

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024 년 5 월 23 일 (23.05.2024)



(10) 국제공개번호

WO 2024/106977 A1

(51) 국제특허분류:

B01J 37/34 (2006.01)

B01J 23/755 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

C25B 1/04 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/018466

(22) 국제출원일:

2023 년 11 월 16 일 (16.11.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2022-0155525 2022 년 11 월 18 일 (18.11.2022) KR

10-2023-0146848 2023 년 10 월 30 일 (30.10.2023) KR

(71) 출원인: 포항공과대학교 산학협력단 (POSTECH
RESEARCH AND BUSINESS DEVELOPMENT

FOUNDATION) [KR/KR]; 37673 경상북도 포항시 남구
청암로 77, Gyeongsangbuk-do (KR).

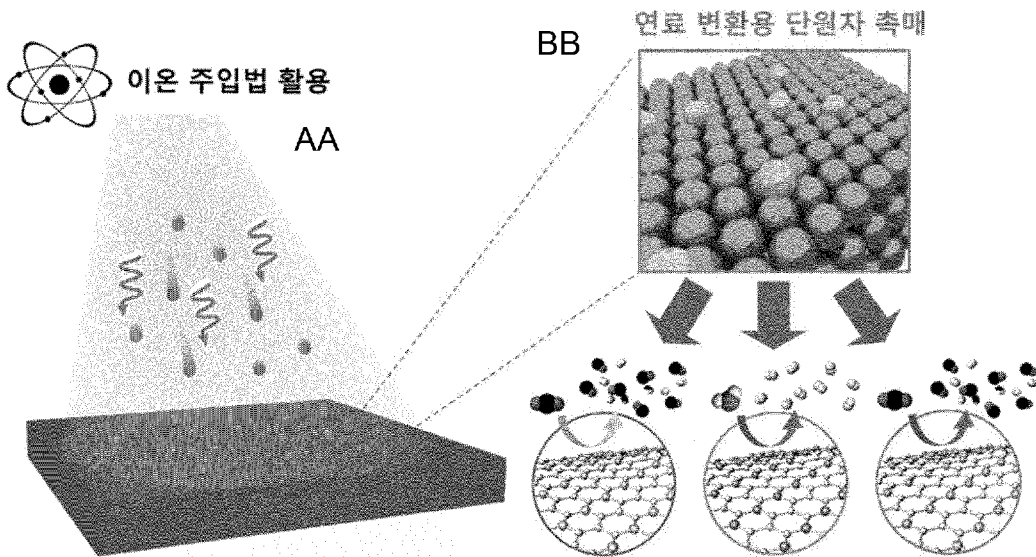
(72) 발명자: 김종규 (KIM, Jongkyu); 37673 경상북도
포항시 남구 청암로 77, Gyeongsangbuk-do (KR). 김재림
(KIM, Jaerim); 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 77,
Gyeongsangbuk-do (KR).

(74) 대리인: 김명진 (KIM, Myungjin); 06252 서울특별시
강남구 강남대로 320, 1509호, 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, 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, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING TRANSITION METAL-BASED MONOATOMIC CATALYST USING ION IMPLANTATION METHOD

(54) 발명의 명칭: 이온 주입법을 통한 전이금속 기반 단원자 촉매의 제조방법



AA ... Utilize ion implantation method

BB ... Monatomic catalyst for fuel conversion

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing a transition metal monoatomic catalyst by using an ion implantation method, whereby a highly efficient fuel-tailored monoatomic catalyst can be provided by utilizing an ion implantation method that can physically implant ions in various metastable states into a support and control the ions. According to the production method according to the present invention, unlike existing synthesis methods in which particles are aggregated into a thermodynamically stable phase, physically accelerated ions can stop at specific lattice sites and be maintained in a metastable state and thus may be distributed while retaining structural/chemical stability on an atomic scale. In addition, unlike existing methods that are limited in terms of material selection, most species of ions can be implanted into various supports, and thus it is possible to provide various transition metal-based monoatomic catalysts that can be widely used in water electrolysis, carbon dioxide reduction reactions, etc.

[다음 쪽 계속]



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
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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,
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))

(57) 요약서: 본 발명은 이온 주입법에 의한 전이금속 단원자 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 다양한 준안정한 상태의 이온을 담지체에 물리적으로 주입 및 제어할 수 있는 이온 주입법을 활용하여 고효율 연료 맞춤형 단원자 촉매를 제공할 수 있다. 본 발명의 제조방법에 따르면, 열역학적인 안정한 상으로 입자가 응집되는 기존의 합성 방법과 달리, 물리적으로 가속된 이온이 특정 격자 위치에 정지해 준안정 상태로 유지될 수 있어 원자 규모로 구조적/화학적 안정성을 가지며 분포할 수 있다. 또한, 물질 선택성이 제약적인 기존의 방법과 달리 각종 담지체 상에 대부분의 이온종을 주입할 수 있어서, 수전해, 이산화탄소 환원 반응 등 광범위하게 활용될 수 있는 다양한 전이금속 기반 단일원자 촉매를 제공할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 이온 주입법을 통한 전 이금속 기반 단원자 촉매의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 단원자 촉매의 제조 방법에 관한 것으로 특히, 이온 주입법을 활용하여 기존 촉매의 성능 한계를 극복하고 촉매 사용량을 획기적으로 감소시킬 수 있는 단원자 촉매의 제조 방법에 관한 것이다

배경기술

- [2] 화석연료의 과도한 사용에 따른 에너지 위기 및 환경 문제를 해결하기 위한 대안으로, 수전해, 이산화탄소 환원 등, 다양한 에너지-연료 변환저장 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 물에서 수소 (수전해), 이산화탄소로부터 메탄 등의 가스 연료를 효율적으로 생산하기 위해서는 관련 반응에 최적화된 우수한 촉매 소재의 개발이 필요하다.
- [3] 우수한 촉매의 특성은 뛰어난 활성, 값싼 단가, 연료 선택성 및 내구성을 겸비해야 한다. 나노 입자, 합금 소재 등 다양한 촉매 기술이 제시되었으나, 귀금속 물질 사용으로 단가 상승, 낮은 반응 효율로 인한 전력 손실, 복잡한 연료생성 반응에 의한 낮은 연료 선택성 등의 문제로 상기 특성을 모두 충족하는 촉매 소재 기술이 부재한다.
- [4] 이러한 기존 촉매 기술의 한계를 극복하기 위해, 최근 여러 종류의 단원자 촉매를 합성하고 이를 활용한 연구 결과들이 보고되고 있다. 단원자 촉매는 금속이 원자 단위로 지지체에 분산되어 있는 촉매로, 100%에 가까운 거의 모든 원자를 활용해 초고효율 촉매 반응을 이룰 수 있어, 다양한 에너지-연료 변환 반응에서 촉매 성능을 극대화시키고, 필요한 촉매 사용량을 줄여 제작 단가를 절감시킬 수 있다.
- [5] 그러나, 우수한 활성 및 연료 선택성을 지닌 단원자 촉매는 에너지-연료 변환 효율을 획기적으로 향상시킬 수 있으나, 동시에 표면에너지가 매우 크기 때문에 열역학적으로 불안정하여 합성 및 구현이 근본적으로 어렵다. 즉, 높은 표면에너지로 인해 원자들이 지지체 상에서 이동하고 클러스터나 입자 형태로 응집되므로, 원자들을 지지체 상에 단원자 상태로 안정화시키는 것이 단원자 촉매의 구현을 위해 해결되어야 할 가장 근본적인 기술적 난제이다.
- [6] 단원자 촉매의 합성을 위해 국내·외 연구진에 의해, 습식법, 열분해법, 원자층 증착법 등 다양한 방법들이 기존에 시도되어 왔으나, 기존의 합성법은 다음과 같은 근본적인 한계를 지닌다. 1) 단원자 촉매의 불안정성: 단원자 촉매의 높은 표면 에너지로 인해 원자들이 지지체 상에서 이동하고 클러스터나 입자 형태로 응집되므로, 장시간 구동에 따른 성능 열화 등, 촉매 활성이 제한적이고, 안정성이 취약하여 실제 촉매 전극으로의 응용이 어렵다. 2) 단원자 촉매 합성을 위한 물질

적 제약: 기존 단원자 촉매 합성법은 특정 물질에 대한 의존성이 높고, 구현 가능한 단원자 촉매 물질이 제약적이다. 이에 따라 시행착오법을 토대로 단편적인 물질 조합에 대한 연구가 주로 이루어져 왔으며, 단원자 촉매의 물질적/구조적 변인의 정량적 제어의 한계는 단원자 촉매 시스템의 메커니즘 탐구에 기반한 거시적 연구 전략의 제시에 심각한 장애 요인이다. 또한, Pt, Ir 등과 같은 귀금속 물질에 기반한 단원자 촉매 개발 연구에 치우쳐져 있어, 촉매 제작 단가 측면에서도 한계를 지닌다. 3) 단원자 촉매의 불규칙적/비정량적 산포: 기존 합성법은 원자들 간 응집을 억제하기 위해 매우 소량의 금속 전구체와 별도의 리간드를 이용하기 때문에 단원자 촉매의 담지량이 상당히 작고, 산발적, 비정량적인 단원자 분포를 야기해 제어가 어렵다.

- [7] 실질적인 단원자 촉매의 응용을 위해서는 응집이 억제되는 동시에 높은 농도로 금속 원자를 분산시켜야 하고, 물질 선택에 자유도가 있으며 대면적화가 가능한 방법이어야 한다. 따라서, 단원자 촉매 구현의 기술적 난제를 극복할 수 있는 독창적인 합성 기술의 개발이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 상술한 문제를 해결하기 위하여, 본 발명의 목적은 기존 단원자 촉매 구현의 근본적인 기술적 난제를 극복하고, 단원자 촉매를 효과적, 대면적으로 합성할 수 있는 이온 주입법을 활용한 전이금속 기반 단원자 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [9] 상세하게, 본 발명의 일 목적은 물리적인 에너지로 다양한 준안정 상태의 이온을 지지체에 주입 및 제어함으로써, 단원자 촉매의 응집을 억제하는 동시에 높은 담지량으로 단원자 촉매를 합성할 수 있는 전이금속 단원자 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [10] 상세하게, 본 발명의 일 목적은 다양한 공정 변수를 조절해 조사된 이온의 분포, 상, 결합 등을 제어할 수 있는 단원자 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [11] 상세하게, 본 발명의 일 목적은 대부분의 전이금속 기반 단원자 촉매를 합성할 수 있는 단원자 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [12] 상세하게, 본 발명의 일 목적은 제조공정이 단순하고 재현성이 높으며, 산업적으로 대량생산이 가능한 전이금속 단원자 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [13] 본 발명의 또 다른 목적은, 다양한 에너지-가스 연료 변환 반응에 대해 촉매 성능을 극대화시키고, 제작 단가를 획기적으로 낮출 수 있는 전이금속 단원자 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [14] 단, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제들은 상기 과제들로 한정되는 것이 아니며, 본 발명의 기술적 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위에서 다양하게 확장될 수 있다.

과제 해결 수단

[15] 상기한 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 (a) 담지체를 제작하기 위한 준비 단계; 및 (b) 상기 단계의 결과물을 이온 주입법을 위한 장비를 사용, 전이금속 원소를 이온화한 후 높은 에너지로 가속하여 담지체 표면 상에 이온을 주입, 단원자 촉매를 형성하는 단계를 포함하는 단원자 촉매의 제조방법을 제공한다.

[16] 기타 실시예의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

발명의 효과

[17] 본 발명의 이온 주입법은 임의의 원소를 이온화한 후 높은 에너지(수십-수백 keV)로 가속하여 물리적으로 타겟 소재의 표면에 이온을 주입하는 기법으로, 기존 합성 기술과 비교해 안정성, 다양성, 제어성 측면에서 독보적인 장점을 지닌다.

[18] 특히, 상기 이온 주입법은 열역학적인 안정한 상으로 입자가 응집되는 기존의 합성 방법과 달리, 물리적인 에너지로 가속된 이온이 특정 격자 위치에서 정지해 준안정 상태로 유지될 수 있어 원자 규모로 구조적/화학적 안정성을 가지며 분포할 수 있다.

[19] 또한 주기율표상 대다수 원소를 조사 가능하여 다양한 물질 조합을 구현할 수 있다. 물질 선택성이 제약적인 기존의 방법과 달리 각종 지지체 상에 대부분의 이온종을 주입할 수 있어, 수전해, 이산화탄소 환원 반응 등 광범위하게 활용될 수 있는 다양한 전이금속 기반 단원자 촉매를 제공할 수 있다.

[20] 또한 조사선량, 조사 에너지 등 이온 주입법의 다양한 공정 변수를 조절해 조사된 이온의 분포, 상, 결합 등을 제어할 수 있다.

[21] 또한, 상기 이온 주입법은 이온을 넓은 면적의 모재에 고르게 주입 가능하여 대면적화에 용이하고 생산성이 높다.

[22]

[23] 본 발명은 상기 특징을 갖는 이온 주입법을 전이금속 기반 단원자 촉매 합성 방법으로 적용하였다. 본 발명의 제조방법에 따르면, 열역학적인 안정한 상으로 입자가 응집되는 기존의 합성 방법과 달리, 다양한 준안정한 상태의 이온을 지지체에 주입 및 제어할 수 있는 이온 주입법을 적용하여, 촉매 활성점을 원자수준으로 제어하고 이를 통해 기존 합성방법의 근본적인 한계를 극복한 단원자 촉매 시스템을 제공할 수 있다.

[24] 본 발명에서의 이온 주입법을 통한 준안정상의 단원자 촉매 시스템 구현은 상기 기존 합성법의 기술적 난제를 모두 극복하고 연료 변환 반응에 최적화된 고효율 단원자 촉매 시스템을 효과적, 대면적으로 합성할 수 있는 유일한 방법으로 기대된다.

[25] 또한 본 발명에서의 단원자 촉매는 금속이 원자 단위로 지지체에 분산되어 있는 촉매로 거의 모든 원자를 활용해 초고효율 촉매 반응을 이룰 수 있어, 수전해, 이산화탄소 환원 등 다양한 에너지-연료 변환 반응에서 촉매 성능을 극대화시키고, 필요한 촉매 사용량을 줄여 제작 단가를 확연히 낮출 수 있다.

- [26] 단, 본 발명에 따른 효과는 이상에서 예시된 내용에 의해 제한되지 않으며, 더욱 다양한 효과들이 본 명세서 내에 포함되어 있다.

도면의 간단한 설명

- [27] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 단위자 촉매의 제작방법을 나타낸 흐름도이다.
 [28] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 단위자 촉매의 형성 과정 및 구조를 도식적으로 나타낸 도면이다.
 [29] 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
 [30] 도 4는 본 발명의 일 실시예 따라 제조된 금속 다원자 촉매의 에너지 분사형 X-선 분광법 (EDS) 을 이용한 원소 정성분석 결과 이미지이다.
 [31] 도 5 및 도 6은 각각 본 발명의 실시예 및 비교예 1에 따라 제조된 금속 단위자 촉매의 EDS를 이용한 원소 정량분석 결과이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [32] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명한다. 본 발명의 이점, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [33] 본 발명의 실시예를 설명하기 위한 도면에 개시된 형상, 크기, 비율, 개수 등은 예시적인 것이므로 본 발명이 도시된 사항에 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다. 본 명세서 상에서 언급된 '포함한다', '갖는다', '이루어진다' 등이 사용되는 경우, '~만'이 사용되지 않는 이상 다른 부분이 추가될 수 있다. 구성요소를 단수로 표현한 경우에 특별히 명시적인 기재 사항이 없는 한 복수를 포함하는 경우를 포함한다.
- [34] 구성요소를 해석함에 있어서, 별도의 명시적 기재가 없더라도 오차 범위를 포함하는 것으로 해석한다.
- [35] 또한, 본 발명의 여러 실시예들의 각각 특징들이 부분적으로 또는 전체적으로 서로 결합 또는 조합 가능하며, 당업자가 충분히 이해할 수 있듯이 기술적으로 다양한 연동 및 구동이 가능하며, 각 실시예들이 서로에 대하여 독립적으로 실시 가능할 수도 있고 연관 관계로 함께 실시 가능할 수도 있다.
- [36] 이하, 도 1 내지 도 6을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명한다.
- [37] 실시예

- [38] 먼저, 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 단위자 촉매의 제조방법은 담지체의 준비 단계 및 전이금속 기반 단위자 촉매 제조단계를 포함할 수 있다.
- [39] 보다 상세하게, 담지체의 준비 단계에서 담지체는 전이금속 산화물 또는 탄소계 담지체가 될 수 있으며, 전이금속 산화물은 NiO, Cu₂O, WO₃, TiO₂, Fe₂O₃, SnO₂, BiVO₄, ITO 또는 SiO₂ 등이 될 수 있다. 본 실시예에서는 NiO 박막의 전이금속 산화물 담지체를 제작하고, 또한, 탄소계 담지체를 사용하였다.(s100)
- [40] 이 경우, 상기 담지체는 NiO 외에도 Cu₂O, WO₃, TiO₂, Fe₂O₃, SnO₂, BiVO₄, ITO 또는 SiO₂를 포함하는 전이금속 산화물을 포함할 수 있다. 또는, 상기 담지체는 그래핀, rGO(reduced graphene oxide), 탄소나노튜브, 카본 블랙 등의 탄소계 물질을 포함할 수도 있다. 또는 상기 담지체는 그래핀, 육방정계 붕화질소, 전이금속 칼코겐 화합물 또는 맥신을 포함하는 2차원 물질을 포함할 수도 있다.
- [41] 본 발명의 실시예에 따른 전이금속 산화물 기반 담지체의 제작 단계에서, Pure Ti (purity > 99.5%) foil 위에 NiO 박막을 합성하기 위해 전자빔 증착기를 활용할 수 있다. 이 경우, Ti foil 외에도, 담지체는 금속 호일 및 폼과 같은 금속 기판, 투명 전도성 산화물 기판, 실리콘과 같은 반도체 기판, 유리 및 사파이어 같은 부도체 기판 중 적어도 어느 하나 상에 형성될 수 있다. 또한, 전자빔 증착기를 이용한 전자빔 증착법 외에도, 상기 담지체를 제작하기 위한 준비 단계는 전자빔 증착법, 열 증착법, 화학 증착법, 스퍼터링 증착법, 화염 기상 합성법, 수열 합성법, 드롭 캐스팅법, 전착법, 광 담지법, 아노다이징 또는 독터 블레이드 법에 의해 수행될 수 있다. 또한, 별도의 표면처리를 하지 않은 니켈 폼, Gas Diffusion Layer, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 카본 페이퍼, TEM grid 등을 담지체로 포함할 수 있다. 따라서, 본 명세서에서 담지체를 준비하는 단계는 담지체 물질을 합성하는 단계 외에도 위와 같은 별도의 표면 처리가 필요 없는 니켈 폼 등을 마련하는 단계를 포함하는 것으로서 넓게 해석되어야 한다.
- [42] 한편, 준비된 Ti foil을 전자빔 증착기의 메인 챔버에 장착한후, NiO 소스를 전자빔 증착기의 포켓에 장착하고, 진공 펌프를 이용하여 진공 상태를 형성한다. 이 때, 초기 진공은 예컨대, 10⁻⁶ Torr로 유지한다. 그리고, 진공 조건 하에서 7 kV 이상 가속 전압으로 전자빔을 이용하여 NiO 소스를 기화시킨다. 적정 증착 속도에 미치지 못할 경우, 기판인 Ti foil 상에 증착이 일어나지 않는다. 기판의 회전 속도는 1 rpm 이상이고, 증착 속도는 2.0 Å/s 이하이다. 증착되는 NiO 박막의 두께는 100 nm 이하이다. 완성된 NiO 담지체에 대해 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscopy), X선 회절측정 (X-ray diffraction), 및 X선 광전자 분광법 (X-ray photoemission spectroscopy)을 이용하여 NiO 박막 형성 여부, 결정 구조 및 표면 상태를 확인한다. 이 때, 상기 담지체의 구조는 벌크 박막 또는 나노 파티클(nano particle), 나노 클러스터(nano cluster), 나노 점(nano dot), 나노 막대(nano rod), 나노 와이어(nano wire), 지그재그 나노 막대(zigzag nano rod), 나노 헬릭스(nano helix), 나노 스프링(nano spring), 나노 시트(nano sheet), 나노 플라워(nano

flower), 나노 리본 (nano ribbon), 나노 콘 (nano cone), 스펀지 및 폼(foam) 중 적어도 어느 하나의 구조를 포함할 수 있다.

[43] 그리고, 상술한 바와 같이 형성된 전이금속 기반 담지체 및 이온 주입법을 사용하여, 담지체 상에 전이금속 단원자를 형성시킨다.(s200) 이 경우, 전이금속 단원자는 Co, Ni, Fe, Cu, Ti, Cr, Ag, Au, Ir, Ru, Pd, Pt, Al, Cd, Bi, Rh, Mg, Mo, Mn, Sn, Zn, In, Ta, Nb, Pb, V, W 및 Zr 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[44] 보다 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따르면, 단계 (s100)에서 얻은 NiO 담지체를 이온주입장치의 타겟 챔버에 장착한다. 상기 단계 (s200)에서는 10~200 keV의 고에너지 주입기를 사용하여, 10^{14} ~ $10^{17}/\text{cm}^2$ 정도의 조사선량으로 예컨대, 고농도의 Co^+ , Ni^+ , Fe^+ , Cu^+ , Ti^+ 등 전이금속 물질 중 하나의 이온을 담지체 내에 주입할 수 있다. 본 실시예에서는 선택된 전이금속(본 실시예에서는 Co 물질)이 증착 대상인 NiO 담지체에 주입된다. 이 때, 주입되는 금속 이온중 Co의 분포 형태가 적정 조사선량 이상에서는 나노 클러스터로 형성되는 반면, 적정 조사선량 하에서는 단원자 형태로 존재하게 된다. 이 때, 나노 클러스터로의 응집을 막기 위해, $10^{15}/\text{cm}^2$ 이하의 조사선량으로 Co 금속을 NiO 담지체에 주입한다. 상술한 과정을 거치게 되면 전이금속 산화물계 지지체(본 실시예에서는 NiO)에 전이금속(본 실시예에서는 Co) 단원자가 담지된 촉매를 수득할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[45] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매의 형성 과정 및 구조를 도식적으로 나타낸 도면이다.

[46] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 단원자 촉매 물질은, 예를 들어, 전이금속 물질인 Co, Ni, Fe, Cu, Ti, Cr 등을 포함할 수 있다. 또한, 상기 단원자 촉매는 담지체 (supporter) 물질로서 NiO, Cu_2O , WO_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 등의 전이금속 산화물 혹은 그래핀, rGO (reduced graphene oxide), 탄소나노튜브, 카본 블랙 등의 탄소계 물질을 포함할 수 있다.

[47] **비교예 1.**

[48] 비교예 1은 상기 실시예의 단계 (a)에서 수득된 전이금속 산화물 기반 담지체 자체를 시료로 하여, 하기 평가 방법을 통해 시료를 평가하였다.

[49] **비교예 2.**

[50] 상기 실시예와 동일하게 실시하되, 이온주입법 과정에서 적정 조사량 이상인 $10^{15}/\text{cm}^2$ 이상의 조사선량으로 Co 금속이 주입된 NiO 담지체를 시료로 하여, 하기 평가 방법을 통해 시료를 평가하였다.

[51] **실험예 1. X선 회절 (X-ray diffraction, XRD) 분석**

[52] 실험예 1에서는 X선 회절 분석 (X-ray diffraction, XRD)을 이용해 본 발명의 실시예 및 비교예 1 및 2의 결정성을 분석하였다. 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

- [53] 비교예 1은 단계 (s100)의 담지체를 그대로 분석한 것으로, 담지체 NiO의 기본 결정 구조인 cubic 상에 해당하는 피크가 관찰되었다. 실시예 및 비교예 2의 경우, 금속 이온종을 조사함에 따라 NiO에 해당하는 피크의 크기가 감소되고, 넓어지는 것을 확인할 수 있다. 이에 따라, 이온 주입법을 통해 담지체 내 결합 상태의 부분적 파괴로 산소 공공(vacancy)과 같은 결함이 유도되고, 비정질화가 일어나는 것을 알 수 있다.
- [54] 또한, 비교예 2의 경우, 코발트의 조밀육방격자(hcp)에 해당하는 XRD 피크가 관찰되었고, 이는 일반적인 코발트 금속 혹은 나노입자에서 보이는 결정 구조에 해당한다. 그러나, 실시예의 코발트 단원자의 XRD 분석 결과, 전도성 기판이 Ti foil 및 담지체인 NiO에 의한 XRD 피크 이외에는 코발트와 관련된 어떠한 결정 구조도 관찰되지 않았다. 이는 낮은 조사선량에서 코발트가 단원자 형태로 존재하기 때문에 결정구조를 이루지 않고 있다는 것을 알 수 있는 분석이다.
- [55] 실험예 2. 에너지 분산형 분광법 (EDS) 및 주사투과전자현미경 (STEM) 분석
- [56] 에너지 분산형 분광법 (Energy dispersive spectroscopy, EDS)을 이용하여 상기 실시예에서 제조한 단원자 촉매를 구성하고 있는 원소를 분석하여 도 4에 나타내었다.
- [57] 도 4는 본 발명의 일 실시예 따라 제조된 금속 단원자 촉매의 에너지 분산형 X-선 분광법 (EDS)을 이용한 원소 정성분석 결과 이미지이다. 이를 살펴보면 실시예와 같이 제작된 촉매 내에 니켈, 산소, 코발트가 분포하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 코발트 원자의 경우, 서로 응집되지 않고, NiO 담지체 내 고르게 분포하고 있음을 알 수 있다.
- [58] 한편, 도 5 및 도 6은 각각 본 발명의 실시예 및 비교예 2에 따라 제조된 금속 단원자 촉매의 EDS를 이용한 원소 정량분석 결과이다. 제조된 촉매 내에 전도성 기판에서 Ti 담지체로부터 Ni, O 및 금속 단원자에 해당하는 Co 원소가 존재함을 확인할 수 있다. 도 5를 살펴보면, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 촉매에 대해 Co의 조성은 1.68 at% 이다. 이에 비해, 도 6를 살펴보면 비교예 2의 EDS 분석 결과, Co가 12.98 at%으로, 상당량 존재함을 알 수 있다. 이는 실시예에서의 코발트가 단원자 형태로 존재하므로 금속 사용량을 확연히 감소시킬 수 있음을 알 수 있는 분석이다.
- [59] 도 7a는 표면처리를 하지 않은 카본 담지체에 코발트 단원자 형성과정을 적용한 시료의 주사투과전자현미경 (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM) 이미지이다. 관찰결과, 조사된 Co 금속 입자의 입도 분포가 원자 수준으로 분포하고 있음을 알 수 있다. 즉, $10^{15}/\text{cm}^2$ 이하의 조사선량으로 Co 금속을 주입한 경우, Co 금속 원자가 어떠한 나노입자 형태로 뭉치지 않고, 단원자 형태로 분포하고 있음을 알 수 있다. 반면 도 7b에서 보이듯이, 이온주입법 과정에서 적정 조사량 이상인 $10^{15}/\text{cm}^2$ 이상의 조사선량으로 Co 금속이 주입된 경우, Co 금속 입자가 서로 응집된 나노 클러스터 형태로 존재하고 있음을 알 수 있다. 따라서

이온 주입법의 조사선량 조절을 통해 조사된 Co 금속 입자의 입도 분포가 원자 수준으로 분포하고 있음을 직접적으로 증명하였다.

[60] **실험예 3. 엑스-선 흡수분광 분석**

[61] 실시에의 시료에서 NiO 담지체 상에 존재하는 Co 금속 입자의 배위 결합 구조를 확인하기 위해 방사광 가속기 기반 흡수분광 분석을 진행하였다.

[62] 도 8a는 Co K edge의 XANES(X-ray absorption near edge structure) 분석 결과이며, 도 8b는 Co K edge EXAFS(Extended X-ray absorption fine structure) 결과의 동경분포 스펙트라(Radial distribution spectra)이다. 도 8a를 보면 Co foil에 비해 실시예의 Co 단원자가 더 높은 백선 강도 (white line intensity)를 가지므로, Co 단원자가 금속 Co foil에 비해 비교적 높은 산화수를 가짐을 알 수 있다. 도 8b의 R-space 분석을 통해, Co foil에서와 달리, 실시예의 경우 Co 금속 원자 간의 결합에 해당하는 2.15 옹스트롬 부근 Co-Co peak이 관찰되지 않고, 2.56 옹스트롬 부근 Co-Ni 및 1.62 옹스트롬 부근 Co-O 결합이 관찰되는 것으로 보아, 주입된 Co 금속 원자 간 서로 응집되지 않고, NiO 담지체 내 원소와 결합한 형태로 Co 단원자가 형성되는 것으로 판단된다.

[63] 이온 주입에 따른 담지체의 결합, 상 등 국부적인 배위 결합 구조 변화 등을 분석하기 위해 Ni K edge XANES spectrum을 분석한 결과, 도 9a에서 보여지듯이 Co 이온빔 조사선량이 증가할수록 Ni K edge peak의 intensity가 감소하고, edge position이 낮은 energy로 shift됨이 관찰되며, 이는 담지체와 Co 금속종의 상호 작용에 따라 Ni의 전자 밀도가 증가하는 것으로 확인된다. 도 9b에서 Co K edge EXAFS 결과의 동경분포 스펙트라를 살펴보면, Co 금속종의 조사선량이 증가할수록 Ni-Ni 결합 길이가 감소하는 것으로 보여지며, 이를 통해 Co 금속종의 조사에 따라 NiO 담지체 내 strain이 유도되는 것으로 관찰된다. 이는 높은 가속에너지로 인한 NiO 담지체 내 부분적 결합 파괴 및 NiO 담지체와 Co 단원자 간의 상호 작용으로 인한 결합 구조의 변화로 판단된다. 따라서 이온 주입법의 조사선량을 조절해 조사된 이온의 분포, 담지체 내 상, 결합 등을 제어할 수 있다.

[64] **실험예 4. 수소발생 반응 성능 분석**

[65] 상기 실시예 및 비교예 1, 2에서 제조된 시료를 전기화학적 수소발생반응용 촉매 전극으로 적용하여 1.0 M KOH 에서 수소발생반응 (Hydrogen Evolution Reaction, HER) 성능을 분석하였다. 그 결과는 도 10에 HER 분극곡선으로 나타내었다. 도 10을 참조하면 비교예 1에 대비해 비교예 2 및 실시예의 경우 동일 전류 밀도를 달성하는데 필요한 과전압이 감소하는 경향을 보이며, 이는 이온 주입법에 따라 담지체 내 Co 금속 입자의 주입 및 상, 결합 생성 등을 통해 수소발생 활성이 증가하는 것으로 유추된다. 또한, 이온 주입법의 조사선량이 감소할수록 촉매 활성이 증가하며, 이는 조사선량이 감소할수록 담지체 내 분산되어 있는 Co 금속 활성 입자의 분포 형태가 sub-nano~원자 수준으로 감소하여 원자 활용도가 증가해 촉매 성능을 향상시킨 것으로 판단된다. 특히 실시예에 따라 제조된 Co 단원자 촉매 전극의 경우, 전류 밀도 10 mA cm⁻² 에서 223 mV의 과전압을 보이며,

주입된 Co 단원자의 효과로 인해 기존 NiO 담지체 촉매 전극 대비 수소 생산효율이 2배 이상 월등히 향상됨을 알 수 있다.

[66] 도 11에서와 같이 이온 주입법으로 합성된 Co 단원자 촉매 전극 시스템의 내구성을 평가하기 위해 Cyclic voltammetry(CV) 전-/후- Linear sweep voltammetry 및 장시간 Chronopotentiometry 등의 전기화학 분석을 수행하였다. 도 11에서와 같이 CV 3000 cycles 전, 후 및 30 시간 이상의 장시간 수소발생반응 하에서도 촉매 활성이 저하되지 않는 것으로 보아, 이온 주입법을 통해 우수한 내구성을 갖는 단원자 촉매 전극이 구현됨을 알 수 있다.

[67] **실험예 5. 다양한 금속의 단원자 촉매 분석**

[68] 상기 이온주입법은 물질 선택성이 제약적인 기존의 방법과 달리, 주기율표상 대다수 원소를 조사 가능하여 대부분의 금속 종류 및 담지체의 종류에 상관없이 공통적으로 적용 가능하다. 이러한 장점을 활용하여 실시예와 동일하게 실시하되, 카본 담지체에 $10^{15}/\text{cm}^2$ 이하의 조사선량으로 각각 Fe, Ni 및 Cu 금속이 주입된 시료를 제작하였다. 도 12a, 도 12 b, 도 12 c는 표면처리를 하지 않은 카본 담지체에 각각 Fe, Ni 및 Cu 금속의 단원자 형성 과정을 적용한 시료의 주사투과전자현미경 (STEM) 이미지이다. $10^{15}/\text{cm}^2$ 이하의 조사선량으로 Fe, Ni 및 Cu 금속을 주입한 경우, 금속의 종류에 관계없이, 금속 원자가 어떠한 나노입자 형태로 뭉치지 않고, 단원자 형태로 분포하고 있음을 알 수 있다. 따라서 이온 주입법을 통해 다양한 금속 원소로 이루어진 단원자 촉매를 제작할 수 있음을 직접적으로 증명하였다.

[69] 도 12d은 실시예와 동일하게 실시하되, $10^{15}/\text{cm}^2$ 이하의 조사선량으로 각각 Fe, Ni 및 Cu 금속이 NiO 담지체에 주입된 시료를 전기화학적 수소발생반응용 촉매 전극으로 적용하여 1.0 M KOH 에서 수소발생반응 (Hydrogen Evolution Reaction, HER) 성능을 분석하였다. 도 12d를 참조하면 비교예 1에 대비해 Fe, Ni 및 Cu 금속이 NiO 담지체에 주입된 시료의 경우, 동일 전류 밀도를 달성하는데 필요한 과전압이 감소하는 경향을 보이며, 이는 이온 주입법에 따라 담지체 내 각각 원자 수준으로 형성된 Fe, Ni 및 Cu 단원자 효과로 인해 기존 NiO 담지체 촉매 전극 대비 수소 생산효율을 향상시킨 결과이다.

[70]

[71] 상기 전술한 실시예 및 비교예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 일 예에 불과한 것으로 이에 의해 본 발명의 권리범위가 축소되거나 한정되는 것은 아니다.

[72] 본 발명의 제조방법에 따르면, 기존 방법에 비해 다양한 준안정 상태의 단원자 촉매를 담지체에 직접 주입 및 형성할 수 있어서, 균일 분포 및 높은 담지량을 갖는 단원자 촉매 구현이 가능하다. 또한, 추가 공정이 불필요하고 공정이 단순하며, 저렴한 비용으로 단원자 촉매를 제조할 수 있다. 특정 물질에 대한 의존성이 높고, 물질 선택성이 제약적인 기존의 합성 방법과 달리, 대부분의 금속 종류 및 담지체의 종류에 상관없이 공통적으로 적용 가능하여 각종 전이금속 단원자 촉

매를 합성할 수 있고, 수전해, 이산화탄소 환원 등 이를 광범위하게 활용할 수 있다는 측면에서 매우 유리하다. 이러한 전이금속 단원자 촉매는 예컨대, 수소발생 반응용 촉매, 산소발생 반응용 촉매, 수소 산화 반응용 촉매, 산소환원 반응용 촉매, 이산화탄소 환원용 촉매, 암모니아 환원용 촉매 및 연료전지 전극용 촉매 중 어느 하나로 사용될 수 있다.

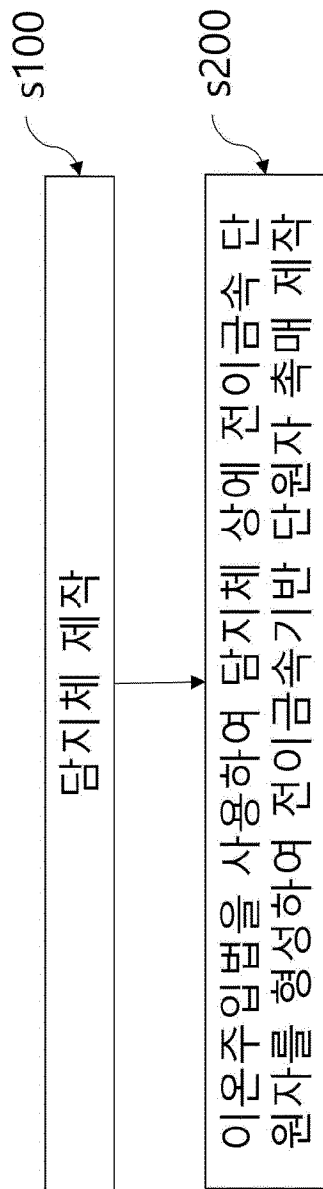
- [73] 또한, 본 발명의 제조방법에 따르면, 대부분의 금속 원자가 모두 반응에 참여하기 때문에 원자 이용률이 높고, 촉매 사용량을 확연히 낮출 수 있어 경제적이다. 표면원자의 활용도가 높고, 단일 형태의 촉매 활성점이 존재하므로 연료 변환 효율과 연료 선택성을 극대화시킬 수 있다.

청구범위

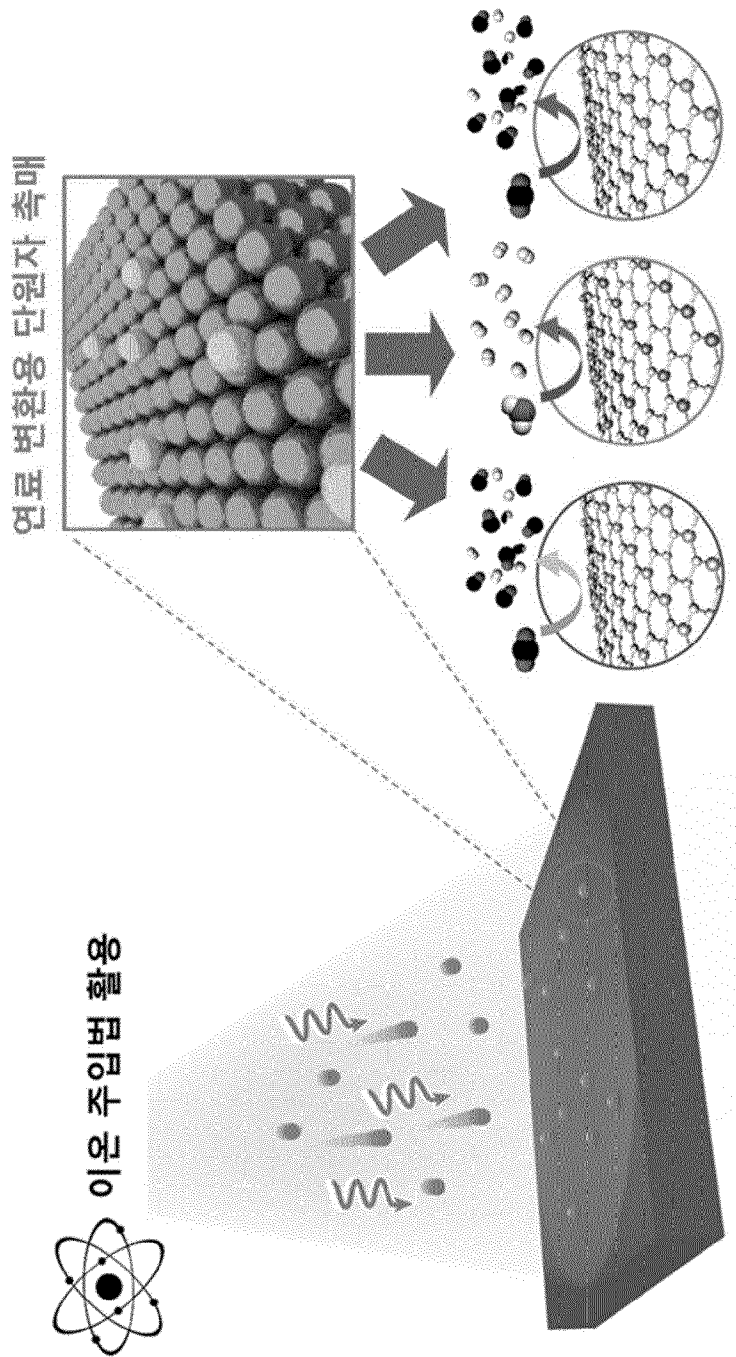
- [청구항 1] (a) 담지체를 제작하기 위한 준비 단계; 및
(b) 상기 단계 (a)의 결과물을 이온 주입법을 위한 장비를 사용, 금속 원소를 이온화한 후 물리적인 에너지로 가속하여 담지체 표면 상에 이온을 주입하여 전이금속 단원자를 형성하는 단계;
를 포함하는 전이금속 단원자 촉매의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 전이금속 단원자는 Co, Ni, Fe, Cu, Ti, Cr, Ag, Au, Ir, Ru, Pd, Pt, Al, Cd, Bi, Rh, Mg, Mo, Mn, Sn, Zn, In, Ta, Nb, Pb, V, W 및 Zr 중 적어도 하나를 포함하는 전이금속 원소를 포함하는,
전이금속 단원자 촉매의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 담지체는 NiO, Cu₂O, WO₃, TiO₂, Fe₂O₃, SnO₂, BiVO₄, ITO 또는 SiO₂를 포함하는 전이금속 산화물을 포함하는,
전이금속 기반 단원자 촉매의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 담지체는 그래핀, rGO (reduced graphene oxide), 탄소나노튜브 또는 카본 블랙을 포함하는 탄소계 물질을 포함하는,
전이금속 기반 단원자 촉매의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 담지체는 그래핀, 육방정계 붕화질소, 전이금속 칼코젠 화합물 또는 맥신을 포함하는 2차원 물질을 포함하는,
전이금속 기반 단원자 촉매의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 담지체를 제작하기 위한 준비 단계는 전자빔 증착법, 열 증착법, 화학 증착법, 스퍼터링 증착법, 화염 기상 합성법, 수열 합성법, 드롭 캐스팅법, 전착법, 광 담지법, 아노다이징 및 독터 블레이드 법 중 적어도 어느 하나에 의하여 수행되는,
전이금속 단원자 촉매의 제조방법.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서,
상기 담지체의 구조는 벌크 박막 또는 나노 파티클(nano particle), 나노 클러스터(nano cluster), 나노 점(nano dot), 나노 막대(nano rod), 나노 와이어(nano wire), 지그재그 나노 막대(zigzag nano rod), 나노 헬릭스(nano helix), 나노 스프링(nano spring), 나노 시트(nano sheet), 나노 플라워(nano flower), 나노 리본 (nano ribbon), 나노 콘 (nano cone), 스펀지, 폼(foam) 중 적어도 어느 하나의 구조를 포함하는,
전이금속 단원자 촉매의 제조방법.

- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 담지체는 금속 기판, 투명 전도성 산화물 기판, 실리콘과 같은 반도체 기판, 유리 및 사파이어 같은 부도체 기판 중 적어도 어느 하나 상에 형성되는,
전이금속 단원자 촉매의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 전이금속 단원자 촉매는 수소발생 반응용 촉매, 산소발생 반응용 촉매, 수소 산화 반응용 촉매, 산소환원 반응용 촉매, 이산화탄소 환원용 촉매, 암모니아 환원용 촉매 및 연료전지 전극용 촉매 중 어느 하나로 사용되는,
전이금속 단원자 촉매의 제조방법.

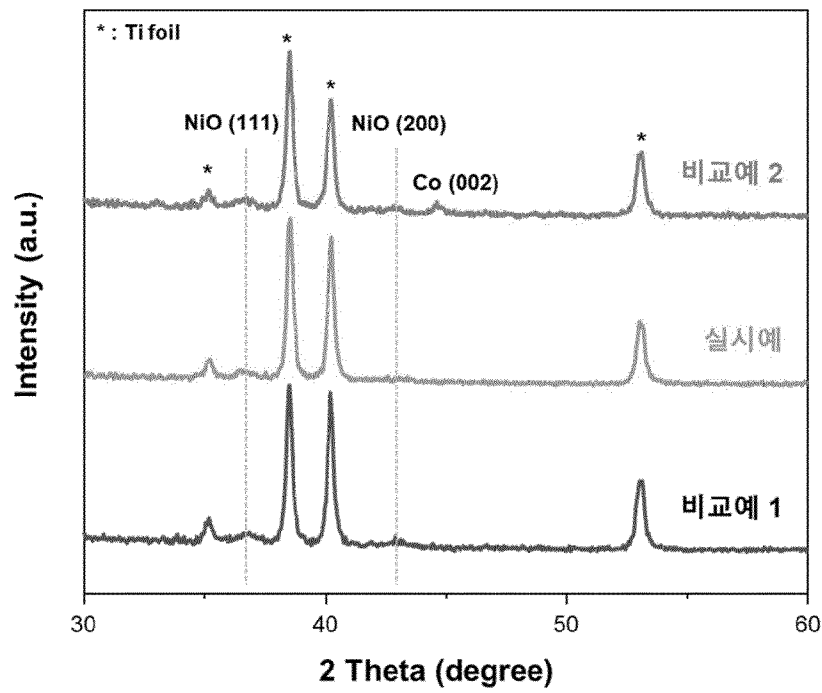
[도1]



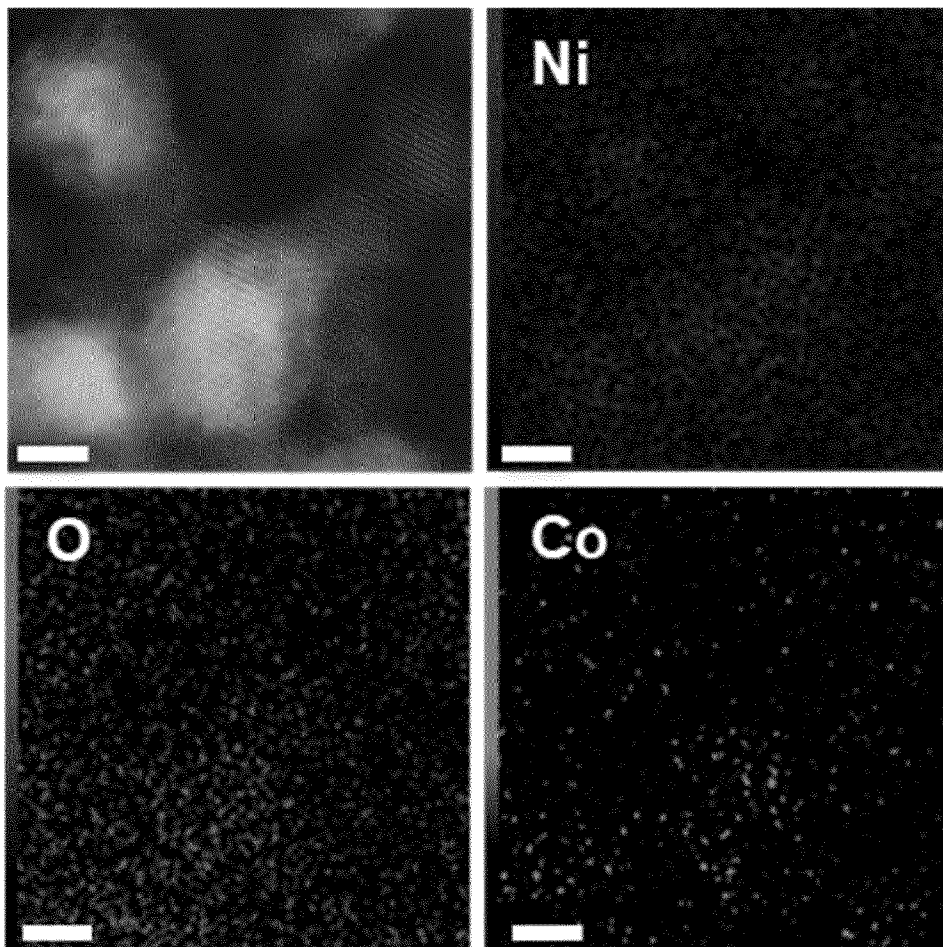
[도2]



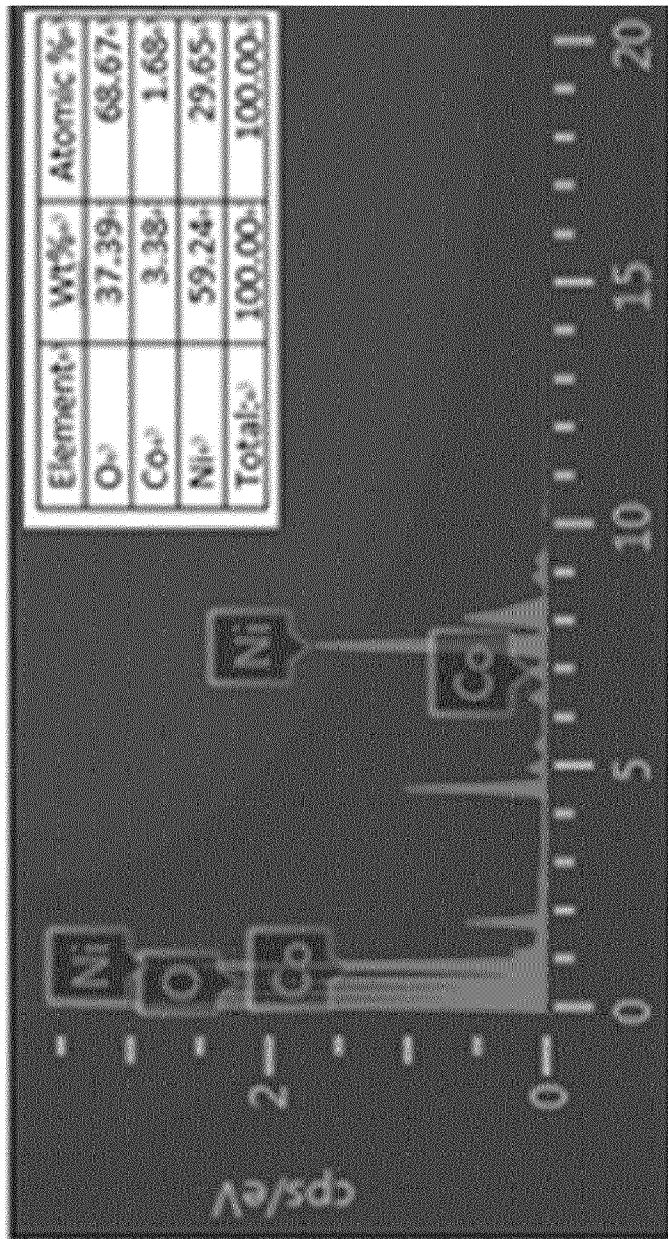
[도3]



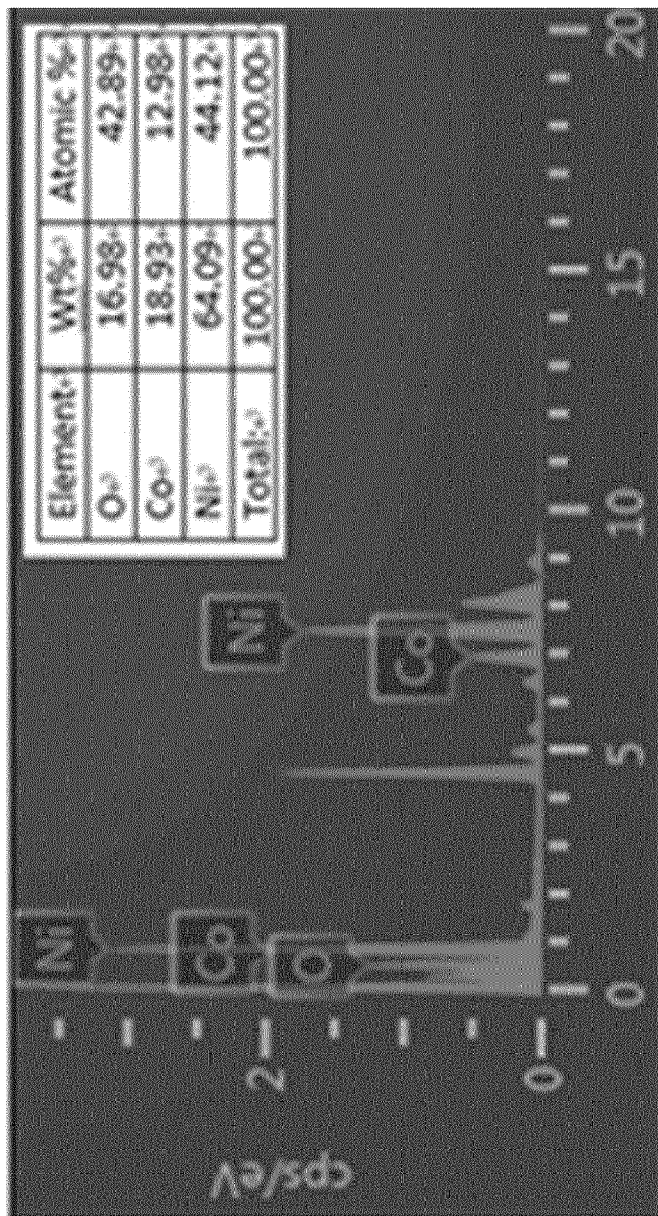
[도4]



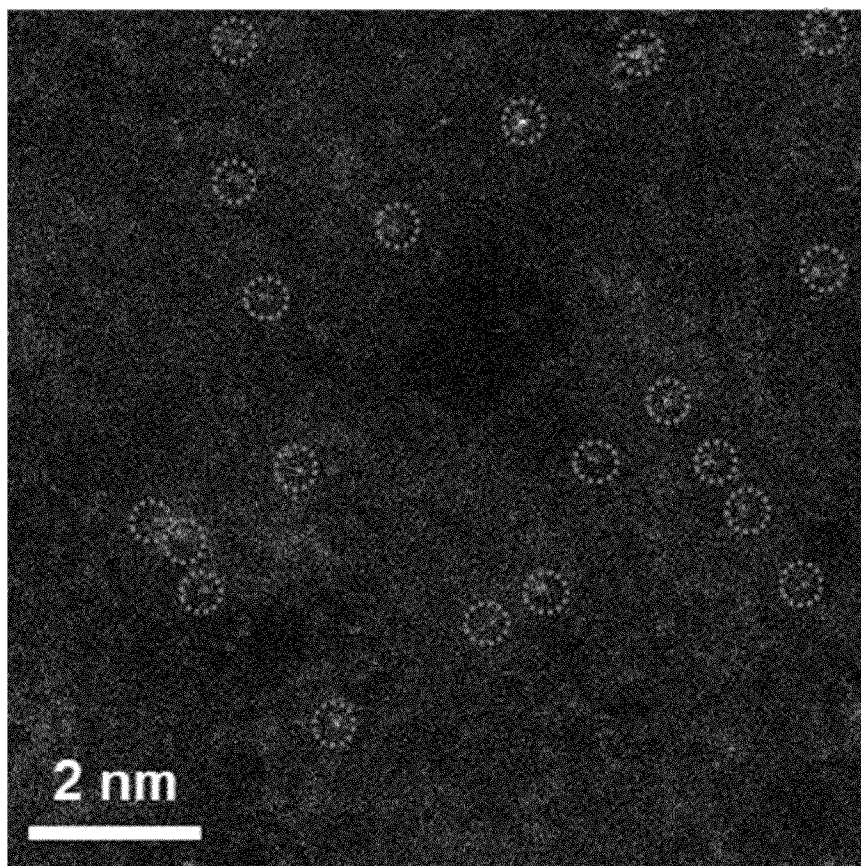
[도5]



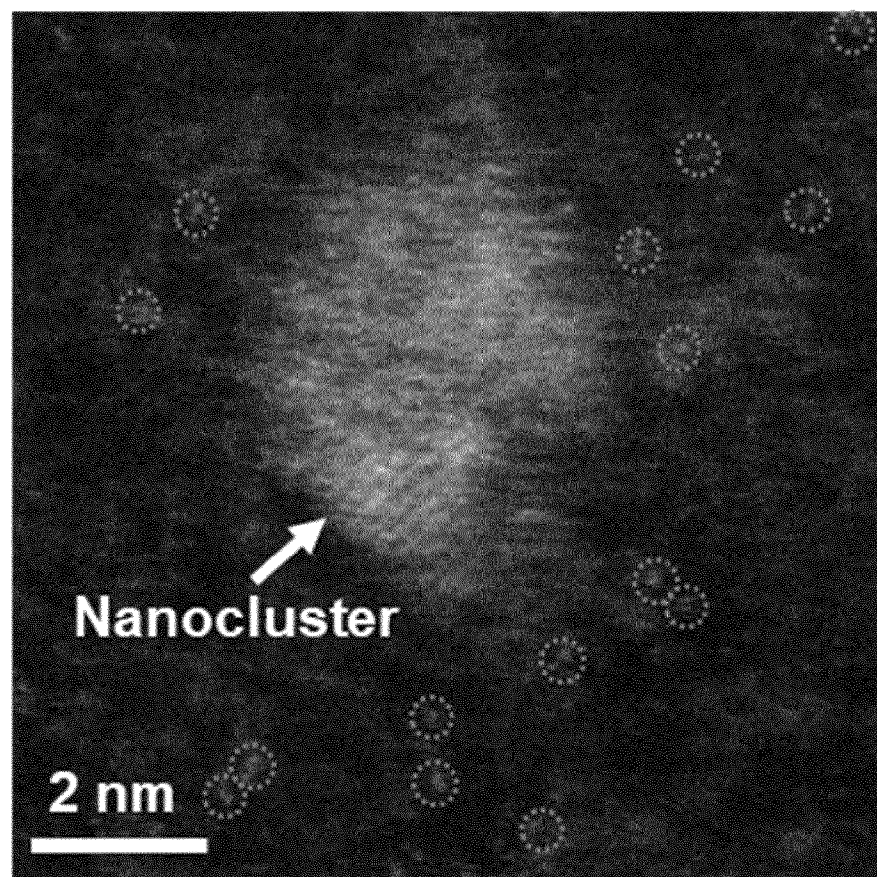
[도6]



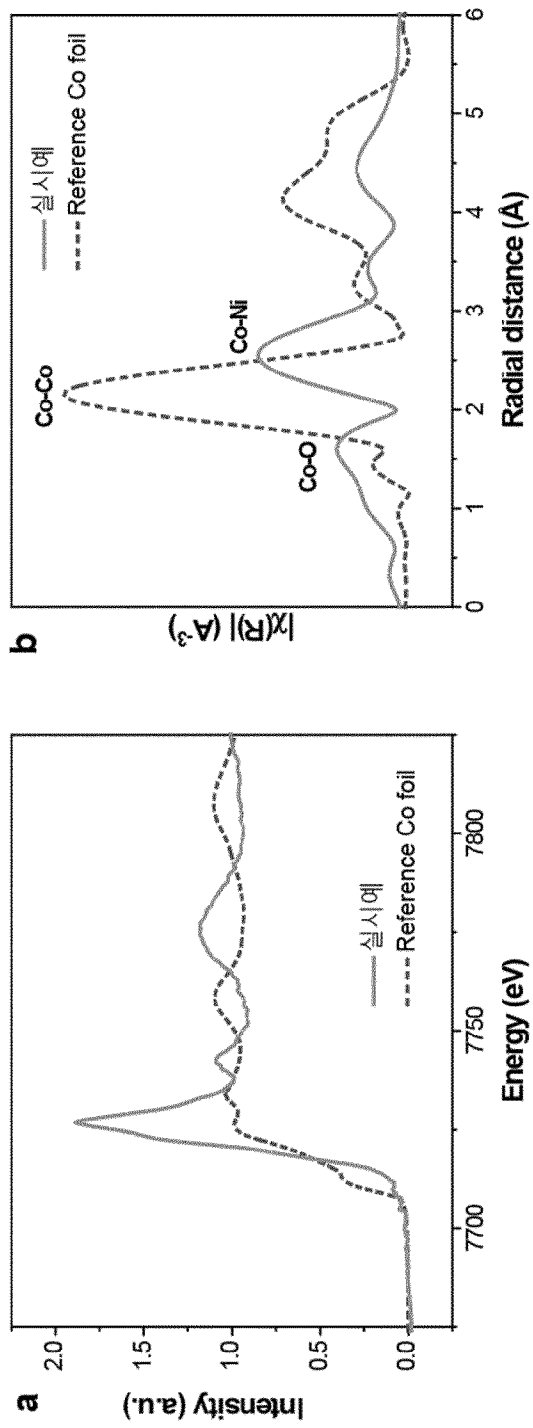
[도7a]



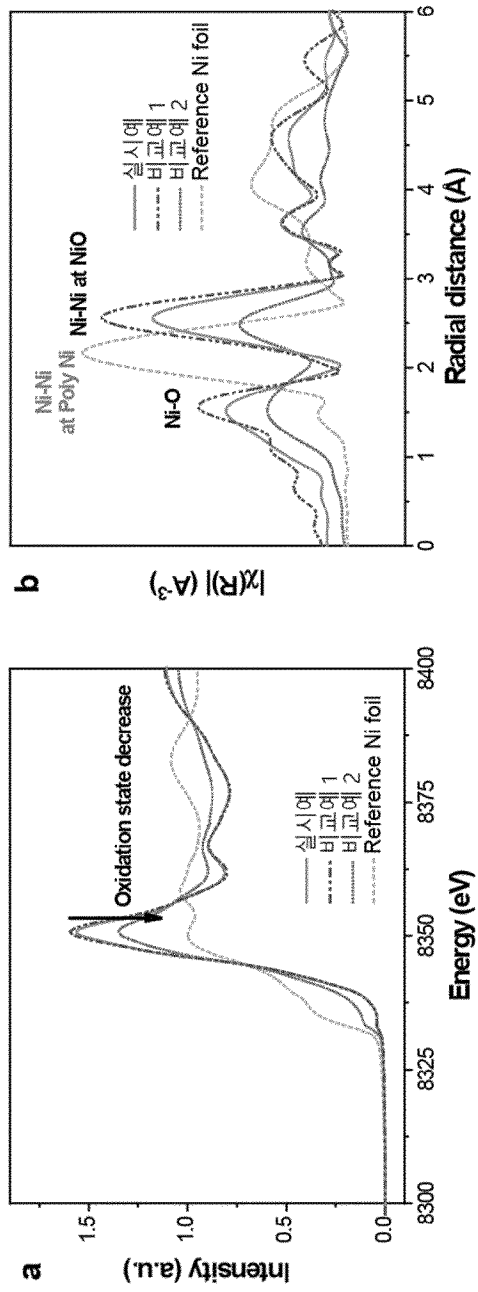
[도7b]



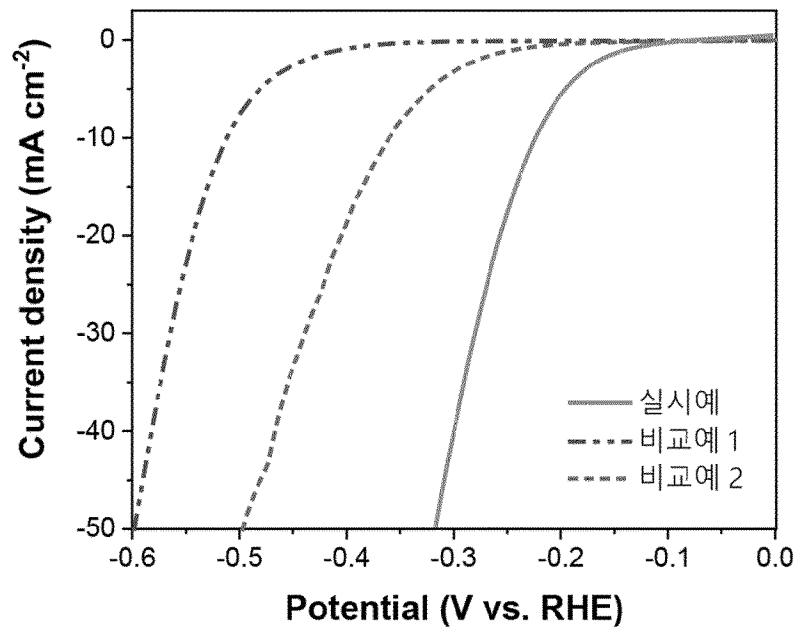
[도8]



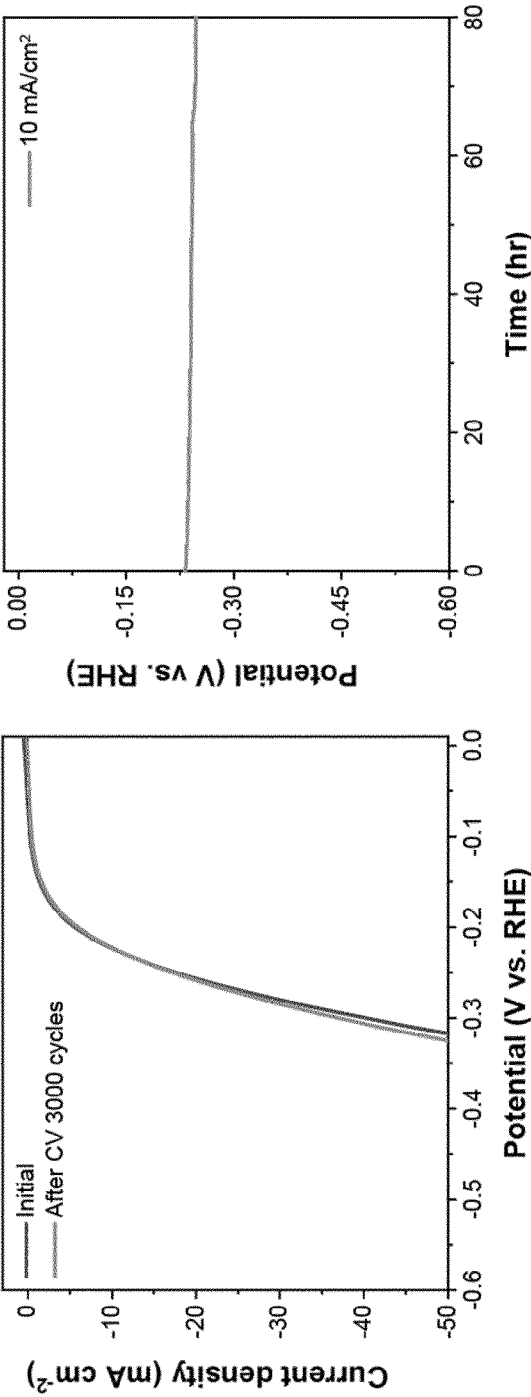
[도9]



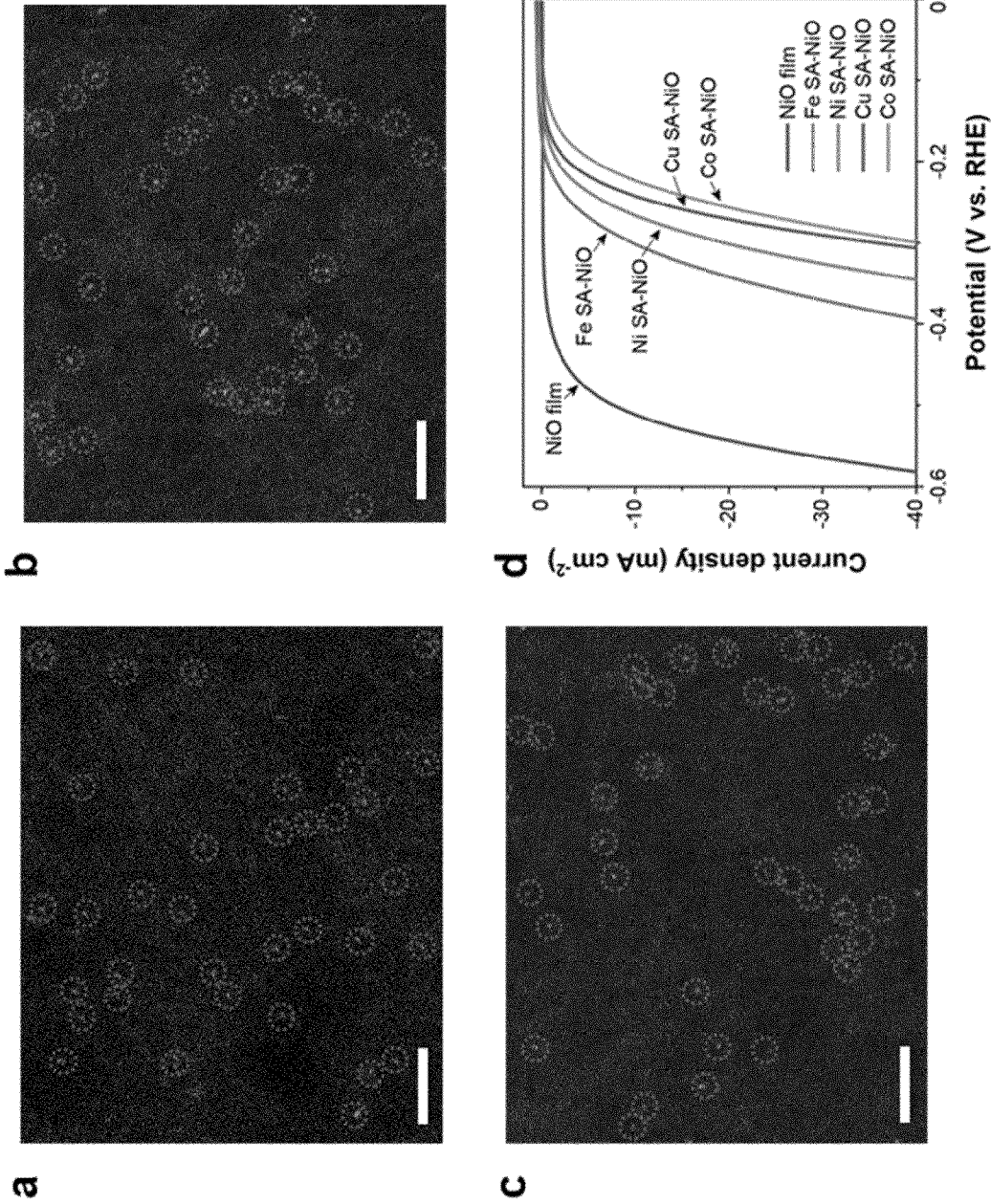
[도10]



[115]



[도12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/018466

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 37/34(2006.01)i; **B01J 23/755**(2006.01)i; **B01J 21/18**(2006.01)i; **C25B 1/04**(2006.01)i; **H01M 4/88**(2006.01)i;
H01M 4/90(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 37/34(2006.01); B01J 23/42(2006.01); B01J 23/46(2006.01); B01J 31/02(2006.01); B01J 37/02(2006.01);
 B01J 37/16(2006.01); C01B 32/05(2017.01); H01M 4/90(2006.01)

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: 촉매(catalyst), 이온주입법(Ion implantation method), 전이금속(transition metal), 담지체(carrier), 그래핀(graphene)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2012-0126339 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 21 November 2012 (2012-11-21) See claims 1, 7, 8 and 10, paragraphs [0029], [0052] and [0064], and figure 4.	1-3,6-9
Y		4,5
Y	JP 2017-127863 A (UNIV OF TSUKUBA) 27 July 2017 (2017-07-27) See claim 1, and paragraph [0026].	4,5
A	KR 10-2020-0116246 A (POSTECH RESEARCH AND BUSINESS DEVELOPMENT FOUNDATION) 12 October 2020 (2020-10-12) See claims 1-13.	1-9
A	KR 10-1113632 B1 (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION et al.) 13 March 2012 (2012-03-13) See claims 1-8.	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

20 February 2024

Date of mailing of the international search report

20 February 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/018466

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2321245 B1 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY et al.) 03 November 2021 (2021-11-03) See claims 1-14.	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/018466

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
KR	10-2012-0126339	A	21 November 2012	KR	10-1310865	B1	25 September 2013
				US	2012-0289397	A1	15 November 2012
JP	2017-127863	A	27 July 2017	JP	6804760	B2	23 December 2020
KR	10-2020-0116246	A	12 October 2020	KR	10-2188587	B1	08 December 2020
KR	10-1113632	B1	13 March 2012	KR	10-2011-0046999	A	06 May 2011
				US	2011-0104588	A1	05 May 2011
				US	9123965	B2	01 September 2015
KR	10-2321245	B1	03 November 2021	KR	10-2021-0121697	A	08 October 2021

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B01J 37/34(2006.01)i; B01J 23/755(2006.01)i; B01J 21/18(2006.01)i; C25B 1/04(2006.01)i; H01M 4/88(2006.01)i; H01M 4/90(2006.01)i		
B. 조사된 분야		
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01J 37/34(2006.01); B01J 23/42(2006.01); B01J 23/46(2006.01); B01J 31/02(2006.01); B01J 37/02(2006.01); B01J 37/16(2006.01); C01B 32/05(2017.01); H01M 4/90(2006.01)		
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: 촉매(catalyst), 이온주입법(Ion implantation method), 전이금속(transitio n metal), 담지체(carrier), 그래핀(graphene)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2012-0126339 A (한국과학기술연구원) 2012.11.21 청구항 1, 7, 8, 10, 단락 [0029], [0052], [0064], 도면 4	1-3,6-9
Y		4,5
Y	JP 2017-127863 A (UNIV OF TSUKUBA) 2017.07.27 청구항 1, 단락 [0026]	4,5
A	KR 10-2020-0116246 A (포항공과대학교 산학협력단) 2020.10.12 청구항 1-13	1-9
A	KR 10-1113632 B1 (서울대학교산학협력단 등) 2012.03.13 청구항 1-8	1-9
A	KR 10-2321245 B1 (한국과학기술연구원 등) 2021.11.03 청구항 1-14	1-9
☐ 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 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2024년02월20일 (20.02.2024)		국제조사보고서 발송일 2024년02월20일 (20.02.2024)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0126339 A	2012/11/21	KR 10-1310865 B1	2013/09/25
		US 2012-0289397 A1	2012/11/15
JP 2017-127863 A	2017/07/27	JP 6804760 B2	2020/12/23
KR 10-2020-0116246 A	2020/10/12	KR 10-2188587 B1	2020/12/08
KR 10-1113632 B1	2012/03/13	KR 10-2011-0046999 A	2011/05/06
		US 2011-0104588 A1	2011/05/05
		US 9123965 B2	2015/09/01
KR 10-2321245 B1	2021/11/03	KR 10-2021-0121697 A	2021/10/08