

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023년 4월 6일 (06.04.2023)

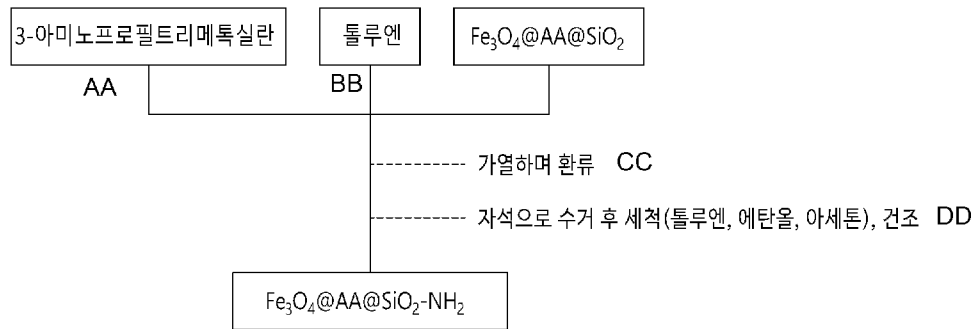


(10) 국제공개번호
WO 2023/054840 A1

- (51) 국제특허분류: *C01G 49/00* (2006.01) *B01J 20/32* (2006.01)
C01G 49/02 (2006.01) *B01J 20/28* (2006.01)
B01J 20/06 (2006.01) *B01D 53/62* (2006.01)
B01J 20/10 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2022/008671
- (22) 국제출원일: 2022년 6월 20일 (20.06.2022)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2021-0129652 2021년 9월 30일 (30.09.2021) KR
- (71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 02841 서울특별시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 강용태 (KANG, Yong Tae); 06346 서울특별시 강남구 영동대로 22, 804동 1003호, Seoul (KR). 박종하 (PARK, Jong Ha); 08004 서울특별시 양천구 오목로 300, 201동 2203호, Seoul (KR). 이재원 (LEE, Jae Won); 02583 서울특별시 동대문구 왕산로 52, 101동 607호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 강일신 등 (KANG, Il Shin et al.); 06753 서울특별시 서초구 바우피로 150, 2층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: IRON OXIDE COMPOSITE INCLUDING DOUBLE LAYER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 발명의 명칭: 이중 층을 포함하는 철 산화물 복합체 및 이의 제조 방법



AA ... 3-aminopropyltrimethoxysilane

BB ... Toluene

CC ... Heating under reflux

DD ... Collection with magnet, followed by washing (toluene, ethanol, acetone) and drying

(57) Abstract: The present invention relates to an iron oxide composite including a double layer and a method for producing same. The iron oxide composite including the double layer according to the present invention has a greater number of functional groups attached to the outermost portions due to the double layer structure, and thus exhibits an improved ability to absorb carbon dioxide, can be reused in practice because carbon dioxide can be desorbed by raising temperature, and can be easily collected due to exhibiting magnetism.

(57) 요약서: 본 발명은 이중 층을 포함하는 산화철 복합체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 이중 층을 포함하는 산화철 복합체는 이중 층 구조로 인해 최외곽에 부착된 관능기의 수를 늘려 개선된 이산화탄소 흡수 능력을 나타내고, 온도 상승에 따른 이산화탄소 탈착이 가능하여 실제 사용 시 재사용이 가능하며, 자기력을 띄어 쉽게 수거가 가능하다.

[다음 쪽 계속]

WO 2023/054840 A1

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 이중 층을 포함하는 철 산화물 복합체 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 과학기술정보통신부의 집단연구지원(R&D)(과제고유번호: 1711119436, 연구관리 전문기관: 한국연구재단, 연구과제명: 플러스에너지빌딩 혁신기술 연구센터, 주관기관: 고려대학교 산학협력단, 연구기간: 2020.07.01 ~ 2027.02.28, 기여율: 1/2)의 일환으로 수행한 연구로부터 도출된 것이다.
- [2] 또한, 본 발명은 교육부의 이공학학술연구기반구축(R&D)(과제고유번호: 1345324054, 연구관리 전문기관: 한국연구재단, 연구과제명: 건물 내 밀폐 공간의 이산화탄소 저감을 위한 나노흡수/흡착제 개발, 주관기관: 고려대학교 산학협력단, 연구기간: 2020.09.01 ~ 2023.08.31, 기여율: 1/2)의 일환으로 수행한 연구로부터 도출된 것이다.
- [3] 한편, 본 발명의 모든 측면에서 한국 정부의 재산 이익은 없다.

배경기술

- [4] 최근 다양한 분야에서 온실기체(Green House Gas) 발생으로 인한 지구온난화 문제가 대두되고 있다. 특히, 이산화탄소(CO_2)는 온실기체 중 가장 발생량이 크기 때문에 지구온난화의 주범인 것으로 알려져 있다. 이에 따라 이산화탄소 포집 및 처리기술에 대한 연구가 시급한 문제로 떠오르고 있다.
- [5] 한편, 이산화탄소 포집 및 처리에 사용되는 방법으로는 흡착법, 흡수법, 막분리법 등이 있다. 흡착법에는 습식 및 건식법이 이용되고 있는데, 습식법에는 암모니아 용액을 이용한 흡수제가 주로 사용되고 있고, 건식 흡착 소재로는 고비표면적과 높은 이산화탄소 친화점을 가진 다공성 실리카, MOF (Metal Organic Framework), 탄소소재 등이 주로 연구되고 있다.
- [6] 선행문헌 KR10-2016-050171 A에서는 이산화탄소 선택성을 지니며 혼합 배가스 조건에서 우수한 CO_2 포집능력 및 재생성을 보여주는 고효율 이산화탄소 포집용 아민 관능기가 도입된 실리카-탄소나노튜브 복합체를 개시하였으나, 이산화탄소를 흡착한 복합체의 재생이 용이하지 아니하고, 재수거가 용이하지 아니하다는 등의 한계점이 있었다.
- [7] 또한, 종래 철 산화물 기반의 복합체의 경우 철 산화물을 실리카로 단일 코팅 후 아민 기능화를 하는 방법이 있었으나 철 산화물에 코팅이 제한적이어서 아민 기능화의 한계가 존재하는 등의 한계점이 존재하였다.
- [8] 이에 본 발명의 발명자들은 상기와 같은 한계점을 극복하기 위하여 기능화된 이중 층을 포함하는 철 산화물 복합체를 개발하였다.

[9]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한
- [11] 본 발명의 일 실시예는
- [12] 철 산화물 입자;
- [13] 상기 철 산화물 입자 상에 적용된 아스코르브산 층; 및
- [14] 상기 아스코르브산 층에 적용된 실리카 층;을 포함하고,
- [15] 상기 실리카 층은 표면에 C₁₆아미노알킬기가 기능화된 것인, 복합체이다.
- [16] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한
- [17] 본 발명의 다른 실시예는
- [18] (a) 철 전구체를 제공하는 단계,
- [19] (b) 아스코르브산 층이 적용된 철 산화물 입자를 제조하는 단계,
- [20] (c) 상기 아스코르브산 층에 실리카 층을 적용하는 단계, 및
- [21] (d) 상기 실리카 층 표면에 C₁₆아미노알킬기를 기능화하는 단계를 포함하고,
- [22] 상기 (b)단계는
- [23] (b-1) 상기 철 전구체 수용액을 제공하는 단계; 및
- [24] (b-2) 상기 철 전구체 수용액에 아스코르브산 및 히드라진을 첨가하고 가열하는 단계로서,
- [25] 상기 철 전구체 수용액 내에 포함된 철과 아스코르브산의 몰 비는 1:1 내지 1:10인 것인, 단계;를 포함하고,
- [26] 상기 (c)단계는
- [27] (c-1) 상기 (b)단계의 결과물을 분쇄하는 단계; 및
- [28] (c-2) 상기 (c-1)단계의 결과물을 포함하는 수용액에 규산염 화합물을 첨가하는 단계로서,
- [29] 상기 규산염 화합물은 헥사플루오로규산염(Hexafluorosilicate), 규산알루미늄(Aluminum silicate), 규산칼슘(Calcium silicate), 규산나트륨(Sodium silicate), 테트라에틸오르소실리케이트(Tetraethylorthosilicate), 테트라메틸오르소실리케이트(Tetramethyl orthosilicate), 헥사플루오로규산나트륨(Sodium hexafluorosilicate), 디클로로실란(Dichlorosilan) 또는 이들의 조합에서 선택되는 어느 하나를 포함하고,
- [30] 상기 (d)단계는
- [31] (d-1) 상기 (c)단계의 결과물과 아미노실란계 화합물을 용매 내에 혼합하고 가열하는 단계;를 포함하는 것인, 복합체의 제조 방법이다.
- [32] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한
- [33] 본 발명의 또 다른 실시예는
- [34] 상기 제조 방법으로 제조된, 복합체이다.
- [35] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의

기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

[36]

과제 해결 수단

[37] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합체는

[38] 철 산화물 입자;

[39] 상기 철 산화물 입자 상에 적용된 아스코르브산 층; 및

[40] 상기 아스코르브산 층에 적용된 실리카 층;을 포함하고,

[41] 상기 실리카 층은 표면에 C_{1-6} 아미노알킬기가 기능화된 것인, 복합체이다.

[42] 이하, 상기 복합체에 대해 하기에 상세히 설명한다.

[43] 상기 복합체는 철 산화물 입자 상에 적용된 아스코르브산 층 및 실리카 층의 이중 층 구조로 인해, 최외곽에 존재하는 실리카 층의 표면 상에 현저하게 많은 관능기를 기능화할 수 있고, 이에 따라 철 산화물 입자의 이산화탄소 포집 및/또는 흡착 능력을 현저하게 개선시킨다. 상기 아스코르브산은 바람직하게는 L(+)-아스코르브산이다. 아스코르브산 층에 적용된 실리카 층의 최외곽에는 C_{1-6} 아미노알킬기가 기능화된 다. 기능화된 관능기, 즉 C_{1-6} 아미노알킬기의 개수에 따라 이산화탄소를 및/또는 흡착하는 능력이 현저하게 개선되는 것일 수 있다.

[44] 철 산화물 입자 상에 적용된 아스코르브산 층은 철 산화물 입자 일부 또는 전부에 적용된 것일 수 있으며, 바람직한 일 예시로서 상기 아스코르브산 층은 철 산화물 입자 전부에 적용되어 철 산화물 입자 전체를 둘러싼 것일 수 있다.

[45] 아스코르브산 층에 적용된 실리카 층은 아스코르브산 층의 일부 또는 전부에 적용된 것일 수 있으며, 바람직한 일 예시로서 상기 아스코르브산 층에 적용된 실리카 층은 아스코르브산 층의 전부에 적용되어 아스코르브산 층 전체를 외곽에서 둘러싼 것일 수 있다.

[46] 상기 적용은 이 분야 통상의 기술자가 용이하게 사용될 수 있는 임의의 적용 방식이 활용될 수 있다. 제한되지 아니하는 바람직한 일 예시에서, 상기 적용은 코팅이다.

[47] 상기 용어 "아미노알킬"은 아미노기로 치환된 알킬을 지칭하며, 용어 " C_{1-6} 아미노알킬"기는 탄소 1 내지 6개의 탄화수소 작용기에 아민기가 치환된 구조를 의미한다. 이때, 상기 탄화수소 작용기는 별다른 언급이 없는 한 포화탄화수소 작용기이다. 상기 " C_{1-6} 아미노알킬"은 C_1 아미노알킬, C_2 아미노알킬, C_3 아미노알킬, C_4 아미노알킬, C_5 아미노알킬 및 C_6 아미노알킬을 포함한다. 예를 들어, C_3 아미노알킬기의 바람직한 일 예시는 3-아미노프로필기이다.

[48] 상기 철 산화물 입자는 산화철, 4산화3철, 3산화2철 또는 이들의 조합에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 철 산화물 입자는 바람직하게는 4산화3철을 포함한다.

[49] 상기 철 산화물 입자 내에 포함된 철과 아스코르브산 층 내에 포함된

아스코르브산의 몰 비는 1:1 내지 1:10인 것이 바람직하다. 상기 몰비가 상기 범위를 만족하지 못하는 경우, 철 산화물 입자 상에 아스코르브산 층이 적용되지 아니할 수 있으며, 상기 몰비가 상기 범위를 벗어나는 경우, 아스코르브산 층이 지나치게 두꺼워져 복합체를 형성하기 어려울 수 있다. 바람직한 일 실시예에서, 상기 몰 비는 1:1 내지 1:6이다.

[50] 상기 실리카 층은 바람직하게는 표면에 C_{16} 아미노알킬기가 기능화된 것일 수 있다. 바람직한 일 실시예에서, 상기 실리카 층은 C_3 아미노알킬기에 의해 기능화된 것일 수 있다.

[51] 상기 철 산화물 입자의 직경은 0.1 내지 5 nm인 것일 수 있다. 바람직한 일 실시예에서, 상기 철 산화물 입자의 직경은 1 내지 5 nm이다.

[52] 상기 실리카 층의 두께는 1 nm 내지 200 nm인 것일 수 있다. 바람직한 일 실시예에서, 상기 실리카 층의 두께는 5 내지 150 nm이다.

[53] 상기 복합체의 직경은 2 내지 50 nm인 것일 수 있다. 바람직한 일 실시예에서, 상기 복합체의 직경은 5 내지 500 nm이다. 바람직한 일 예시에서, 상기 복합체는 나노입자이다.

[54] 상기 복합체는 이산화탄소 포집용인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 복합체가 기능할 수 있는 임의의 분야에 자유롭게 사용될 수 있다.

[55] 본 발명의 다른 실시예에서는 또한,

[56] (a) 철 전구체를 제공하는 단계,

[57] (b) 아스코르브산 층이 적용된 철 산화물 입자를 제조하는 단계,

[58] (c) 상기 아스코르브산 층에 실리카 층을 적용하는 단계, 및

[59] (d) 상기 실리카 층 표면에 C_{16} 아미노알킬기를 기능화하는 단계를 포함하고,

[60] 상기 (b)단계는

[61] (b-1) 철 전구체 수용액을 제공하는 단계; 및

[62] (b-2) 상기 철 전구체 수용액에 아스코르브산 및 히드라진을 첨가하고 가열하는 단계로서,

[63] 철 전구체 수용액 내에 포함된 철과 아스코르브산의 몰 비는 1:1 내지 1:10인 것인, 단계를 포함하고,

[64] 상기 (c)단계는

[65] (c-1) 상기 (b)단계의 결과물을 분쇄하는 단계; 및

[66] (c-2) (c-1)단계의 결과물을 포함하는 수용액에 규산염 화합물을 첨가하는 단계로서,

[67] 상기 규산염 화합물은 헥사플루오로규산염(Hexafluorosilicate), 규산알루미늄(Aluminum silicate), 규산칼슘(Calcium silicate), 규산나트륨(Sodium silicate), 테트라에틸오르소실리케이트(Tetraethylorthosilicate), 테트라메틸오르소실리케이트(Tetramethyl orthosilicate), 헥사플루오로규산나트륨(Sodium hexafluorosilicate), 디클로로실란(Dichlorosilan) 또는 이들의 조합에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것인, 단계를 포함하고,

- [68] 상기 (d)단계는
- [69] (d-1) 상기 (c)단계의 결과물과 아미노실란계 화합물을 용매 내에 혼합하고 가열하는 단계;를 포함하는 것인, 복합체의 제조 방법을 제공한다.
- [70] 상기 복합체의 제조 방법은
- [71] (a) 철 전구체를 제공하는 단계,
- [72] (b) 아스코르브산 층이 적용된 철 산화물 입자를 제조하는 단계,
- [73] (c) 아스코르브산 층에 실리카 층을 적용하는 단계, 및
- [74] (d) 실리카 층 표면에 C_{1-6} 아미노알킬기를 기능화하는 단계를 포함한다.
- [75] 상기 (a)단계는 철 산화물 입자를 제조하기 위해 사용되는 철 전구체를 제공하는 단계이다.
- [76] 상기 (b)단계는 앞서 제공된 철 전구체를 이용하여 아스코르브산 층이 적용된 철 산화물 입자를 제조하는 단계이다. (b)단계의 아스코르브산 층 적용으로 인해, 복합체는 더 많은 관능기로 기능화될 수 있다.
- [77] 상기 (c)단계는 아스코르브산 층에 실리카 층을 적용하는 단계로서, (b)단계와 (c)단계를 통해 제조되는 복합체는 이중 층 구조를 갖게 된다.
- [78] 상기 (d)단계는 실리카 층 표면에 C_{1-6} 아미노알킬기를 기능화하여 복합체가 이산화탄소 포집 기능을 갖도록 한다.
- [79] 상기 복합체의 제조 방법은 앞서 설명한 복합체를 제조하는 방법에 대한 설명이다. 복합체의 제조 방법을 표현하는 용어에 있어서, 앞서 복합체를 이루는 구성 성분에 대한 정의와 동일하게 사용된 용어는 특별한 언급이 없는 한 동일하게 정의된다. 예를 들어, 복합체를 표현하는 데에 사용된 아스코르브산 층, 철 산화물 입자, 실리카 층, C_{1-6} 아미노알킬기 등의 용어는 앞서 정의한 것과 동일하게 정의된다.
- [80] 상기 철 전구체는 염화제1철, 염화제1철수화물, 염화제2철, 염화제2철수화물, 황산화제1철, 황산화제1철수화물, 황산화제2철, 황산화제2철수화물, 아세트산철 또는 이들의 조합에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 바람직한 일 실시예에서, 상기 철 전구체는 염화제2철을 포함하는 것일 수 있다.
- [81] 상기 규산염 화합물은 아스코르브산이 적용된 철 산화물 입자 상에 실리카 층을 적용하기 위해 사용되며, 상기 규산염 화합물은 헥사플루오로규산염(Hexafluorosilicate), 규산알루미늄(Aluminum silicate), 규산칼슘(Calcium silicate), 규산나트륨(Sodium silicate), 테트라에틸오르소실리케이트(Tetraethylorthosilicate), 테트라메틸오르소실리케이트(Tetramethyl orthosilicate), 헥사플루오로규산나트륨(Sodium hexafluorosilicate), 디클로로실란(Dichlorosilan) 또는 이들의 조합에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것으로부터 선택되는 것일 수 있다. 바람직한 일 예시에서, 상기 규산염 화합물은 테트라에틸오르소실리케이트(Tetraethylorthosilicate)일 수 있다.
- [82] 상기 아미노실란계 화합물은 아미노실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란,

3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리프로폭시실란,
 아미노네오펙실트리메톡시실란,
 N- β -아미노에틸- γ -아미노프로필트리메톡시실란,
 N- β -아미노에틸- γ -아미노프로필트리에톡시실란, N-페닐아미노프로필
 트리메톡시실란, 트리메톡시실릴프로필 다이에틸렌 트리아민,
 3-(3-아미노페녹시)프로필 트리메톡시실란, 아미노에틸 아미노메틸 페닐
 트리메톡시실란, 2-아미노에틸-3-아미노프로필-트리스-2-에틸헥속시실란,
 N-아미노헥실 아미노프로필 트리메톡시실란, 트리스아미노프로필
 트리스메톡시에톡시실란으로부터 선택되는 것일 수 있으며, 바람직하게는
 3-아미노프로필트리에톡시실란 일 수 있다.

[83] 본 발명에서는 또한, 상기 제조방법으로 제조한 복합체를 제공한다.

[84]

발명의 효과

[85] 본 발명의 이중 층을 포함하는 철 산화물 복합체는 이중 층 구조로 인해
 최외곽에 부착된 관능기의 수를 늘려 개선된 이산화탄소 흡수 능력을 나타내고,
 온도 상승에 따른 이산화탄소 탈착이 가능하여 실제 사용 시 재사용이 가능하며,
 자기력을 띄어 쉽게 수거가 가능하다.

[86] 한편, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지
 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는
 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

[87]

도면의 간단한 설명

[88] 도 1은 본 발명의 아스코브르 산 코팅이 된 철 산화물의 제조법을 모식도로
 나타낸 것이다.

[89] 도 2는 아스코브르 산 코팅이 된 철 산화물에 실리카 코팅을 하는 제조법의
 모식도를 나타낸 것이다.

[90] 도 3은 실리카 및 아스코브르 산의 이중 코팅된 철 산화물에 기능화를 진행하는
 제조법의 모식도를 나타낸 것이다.

[91] 도 4는 푸리에 변환 적외선 분광학 (FT-IR)으로 분석을 결과를 나타낸 것이다.

[92] 도 5는 X선 광전자 분광법(XPS) 결과를 나타낸 것이다.

[93] 도 6은 X선 산란 분석 결과를 나타낸 것이다.

[94] 도 7은 압력에 따른 이산화탄소 흡착량을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

[95]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[96] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다.
 본 발명의 실시 예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가
 아래의 실시 예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 실시 예는

당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다.

[97]

[98] 재료

[99] 하기 실시예에서 사용된 아스코르브산, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 히드라진수화물, 암모니아수 25%, 테트라에틸 오르소실리케이트, 3-아미노프로필트리메톡시실란(APTMS), 톨루엔, 아세톤, 에탄올을 모두 Sigma-Aldrich에서 구하였다.

[100]

[101] 실시예

[102] 실시예 1. 이중 층을 포함하는 산화철 복합체의 제조 방법

[103] (1) 아스코르브 산이 코팅된 산화철의 제조 방법

[104] 물 62 mL에 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 mmol을 첨가 후 충분히 용해시켰다. 그 후 L(+)-아스코르브 산 3 mmol과 히드라진 수화물 8 mL를 첨가하고 수열합성용기에 담아 180 °C에서 8시간 동안 대류 오븐을 사용하여 가열하였다. 그 후 혼합 용액을 수거하여 원심분리를 5회 실시하며 물과 에탄올로 세척하였다. 그 후 진공 오븐 70 °C에서 12시간 동안 건조를 시키면 아스코르브산이 코팅된 산화철을 얻을 수 있다. (도 1)

[105] (2) 아스코르브산 및 실리카로 이중 코팅된 산화철의 제조 방법

[106] 상기 (1)에서 제조한 2 g의 아스코르브산 코팅된 산화철을 물 150 mL에 첨가하고 초음파 분쇄를 30분 동안 실시하였다. 그 후 기계식 교반을 500 rpm으로 실시하며 에탄올 150 mL와 암모니아수 25%를 5 mL 첨가하였다. 그 후 테트라에틸 오르소실리케이트를 1 mL를 한방울씩 적가하였다. 그 후 기계식 교반을 5시간 동안 유지하고, 자석으로 생성물을 수거하고 물, 에탄올, 아세톤을 사용하여 세척한 뒤 진공 오븐 70 °C에서 12시간 동안 건조시켜 아스코르브산 및 실리카로 이중 코팅된 산화철을 완성하였다. (도 2)

[107] (3) 아민 기능화된 이중 코팅 산화철의 제조 방법

[108] 2.5 g의 아스코르브산 및 실리카로 이중 코팅된 산화철을 톨루엔 150 mL에 첨가하고 3-아미노프로필트리메톡시실란(APTMS)을 5 mL 첨가하고 120 °C에서 가열을 하며 환류를 24시간 동안 진행하였다. 그 후 자석으로 생성물을 수거하고 톨루엔, 에탄올, 아세톤을 사용하여 세척하고 진공 오븐 70 °C에서 12시간 동안 건조를 시키면 아민 기능화 된 실리카, 아스코르브 산 이중 코팅 산화철을 얻을 수 있다. (도 3)

[109] 실시예 2. 아민 기능화된 이중 코팅 산화철의 FT-IR 분석

[110] 상기 실시예 1에서 제조한 아민 기능화된 이중 코팅 산화철을 푸리에 변환 적외선 분광학 (FT-IR)으로 분석을 진행하고 그 결과를 도 4에 나타내었다. 일반적인 산화철은 580 cm^{-1} 에서 Fe-O결합기가 확인된다. 상기 실시예 1에서

제조한 아민 기능화된 이중 코팅 산화철의 경우, 580 cm^{-1} 에서 Fe-O 결합기가 검출되었으며, 각각 Fe-O-Si, Si-O-Si 대칭결합, Si-O-Si 뺄침 진동인 $458, 810, 1087\text{ cm}^{-1}$ 에서 결합기가 검출되었으며 이로 인해 실리카가 잘 코팅되었음을 알 수 있었다. 2923 와 2854 cm^{-1} 에는 3-아미노프로필트리에톡시실란에 해당하는 알킬기가 검출되어 아민 기능화가 성공적으로 이루어졌다는 것을 알 수 있었다.

[111]

[112] 실시예 3. 아민 기능화된 이중 코팅 산화철의 XPS 분석

[113] 상기 실시예 1에서 제조한 아민 기능화된 이중 코팅 산화철에 대해 X선 광전자 분광법(XPS)를 통해 성분분석을 진행하고 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[114] 398.08 eV 에는 N에 해당되는 피크가 검출되었으며, 104.08 eV 와 155.08 eV 에는 Si에 해당되는 피크가 검출되었다. 성분 분석 결과 상기 실시예 1에서 제조한 아민 기능화된 이중 코팅 산화철의 N 함량은 $10.44\text{ wt\%}$ 이었고, 이산화탄소와 반응할 수 있는 반응기의 함량을 계산한 결과 7.46 mmol/g 임을 확인할 수 있었다.

[115] 이러한 결과는 아스코르브 산을 통한 이중 코팅을 하지 않은 아민 기능화 물질 (1.10 mmol/g)보다 약 7배 더 많은 값을 가지며, 종래 다른 연구에 의해 보고된 바 있던 아민 기능화의 덴드리틱 구조 (2.02 mmol/g) 보다도 더 많은 값을 나타낸 것이다.

[116]

[117] 실시예 4. 아민 기능화된 이중 코팅 산화철의 X선 산란 분석

[118] 상기 실시예 1에서 제조한 아민 기능화된 이중 코팅 산화철에 대해 X선 산란 분석을 진행하고 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[119] 분석 결과 산화철에 해당되는 $2\theta = 30.2^\circ, 35.6^\circ, 43.2^\circ, 53.8^\circ, 57.2^\circ$, 그리고 62.8° , 각각 (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 4 2), (5 1 1), 그리고 (4 0 0)에 해당되는 피크가 검출되었으며, $2\theta = 17\text{--}25^\circ$ 에서는 실리카 코팅에 해당되는 피크가 추가적으로 검출되었다. 이로 인해 본 발명의 합성과정에서 산화철이 다른 화학적 반응을 하지 않고 성공적으로 코팅되었음을 알 수 있다.

[120]

[121] 실시예 5. 아민 기능화된 이중 코팅 산화철의 이산화탄소 흡착 능력 분석

[122] 상기 실시예 1에서 제조한 아민 기능화된 이중 코팅 산화철에 대해 마이크로메리틱스 트리스타 II(Micromeritics Tristar)II를 활용하여 압력에 따른 이산화탄소 흡착량을 측정하고 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[123]

[124] 측정 결과 아민 기능화된 이중 코팅 산화철은 대기압에서 0.9878 mmol/g 의 CO_2 흡착이 가능하고, 산화철 (0.00682 mmol/g)에 비해 약 145배나 개선된 성능임을 확인하였다. 흡착 그래프 또한 산화철은 물리적 흡착인 선형인데 반해 본 발명의 아민 기능화된 이중 코팅 산화철은 화학적 흡착인 포물선 형태의 곡선을 나타내었다. 아스코르브산을 코팅하지 않은 산화철도 산화철보다는 훨씬 높은 성능을 나타내었으나, 아스코르브산을 코팅한 본 발명의 이중 코팅

산화철보다는 상대적으로 낮은 성능을 확인하였다.

- [125] 상기 실시예 1에서 제조한 본 발명의 복합체의 흡착능력(0.9878 mmol/g)은 아스코르브산을 코팅하지 않은 복합체의 흡착능력(0.8878 mmol/g)에 비해 대기압에서 약 11% 높은 흡착 성능을 나타내었다.

[126]

- [127] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 기술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위 내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구 범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

- [청구항 1] 철 산화물 입자;
상기 철 산화물 입자 상에 적용된 아스코르브산 층; 및
상기 아스코르브산 층에 적용된 실리카 층;을 포함하고,
상기 실리카 층은 표면에 C_{16} 아미노알킬기가 기능화된 것인, 복합체.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 철 산화물 입자는 산화철, 4산화3철, 3산화2철 또는 이들의 조합에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것인, 복합체.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 철 산화물 입자 내에 포함된 철과 상기 아스코르브산 층 내에 포함된 아스코르브산의 몰 비는 1:1 내지 1:10인 것인, 복합체.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 실리카 층은 표면에는 상기 C_{16} 아미노알킬기 중 C_3 아미노알킬기가 기능화된 것인, 복합체.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 철 산화물 입자의 직경은 0.1 내지 5 nm인 것인, 복합체.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 실리카 층의 두께는 1 nm 내지 200 nm인 것인, 복합체.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 복합체의 직경은 2 내지 500 nm인 것인, 복합체.
- [청구항 8] (a) 철 전구체를 제공하는 단계,
(b) 아스코르브산 층이 적용된 철 산화물 입자를 제조하는 단계,
(c) 상기 아스코르브산 층에 실리카 층을 적용하는 단계, 및
(d) 상기 실리카 층 표면에 C_{16} 아미노알킬기를 기능화하는 단계를 포함하고,
상기 (b)단계는
(b-1) 상기 철 전구체 수용액을 제공하는 단계; 및
(b-2) 상기 철 전구체 수용액에 아스코르브산 및 히드라진을 첨가하고 가열하는 단계로서,
상기 철 전구체 수용액 내에 포함된 철과 아스코르브산의 몰 비는 1:1 내지 1:10인 것인, 단계를 포함하고,
상기 (c)단계는
(c-1) 상기 (b)단계의 결과물을 분쇄하는 단계; 및
(c-2) 상기 (c-1)단계의 결과물을 포함하는 수용액에 규산염 화합물을 첨가하는 단계로서, 상기 규산염 화합물은
헥사플루오로규산염(Hexafluorosilicate), 규산알루미늄(Aluminum silicate), 규산칼슘(Calcium silicate), 규산나트륨(Sodium silicate),

테트라에틸오르소실리케이트(Tetraethylorthosilicate),
 테트라메틸오르소실리케이트(Tetramethyl orthosilicate),
 헥사플루오로규산나트륨(Sodium hexafluorosilicate),
 디클로로실란(Dichlorosilan) 또는 이들의 조합에서 선택되는 어느 하나를
 포함하는 것인, 단계;를 포함하고,

상기 (d)단계는

(d-1) 상기 (c)단계의 결과물과 아미노실란계 화합물을 용매 내에
 혼합하고 가열하는 단계;를 포함하는 것인, 복합체의 제조 방법.

[청구항 9]

제8항에 있어서,

상기 철 전구체는 염화제1철, 염화제1철수화물, 염화제2철,
 염화제2철수화물, 황산화제1철, 황산화제1철수화물, 황산화제2철,
 황산화제2철수화물, 아세트산철 또는 이들의 조합에서 선택되는 어느
 하나를 포함하는 것인, 복합체의 제조 방법.

[청구항 10]

제8항에 있어서,

상기 철 산화물 입자는 산화철, 4산화3철, 3산화2철, 또는 이들의
 조합에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것인, 복합체의 제조 방법.

[청구항 11]

제8항에 있어서,

상기 아미노실란계 화합물은 3-아미노프로필트리메톡시실란,
 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리프로톡시실란,
 아미노네오헥실트리메톡시실란,
 N-β-아미노에틸-γ-아미노프로필트리메톡시실란,
 N-β-아미노에틸-γ-아미노프로필트리에톡시실란, N-페닐아미노프로필
 트리메톡시실란, 트리메톡시실릴프로필 다이에틸렌 트리아민,
 3-(3-아미노페녹시)프로필 트리메톡시실란, 아미노에틸 아미노메틸 페닐
 트리메톡시실란,
 2-아미노에틸-3-아미노프로필-트리스-2-에틸헥속시실란, N-아미노헥실
 아미노프로필 트리메톡시실란, 트리스아미노프로필
 트리스메톡시에톡시실란으로부터 선택되는 것인, 복합체의 제조 방법.

[청구항 12]

제8항의 제조 방법으로 제조된, 복합체.

[청구항 13]

제12항에 있어서,

상기 복합체 내에 포함된 상기 철 산화물 입자의 직경은 0.1 내지 5 nm인
 것인, 복합체.

[청구항 14]

제12항에 있어서,

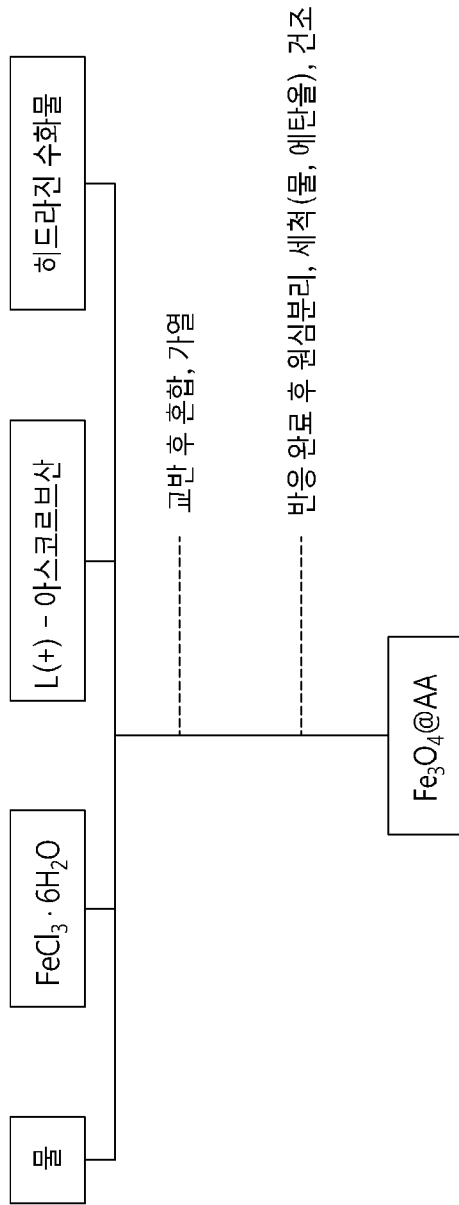
상기 실리카 층의 두께는 1 nm 내지 200 nm인 것인, 복합체.

[청구항 15]

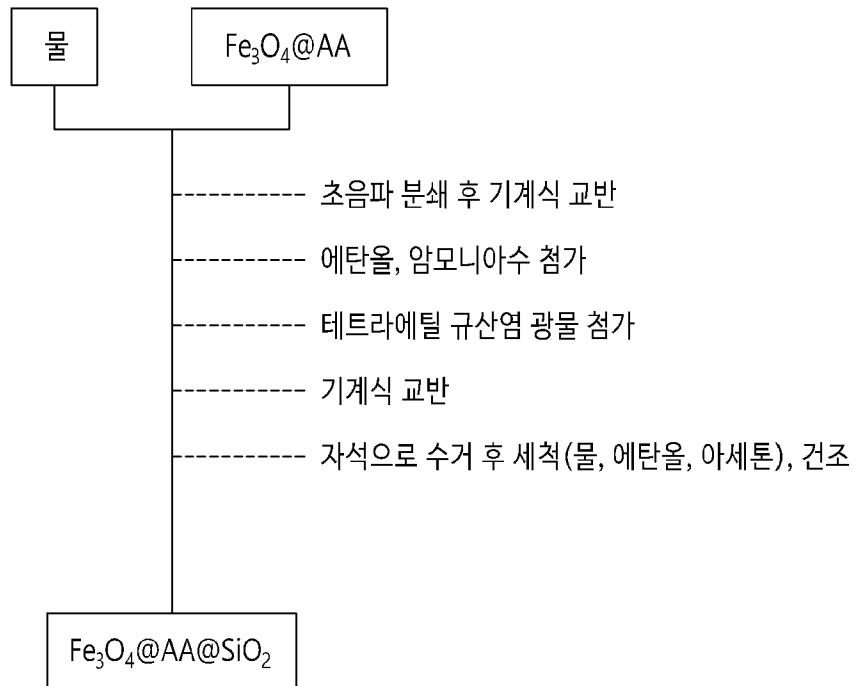
제12항에 있어서,

상기 복합체의 직경은 2 내지 500 nm인 것인, 복합체.

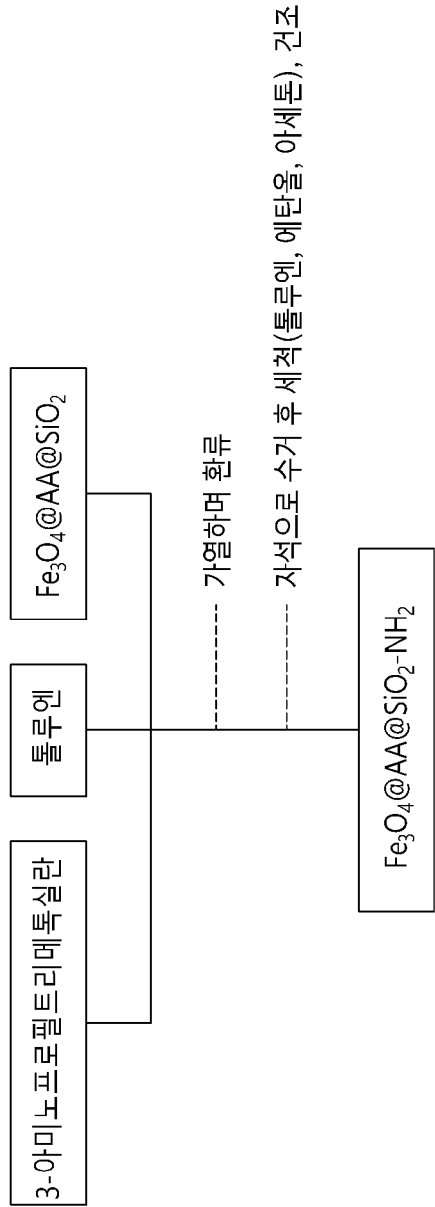
[도 1]



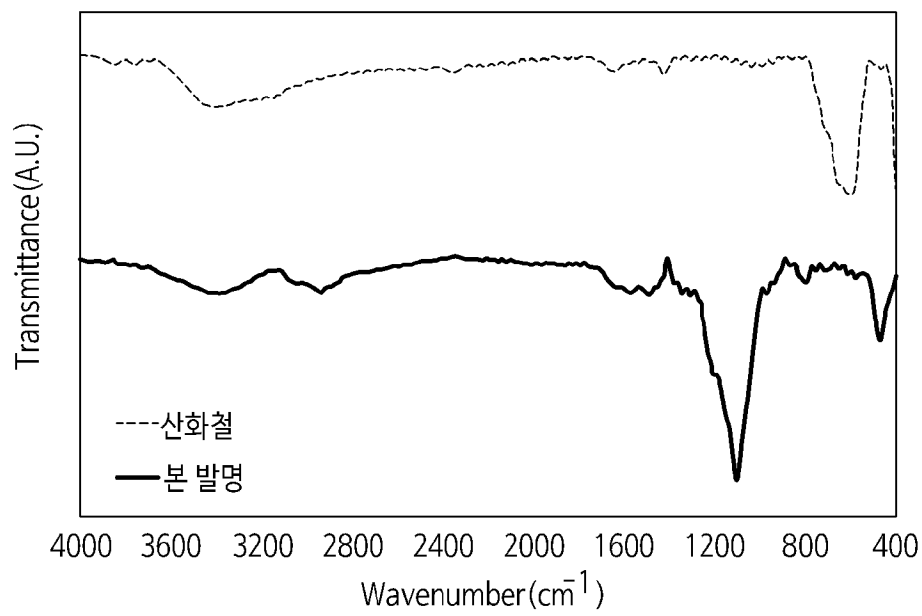
[도2]



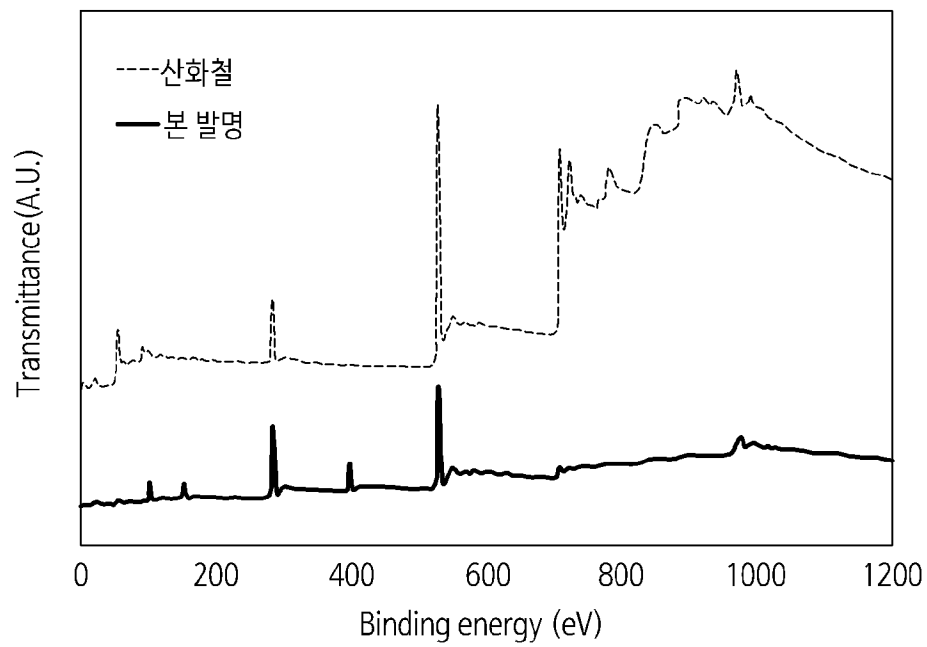
[도3]



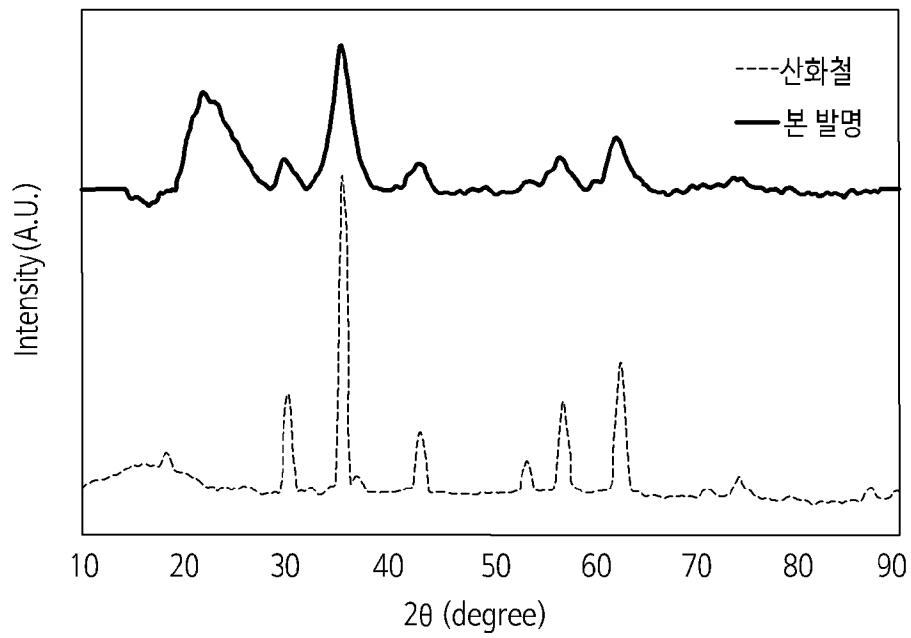
[도4]



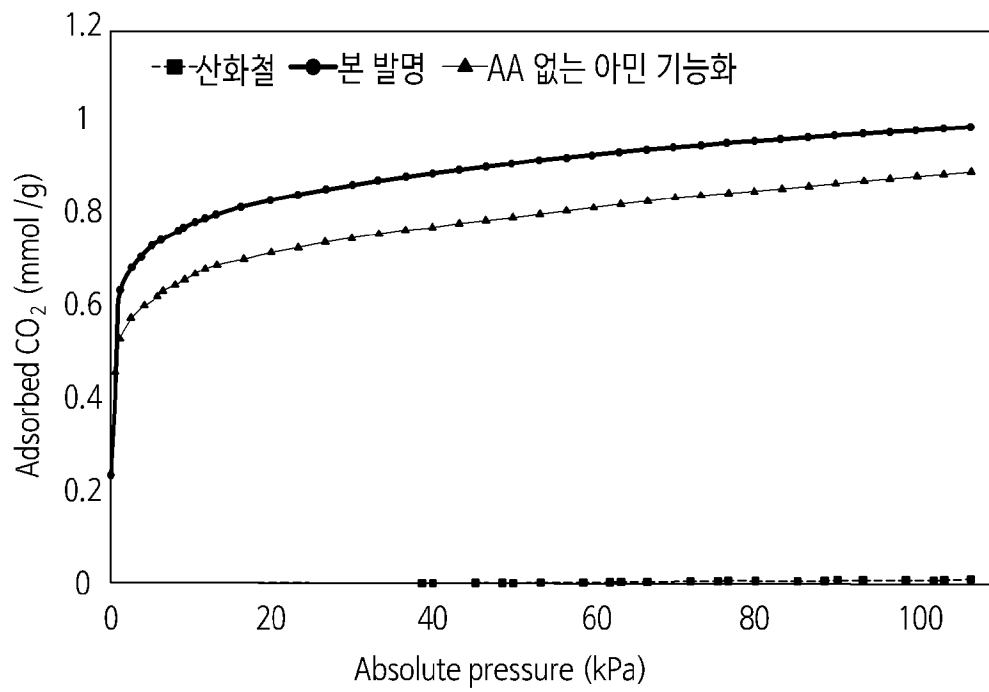
[도5]



[도6]



[도7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/008671

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 49/00(2006.01)i; **C01G 49/02**(2006.01)i; **B01J 20/06**(2006.01)i; **B01J 20/10**(2006.01)i; **B01J 20/32**(2006.01)i;
B01J 20/28(2006.01)i; **B01D 53/62**(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)

C01G 49/00(2006.01); B01J 20/10(2006.01); C01B 33/18(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: 철 산화물 입자(iron oxide particle), 아스코르브산 층(ascorbic acid layer), 실리카 층(silica layer), 아미노알킬기(aminoalkyl group), 복합체(complex), 이중 층(double layer)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	ELHAMBAKHSH, Abbas et al. Investigation of carbon dioxide absorption using different functionalized Fe ₃ O ₄ magnetic nanoparticles. Energy & Fuels. 24 April 2020 (publication date), vol. 34, pp. 7198-7208. See abstract; and page 7200, left column, line 17 - right column, lines 21 and 37-49.	1-15
Y	KR 10-2021-0062451 A (INDUSTRY ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION KEIMYUNG UNIVERSITY) 31 May 2021 (2021-05-31) See paragraphs [0008], [0024] and [0025] and claim 1.	1-15
A	HAIPOUR, Abdol R. et al. Copper immobilized on magnetite nanoparticles coated with ascorbic acid : An efficient and reusable catalyst for C-N and C-O cross-coupling reactions. Applied Organometallic Chemistry. 2017, vol. 31, article no. e3769, inner pp. 1-9. See entire document.	1-15
A	MIRABELLA, F. et al. CO ₂ adsorption on magnetite Fe ₃ O ₄ (111). The Journal of Physical Chemistry C. 14 November 2018 (publication date), vol. 122, pp. 27433-27441. See entire document.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “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

23 September 2022

Date of mailing of the international search report

23 September 2022

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/KR2022/008671

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SU, Tongming et al. Density functional theory study on the interaction of CO ₂ with Fe ₃ O ₄ (111) surface. Applied Surface Science. 01 April 2016 (online publication date), vol. 378, pp. 270-276. See entire document.	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/008671

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2021-0062451 A	31 May 2021	KR 10-2304398 B1	24 September 2021

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01G 49/00(2006.01)i; C01G 49/02(2006.01)i; B01J 20/06(2006.01)i; B01J 20/10(2006.01)i; B01J 20/32(2006.01)i; B01J 20/28(2006.01)i; B01D 53/62(2006.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01G 49/00(2006.01); B01J 20/10(2006.01); C01B 33/18(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: 철 산화물 입자(iron oxide particle), 아스코르브산 층(ascorbic acid layer), 실리카 층(silica layer), 아미노알킬기(aminoalkyl group), 복합체(complex), 이중 층(double layer)																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>ELHAMBAKHSH, ABBAS 등, Investigation of carbon dioxide absorption using different functionalized Fe₃O₄ magnetic nanoparticles, Energy & Fuels, 2020년 4월 24일(공개일), 34권, 페이지 7198-7208 요약, 페이지 7200, 좌측 컬럼, 라인 17 - 우측 컬럼, 라인 21 및 라인 37-49</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2021-0062451 A (계명대학교 산학협력단) 2021.05.31 단락 [0008], [0024], [0025] 및 청구항 1</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>HAJIPOUR, ABDOL R. 등, Copper immobilized on magnetite nanoparticles coated with ascorbic acid : An efficient and reusable catalyst for C-N and C-O cross-coupling reactions, Applied Organometallic Chemistry, 2017년, 31권, 기사번호 e3769, 내부 페이지 1-9 전체 문헌</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>MIRABELLA, F. 등, CO₂ adsorption on magnetite Fe₃O₄(111), The Journal of Physical Chemistry C, 2018년 11월 14일(공개일), 122권, 페이지 27433-27441 전체 문헌</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>SU, TONGMING 등, Density functional theory study on the interaction of CO₂ with Fe₃O₄(111) surface, Applied Surface Science, 2016년 4월 1일(온라인 공개일), 378권, 페이지 270-276 전체 문헌</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	Y	ELHAMBAKHSH, ABBAS 등, Investigation of carbon dioxide absorption using different functionalized Fe ₃ O ₄ magnetic nanoparticles, Energy & Fuels, 2020년 4월 24일(공개일), 34권, 페이지 7198-7208 요약, 페이지 7200, 좌측 컬럼, 라인 17 - 우측 컬럼, 라인 21 및 라인 37-49	1-15	Y	KR 10-2021-0062451 A (계명대학교 산학협력단) 2021.05.31 단락 [0008], [0024], [0025] 및 청구항 1	1-15	A	HAJIPOUR, ABDOL R. 등, Copper immobilized on magnetite nanoparticles coated with ascorbic acid : An efficient and reusable catalyst for C-N and C-O cross-coupling reactions, Applied Organometallic Chemistry, 2017년, 31권, 기사번호 e3769, 내부 페이지 1-9 전체 문헌	1-15	A	MIRABELLA, F. 등, CO ₂ adsorption on magnetite Fe ₃ O ₄ (111), The Journal of Physical Chemistry C, 2018년 11월 14일(공개일), 122권, 페이지 27433-27441 전체 문헌	1-15	A	SU, TONGMING 등, Density functional theory study on the interaction of CO ₂ with Fe ₃ O ₄ (111) surface, Applied Surface Science, 2016년 4월 1일(온라인 공개일), 378권, 페이지 270-276 전체 문헌	1-15
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
Y	ELHAMBAKHSH, ABBAS 등, Investigation of carbon dioxide absorption using different functionalized Fe ₃ O ₄ magnetic nanoparticles, Energy & Fuels, 2020년 4월 24일(공개일), 34권, 페이지 7198-7208 요약, 페이지 7200, 좌측 컬럼, 라인 17 - 우측 컬럼, 라인 21 및 라인 37-49	1-15																		
Y	KR 10-2021-0062451 A (계명대학교 산학협력단) 2021.05.31 단락 [0008], [0024], [0025] 및 청구항 1	1-15																		
A	HAJIPOUR, ABDOL R. 등, Copper immobilized on magnetite nanoparticles coated with ascorbic acid : An efficient and reusable catalyst for C-N and C-O cross-coupling reactions, Applied Organometallic Chemistry, 2017년, 31권, 기사번호 e3769, 내부 페이지 1-9 전체 문헌	1-15																		
A	MIRABELLA, F. 등, CO ₂ adsorption on magnetite Fe ₃ O ₄ (111), The Journal of Physical Chemistry C, 2018년 11월 14일(공개일), 122권, 페이지 27433-27441 전체 문헌	1-15																		
A	SU, TONGMING 등, Density functional theory study on the interaction of CO ₂ with Fe ₃ O ₄ (111) surface, Applied Surface Science, 2016년 4월 1일(온라인 공개일), 378권, 페이지 270-276 전체 문헌	1-15																		
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																				
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “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 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																				
국제조사의 실제 완료일 2022년09월23일(23.09.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년09월23일(23.09.2022)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 민인규 전화번호 +82-42-481-3326																		

