [4] 바나듐을 이용하는 배터리에 대해 많은 연구가 진행되고 있다. 바나듐을 이용하는 배터리에는 바나듐 이온 배터리, 바나듐 레독스 흐름 배터리 등이 있다. 본 배터리에 사용되는 전해액은 4 가 바나듐 화합물(V(IV))을 포함하는 전해액이다. 해당 전해액을 바나듐 배터리에 사용하는 경우, 충전 시 V(IV)의 V(V)로의 산화 반응이 일어나는 양극과 V(IV)의 V(II)로의 환원 반응(V(IV)의 V(III)로의 환원 후, V(III)의 V(II)로의 환원 진행)이 일어나는 음극 각각에 필요한 전해액의 양이 달라진다. 따라서, 양 전극에 필요한 전해액의 비율을 맞추기 위해서, 바나듐 전해액은 V(III/IV) 형태로 전환되어 유통된다. V(III/IV)는 3 가 바나듐 화합물(V(III))과 4 가 바나듐 화합물(V(IV))이 약 1:1의 부피 비로 혼합된 용액이다. 이하, 3 가 바나듐 화합물(V(III))과 4 가 바나듐 화합물(V(IV))이 4:6 내지 6:4 범위 내의 부피 비로 혼합된 용액을 바나듐 전해액이라고 한다.
- [5] 3.5 가 바나듐 전해액을 얻는 방법으로는, (1) 4 가 전해액에 환원제를 투입하는 화학적 환원법과, (2) 전지 구동으로 환원 전극에서 4 가 전해액을 환원하는 방법 등이 있다. 전자는 빠르게 진행할 수 있지만, 환원제가 전해액에 잔류하는 문제가 있다. 후자는 배터리 구동에 비용과 시간이 소요되고, 산화수(3.5)를 정확히 맞추기 위해 충전량을 세밀히 조절해야 하는 문제가 있다.
- [6] 특허문헌 1과 같이 귀금속을 이용한 촉매(Pt/C, 탄소 담지체에 Pt가 담지된 형태)를 사용해서, 바나듐 전해액을 제조하는 방법이 알려졌다. 해당 방법에서, Pt/C 촉매와 포름산(환원제)은 자발적 반응으로 전자를 방출하며, 그 전자가 4 가 전해액의 일부를 환원시켜서 바나듐 전해액을 제조하는 것을 기본 원리로 한다. 해당 방식은 기존 방식 대비 간단하고, 전해액 생산성이 높다.
- [7] 그러나, 특허문헌 1의 방법에 따르면 촉매가 포름산을 산화하는 과정에서 일산화탄소가 발생한다. 일산화탄소는 촉매 활성 저하의 원인인 피독 현상을 유발한다. 또한, Pt/C 촉매는 Pt계 합금을 적용한 촉매 대비 활성이 너무 떨어진다.
- [8] [선행기술문헌]
- [9] [특허문헌]

[10] (특허문헌 1) 등록특허공보 제10-2238667호

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

[11] 본 발명에서는 바나듐 전해액을 보다 빠르게 제조하고자 한다.

[12] 본 발명에서는 바나듐 전해액을 보다 효율적으로 제조하고자 한다.

[13] 본 발명에서는 바나듐 전해액을 보다 안정적으로 제조하고자 한다.

### 과제 해결 수단

[14] 본 발명의 바나듐 전해액 제조용 촉매는 코발트 및 백금을 포함하는 금속 성분의 금속간화합물(intermetallic compound)을 포함하는 코어-셸 구조를 가지고, 상기 코발트(Co)와 상기 백금(Pt)의 몰 비(Pt/Co)는 3 초과인 것이다.

[15] 본 발명의 바나듐 전해액의 제조 방법은 4 가 바나듐 화합물 및 상기 4 가 바나듐 화합물의 환원제를 포함하는 원료를 촉매의 존재 하에 반응시켜서, 4 가 바나듐 화합물(V(IV)) 및 3가 바나듐 화합물(V(III))을 4:6 내지 6:4 범위 내의 부피 비율(V(IV):V(III))로 포함하는 생성물을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 촉매는 본 발명의 바나듐 전해액 제조용 촉매인 것이다.

### 발명의 효과

[16] 본 발명은 바나듐 전해액을 보다 빠르게 제조할 수 있다.

[17] 본 발명은 바나듐 전해액을 보다 효율적으로 제조할 수 있다.

[18] 본 발명은 바나듐 전해액을 보다 안정적으로 제조할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[19] 도 1은 본 발명의 촉매의 모식도다.

[20] 도 2는 제조예의 XPS 결과다.

[21] 도 3은 실시예( $\text{Co}_{0.2}/\text{Pt}_{0.8}/\text{C}$ ), 비교예 1(commerical Pt/C), 비교예 2( $\text{Co}_{0.25}/\text{Pt}_{0.75}/\text{C}$ ) 및 비교예 3( $\text{Co}_{0.5}/\text{Pt}_{0.5}/\text{C}$ )의 XRD 결과다.

[22] 도 4는 실시예( $\text{Co}_{0.2}/\text{Pt}_{0.8}/\text{C}$ ) 및 비교예 2( $\text{Co}_{0.25}/\text{Pt}_{0.75}/\text{C}$ )의 XRD 결과다.

[23] 도 5는 실시예( $\text{Co}_{0.2}/\text{Pt}_{0.8}/\text{C}$ ) 및 비교예 2( $\text{Co}_{0.25}/\text{Pt}_{0.75}/\text{C}$ )의 XRD 결과다.

[24] 도 6은 실시예의 HR-TEM 분석 결과다.

[25] 도 7은 실시예의 HR-TEM 분석 결과다.

[26] 도 8은 실시예의 line scan 분석 결과다.

[27] 도 9는 실시예의 TGA(열중량 분석) 결과다.

[28] 도 10은 실시예( $\text{Co}_{0.2}/\text{Pt}_{0.8}/\text{C}$ ) 및 비교예 1(Commerical Pt/C)의 선형주사전위법(LSV) 평가 결과다.

[29] 도 11은 실시예( $\text{Co}_{0.2}/\text{Pt}_{0.8}/\text{C}$ ) 및 비교예 1(Commerical Pt/C)의 개시 전위(Onset Potential) 비교 결과다.

[30] 도 12는 비교예 1(Commerical Pt/C)의 일산화탄소 스트리핑의 순환전압 전류법 평가 결과다.

[31] 도 13은 실시예( $\text{Co}_{0.2}/\text{Pt}_{0.8}/\text{C}$ )의 일산화탄소 스트리핑의 순환전압 전류법 평가

결과다.

[32] 도 14는 실시예(Co<sub>0.2</sub>/Pt<sub>0.8</sub>/C) 및 비교예 1(Commercial Pt/C)의 일산화탄소 스트리핑의 순환전압 전류법 평가 결과다.

[33] 도 15는 실시예(Co<sub>0.2</sub>/Pt<sub>0.8</sub>/C) 및 비교예 1(Commercial Pt/C)의 포름산에 대한 정전압 내구성 평가 결과다.

[34] 도 16은 실시예(Co<sub>0.2</sub>/Pt<sub>0.8</sub>/C) 및 비교예 1(Commercial Pt/C)의 내구성 평가 결과다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

[35] 본 명세서에서, 온도와 압력이 특정 물성에 영향을 준다면, 그 온도와 압력은 상온 및 상압일 수 있다.

[36] 본 명세서에서, 상온은, 특별히 가온 및/또는 감온하지 않은 자연 상태 그대로의 온도를 의미할 수 있다. 상온은, 예를 들어, 20 °C 내지 30 °C 범위 내의 온도, 약 25 °C 또는 약 23 °C일 수 있다.

[37] 본 명세서에서, 상압은, 특별히 가압 및/또는 감압하지 않은 자연 상태 그대로의 압력을 의미할 수 있다. 상압은, 예를 들어 대기압인 약 1 기압을 의미할 수 있다.

[38] 본 발명은 촉매에 관한다. 특히 본 발명의 촉매는 4 가 바나듐 화합물(V(IV)) 일부의 3 가 바나듐 화합물(V(III))으로의 환원을 통해, 3 가 바나듐 화합물(V(III))과 4 가 바나듐 화합물(V(IV))을 포함하는 바나듐 전해액을 제조하는데 사용된다. 즉, 본 발명은 바나듐 전해액 제조용 촉매에 관한다.

[39] 특히 본 발명은, 3 가 바나듐 화합물(V(III))과 4 가 바나듐 화합물(V(IV))이 소정의 부피 비로 혼합된 용액인 바나듐 전해액 제조에 더욱 적합하다. 상기 비율(V(III):V(IV))은 4:6 내지 6:4, 4.5:5.5 내지 5.5:4.5, 4.9:5.1 내지 5.1:4.9 또는 약 1:1일 수 있다. 이하, 3 가 바나듐 화합물(V(III))과 4 가 바나듐 화합물(V(IV))이 4:6 내지 6:4 범위 내의 부피 비(V(III):V(IV))로 혼합된 용액을 바나듐 전해액이라고 한다.

[40] 본 발명의 촉매가 적용되는 반응은, 전술한 것처럼 4 가 바나듐 화합물의 환원 반응이다. 상기 반응은 상기 4 가 바나듐 화합물과, 상기 4 가 바나듐 화합물의 환원제의 반응으로, 상기 촉매의 존재 하에 진행될 수 있다.

[41] 이와 같은 반응의 촉매로는 단일 금속으로 백금을 담지체에 담지한 형태의 촉매 또는 백금계 합금을 담지체에 담지한 형태의 촉매를 적용했다. 전자에는 Pt/C(Pt on carbon) 촉매가 있다. 그러나, 백금 단일 금속을 적용한 촉매는 활성도가 그다지 높지 않았다. 후자에서 백금계 합금은, 주로 백금과 전이 금속의 합금이다. 또한, 대체로 강산성을 띄는 바나듐 전해액에서, 백금계 합금 단일 금속은 전이 금속 이온이 용출된다. 그리고 백금계 촉매는 전술한 환원제, 예를 들어 포름산을 적용한 경우 일산화 탄소를 발생시켰다. 일산화탄소는 촉매 활성도 저하의 원인이다.

- [42] 이 점을 해결하기 위해 본 발명의 바나듐 전지 산화 전극용 전해액은 촉매로 금속간화합물을 포함한다. 금속간화합물은 복수의 금속 성분이 규칙적으로 배열된 구조체를 의미할 수 있다. 이는 무작위로 배치된 금속을 가지는 합금과는 다르다.
- [43] 본 발명의 바나듐 전해액 제조용 촉매는 특정 금속 성분의 금속간화합물을 포함한다. 상기 금속 성분은 코발트 및 백금을 포함한다. 즉, 본 발명의 바나듐 전해액 제조용 촉매는 코발트 및 백금을 포함하는 금속 성분의 금속간화합물을 포함한다. 상기 금속 성분은 코발트 및 백금 외에도 다른 금속 성분을 추가로 포함할 수도 있다.
- [44] 본 발명의 바나듐 전해액 제조용 촉매에서 금속간화합물의 금속 성분에서 각 금속의 혼합 비율 또한 조절된다. 금속 성분은 코발트와 백금을 포함하고, 상기 코발트(Co)와 상기 백금(Pt)의 몰 비(Pt/Co)는 3 초과다. 특히 이는 기존의 백금-코발트 금속간 화합물 대비 백금의 비율이 높다. 본 발명의 촉매가 적용되는 반응이 강산성 용액에서 일어나기 때문이다.
- [45] 일 구현예에서, 상기 몰 비는 3.5 이상 또는 4.0 이상일 수 있다. 상기 몰 비의 상한은 특별히 제한은 없지만 전기적 활성을 위해 적절히 조절되는 것이 좋다. 다른 구현예에서, 상기 몰 비는 10 이하, 9 이하, 8 이하, 7 이하, 6 이하, 5.5 이하, 5 이하 또는 4 이하일 수 있다.
- [46] 본 발명에서는 특정 형태의 촉매를 사용한다. 구체적으로, 전술한 강산에 대한 내구성을 확보하는 측면에서 소정의 구조를 가져서 강산으로부터 촉매의 활성 물질을 보호해야 한다. 상기 촉매는 코어-셸(core-shell) 구조를 가진다. 구체적으로, 상기 코어-셸 구조는 상기 금속간화합물을 포함한다. 즉 상기 촉매는 상기 금속간화합물을 포함하는 코어-셸 구조를 가진다.
- [47] 일 구현예에서, 상기 코어-셸 구조의 셸은 백금을 포함할 수 있다. 위에서 언급한 것처럼 본 발명의 금속간화합물은 기존의 금속간화합물 대비 백금의 함량이 높는데 이는 백금이 코어-셸 구조에서 셸을 형성하거나, 혹은 셸이 백금을 포함하는 점을 암시하는 것이다.
- [48] 도 1은 본 발명의 촉매의 모식도다. 여기서 확인할 수 있는 것처럼, 상기 촉매의 코어가 상기 금속간 화합물을 포함할 수 있다. 또한 상기 촉매의 셸이 백금을 포함할 수 있다. 이를 통해 강산성인 바나듐 전해액에서도 우수한 내식성을 가져서 환원제의 산화 반응의 효율을 높일 수 있다.
- [49] 또한 상기 촉매는, 전술한 코어-셸 구조가 담지체에 담지된 형태를 가질 수 있다. 즉 상기 촉매는 담지체를 추가로 포함할 수 있고, 상기 코어-셸 구조가 상기 담지체에 담지될 수 있다. 담지체의 종류는 특별히 제한되지 않고, 공지의 탄소계 지지체 등을 적용할 수 있다.
- [50] 또한, 상기 금속간화합물에서 백금의 함량이 높다는 것은 상기 촉매가 형성하는 코어-셸 구조의 셸에 백금이 포함되면서, 이의 두께가 기존 대비 두껍다는 것도 알 수 있다. 일 구현예에서, 상기 코어-셸 구조의 셸의 두께는 0.6

nm 내지 1.5 nm 범위 내일 수 있다. 다른 구현예에서, 상기 두께의 하한은, 0.7 nm 또는 0.8 nm일 수 있다. 다른 구현예에서, 상기 두께의 상한은, 1.4 nm, 1.3 nm 또는 1.2 nm일 수 있다. 이는 기존의 것 대비 두꺼운 수치다. 또한 상기 코어-셸 구조에서 셸의 두께는 상기 코어-셸 구조의 모폴로지 분석(예를 들어, 고해상도 TEM 사용 등)을 통해 측정할 수 있다. 또한 셸의 두께를 상기 범위의 상한 보다 높게 하려면, 추가의 백금 처리가 필요하나, 이는 공정 경제를 고려했을 때 적합하지 않다.

- [51] 본 발명에서 적용한 금속간화합물은 특정 구조를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 금속간화합물은 특정 결정 구조를 가질 수 있다. 일 구현예에서, 상기 금속간화합물은 면심 입방 구조를 가질 수 있다. 또한 상기 금속간화합물은  $L1_2$  배열을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 금속간화합물은 백금이 형성한 격자에 코발트가 침투한 형태의 면심 입방 구조를 가질 수 있으며, 동시에  $L1_2$  배열을 가질 수 있다. 즉, 일 구현예에서, 상기 금속간화합물은  $L1_2$  형 면심 입방 구조를 가지는 것이다. 해당 구조는 코발트와 백금이 규칙적으로 배치되어 있음을 의미한다. 구체적으로 본 발명에서 사용한 금속간화합물에서 전이금속인 코발트의 d 오비탈과 귀금속인 백금의 d 오비탈이 중첩되어 존재하는데, 이러한 구조적 균일성 때문에 촉매 활성을 극대화할 수 있다.
- [52] 또한 본 발명에서 적용하는 촉매는 특이한 결정 특성을 나타낼 수 있다. 보통 결정의 특성은 X선 회절(XRD) 분석을 통해 확인할 수 있다. 본 발명에서 적용한 촉매에 XRD 분석을 진행하면 몇 가지 독특한 모습을 확인할 수 있다.
- [53] 일 구현예에서, 상기 촉매는 XRD 분석 시, 39.8 도 내지 46.7 도 범위 내의  $2\theta$ 에서 2 개의 피크를 나타낼 수 있다.
- [54] 구체적으로, 상기 2 개의 피크 중 어느 하나의 피크는 39.8 도 내지 40 도 범위 내의  $2\theta$ 에서 나타나는 (111) 방향의 피크일 수 있다. 또한, 상기 2 개의 피크 중 나머지 하나의 피크는 46 도 내지 46.7 도 범위 내의  $2\theta$ 에서 나타나는 (200) 방향의 피크일 수 있다.
- [55] 추가로, 상기 촉매는 XRD 분석 시, 67 도 내지 82.2 도 범위 내의  $2\theta$ 에서 2 개의 피크를 나타낼 수 있다.
- [56] 구체적으로, 상기 2 개의 피크 중 어느 하나의 피크는 67 도 내지 68 도 범위 내의  $2\theta$ 에서 나타나는 (220) 방향의 피크일 수 있다. 또한, 상기 2 개의 피크 중 나머지 하나의 피크는 81 도 내지 82.2 도 범위 내의  $2\theta$ 에서 나타나는 (311) 방향의 피크일 수 있다.
- [57] 이는 후술하는 실시예에서도 확인하겠지만, 기존의 백금계 촉매 혹은 다른 금속간화합물 촉매에서는 확인되지 않는 본 발명 촉매의 고유 특성이다. 이는 곧 본 발명의 촉매가 바나듐 전해액 제조에 적합하다는 것을 의미한다. 본 발명의 촉매가 갖는 금속간화합물은 알려진 것일 수 있으나, 이러한 금속간화합물을 갖는 촉매를 바나듐 전해액의 제조에 사용하는 것은 결코 쉬운 시도가 아니다. 특히 해당 촉매의 경우 기존 대비 백금의 함량이 높다. 따라서 상기 촉매는

산성을 나타내는 바나듐 전해액 전구체 용액에서 안정적으로 작용할 수 있는데, 기존엔 이런 시도가 전혀 없었다.

[58] 본 발명은 다른 측면에서, 바나듐 전해액의 제조 방법에 관한다.

[59] 상기 바나듐 전해액은, 전술한 것처럼, 이하, 3 가 바나듐 화합물(V(III))과 4 가 바나듐 화합물(V(IV))이 4:6 내지 6:4 범위 내의 부피 비(V(III):V(IV))로 혼합된 용액을 의미할 수 있다.

[60] 상기 바나듐 전해액의 제조는 4 가 바나듐 화합물과 상기 4 가 바나듐 화합물의 환원제의 반응으로 제조된다. 또한 상기 반응은 촉매의 존재 하에 진행된다. 여기서 적용되는 촉매는 본 발명의 촉매다.

[61] 즉 본 발명의 바나듐 전해액 제조 방법은, 4 가 바나듐 화합물 및 상기 4 가 바나듐 화합물의 환원제를 포함하는 원료를 촉매의 존재 하에 반응시켜서, 4 가 바나듐 화합물(V(IV)) 및 3 가 바나듐 화합물(V(III))을 4:6 내지 6:4 범위 내의 부피 비율(V(IV):V(III))로 포함하는 생성물을 제조하는 단계;를 포함한다.

[62] 일 구현예에서, 상기 4 가 바나듐 화합물의 환원제는 유기물일 수 있다. 구체적으로, 상기 4 가 바나듐 화합물의 환원제는 포름산, 포름 알데히드, 메탄올, 옥살산 및 암모늄 하이드록사이드 중 적어도 하나일 수 있다. 보통은 옥살산 또는 포름산 등을 환원제로 사용하는데, 이는 산성 물질이어서, 본 발명의 촉매가 더욱 유의미하게 작용할 수 있다.

[63] 촉매 적용에 따른 적절한 반응 시간을 확보하고, 과투입으로 인한 비용 상승을 방지하는 관점에서, 촉매의 함량 또한 적절히 조절하는 것이 좋다. 일 구현예에서, 상기 촉매의 함량은 상기 원료 1 mL 당 1 mg 내지 8 mg 범위 내일 수 있다.

[64] 본 발명에서 진행하는 반응에 있어서, 반응물의 반응 비율도 목적 생성물 수율 달성을 위해선 매우 중요하다. 일 구현예에서, 상기 원료에서 상기 4 가 바나듐 화합물(V(IV))과 상기 환원제(R)의 몰 비(R/V(IV))는 0.1 내지 0.5 범위 내일 수 있다.

[65] 일 구현예에서, 상기 반응이 진행되는 시스템은 산성을 나타낼 수 있다. 본 발명의 촉매는 여기서 안정적으로 반응을 촉진할 수 있다. 구체적으로, 상기 원료는 강산 용액, 구체적으로 황산 수용액을 더 포함할 수 있다. 또한, 상기 원료에는 상기 황산 수용액이 상당량 포함돼 있을 수 있다. 따라서, 상기 황산 수용액의 농도는 4 M 이상일 수 있다.

[66] 한편 상기 촉매가 작용하는 반응 원료는 오산화 바나듐의 환원 반응을 통해 제조된 것일 수 있다. 즉, 오산화 바나듐, 오산화 바나듐의 환원제 및 황산을 포함하는 원료를 반응시키면, 4 가 바나듐 이온 및 황산을 포함하는 생성물 용액이 제조될 수 있다.

[67] 상기 오산화 바나듐의 환원제와 4 가 바나듐 이온의 환원제는 동일한 성분일 수도 있고, 다른 성분일 수도 있다. 보통은 다른 환원 반응이기 때문에, 다른 환원제를 적용할 수 있다. 한편, 상기 오산화 바나듐의 환원제는 전술한 상기 4

가 바나듐 화합물의 환원제로 나열한 것일 수 있으며, 이들 중에서 상기 4 가 바나듐 화합물의 환원제와 다르게 선택되는 것일 수 있다. 예를 들어, 오산화 바나듐의 환원제는 옥살산일 수 있고, 4가 바나듐 화합물의 환원제는 포름산일 수 있다. 오산화 바나듐의 환원 반응은 이미 알려진 기술이기 때문에, 본 발명에선 이의 상세한 설명은 생략한다.

[68] 상기 생성물 제조 이후의 촉매의 분리, 생성물 분리 및 정제 과정 등은 공지된 방식으로 진행될 수 있다.

[69] 이하, 실시예로 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명의 범위를 제한하지 않는다.

[70] [실험예 1] 질소 도핑 확인

[71] 제조예에서 탄소 지지체 상에 질소가 도핑됐는지 여부는 X선 광전자 분석(XPS)으로 진행했다. XPS 분석은 Thermo사의 K-alpha+ 제품을 사용했고, 해당 장비의 매뉴얼에 따라 분석을 진행했다.

[72] [실험예 2] 촉매 결정 구조

[73] 촉매의 결정 구조는 XRD 분석을 통해 진행했다. XRD 분석은 PANalytical사의 EMPYREAN 제품을 사용했고, 해당 장비의 매뉴얼에 따라 분석을 진행했다.

[74] [실험예 3] 촉매 조성 및 형태

[75] 촉매의 조성 및 형태는 HR-TEM과 이에 부착된 EDS mapping 및 line scanning 기능을 활용하여 분석했다. HR-TEM은 JEOL사의 JEM-2200FS(with image Cs-corrector) 제품을 사용했고, 해당 장비의 매뉴얼에 따라 분석을 진행했다.

[76] [실험예 4] 탄소 지지체 상의 촉매 담지량

[77] 비교예 1과 동등 수준 비교를 위해, 실시예에서 제조한 촉매의 목표 담지량이 40 중량%가 되도록 촉매/담지체 복합체를 제조했다. 해당 복합체에서 촉매의 담지량은 TGA로 측정했다. TGA 장비로는 TA instrument사의 TGA 2950 제품을 사용했고, 해당 장비의 매뉴얼에 따라 분석을 진행했다.

[78] [실험예 5] 포름산 산화 LSV 평가

[79] LSV 평가를 진행하여 포름산 산화 반응에 대한 촉매의 활성을 확인했다. 또한 여기서 촉매의 내구성 확인을 위해, 포름산에 대한 정전압 내구성 평가를 진행했다.

[80] 평가는 3 전극 시스템을 이용하여 진행됐다. 여기서 3 전극은, 기준 전극, 상대전극 및 작업 전극으로서 각각 Ag/AgCl(3M NaCl), Pt wire 및 Glassy carbon였다. Metrohm사의 Autolab 장비에 연결된 3 전극에서 Nova Soft 프로그램을 이용하여 전압, 전류 곡선을 얻었다.

[81] 0.25 M 황산 수용액과 0.5 M 포름산 수용액을 50:50의 부피 비율로 혼합하여 전해액을 제조했다. 평가 대상 촉매는 슬러리화하여 작업 전극에 15  $\mu$ l 담지했다. 촉매 8 mg, 3차 증류수 3.18 mL, 2-propanol(Aldrich사) 0.8 mL 및 나피온 용액(20 % w/w water solution, Dupont사) 20  $\mu$ l을 혼합하여 촉매 슬러리를 제조했다.

- [82] LSV는 포름산 산화 반응의 전위 범위(-0.1 V 내지 1.2 V, Ag/AgCl 기준), 20 mV/s 및 상온에서 진행했다. 개시 전위도 본 실험에서 평가된다.
- [83] [실험예 6] 일산화탄소 스트리핑의 순환전압 전류법
- [84] 촉매의 일산화탄소(CO) 피독에 대한 내구성을 확인하기 위해 일산화탄소 스트리핑을 순환전압 전류법으로 확인했다.
- [85] 평가는 3 전극 시스템을 이용하여 진행됐다. 여기서 3 전극은, 기준 전극, 상대전극 및 작업 전극으로서 각각 Ag/AgCl(3M NaCl), Pt wire 및 Glassy carbon였다. Metrohm사의 Autolab 장비에 연결된 3 전극에서 Nova Soft 프로그램을 이용하여 전압, 전류 곡선을 얻었다.
- [86] 황산 수용액을 전해액으로 했다. 평가 대상 촉매는 슬러리화하여 작업 전극에 15  $\mu$ l 담지했다. 촉매 8 mg, 3차 증류수 3.18 mL, 2-propanol(Aldrich사) 0.8 mL 및 나피온 용액(20 % w/w water solution, Dupont사) 20  $\mu$ l을 혼합하여 촉매 슬러리를 제조했다.
- [87] 30 분 간의 CO 기체 노출 전/후로 순환 전류법을 실시했다. 구체적으로, 3 전극이 담긴 황산 전해액 내에 CO 기체를 30 분 동안 주입했다. 촉매에 임의로 CO를 흡착시켜 촉매의 전기화학적 거동을 확인하기 위함이다. CO 기체 노출 후 CO 기체 투입 라인을 3 전극 시스템이 담긴 전해액으로부터 제거하고, CO 스트리핑 순환전압 전류법을 진행했다. 촉매의 CO 산화 환원 반응이 일어나는 전위 범위(-0.1 V 내지 1.0 V, Ag/AgCl 기준) 내에서 성능 평가를 진행했다. 평가 실시 조건은 20 mV/s 및 상온이었다.
- [88] [실험예 7] 포름산에 대한 정전압 내구성 평가
- [89] 촉매의 내구성 확인을 위해, 포름산에 대한 정전압 내구성 평가를 진행했다.
- [90] 평가는 3 전극 시스템을 이용하여 진행됐다. 여기서 3 전극은, 기준 전극, 상대전극 및 작업 전극으로서 각각 Ag/AgCl(3M NaCl), Pt wire 및 Glassy carbon였다. Metrohm사의 Autolab 장비에 연결된 3 전극에서 Nova Soft 프로그램을 이용하여 전압, 전류 곡선을 얻었다.
- [91] 0.25 M 황산 수용액과 0.5 M 포름산 수용액을 50:50의 부피 비율로 혼합하여 전해액을 제조했다. 평가 대상 촉매는 슬러리화하여 작업 전극에 15  $\mu$ l 담지했다. 촉매 8 mg, 3차 증류수 3.18 mL, 2-propanol(Aldrich사) 0.8 mL 및 나피온 용액(20 % w/w water solution, Dupont사) 20  $\mu$ l을 혼합하여 촉매 슬러리를 제조했다.
- [92] 포름산의 산화 반응에 대한 내구성을 확인하기 위해 0.45 V의 정전압을 인가하여 전류 값을 얻었다. 정전압 인가 시간은 1,800 초였다.
- [93] [실험예 8] V(IV)의 V(III/IV)으로의 환원 전환율 평가
- [94] 하기 순서에 따라 V(IV)의 V(III/IV)으로의 환원 전환율을 평가했다.
- [95] 1) 오산화 바나듐(Largo사) 11 중량%, 옥살산(99 %, 삼전사) 7 중량%, 황산(99 %, 삼전사) 29 중량% 및 3 차 증류수 53 중량%을 혼합한 반응물을 80 °C에서 3 시간 동안 반응시켜서 4.1 M의 황산을 포함하는 4 가 바나듐 전해액을 제조했다.

- [96] 2) 1)에서 제조한 4 가 바나듐 전해액 1 mL 당 포름산(99.9 %, 삼전사) 0.00085 mL을 포함하는 원료를 반응기에 넣었다.
- [97] 3) 상기 반응기에 실시예 및 비교예의 촉매 0.006 g을 투입한 후, 적절히 교반하여 80 °C에서 반응시켰다.
- [98] 4) 자동 적정 장치(Metrohm사의 Titrando)를 사용하여 적정 농도를 분석했다. 0.2 M의  $\text{KMnO}_4$  용액으로 1 mL의 바나듐 전해액을 산화시킬 때 기준 전극의 전위가 급변하여  $\text{KMnO}_4$  투입량에 대한 전위의 2차 미분 값이 0이 되는 지점의  $\text{KMnO}_4$  용액의 투입량을 바나듐 이온의 농도로 측정했다. 상기 반응의 생성물 1 mL를 채취하고 80 mL의 증류수가 채워진 비이커에 넣고 교반한 후, 상기 적정 장비를 배치하면, 상기 장치가 자동으로 적정을 진행했다.
- [99] 5) 적정 후 V(III)과 V(IV)의 농도 비율을 확인했다.
- [100] [실험예 9] 반복 사용 내구성 평가
- [101] 촉매의 수명 확인을 위해, 다음의 바나듐 전해액 제조 반응을 반복해서 진행하며, 반복 횟수에 따른 V(IV)의 V(III/IV)으로의 전환율을 평가했다.
- [102] 1) 오산화 바나듐(Largo사) 11 중량%, 옥살산(99 %, 삼전사) 7 중량%, 황산(99 %, 삼전사) 29 중량% 및 3 차 증류수 53 중량%을 혼합한 반응물을 80 °C에서 3 시간 동안 반응시켜서 4.1 M의 황산을 포함하는 4 가 바나듐 전해액을 제조했다.
- [103] 2) 1)에서 제조한 4 가 바나듐 전해액 1 mL 당 포름산(99.9 %, 삼전사) 0.0017 mL을 포함하는 원료를 반응기에 넣었다.
- [104] 3) 상기 반응기에 실시예 및 비교예의 촉매 0.006 g을 투입한 후, 적절히 교반하여 80 °C에서 반응시켰다.
- [105] 4) 자동 적정 장치(Metrohm사의 Titrando)를 사용하여 적정 농도를 분석했다. 0.2 M의  $\text{KMnO}_4$  용액으로 1 mL의 바나듐 전해액을 산화시킬 때 기준 전극의 전위가 급변하여  $\text{KMnO}_4$  투입량에 대한 전위의 2차 미분 값이 0이 되는 지점의  $\text{KMnO}_4$  용액의 투입량을 바나듐 이온의 농도로 측정했다. 상기 반응의 생성물 1 mL를 채취하고 80 mL의 증류수가 채워진 비이커에 넣고 교반한 후, 상기 적정 장비를 배치하면, 상기 장치가 자동으로 적정을 진행했다.
- [106] 5) 적정 후 V(III)과 V(IV)의 농도 비율을 확인했다.
- [107] [제조예]
- [108] 탄소 기재에 질소를 도핑하고, 도핑된 질소와 금속 전구체의 전기적 결합을 유도하면, 금속 입자 사이의 응집 현상을 방지할 수 있어서, 적절한 금속간 화합물을 형성할 수 있다.
- [109] 질소 도핑은 다음의 순서로 진행했다.
- [110] 1) 요소(urea)와 탄소 지지체(Carbot사)를 3:1(요소:탄소 지지체)의 중량 비율로 배합했다.
- [111] 2) 배합된 요소, 탄소 지지체는 질소 기체가 연속적으로 흐르는 분위기 하에서 열처리했다. 구체적으로, 승온 속도 2 °C/min으로 150 °C까지 가열한 후, 2 시간 유지하고, 승온 속도 5 °C/min으로 300 °C까지 가열한 후, 2 시간 유지했다.

- [112] 3) 2)의 결과물을 에탄올(98 %, 삼전사) 200 mL와 3 차 증류수 200 mL가 혼합된 용액에 넣고, 2 시간 동안 교반했다.
- [113] 4) 교반 후 에탄올과 3차 증류수를 여과하고, 질소가 도핑된 탄소 지지체를 50 °C가 유지되는 진공 오븐에서 12 시간 동안 건조시켰다.
- [114] 탄소 기재 상에 질소 도핑 여부는 XPS 분석으로 확인했다.
- [115] 도 2는 제조예의 XPS 결과다. 결합 에너지 289 eV 지점에서,  $sp^3$  탄소-산소 및 탄소-질소 결합을 확인했다. 또한 결합 에너지 389 eV 지점에서 피리딘의 질소를 확인했다. 이는 탄소 지지체에 질소가 성공적으로 도핑된 것을 의미한다.
- [116] [실시예]
- [117] 1) 제조예에서 질소 도핑한 탄소 지지체 0.2 g 상에 8.30 mg의 코발트 전구체( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , 97% Aldrich사) 및 1.31 g의 백금 전구체( $H_2PtCl_6$ , 8wt% in  $H_2O$ , Aldrich사) 및 20 mL 에탄올(97 %, 삼전사)을 포함하는 전구체 용액을 합침시켰다.
- [118] 2) 전구체 용액에서 에탄올이 증발할 때까지 70 °C에서 유지한 후, 50 °C를 유지하는 진공 오븐에서 12 시간 동안 건조시켜서 혼합 분말을 얻었다.
- [119] 3) 2)에서 얻은 혼합 분말을 수소 기체가 200 sccm의 유량으로 연속적으로 흐르는 분위기 및 상온에서, 승온 속도 2 °C/min으로 700 °C까지 가열하고, 700 °C에서 3.5 시간 동안 유지하여 촉매를 제조했다. 여기서 코발트 전구체와 백금 전구체의 몰 비(코발트 전구체:백금 전구체)는 1:4였다. 실시예의 촉매를  $Co_{0.2}/Pt_{0.8}/C$ 로 나타냈다.
- [120] [비교예 1]
- [121] 시판 백금/탄소 촉매(40 중량% 로딩, Alfa사)를 비교예 1로 했다.
- [122] [비교예 2]
- [123] *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 14, 4718-4721에 기재된 Softnitriding 기법으로 촉매를 제조했다. 여기서 여기서 코발트 전구체와 백금 전구체의 몰 비(코발트 전구체:백금 전구체)는 1:3였다. 비교예 2의 촉매를  $Co_{0.25}/Pt_{0.75}/C$ 로 나타냈다.
- [124] [비교예 3]
- [125] 코발트 전구체와 백금 전구체의 몰 비(코발트 전구체:백금 전구체)는 1:1로 변경한 것을 비교예 2와 동일한 방식으로 촉매를 제조했다. 비교예 2의 촉매를  $Co_{0.5}/Pt_{0.5}/C$ 로 나타냈다.
- [126] [결과 및 고찰]
- [127] 도 3은 실시예( $Co_{0.2}/Pt_{0.8}/C$ ), 비교예 1(commerical Pt/C), 비교예 2( $Co_{0.25}/Pt_{0.75}/C$ ) 및 비교예 3( $Co_{0.5}/Pt_{0.5}/C$ )의 XRD 결과다. 도 4는 실시예( $Co_{0.2}/Pt_{0.8}/C$ ) 및 비교예 2( $Co_{0.25}/Pt_{0.75}/C$ )의 XRD 결과다. 도5는 실시예( $Co_{0.2}/Pt_{0.8}/C$ ) 및 비교예 2( $Co_{0.25}/Pt_{0.75}/C$ )의 XRD 결과다. 비교예 1의 촉매에서 추가로 코발트가 도입됨에 따라 (111) 및 (200) 방향의 결정 피크는 우측으로 shifting 했다. 또한, 비교예 1의 촉매에서 추가로 코발트가 도입됨에 따라 규칙적인 원자 배열을 가지는 금속간화합물에서만 나타나는 고유의 격자구조를 확인할 수 있었다.

- [128] 실시예의 촉매와 비교예 2 및 비교예 3의 촉매에 대해 XRD 분석을 진행하면, 23 도 내지 35 도의  $2\theta$ 에서 특정 2개의 피크((100) 방향 및 (110) 방향)를 확인할 수 있었다. 이는 Pt의 격자 구조 내에 Co 원자가 침투하면서 Pt 격자 구조의 뒤틀림(distortion)이 발생하기 때문인 것으로 이해된다. Pt 격자가 뒤틀림에 따라 일반 Pt에는 없는 초격자(Superlattice)에 해당하는 피크가 확인됐다. 또한, 코발트의 도입량이 늘어남에 따라 비교예 1의 촉매를 기준으로 우측으로 shifting 하는 정도는 증가했다. 특히 실시예의 촉매의 경우 비교예 2의 촉매 대비 비교예 1의 촉매 기준 우측 shifting 정도가 낮다. 이는 코어-셸 구조의 셸에 해당하는 Pt의 두께가 비교예 2보다 실시예 1이 더 클 수 있음을 의미한다. 이 경우 바나듐 전해액 제조 환경과 같은 산성 환경에서도 촉매가 우수한 내구성을 가질 수 있음을 예상할 수 있다. 이를 통해 코발트의 도입량이 적절히 조절돼야 함을 알 수 있다.
- [129] 도 6은 실시예의 HR-TEM 분석 결과다. 도 7은 실시예의 HR-TEM 분석 결과다. 도 8은 실시예의 line scan 분석 결과다. 도 6을 통해 본 발명의 촉매가 (110) 방향 d-spacing이 0.27 nm인 면심 입방 구조의 금속간화합물을 포함하는 것을 알 수 있다. 도 7을 통해 본 발명의 촉매가 백금 및 코발트의 금속간화합물인 점을 알 수 있다. 도 8을 통해 본 발명의 촉매가 백금 및 코발트의 금속간화합물로 구성된 코어 및 백금으로 구성된 셸을 갖는 코어-셸 구조임을 알 수 있으며, 이 때 셸의 두께는 0.8 nm 내지 1.2 nm 범위 내임을 확인할 수 있다. 이는 기존 문헌에서 사용한 금속간화합물의 두께(0.5 nm)보다 훨씬(최소 160 %) 두껍다.
- [130] 도 9는 실시예( $\text{Co}_{0.2}/\text{Pt}_{0.8}/\text{C}$ )의 촉매가 탄소 지지체 위에 얼마나 담지돼 있는지를 확인하는 TGA 결과다. 비교예 1(commercial Pt/C, 40 중량%)과 정확한 성능 비교를 위해 실시예의 촉매의 목표 담지량을 40 중량%로 했다. 열중량 분석 결과 37 중량%의 실시예 촉매가 탄소 지지체 위에 담지됐음을 확인할 수 있다.
- [131] 도 10은 실시예( $\text{Co}_{0.2}/\text{Pt}_{0.8}/\text{C}$ )의 촉매 및 비교예 1(commercial Pt/C)의 촉매에 대한 LSV 평가 결과다. 실시예의 촉매가 비교예의 촉매보다 포름산 산화력이 우수함을 확인할 수 있다. 구체적으로, 최대 전기 화학적 산화 전압인 0.6 V에서 발생한 전류량을 비교해보면, 실시예가 비교예 1 보다 2 배 가량 많은 전류량을 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [132] 도 11은 상기 LSV 평가 결과를 바탕으로 한 실시예( $\text{Co}_{0.2}/\text{Pt}_{0.8}/\text{C}$ )와 비교예 1(commercial Pt/C)의 포름산 산화 반응 개시 전압(Onset Potential)을 비교한 것이다. 실시예의 촉매를 비교예 1의 촉매와 Pt 기준으로 질량 활성을 비교한 결과, 실시예는 비교예 1 대비 Pt 함량이 낮지만, 약 3.5 배 높은 산화 활성을 나타냄을 확인했다. 또한, 포름산의 산화 개시 영역에서 실시예의 촉매가 비교예 1의 촉매 대비 더 빠른 포름산 산화 반응을 개시함을 확인했다.
- [133] 종합하면 실시예( $\text{Co}_{0.2}/\text{Pt}_{0.8}/\text{C}$ )의 촉매는 비교예 1 (Commercial Pt/C)의 촉매 대비 포름산 산화력이 우수한 것을 확인할 수 있고, 이는 금속간 화합물의 규칙적

원자 배열에 따른 높은 촉매 활성 때문임을 알 수 있다.

- [134] 도 12는 비교예 1(Commercial Pt/C)의 일산화탄소 스트리핑의 순환전압 전류법 평가 결과다. 도 13은 실시예( $\text{Co}_{0.2}/\text{Pt}_{0.8}/\text{C}$ )의 일산화탄소 스트리핑의 순환전압 전류법 평가 결과다. 도 14는 실시예( $\text{Co}_{0.2}/\text{Pt}_{0.8}/\text{C}$ ) 및 비교예 1(Commercial Pt/C)의 일산화탄소 스트리핑의 순환전압 전류법 평가 결과다. 비교예 1의 촉매를 사용하면, 일산화탄소 스트리핑 전 후로 높은 산화 피크가 발생하는 것을 확인할 수 있다. 일산화탄소 스트리핑 후  $-0.2\text{ V}$  내지  $0.5\text{ V}$ 의 전위 범위에서 발생하는 수소 이온 흡착 피크가 사라지는 것을 확인할 수 있다. 이는 비교예 1의 촉매가 CO 피독에 대한 낮은 내구성을 가지고, CO 피독이 되면 촉매가 비활성화되는 것을 의미한다. 실시예의 촉매를 사용하면, 일산화탄소 스트리핑 전 후로 낮은 산화 피크가 발생하는 것을 확인할 수 있다. 일산화탄소 스트리핑 후  $-0.2\text{ V}$  내지  $0.5\text{ V}$ 의 전위 범위에서 발생하는 수소 이온 흡착 피크는 크게 변하지 않음을 확인할 수 있다. 이는 실시예의 촉매가 CO 피독에 대한 높은 내구성을 가지는 것을 의미한다.
- [135] 도 15는 실시예( $\text{Co}_{0.2}/\text{Pt}_{0.8}/\text{C}$ ) 및 비교예 1(Commercial Pt/C)의 포름산에 대한 정전압 내구성 평가 결과다. 비교예 1의 촉매는 빠른 성능 감소를 보이는 것을 확인할 수 있다. 실시예의 촉매는 성능이 거의 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있다. 이는 실시예의 촉매가 CO 피독에 대한 내구성뿐 아니라 산에 대한 내구성도 우수함을 의미한다.
- [136] LSV, Onset Potential 평가에서 실시예의 촉매가 비교예 1의 촉매 보다 우수한 성능을 나타낸 것을 확인했는데, 실제도 같은 결과인지 확인해보고자 V(IV)의 환원 전환을 평가를 진행했다. 비교예 1의 촉매는 15 분이 지나도 V(IV)을 V(III/IV)로 100 % 전환시키지 못했다. 그러나, 실시예의 촉매는 V(IV)를 3분 내에 모두(100 %) V(III/IV)로 전환시킬 수 있음을 확인했다. 즉 실시예의 촉매는 비교예 1의 촉매 대비 5배 빠른 시간으로 V(III/IV)를 제조할 수 있음을 알 수 있다. 표 1은 V(IV)의 환원 전환을 평가 결과를 기록한 것이다.

[137] [표1]

| 비교예/실시예                                           | 3가(부피%) | 4가(부피%) | 바나듐 산화수 |
|---------------------------------------------------|---------|---------|---------|
| Pt/C 40<br>(1 분)                                  | 30.18   | 69.82   | 3.70    |
|                                                   | 29.13   | 70.87   | 3.71    |
|                                                   | 29.58   | 70.42   | 3.70    |
|                                                   | 28.53   | 71.47   | 3.71    |
| Pt/C 40<br>(3 분)                                  | 38.65   | 61.35   | 3.61    |
|                                                   | 39.20   | 60.80   | 3.61    |
|                                                   | 38.80   | 61.20   | 3.61    |
|                                                   | 38.72   | 61.28   | 3.61    |
| Pt/C 40<br>(15 분)                                 | 49.35   | 50.65   | 3.51    |
|                                                   | 48.13   | 51.87   | 3.52    |
|                                                   | 48.38   | 51.62   | 3.52    |
|                                                   | 47.52   | 52.48   | 3.52    |
| Co <sub>0.2</sub> Pt <sub>0.8</sub> /C 40<br>(1분) | 39.19   | 60.81   | 3.61    |
|                                                   | 38.20   | 61.80   | 3.62    |
|                                                   | 37.47   | 62.53   | 3.63    |
|                                                   | 37.23   | 62.77   | 3.63    |
| Co <sub>0.2</sub> Pt <sub>0.8</sub> /C 40<br>(3분) | 51.77   | 48.23   | 3.48    |
|                                                   | 51.37   | 48.63   | 3.49    |
|                                                   | 51.85   | 48.15   | 3.48    |
|                                                   | 51.02   | 48.98   | 3.49    |

[138] 도 16은 실시예(Co<sub>0.2</sub>/Pt<sub>0.8</sub>/C) 및 비교예 1(Commerical Pt/C)의 내구성 평가 결과다. 비교예 1의 촉매를 적용한 경우 바나듐 전해액으로의 전환율은 전환 반응 횟수가 늘어날수록 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 실시예의 촉매를 적용한 경우 바나듐 전해액으로의 전환율은 전환 반응 횟수가 늘어나도 크게 감소하지 않다가 80회에 이르러서야 미약한 감소를 보이는 것을 확인할 수 있다.

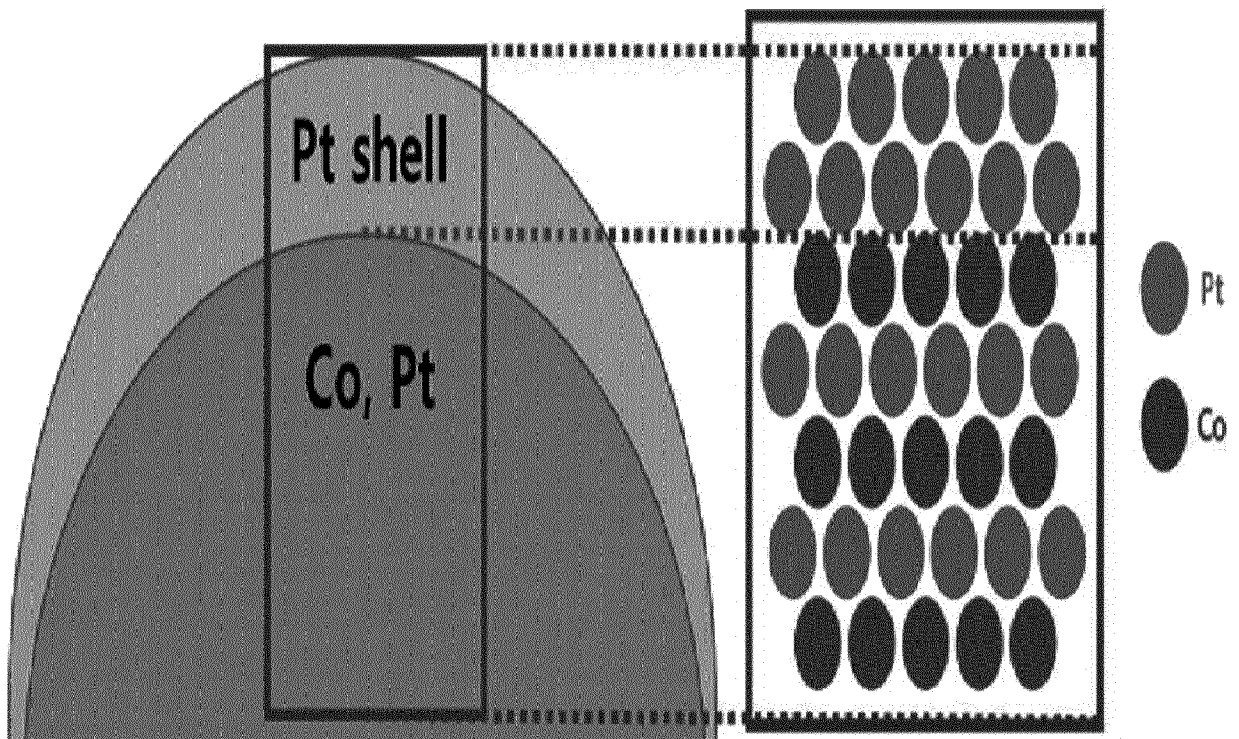
[139] 종합하면, 실시예의 촉매는 금속간화합물의 규칙적 원자 배열에 따른 높은 촉매 활성을 가지고, 내산성을 가질 수 있는 코어-셸 구조를 가지므로, 비교예 1의 촉매 대비 V(III/IV) 전환율과 내구성이 우수함을 알 수 있다.

## 청구범위

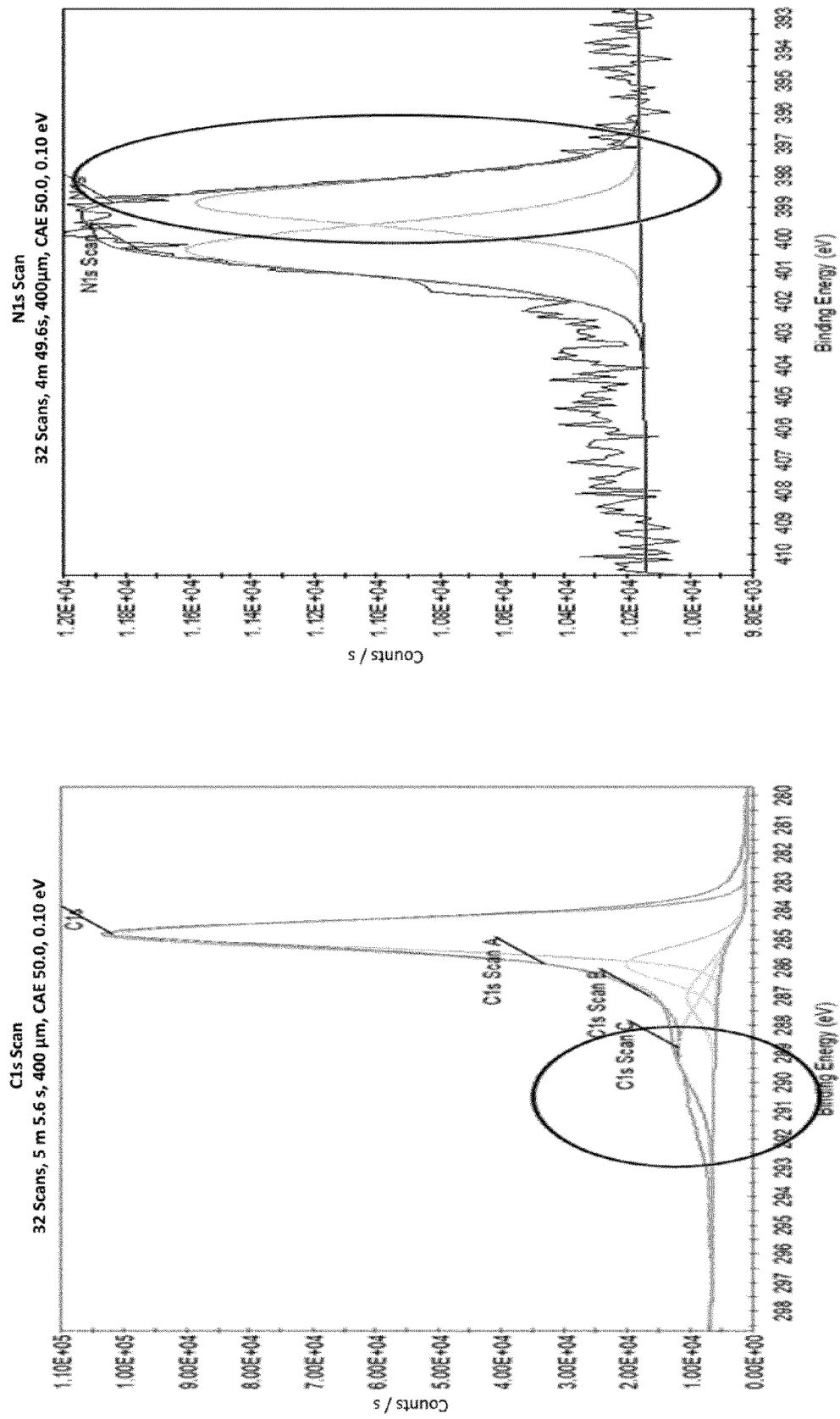
- [청구항 1] 코발트 및 백금을 포함하는 금속 성분의 금속간화합물(intermetallic compound)을 포함하는 코어-셸 구조를 가지고, 상기 코발트(Co)와 상기 백금(Pt)의 몰 비(Pt/Co)는 3 초과인, 마나듐 전해액 제조용 촉매.
- [청구항 2] 제1 항에 있어서, 상기 코어-셸 구조의 코어가 상기 금속간화합물을 포함하는 것이며, 상기 코어-셸 구조의 셸은 백금을 포함하는 것인, 마나듐 전해액 제조용 촉매.
- [청구항 3] 제2 항에 있어서, 상기 코어-셸 구조의 셸의 두께는 0.6 nm 내지 1.5 nm 범위 내인 것인, 마나듐 전해액 제조용 촉매.
- [청구항 4] 제1 항에 있어서, 상기 금속간화합물은  $L1_2$  형 면심 입방 구조를 가지는 것인, 마나듐 전해액 제조용 촉매.
- [청구항 5] 제1 항에 있어서, 상기 촉매는 XRD 분석 시, 39.8 도 내지 46.7 도 범위 내의  $2\theta$ 에서 2 개의 피크를 나타내는 것이며, 상기 2 개의 피크 중 어느 하나의 피크는 39.8 도 내지 40 도 범위 내의  $2\theta$ 에서 나타나는 (111) 방향의 피크인 것이고, 상기 2 개의 피크 중 나머지 하나의 피크는 46 도 내지 46.7 도 범위 내의  $2\theta$ 에서 나타나는 (200) 방향의 피크인 것인, 마나듐 전해액 제조용 촉매.
- [청구항 6] 제1 항에 있어서, 상기 촉매는 XRD 분석 시, 67 도 내지 82.2 도 범위 내의  $2\theta$ 에서 2개의 피크를 나타내는 것이며, 상기 2 개의 피크 중 어느 하나의 피크는 67 도 내지 68 도 범위 내의  $2\theta$ 에서 나타나는 (220) 방향의 피크인 것이고, 상기 2 개의 피크 중 나머지 하나의 피크는 81 도 내지 82.2 도 범위 내의  $2\theta$ 에서 나타나는 (311) 방향의 피크인 것인, 마나듐 전해액 제조용 촉매.
- [청구항 7] 4 가 마나듐 화합물 및 상기 4 가 마나듐 화합물의 환원제를 포함하는 원료를 촉매의 존재 하에 반응시켜서, 4 가 마나듐 화합물(V(IV)) 및 3 가 마나듐 화합물(V(III))을 4:6 내지 6:4 범위 내의 부피 비율(V(IV):V(III))로 포함하는 생성물을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 촉매는 제1 항의 마나듐 전해액 제조용 촉매인, 마나듐 전해액의 제조 방법.

- [청구항 8] 제7 항에 있어서,  
상기 4 가 바나듐 화합물의 환원제는 포름산, 포름 알데히드, 메탄올,  
옥살산 및 암모늄 하이드록사이드 중 적어도 하나인 것인,  
바나듐 전해액의 제조 방법.
- [청구항 9] 제7 항에 있어서,  
상기 촉매의 함량은 상기 원료 1 mL 당 1 mg 내지 8 mg 범위 내인 것인,  
바나듐 전해액의 제조 방법.

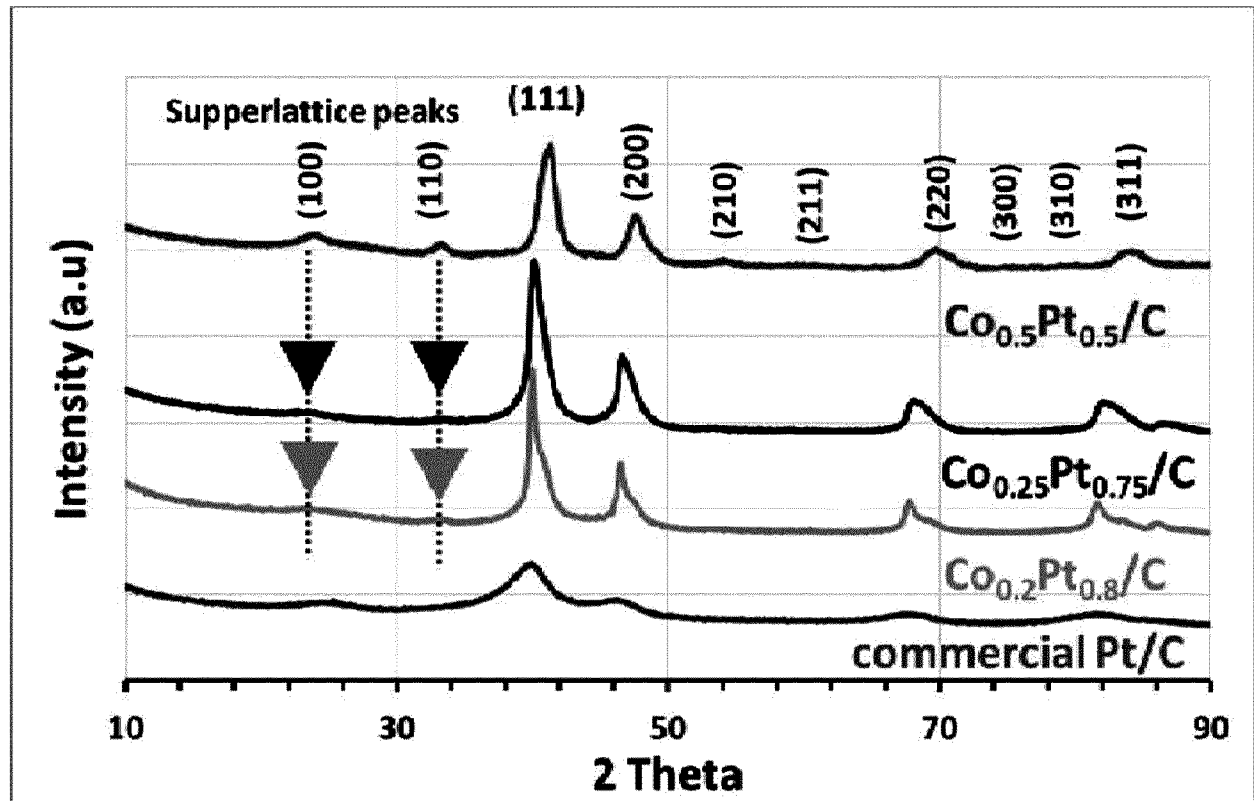
[도 1]



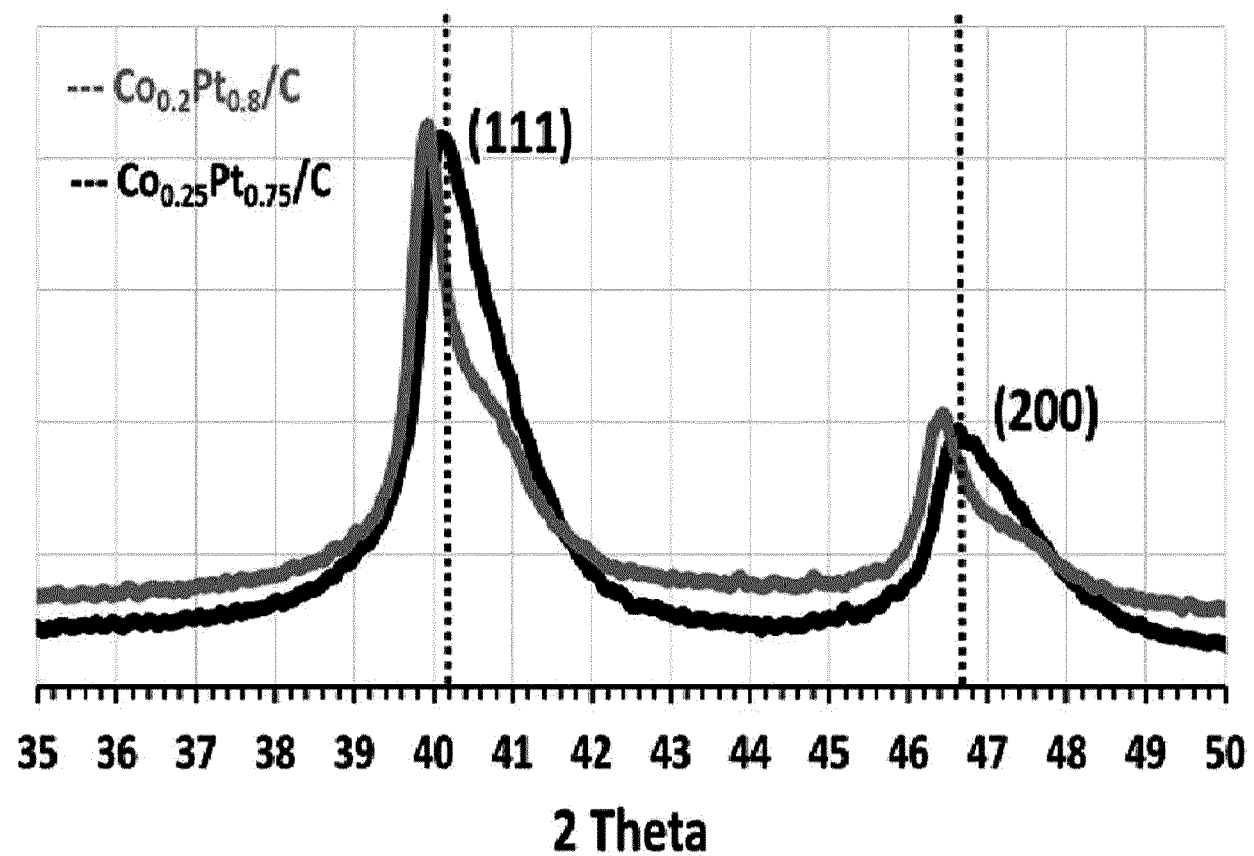
[도2]



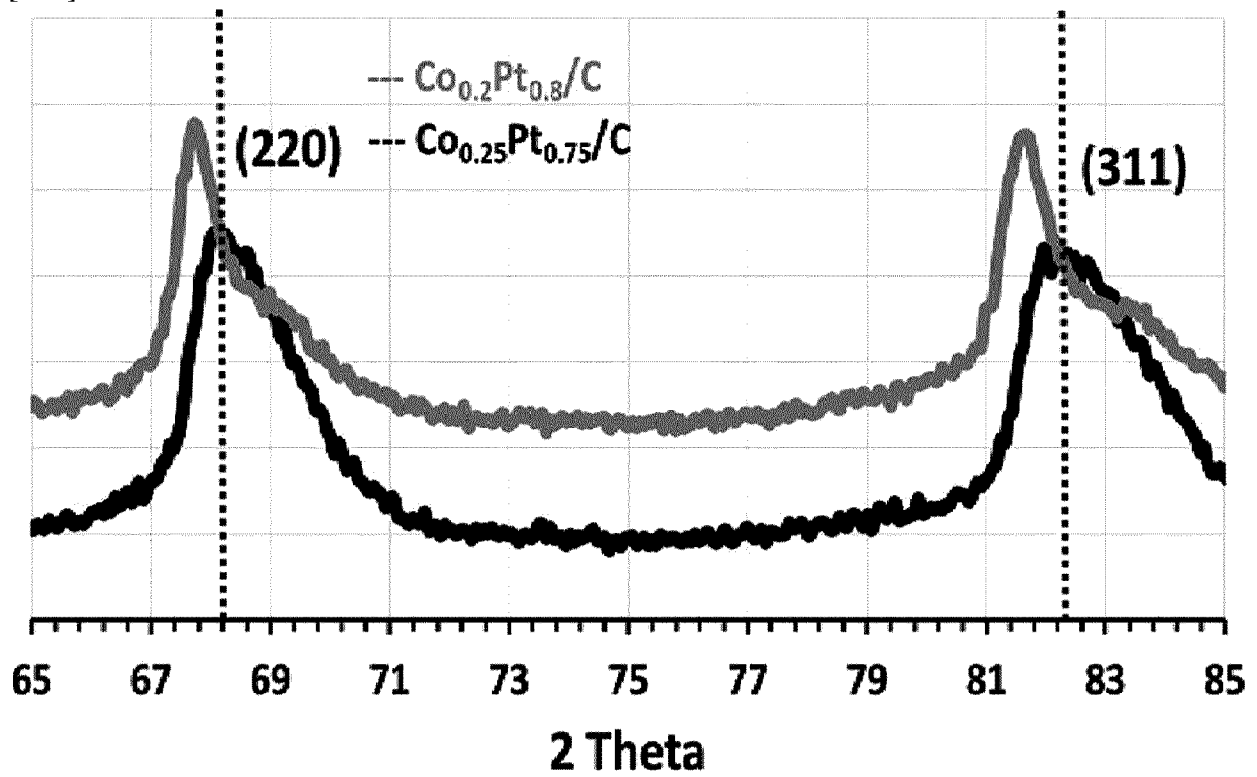
[도3]



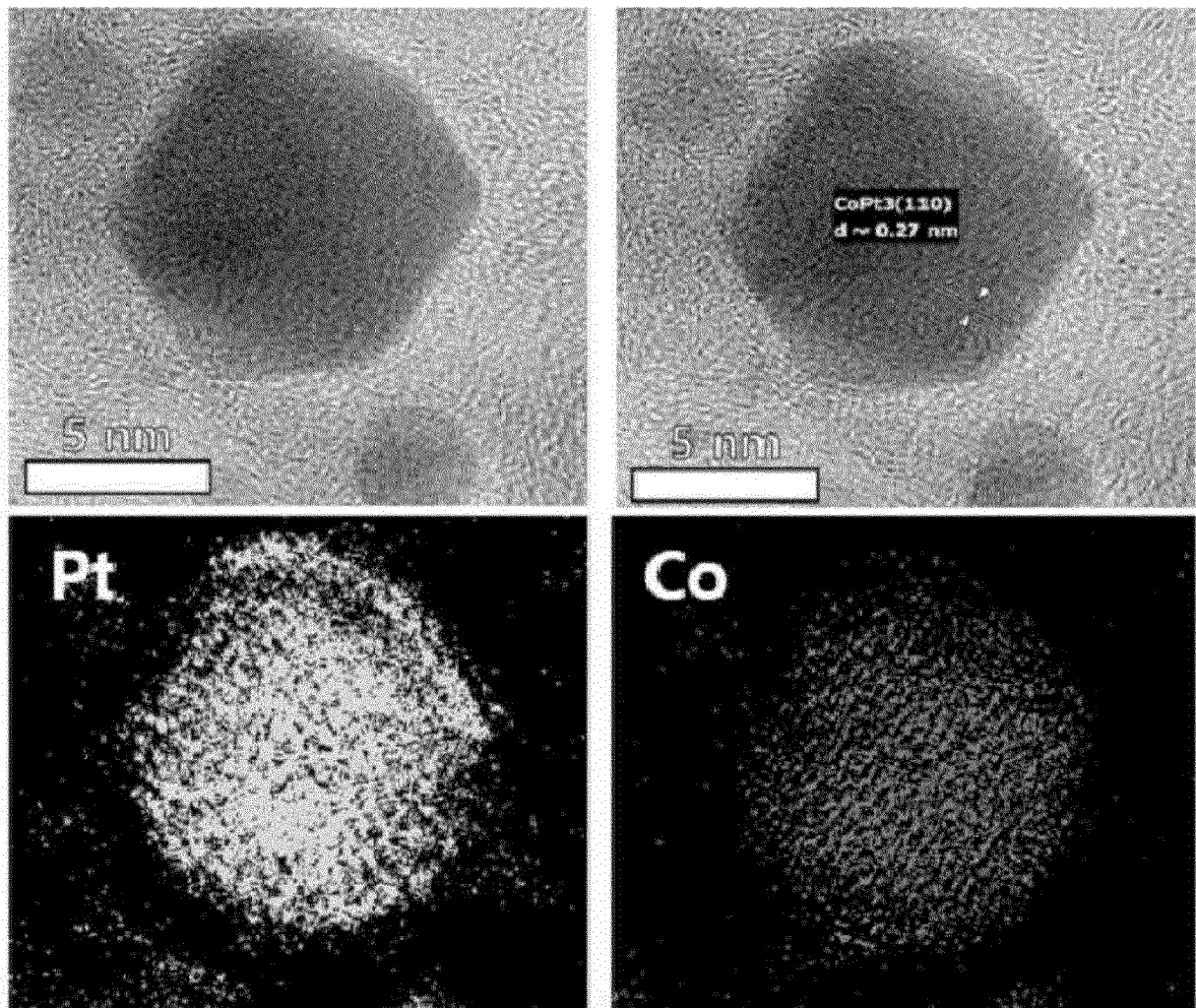
[도4]



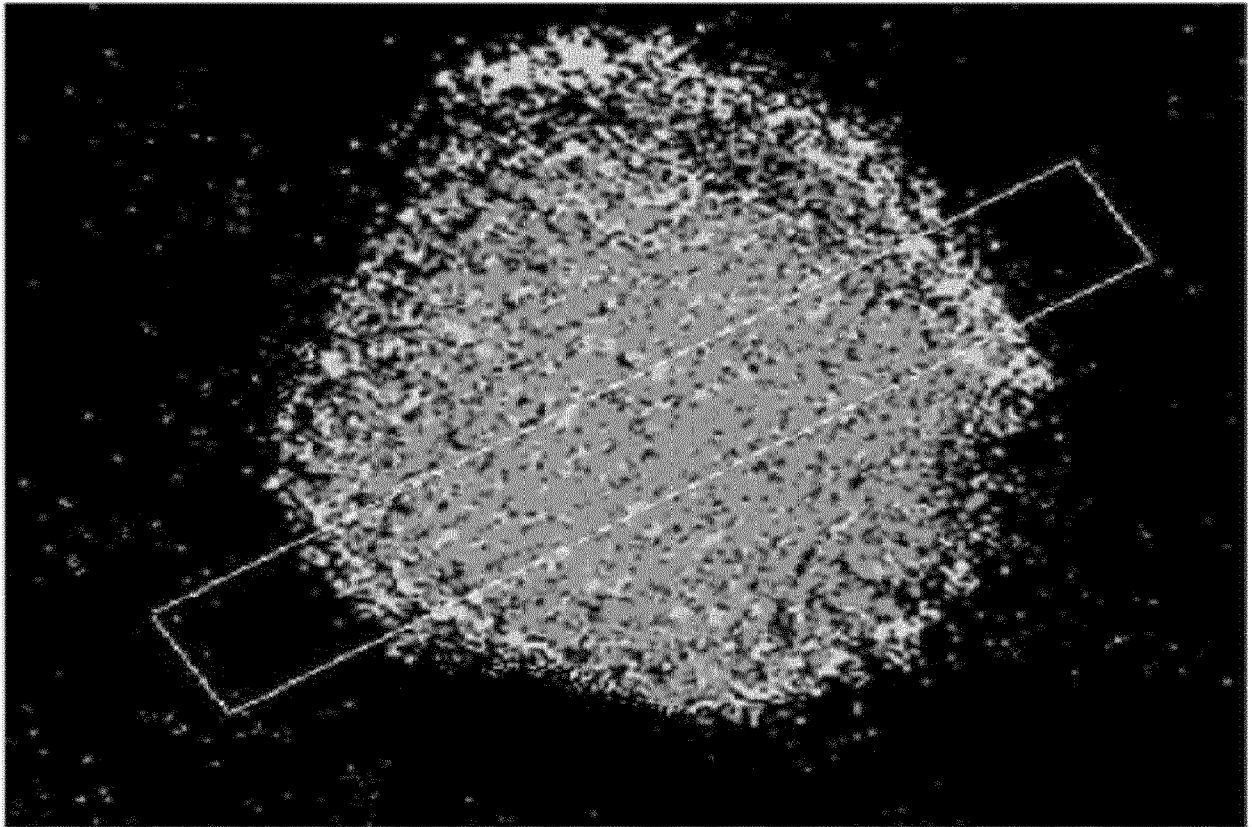
[도5]



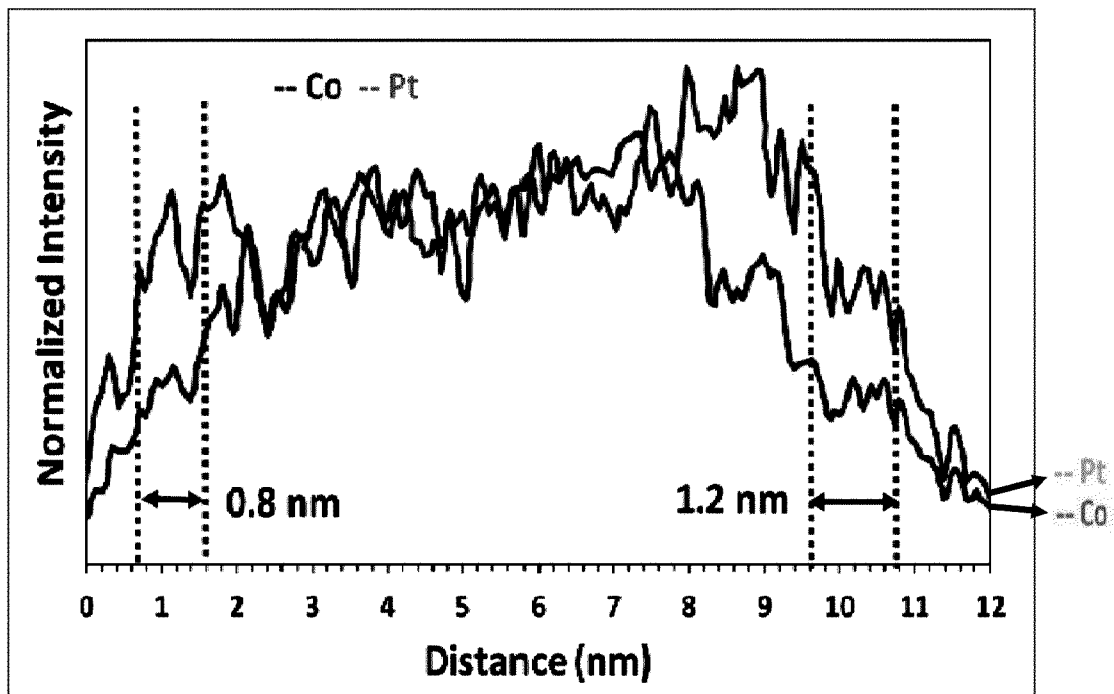
[도6]



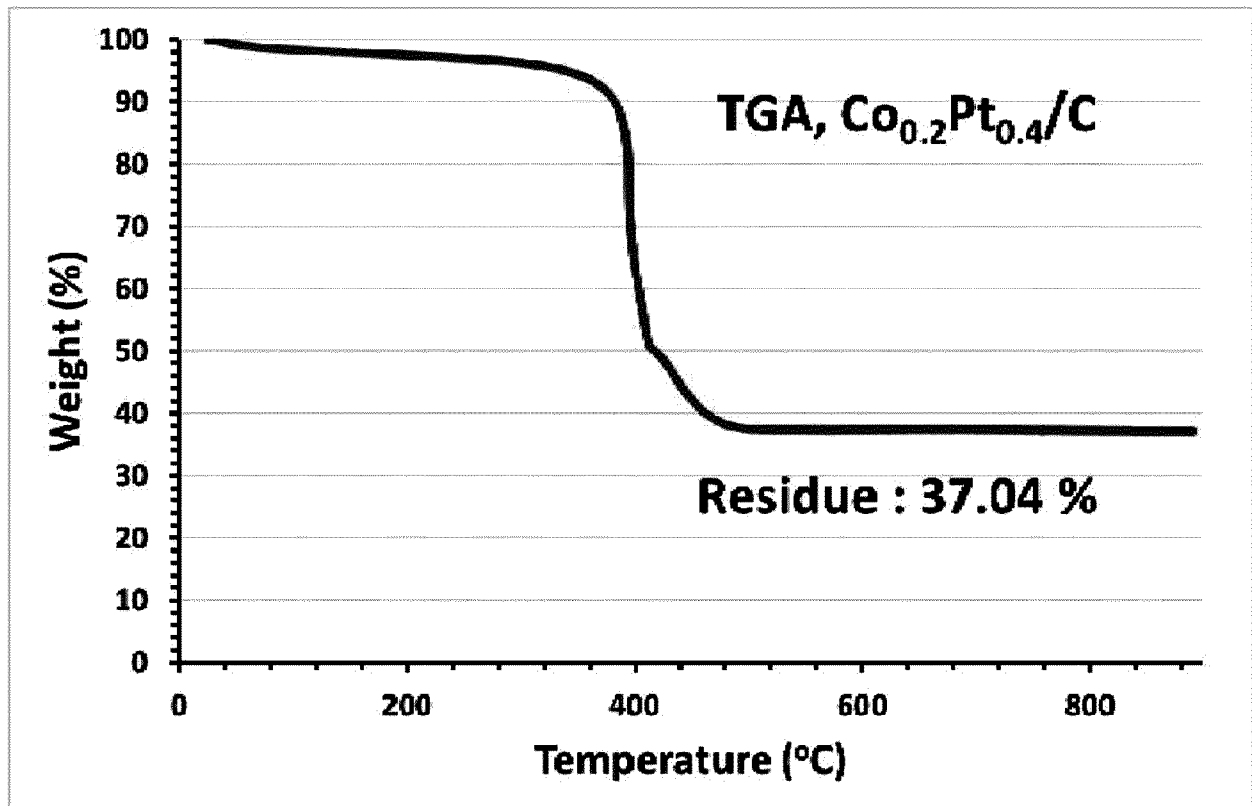
[도7]



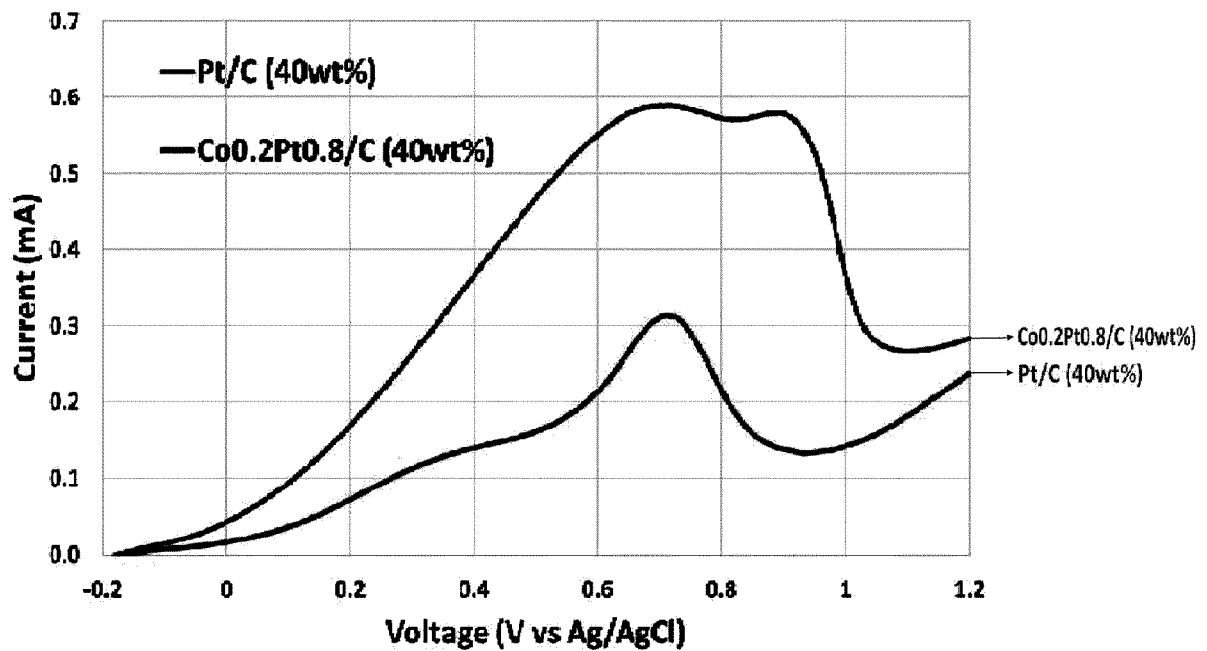
[도8]



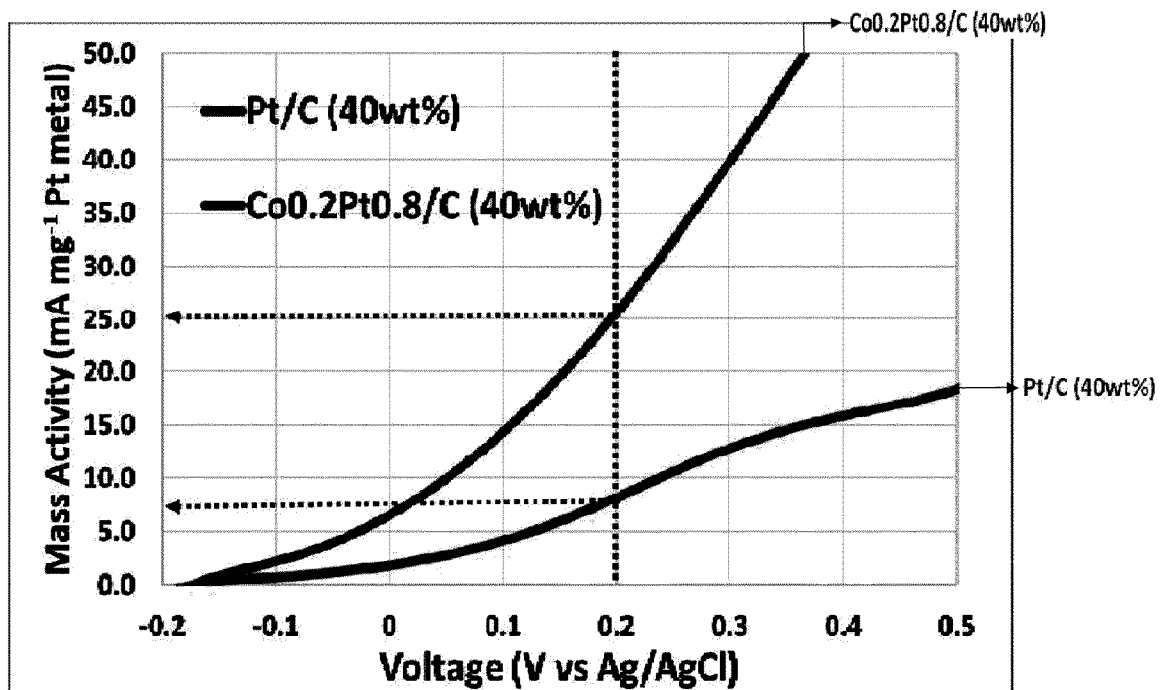
[도9]



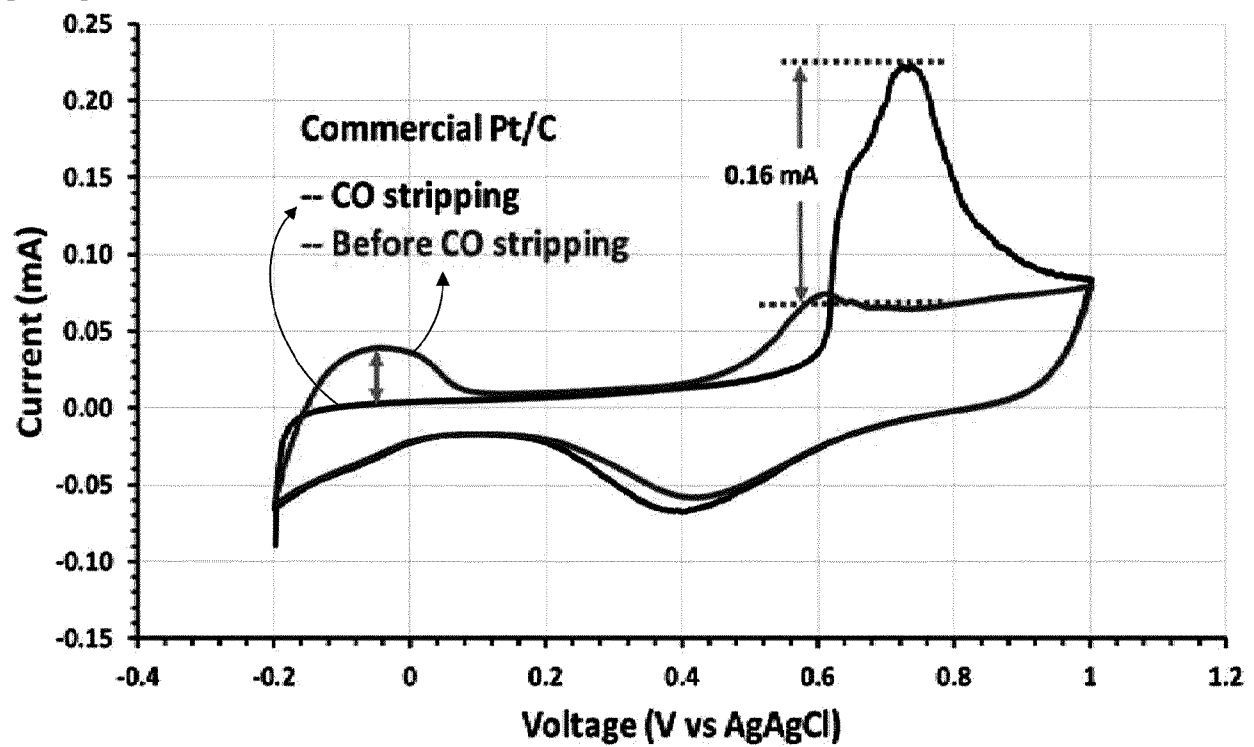
[도10]



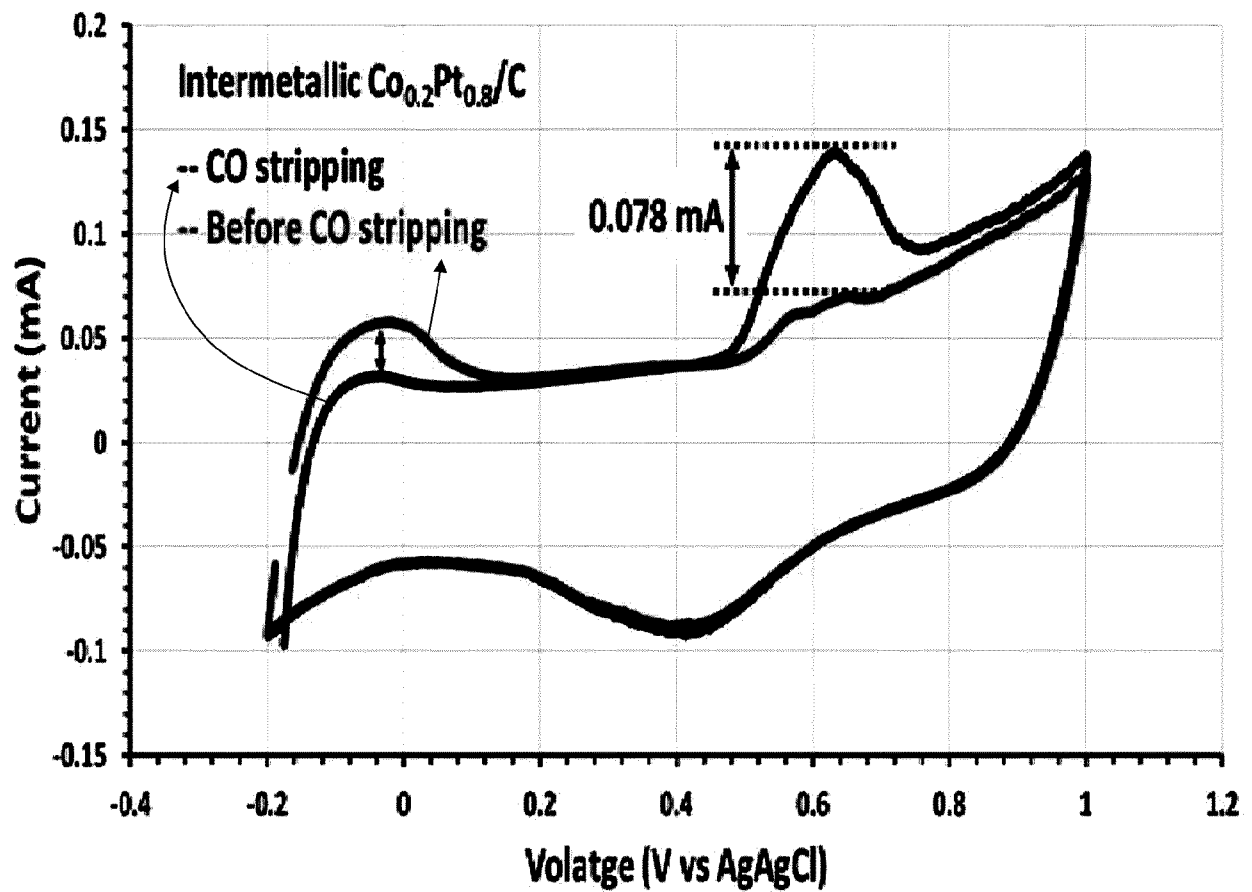
[도11]



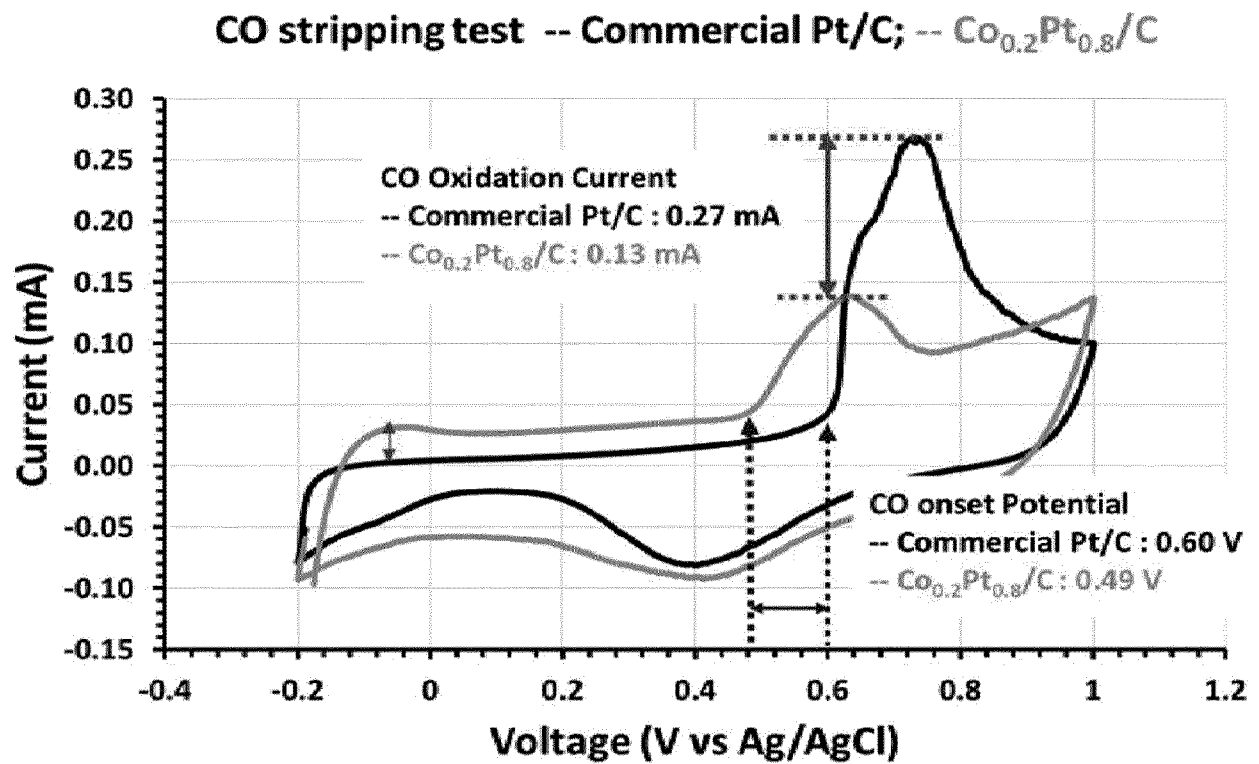
[도12]



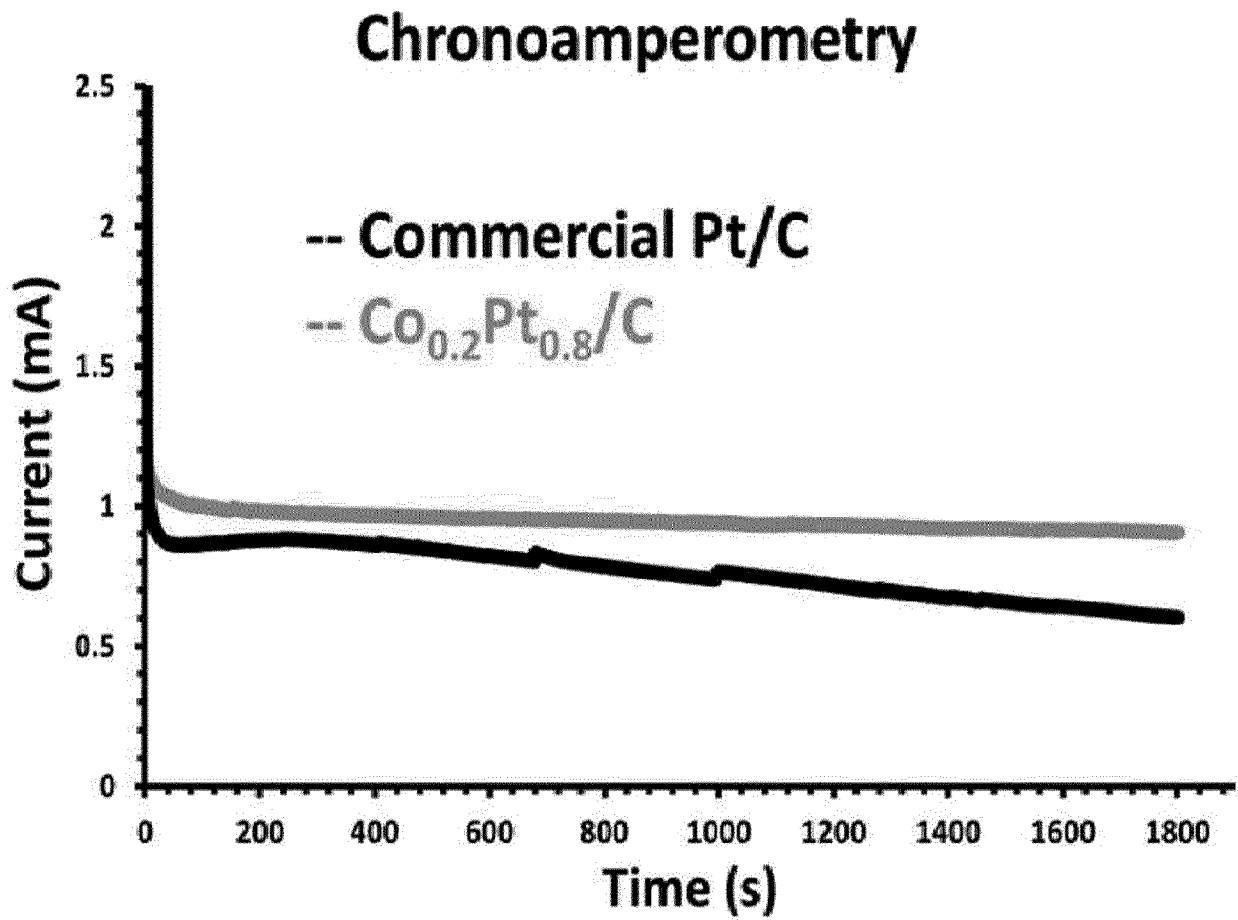
[도13]



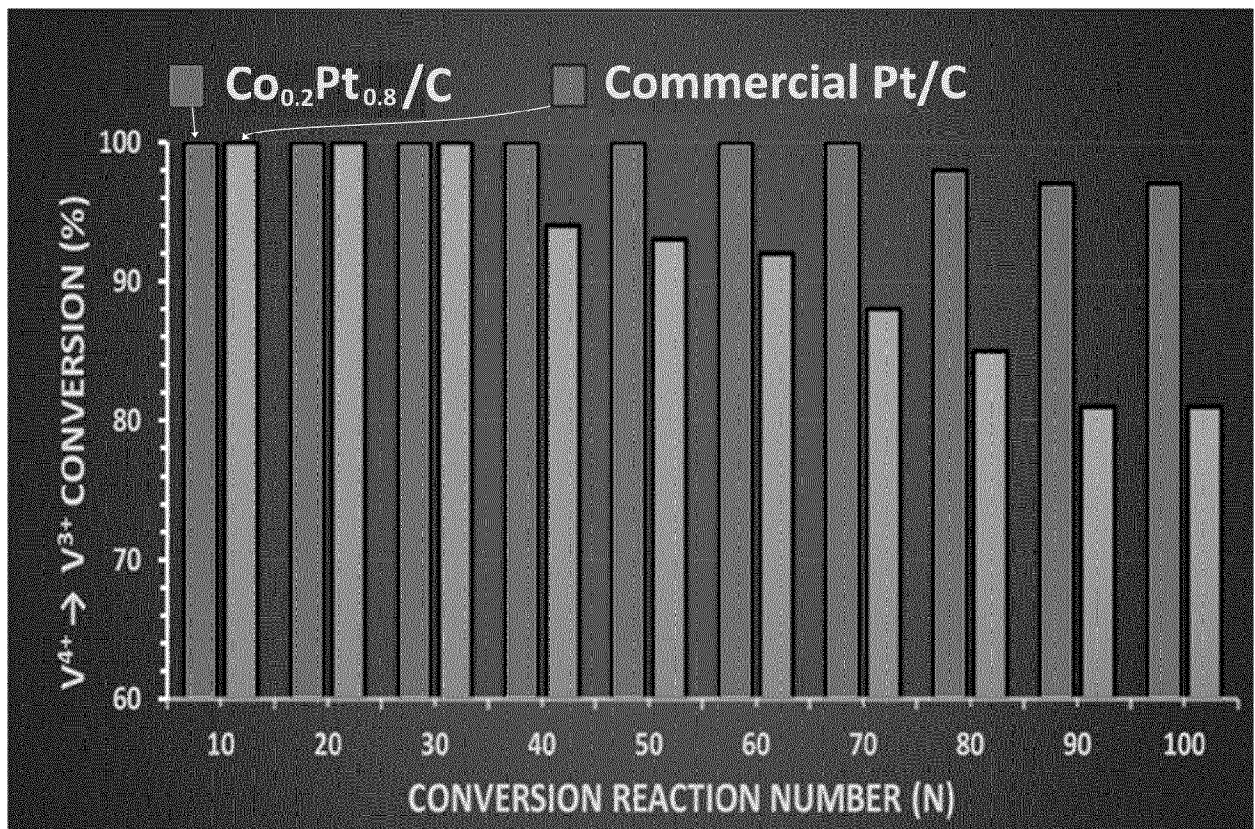
[도14]



[도15]



[도16]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/018926

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br><b>B01J 35/00(2006.01)i; B01J 23/89(2006.01)i; B01J 23/42(2006.01)i; H01M 8/18(2006.01)i; C01G 31/00(2006.01)i</b><br><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>B01J 35/00(2006.01); B01J 23/89(2006.01); B01J 37/00(2006.01); C25B 1/00(2006.01); H01M 12/08(2006.01);<br>H01M 8/12(2006.01); H01M 8/18(2006.01)<br><br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Korean utility models and applications for utility models: IPC as above<br>Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above<br><br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 바나듐 전해액(vanadium electrolyte), 촉매(catalyst), 백금(platinum), 코발트(cobalt), 금속간 화합물(intermetallic compound)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                            |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                            |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                    | Relevant to claim No.                                                      |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | KR 10-2324311 B1 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) 11 November 2021 (2021-11-11)<br>See claim 1; and paragraphs [0046]-[0047] and [0151].                                                                                                 | 1-9                                                                        |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | XIE, M. et al. Pt-Co@Pt Octahedral Nanocrystals: Enhancing Their Activity and Durability toward Oxygen Reduction with an Intermetallic Core and an Ultrathin Shell. J. Am. Chem. Soc. 27 May 2021, vol. 143, pp. 8509-8518.<br>See abstract; page 8510; and figure 3. | 1-9                                                                        |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | KR 10-2003-0034146 A (SQUIRREL HOLDINGS LTD. et al.) 01 May 2003 (2003-05-01)<br>See entire document.                                                                                                                                                                 | 1-9                                                                        |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | KR 10-2020-0032992 A (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) et al.) 27 March 2020 (2020-03-27)<br>See entire document.                                                                                                                            | 1-9                                                                        |
| <input checked="" 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:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"D" document cited by the applicant in the international application<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                            |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>16 March 2023</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                       | Date of mailing of the international search report<br><b>17 March 2023</b> |
| Name and mailing address of the ISA/KR<br><b>Korean Intellectual Property Office<br/>         Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208</b><br>Facsimile No. +82-42-481-8578                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                       | Authorized officer<br><br><br>Telephone No.                                |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/018926

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                        | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | <p>KR 10-2020-0119773 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 20 October 2020 (2020-10-20)</p> <p>See entire document.</p> | 1-9                   |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2022/018926**

| Patent document<br>cited in search report |                 |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |             | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-----------------|----|--------------------------------------|-------------------------|-------------|--------------------------------------|
| KR                                        | 10-2324311      | B1 | 11 November 2021                     | None                    |             |                                      |
| KR                                        | 10-2003-0034146 | A  | 01 May 2003                          | AU                      | 6724900     | A 25 February 2002                   |
|                                           |                 |    |                                      | BR                      | 0017317     | A 15 July 2003                       |
|                                           |                 |    |                                      | CA                      | 2420014     | A1 21 February 2002                  |
|                                           |                 |    |                                      | CN                      | 1502141     | A 02 June 2004                       |
|                                           |                 |    |                                      | EP                      | 1310008     | A1 14 May 2003                       |
|                                           |                 |    |                                      | IL                      | 154098      | A 31 July 2003                       |
|                                           |                 |    |                                      | JP                      | 2004-519814 | A 02 July 2004                       |
|                                           |                 |    |                                      | MX                      | PA03001330  | A 13 December 2004                   |
|                                           |                 |    |                                      | NZ                      | 523752      | A 28 October 2005                    |
|                                           |                 |    |                                      | TR                      | 200300178   | T2 22 January 2007                   |
|                                           |                 |    |                                      | WO                      | 02-15317    | A1 21 February 2002                  |
| KR                                        | 10-2020-0032992 | A  | 27 March 2020                        | KR                      | 10-2135030  | B1 20 July 2020                      |
| KR                                        | 10-2020-0119773 | A  | 20 October 2020                      | KR                      | 10-2238667  | B1 12 April 2021                     |

| <b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b><br><b>B01J 35/00(2006.01)i; B01J 23/89(2006.01)i; B01J 23/42(2006.01)i; H01M 8/18(2006.01)i; C01G 31/00(2006.01)i</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                             |                                               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| <b>B. 조사된 분야</b><br>조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)<br>B01J 35/00(2006.01); B01J 23/89(2006.01); B01J 37/00(2006.01); C25B 1/00(2006.01); H01M 12/08(2006.01);<br>H01M 8/12(2006.01); H01M 8/18(2006.01)<br>조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌<br>한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC<br>일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC<br>국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))<br>eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 바나듐 전해액(vanadium electrolyte), 촉매(catalyst), 백금(platinum), 코발트(cobalt), 금속간 화합물(intermetallic compound)                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                             |                                               |
| <b>C. 관련 문헌</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                             |                                               |
| 카테고리*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                                                                                                                                                                  | 관련 청구항                                        |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | KR 10-2324311 B1 (연세대학교 산학협력단) 2021.11.11<br>청구항 1; 단락 [0046]-[0047], [0151]                                                                                                                                                                | 1-9                                           |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | XIE, M. 등, "Pt-Co@Pt Octahedral Nanocrystals: Enhancing Their Activity and Durability toward Oxygen Reduction with an Intermetallic Core and an Ultrathin Shell", J. Am. Chem. Soc., 2021.05.27, 제143권, 페이지 8509-8518<br>초록; 페이지 8510; 도면 3 | 1-9                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | KR 10-2003-0034146 A (스퀘럴 홀딩스 리미티드 등) 2003.05.01<br>전체 문헌                                                                                                                                                                                   | 1-9                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | KR 10-2020-0032992 A (울산과학기술원 등) 2020.03.27<br>전체 문헌                                                                                                                                                                                        | 1-9                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | KR 10-2020-0119773 A (한국과학기술원) 2020.10.20<br>전체 문헌                                                                                                                                                                                          | 1-9                                           |
| <input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                             |                                               |
| * 인용된 문헌의 특별 카테고리:<br>"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌<br>"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌<br>"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌<br>"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌<br>"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌<br>"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌<br>"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌<br>"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.<br>"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.<br>"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌 |                                                                                                                                                                                                                                             |                                               |
| 국제조사의 실제 완료일<br><b>2023년03월16일(16.03.2023)</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                             | 국제조사보고서 발송일<br><b>2023년03월17일(17.03.2023)</b> |
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소<br>대한민국 특허청<br>(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)<br>팩스 번호 +82-42-481-8578                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                             | 심사관<br>허주형<br>전화번호 +82-42-481-5373            |

| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌           | 공개일        |
|-----------------------|------------|------------------|------------|
| KR 10-2324311 B1      | 2021/11/11 | 없음               |            |
| KR 10-2003-0034146 A  | 2003/05/01 | AU 6724900 A     | 2002/02/25 |
|                       |            | BR 0017317 A     | 2003/07/15 |
|                       |            | CA 2420014 A1    | 2002/02/21 |
|                       |            | CN 1502141 A     | 2004/06/02 |
|                       |            | EP 1310008 A1    | 2003/05/14 |
|                       |            | IL 154098 A      | 2003/07/31 |
|                       |            | JP 2004-519814 A | 2004/07/02 |
|                       |            | MX PA03001330 A  | 2004/12/13 |
|                       |            | NZ 523752 A      | 2005/10/28 |
|                       |            | TR 200300178 T2  | 2007/01/22 |
|                       |            | WO 02-15317 A1   | 2002/02/21 |
| KR 10-2020-0032992 A  | 2020/03/27 | KR 10-2135030 B1 | 2020/07/20 |
| KR 10-2020-0119773 A  | 2020/10/20 | KR 10-2238667 B1 | 2021/04/12 |