

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 5월 31일 (31.05.2018)

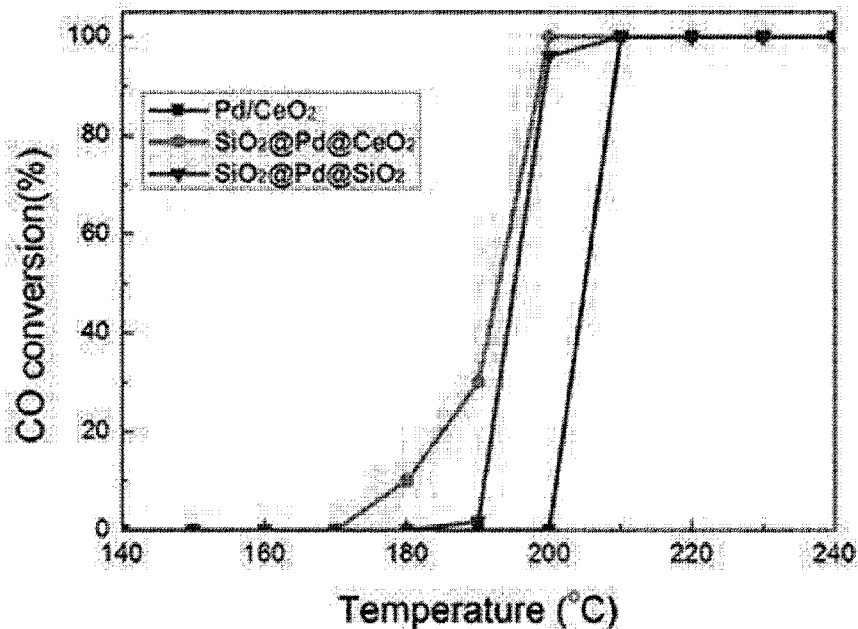


(10) 국제공개번호
WO 2018/097550 A3

- (51) 국제특허분류: *B01J 35/00* (2006.01) *B01J 23/52* (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) *B01J 35/02* (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/013149
- (22) 국제출원일: 2017년 11월 20일 (20.11.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2016-0158235 2016년 11월 25일 (25.11.2016) KR
- (71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145, Seoul (KR). 현대자동차주식회사 (HYUNDAI MOTORS CENTRAL RESEARCH INSTITUTE) [KR/KR]; 06797 서울
- 시 서초구 현릉로 12, Seoul (KR). 기아자동차주식회사 (KIA MOTORS CORPORATION) [KR/KR]; 06797 서울시 서초구 현릉로 12, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이관영 (LEE, Kwan Young); 04389 서울시 용산구 한강대로 26, 101-1807, Seoul (KR). 서명기 (SEO, Myung-Gi); 02841 서울시 성북구 안암로 145, Seoul (KR). 이민우 (LEE, Min-Woo); 08600 서울시 금천구 금하로1가길 22, Seoul (KR). 조덕연 (JO, Deok-Yeon); 32579 충청남도 공주시 신금1길 72, 301-404, Chungcheongnam-do (KR). 정진우 (CHOUNG, Jin Woo); 16340 경기도 수원시 장안구 장안로 232, 111-703, Gyeonggi-do (KR). 김창환 (KIM, Chang Hwan); 13526 경기도 성남시 분당구 삼평동 동판교로 156, 907-1103, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 공간 (GHONG-GAN INTERNATIONAL PATENT LAW FIRM); 06224 서울시 강남구 논현로 412(역삼동, 평화빌딩) 402호, Seoul (KR).

(54) Title: NANOCATALYST FOR OXIDATION HAVING MESOPOROUS CERIA SHELL AND METHOD FOR COMPLETE OXIDATION OF CARBON MONOXIDE AND HYDROCARBON USING SAME

(54) 발명의 명칭: 중형기공 세리아 셸을 갖는 산화반응용 나노촉매 및 이를 이용한 일산화탄소 및 탄화수소의 완전 산화방법



(57) Abstract: The present invention relates to a nanocatalyst for oxidation having a mesoporous ceria shell, and to a method for complete oxidation of carbon monoxide and hydrocarbon using the same. More specifically, the present invention relates to a nanocatalyst for oxidation, and to a method for complete oxidation of carbon monoxide and hydrocarbon using the same, the nanocatalyst having a core-shell structure in which a ceria shell having mesopores surrounds a core obtained by immobilizing precious metal nano-particles on spherical nano-particles. This nanoparticle catalyst having a mesoporous ceria shell according to the present invention has an advantage in that an excellent conversion rate is exhibited during the complete oxidation of carbon monoxide and hydrocarbon compared to a conventional catalyst having a shell such as mesoporous silica. In addition, there is an advantage in that, unlike a catalyst using a general



WO 2018/097550 A3



(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

규칙 4.17에 의한 선언서:

— 신규성을 헤치기 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(88) 국제조사보고서 공개일:

2018년 8월 9일 (09.08.2018)


ceria carrier, high activity is maintained even after firing.

(57) 요약서: 본 발명은 중형기공 세리아 셸을 갖는 산화반응용 나노촉매 및 이를 이용한 일산화탄소 및 탄화수소의 완전 산화방법에 관한 것으로서 더욱 상세하게는 구형의 나노입자에 귀금속 나노입자를 고정화하여 이를 코어로 하고, 상기 코어를 중형기공을 갖는 세리아 셸로 감싸는 코어-셸 구조의 산화반응용 나노촉매 및 이를 이용한 일산화탄소 및 탄화수소의 완전 산화방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 중형기공의 세리아 셸을 갖는 나노입자 촉매는 종래 중형기공 실리카와 같은 셸을 갖는 촉매에 비해 일산화탄소 및 탄화수소의 완전 산화반응시 우수한 전환율을 나타내는 장점이 있다. 또한, 일반 세리아 담체를 사용하는 촉매와 달리, 소성 이후에 높은 활성을 유지하는 장점이 있다.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/013149

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B01J 35/00(2006.01)i, B01J 23/44(2006.01)i, B01J 23/42(2006.01)i, B01J 23/52(2006.01)i, B01J 35/02(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
|--|--|--|
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J 35/00; B01J 35/08; B01J 23/89; B01J 23/44; B01J 23/42; B01J 23/52; B01J 35/02; B01J 37/02 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: precious metal, core-shell, mesopore, ceria shell, nanoparticle core, catalyst | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | NAKATSUKA, K. et al., "Hydrophobic Modification of Pd/SiO ₂ @Single-Site Mesoporous Silicas by Triethoxyfluorosilane: Enhanced Catalytic Activity and Selectivity for One-Pot Oxidation", Chem. Eur. J., 12 June 2014, vol. 20, pages 8348-8354. See abstract; pages 8350-8351; and formula 1. | 1-12 |
| Y | WANG, X. et al., "γ-Al ₂ O ₃ Supported Pd@CeO ₂ Core@shell Nanospheres: Salting-out Assisted Growth and Selfassembly, and Their Catalytic Performance in CO Oxidation", Chemical Science, 27 February 2015, vol. 6, pages 2877-2884. See abstract; pages 2877, 2879, 2881-2883; formula 1; and figures 1, 6. | 1-12 |
| Y | CHEN, C. et al., "A Multi-Yolk-Shell Structured Nanocatalyst Containing Sub-10 nm Pd Nanoparticles in Porous CeO ₂ ", ChemCatChem, 2012, vol. 4, pages 1578-1586. See abstract; pages 1580-1581; and figure 2. | 1-6 |
| A | MUTO, K.-I. et al., "Complete Oxidation of Methane on Supported Palladium Catalyst: Support Effect", Applied Catalysis A: General, 18 January 1996, vol. 134, pages 203-215. See the entire document. | 1-12 |
| <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: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 19 FEBRUARY 2018 (19.02.2018) | | Date of mailing of the international search report 19 FEBRUARY 2018 (19.02.2018) |
| Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578 | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/013149

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | CARGNELLO, M. et al., "Synthesis of Dispersible Pd@CeO ₂ Core-Shell Nanostructures by Self-Assembly", J. AM. CHEM. SOC., 31 December 2009. (Published online), vol. 132, pages 1402-1409. See the entire document. | 1-12 |
| A | KR 10-2012-0117252 A (SOGANG UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION) 24 October 2012 See the entire document. | 1-12 |
| X | LEE, M. W. et al., "Sinter-resistant SiO ₂ @Pd@CeO ₂ Nano-composite Catalyst for C ₃ H ₆ Oxidation", In: The Korean Institute of Chemical Engineers 2016 Fall Meeting and Conference (International Symposium), P catalyst gold-108, Daejeon Convention Center, 19 October 2016 - 21 October 2016 See the entire document. ※ The above document is the published document declaring exceptions to lack of novelty by the applicant. | 1-12 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/013149

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|---|---------------------|-------------------------|---------------------|
| KR 10-2012-0117252 A | 24/10/2012 | KR 10-1269857 B1 | 07/06/2013 |

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
B01J 35/00(2006.01)i, B01J 23/44(2006.01)i, B01J 23/42(2006.01)i, B01J 23/52(2006.01)i, B01J 35/02(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i

B. 조사된 분야
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
 B01J 35/00; B01J 35/08; B01J 23/89; B01J 23/44; B01J 23/42; B01J 23/52; B01J 35/02; B01J 37/02

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: 귀금속, 코어-셸, 중형기공, 세리아 셸, 나노입자 코어, 촉매

C. 관련 문헌

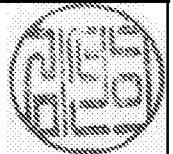
| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
|-------|--|--------|
| Y | NAKATSUKA, K. 등, "Hydrophobic Modification of Pd/SiO ₂ @Single-Site Mesoporous Silicas by Triethoxyfluorosilane: Enhanced Catalytic Activity and Selectivity for One-Pot Oxidation", Chem. Eur. J., 2014.06.12, 20권, 페이지 8348-8354. 초록; 페이지 8350-8351; 및 도식 1 참조. | 1-12 |
| Y | WANG, X. 등, "γ-Al ₂ O ₃ supported Pd@CeO ₂ core@shell nanospheres: salting-out assisted growth and selfassembly, and their catalytic performance in CO oxidation", Chemical Science, 2015.02.27, 6권, 페이지 2877-2884. 초록; 페이지 2877, 2879, 2881-2883; 도식 1; 및 도면 1, 6 참조. | 1-12 |
| Y | CHEN, C. 등, "A Multi-Yolk-Shell Structured Nanocatalyst Containing Sub-10 nm Pd Nanoparticles in Porous CeO ₂ ", ChemCatChem, 2012, 4권, 페이지 1578-1586. 초록; 페이지 1580-1581; 및 도면 2 참조. | 1-6 |
| A | MUTO, K.-I. 등, "Complete oxidation of methane on supported palladium catalyst: Support effect", Applied Catalysis A: General, 1996.01.18., 134권, 페이지 203-215. 전체 문헌 참조. | 1-12 |

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

| | |
|--|---|
| 국제조사의 실제 완료일 2018년 02월 19일 (19.02.2018) | 국제조사보고서 발송일 2018년 02월 19일 (19.02.2018) |
|--|---|

| | |
|---|------------------------------------|
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578 | 심사관 김선희 전화번호 +82-42-481-5405 |
|---|------------------------------------|



| C(계속). 관련 문헌 | | |
|--------------|--|--------|
| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
| A | CARGNELLO, M. 등, “Synthesis of Dispersible Pd@CeO ₂ Core-Shell Nanostructures by Self-Assembly”, J. AM. CHEM. SOC., 2009.12.31.(온라인 공개), 132권, 페이지 1402-1409. 전체 문헌 참조. | 1-12 |
| A | KR 10-2012-0117252 A (서강대학교산학협력단) 2012.10.24 전체 문헌 참조. | 1-12 |
| X | LEE, M. W. 등, “Sinter-resistant SiO ₂ @Pd@CeO ₂ nano-composite catalyst for C ₃ H ₆ oxidation”, In: 한국화학공학회 2016년도 가을총회 및 학술대회 (국제 심포지엄), P측매금-108, 대전컨벤션센터, 2016.10.19.-2016.10.21 전체 문헌 참조. ※ 위 문헌은 출원인이 신규성 상실의 예외로서 선언한 공지문헌임. | 1-12 |

| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|-----------------------|------------|------------------|------------|
| KR 10-2012-0117252 A | 2012/10/24 | KR 10-1269857 B1 | 2013/06/07 |